



**HAL**  
open science

# Etude, conception et réalisation d'une pile à combustible miniature pour applications portables

Tristan Pichonat

► **To cite this version:**

Tristan Pichonat. Etude, conception et réalisation d'une pile à combustible miniature pour applications portables. Matériaux. Université de Franche-Comté, 2004. Français. NNT : . tel-00010710

**HAL Id: tel-00010710**

**<https://theses.hal.science/tel-00010710>**

Submitted on 21 Oct 2005

**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.

# THÈSE

présentée à

L'UFR DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE  
L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

pour obtenir le

**GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE  
FRANCHE-COMTE**

**Spécialité Sciences pour l'Ingénieur**

## **Etude, conception et réalisation d'une pile à combustible miniature pour applications portables**

par

Tristan PICHONAT

Soutenue le 27 février 2004 devant la commission d'Examen :

<b>Président</b>	<b>D. HAUDEN</b>	Professeur à l'ENSMM, Besançon
<b>Directeur de Thèse</b>	<b>B. GAUTHIER- MANUEL</b>	Docteur d'état, L.P.M.O. / C.N.R.S., Besançon
<b>Rapporteurs</b>	<b>C. DESLOUIS</b>	Directeur de recherche C.N.R.S., Université Paris VI
	<b>D. BARBIER</b>	Professeur, I.N.S.A., L.P.M. / C.N.R.S., Lyon
<b>Examineurs</b>	<b>X. BOUTIN</b>	Ingénieur de recherche, SAGEM S.A., Argenteuil
	<b>J.P. DIARD</b>	Professeur, I.N.P.G., L.E.P.M.I. / C.N.R.S., Grenoble
<b>Invité</b>	<b>M. FROELICHER</b>	Ingénieur de recherche, Directeur du C.T.M., Besançon



# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs, département de l'institut FEMTO-ST, CNRS UMR 6174, sous la direction de Monsieur Gauthier-Manuel, pour le compte de la société SAGEM SA.

Je me dois de remercier en premier Monsieur D. Hauden, Professeur à l'Université de Franche-Comté, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir présidé la commission d'examen, mais aussi Monsieur M. de Labachellerie, actuel Directeur de l'Institut FEMTO-ST, pour m'avoir tenu en haleine pendant plus d'un an avec les accéléromètres et m'avoir ainsi permis de m'initier aux microtechniques sur silicium.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Bernard Gauthier-Manuel pour l'encadrement remarquable qu'il a dispensé durant toute la durée de ma thèse. C'est grâce à son soutien indéfectible que mon travail a pu être tiré vers le haut. Pour ces trois années de travail intelligent et productif et aussi pour m'avoir pris sur cette thèse sachant que je n'étais pas le candidat idéal : MERCI.

Ma gratitude va aussi à la société SAGEM SA et à toutes les personnes de cette société qui ont travaillé avec moi : Monsieur Patrick Curlier, initiateur du projet, ainsi et surtout que Monsieur Xavier Boutin, mon chef d'équipe qui m'a fait l'honneur de faire partie de la commission d'examen et qui m'a soutenu et encouragé durant ces trois ans, sans oublier Jean-Luc Bergamasco, Mariane Guérois et Romain Gaillard.

Je remercie sincèrement Monsieur C. Deslouis, Directeur de Recherche CNRS à l'université Paris VI, ainsi que Monsieur D. Barbier, Professeur à l'INSA Lyon, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur J. P. Diard, Professeur à l'INPG et chef d'équipe au LEPMI, pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen et pour ses connaissances en LaTeX. Je sais qu'il me reste des progrès à faire dans ce domaine et je vais persévérer pour propager la bonne parole ! J'en profite pour remercier aussi les doctorants du LEPMI, Nicolas Glandut et Manuel Maréchal, pour la collaboration intéressante que nous avons eue.

Je remercie également chaleureusement Monsieur M. Froelicher, Directeur du CTM, pour avoir accepté de faire partie de la commission d'examen en qualité d'invité et pour son soutien

---

appréciable sur le projet. Je remercie évidemment Monsieur Pascal Blind, Ingénieur au CTM, qui est pour une bonne part dans la réussite du projet, pour son travail remarquable, son soutien et toutes les conversations fructueuses qui font que les idées peuvent s'imbriquer intelligemment et se concrétiser. Je remercie aussi Monsieur Bernard Rognon pour les dessins et la fabrication du démonstrateur 4 cellules.

Mes remerciements vont aussi à la société Elexience qui s'est montrée très efficace pour nous mettre en relation avec Hitachi pour l'utilisation du M.E.B. à effet de champ et avec la société Millbrooks qui fabrique le mini SIMS.

Je souhaite remercier tous les membres du LPMO pour m'avoir accueilli avec gentillesse et avoir contribué à la bonne marche de ce travail. Je remercie particulièrement l'équipe de salle blanche : Jean-Claude Jeannot, Valérie Pétrini et Laurent Robert. Un grand merci à David Vernier, de l'équipe d'électronique, pour sa disponibilité, son intérêt pour la science et pour la fabrication de la connexion série du démonstrateur. Merci aussi à Jean-Claude Baudouy et à Pierre Berthelot pour leur gentillesse, leur disponibilité et pour toutes les pièces qu'ils m'ont fabriquées.

Un grand merci pour leur aide précieuse à Aline Mesnier, Laurent Pétrini et Jean Scortesse : sans eux, ma thèse aurait sans doute pris un an de plus !

Je remercie l'ex plus grand groupe du monde, j'ai nommé les Ma Mood for Love, pour mes premiers (et derniers ?) émois en tant que chanteur : Serge, Mahmoud, Mikaël, Jean-René et Charles.

Je remercie particulièrement l'association OPBS et ses membres actifs et intérimaires : Gino et Alex (les fondateurs), Nico "gros poulet", Raphaël, Mikaël (décidément de tous les coups !) et Stan.

Je remercie affectueusement toutes les générations de thésards "made in LPMO" : Hicham, Olivier, PY, Seb, Rémi, Bruno, Rajae, Cyrille, Karim, Mickaël, Jérémy, Sarah et la liste est sans doute plus longue, en tous les cas, merci.

Un merci particulier aux thésards partageant leur bureau avec moi pour leur patience et leur bénévolat concernant leurs heures en tant que standardistes : Julien, Jean-René, Mahmoud puis Farid, Cyrille.

Je remercie aussi des personnes du LPMO ou évoluant dans cette sphère qui resteront, je l'espère, des amis : Yannick, Raph le paysan docteur, Ricardo, Christophe que j'ai converti aux comics et Blandine malgré nos prises de bec !

Je souhaite remercier mes amis pour leur soutien et leur compréhension : Eric, Muriel, Nico, Olivier Chop' futur grand du cinéma, les ESIREMiens et en particulier Franco pour m'avoir accueilli lors de mes passages à Paris, Pat "All shook up", Richard le corsaire, Hélène, les Freds, Philippe et Christine...

---

Merci à ma famille pour m'avoir soutenu toutes ces années, j'espère répondre à vos attentes !

Enfin, je remercie celle qui m'a le plus aidé, la femme de ma vie qui me comble de bonheur toujours plus chaque jour depuis plusieurs années...



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Généralités</b>	<b>21</b>
1.1	Introduction . . . . .	21
1.2	Principe . . . . .	22
1.2.1	Historique . . . . .	22
1.2.2	Principe . . . . .	23
1.2.3	Éléments constituant une pile à combustible . . . . .	26
1.2.4	Avantages et inconvénients des piles à combustible . . . . .	26
1.2.4.1	Avantages . . . . .	26
1.2.4.1	Inconvénients . . . . .	28
1.3	Les différents types de piles à combustible . . . . .	29
1.4	Conclusion . . . . .	29
	Bibliographie . . . . .	31
<b>2</b>	<b>Miniaturisation</b>	<b>33</b>
2.1	Pourquoi miniaturiser . . . . .	33
2.2	les piles miniaturisables . . . . .	34
2.3	Comment miniaturiser ? . . . . .	34
2.4	Etat de l'art des piles à combustible miniatures . . . . .	35
2.4.1	Les principaux acteurs . . . . .	35
2.4.1.1	Les prototypes au méthanol direct . . . . .	35
2.4.1.2	Les prototypes PEMFC . . . . .	39
2.4.2	Les solutions de laboratoire . . . . .	41
2.5	Les problèmes rencontrés par ces piles . . . . .	42
2.6	Les technologies employées pour pallier ces problèmes . . . . .	44
2.6.1	Intérêt du silicium . . . . .	44
2.6.2	Intérêt du silicium poreux dans le cas d'une pile . . . . .	45
2.6.3	Comment assurer la conductivité protonique . . . . .	45
2.7	Conclusion . . . . .	46
	Bibliographie . . . . .	47

<b>3</b>	<b>La membrane</b>	<b>49</b>
3.1	Introduction . . . . .	49
3.2	Fabrication de la membrane de silicium . . . . .	49
3.2.1	Procédé de fabrication . . . . .	49
3.2.2	Les points forts de notre procédé . . . . .	52
3.3	Rendre la membrane poreuse . . . . .	53
3.3.1	Quel diamètre de pore doit-on obtenir ? . . . . .	53
3.3.2	Précautions préalables quant à l'utilisation de l'acide fluorhydrique . . . . .	54
3.3.3	Formation du silicium poreux : anodisation avec et sans courant . . . . .	54
3.3.3.1	Anodisation sans courant . . . . .	54
3.3.3.2	Anodisation classique . . . . .	57
3.3.4	Rendre le silicium poreux localement : masquage . . . . .	59
3.3.5	Caractérisation du débouchage des membranes . . . . .	59
3.3.6	Porosité débouchante en face arrière par R.I.E. . . . .	61
3.3.6.1	La gravure ionique réactive, solution pour obtenir une porosité complètement débouchante . . . . .	61
3.3.6.2	Caractérisation du débouchage . . . . .	64
3.3.6.3	Les problèmes engendrés par la R.I.E. : redépôt métallique . . . . .	67
3.4	Caractérisation des membranes poreuses obtenues . . . . .	70
3.4.1	Imagerie par Microscopie Electronique à Balayage . . . . .	70
3.4.1.1	Vitesses de gravure du silicium poreux . . . . .	70
3.4.1.2	Détermination des diamètres des pores . . . . .	73
3.4.2	Mesures de la porosité . . . . .	77
3.4.2.1	Spectroscopie en réflexion . . . . .	77
3.4.2.2	Comparaison des mesures trouvées avec des techniques plus conventionnelles . . . . .	78
3.4.3	Mesures de perméabilité aux liquides . . . . .	79
3.4.3.1	Principe . . . . .	79
3.4.3.2	Montage . . . . .	80
3.4.3.3	Mesures . . . . .	80
3.5	Conclusion . . . . .	83
	Bibliographie . . . . .	84
<b>4</b>	<b>Traitement de la membrane poreuse</b>	<b>85</b>
4.1	Introduction . . . . .	85
4.2	Principe de la conduction protonique à travers une membrane ionomère . . . . .	85
4.2.1	Introduction . . . . .	85
4.2.2	Généralités sur le cas particulier du Nafion® . . . . .	86
4.2.3	Conductivité dans un pore de membrane ionomère de type Nafion® hydraté . . . . .	88

4.2.4	Imprégnation de la membrane par le Nafion®	89
4.2.5	Imprégnation de la membrane par le polysulfone Udel sulfoné	92
4.2.6	Conclusion	92
4.3	Greffage chimique de molécules	93
4.3.1	Conditions pour reproduire cette conduction dans une structure en silicium poreux	93
4.3.2	Principe du greffage : la silanisation	94
4.3.3	Silanes choisis pour le greffage	95
4.4	Caractérisation du greffage	97
4.4.1	Mesures de conductivité : influence de la structure poreuse	97
4.4.2	Mesures SIMS	99
4.4.2.1	Principe	99
4.4.2.2	Résultats	100
4.5	Conclusion	102
	Bibliographie	104
<b>5</b>	<b>Assemblage électrode - membrane - électrode</b>	<b>105</b>
5.1	Introduction	105
5.2	Quels catalyseurs pour les réactions ?	106
5.3	Assemblage E.M.E. : les techniques utilisées	107
5.3.1	Electrodes commerciales	107
5.3.1.1	Caractéristiques	107
5.3.1.2	Procédés de mise en place	108
5.3.2	Poudre de carbone platinée	109
5.3.3	Pulvérisation cathodique	110
5.3.4	Noir de platine	111
5.3.5	Redéposition de platine par R.I.E.	112
5.4	Caractérisation du catalyseur	113
5.4.1	Principe	113
5.4.2	Résultats	113
5.5	Conclusion	115
	Bibliographie	116
<b>6</b>	<b>Performances des piles fabriquées</b>	<b>117</b>
6.1	Introduction	117
6.2	Les montages de test en pile	117
6.2.1	Cellules de test	117
6.2.2	Production du combustible	119
6.2.3	Banc de test des piles	120
6.3	Résultats	120

6.3.1	Performances des piles à membranes imprégnées de ionomère . . . . .	121
6.3.1.1	Mesures : influence de l'hydratation du Nafion® . . . . .	121
6.3.1.2	Influence de la quantité de solution de Nafion® utilisée pour l'imprégnation . . . . .	123
6.3.2	Performances des piles à membranes fonctionnalisées . . . . .	125
6.3.3	Comparaison des piles obtenues par les deux méthodes avec un film de Nafion®-117 hydraté . . . . .	127
6.3.4	Résultats obtenus avec le noir de Pt : premiers essais avec le méthanol . .	128
6.3.5	Reproductibilité et endurance des piles . . . . .	129
6.3.5.1	Reproductibilité des résultats entre membranes . . . . .	129
6.3.5.2	Vieillessement des membranes et stabilité des performances . .	130
6.4	Gestion de l'eau produite . . . . .	130
6.5	Fonctionnement multicellulaire . . . . .	131
6.5.1	Fonctionnement à quatre cellules . . . . .	131
6.5.1.1	Cellule de test . . . . .	131
6.5.1.2	Résultats . . . . .	132
6.5.2	Mise en série de six cellules . . . . .	133
6.5.2.1	Principe . . . . .	133
6.5.2.2	Géométrie . . . . .	134
6.5.2.3	Premières mesures . . . . .	137
6.6	Conclusion . . . . .	138
	Bibliographie . . . . .	139
<b>Annexes</b>		<b>143</b>
<b>A Brefs rappels concernant l'usinage chimique du silicium</b>		<b>143</b>
A.1	Rappels sur le silicium . . . . .	143
A.2	Outils, étapes, vitesses de gravure selon les plans cristallins . . . . .	144
A.2.1	Les outils de base . . . . .	144
A.2.2	Les différentes étapes . . . . .	144
A.2.3	Résolution atteinte . . . . .	146
<b>B Formation, caractéristiques et paramètres influents du silicium poreux</b>		<b>147</b>
B.1	Introduction . . . . .	147
B.2	Qu'est-ce que le silicium poreux ? . . . . .	147
B.3	Formation du silicium poreux . . . . .	148
B.3.1	Anodisation . . . . .	148
B.3.2	Autres méthodes d'obtention du silicium poreux . . . . .	149
B.4	Chimie de dissolution du silicium par anodisation dans l'acide fluorhydrique . . .	152

---

B.5	Classification	153
B.6	Les conditions d'anodisation	155
B.7	Détermination de la porosité et de l'épaisseur	155
B.8	Une étape critique : le séchage	156
	Bibliographie	158
<b>C</b>	<b>Procédé complet de fabrication des membranes pour pile à combustible</b>	<b>159</b>
<b>D</b>	<b>Les différents types de piles à combustible</b>	<b>163</b>
D.1	Les piles à combustible alcalines (AFC)	163
D.1.1	Caractéristiques	163
D.1.1.1	L'électrolyte	163
D.1.1.2	Réactions aux électrodes	164
D.1.2	Applications	165
D.2	Les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	165
D.2.1	Caractéristiques	165
D.2.1.1	L'électrolyte	165
D.2.1.2	Réactions aux électrodes	166
D.2.1.3	Les plaques de diffusion	168
D.2.1.4	Les plaques bipolaires	168
D.2.2	Applications	168
D.3	Les piles à méthanol direct (DMFC)	169
D.3.1	Caractéristiques	169
D.3.1.1	L'électrolyte	169
D.3.1.2	Réactions aux électrodes	169
D.3.2	Applications	171
D.4	Les piles à acide phosphorique (PAFC)	171
D.4.1	Caractéristiques	171
D.4.1.1	L'électrolyte	171
D.4.1.2	Réactions aux électrodes	172
D.4.1.3	Plaques d'interconnexion	172
D.4.1.4	Autres caractéristiques	173
D.4.2	Applications	173
D.5	Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC)	173
D.5.1	Caractéristiques	173
D.5.1.1	L'électrolyte	173
D.5.1.2	Réactions aux électrodes	173
D.5.1.3	Les plaques de connexion	175
D.5.1.4	Autres caractéristiques	175
D.5.2	Applications	175

---

D.6 Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) . . . . .	175
D.6.1 Caractéristiques . . . . .	176
D.6.1.1 L'électrolyte . . . . .	176
D.6.1.2 Réactions aux électrodes . . . . .	176
D.6.1.3 Les plaques d'interconnexion . . . . .	178
D.6.1.4 Autres caractéristiques . . . . .	178
D.6.2 Applications . . . . .	178
Bibliographie . . . . .	179
<b>E Les sources d'hydrogène adaptées à l'alimentation des piles à combustible miniatures</b>	<b>181</b>
E.1 Choix des combustibles pour les piles miniatures . . . . .	181
E.2 Les moyens de stockage de l'hydrogène . . . . .	182
Bibliographie . . . . .	184
<b>F Solution «backup»</b>	<b>185</b>
F.1 Introduction . . . . .	185
F.2 Procédé . . . . .	185
F.3 Conclusion . . . . .	188
<b>G Liste des publications et conférences effectuées durant la thèse</b>	<b>191</b>
<b>H Plan de prévention concernant le stand d'acidage du L.P.M.O. : demande d'autorisation quant à la manipulation d'acide fluorhydrique par le salarié Sagem Tristan Pichonat</b>	<b>193</b>

# Table des figures

1.1	Schéma élémentaire de pile à combustible . . . . .	24
1.2	Rendements théoriques du cycle de Carnot et d'une pile à combustible alimentée en hydrogène et oxygène pour une température de référence $T_1$ égale à 373 K. . .	26
2.1	Comparaison des énergies spécifiques entre les piles à combustible (PAC) et ses concurrentes. . . . .	34
2.2	Prototype de pile au méthanol du Los Alamos National Laboratory. . . . .	36
2.3	Structure en silicium poreux en nid d'abeille utilisée comme surface de catalyse par Neah Power Systems. . . . .	38
2.4	Pore avec dépôt de catalyseur de Neah Power Systems. . . . .	38
2.5	Prototype de pile avec power holster produit par Manhattan Scientifics. . . . .	38
2.6	Prototype de pile type «air breather» produit par Enable Fuel Cell. . . . .	40
2.7	Prototype de pile pour camescope développé par le Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. . . . .	41
2.8	Prototype de pile pour ordinateur portable développé par le Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems pour l'institut coréen Clean Energy Technology Inc.. .	41
2.9	Image par microscopie électronique à balayage de la structure obtenue dans le procédé mis en oeuvre par le laboratoire CNR-IMETEM. Nous pouvons remarquer la couche de silicium poreux qui recouvre le microcanal usiné dans le silicium. . .	42
2.10	Schéma de la pile à combustible jumelée de l'université de Hong-Kong. . . . .	43
3.1	Procédé de fabrication des membranes en silicium. . . . .	50
3.2	Dimensions d'une membrane en fin de gravure par la solution de KOH. . . . .	52
3.3	Photographie d'une plaquette de silicium 4 pouces usinée chimiquement en 69 membranes double face de 2,66 mm par 2,66 mm et d'épaisseur 50 $\mu\text{m}$ . . . . .	52
3.4	Photographie d'une membrane seule avec une pièce de 1 centime d'euro pour échelle.	53
3.5	Première application de la méthode d'anodisation sans courant extérieur aux membranes de silicium. . . . .	55
3.6	Procédé utilisé pour la fabrication de membranes en silicium poreux par anodisation sans courant extérieur. . . . .	56

3.7	Silicium poreux obtenu par la méthode d'anodisation sans courant extérieur : le silicium utilisé est de type N, de résistivité $\rho = 0,3 - 1 \Omega.cm$ , avec une couche Cr-Au en face arrière de 600 nm d'épaisseur et a été plongé dans le bain pendant 45 min sous une illumination de 3000 lux. En a), vue de la membrane de face et en b), vue en coupe. . . . .	57
3.8	Machine de gravure HF du silicium par AMMT. . . . .	58
3.9	Vue du réservoir de la machine AMMT avec électrodes en platine et porte-plaquette. . . . .	58
3.10	Exemples de porte-plaquettes disponibles chez AMMT. . . . .	59
3.11	Courbe de tension de cellule durant l'anodisation d'une plaquette de silicium usinée en 69 membranes d'après le procédé de la figure 3.1. La marche en tension indique le moment du débouchage des premiers pores des membranes. . . . .	60
3.12	Vue en coupe de la face arrière d'une membrane après anodisation, image réalisée par M.E.B. à effet de champ Hitachi S-5200. Les bords de la membrane ne sont pas poreux. . . . .	62
3.13	Schéma de la gravure poreuse attendue en fonction du masquage. . . . .	62
3.14	Vue en coupe de la partie centrale de la face arrière d'une membrane après anodisation, image réalisée par MEB à effet de champ Hitachi S-5200. Une épaisseur de quelques dizaines de nm reste à graver pour rendre les porosités débouchantes. L'aspect poreux en surface est dû aux couches métalliques des contours qui créent une différence de potentiel entre le métal et le semiconducteur (même isolé) entraînant la création sur une faible épaisseur de poreux sans courant. . . . .	64
3.15	Image obtenue par M.E.B. montrant le débouchage de la membrane (en clair) après 60 s de procédé R.I.E. : le débouchage n'a pas lieu du centre vers les bords mais de façon plus aléatoire en fonction du relief de la membrane. . . . .	65
3.16	Image obtenue par M.E.B. d'une membrane en fin de gravure mettant en évidence le désalignement des deux faces de la membrane par la présence de bandes noires non poreuse sur deux bords perpendiculaires de la membrane. . . . .	65
3.17	Schéma de principe de la cellule de conductivité utilisée et zoom sur la partie centrale de la cellule de conductivité. . . . .	66
3.18	Variations de la conductivité d'une membrane de silicium poreux en fonction du temps de gravure par R.I.E.(silicium de type N <sup>+</sup> , membranes de 50 $\mu m$ d'épaisseur, anodisation à 250 mA.cm <sup>-2</sup> , pores de 30 nm de diamètre, 50 % de porosité). Nous donnons aussi pour indication l'épaisseur correspondante gravée en fonction du temps qui est une approximation en fonction de la vitesse de gravure observée avec les mêmes paramètres sur un échantillon de silicium. . . . .	67
3.19	Etapes finales du procédé de fabrication des membranes en silicium poreux. . . . .	68
3.20	Vue en plan incliné à 60° de la face arrière d'une membrane poreuse après différentes durées de gravure R.I.E. En a) 1 min, en b) 2 min, en c) 3 min et en d) 6 min, images réalisées par M.E.B.. . . . .	68

---

3.21	Image réalisée par M.E.B. d'une surface de membrane en silicium poreux (silicium de type N <sup>+</sup> , anodisation à 250 mA.cm <sup>-2</sup> ) : les amas blancs sont issus de la redéposition de l'or par le plasma lors de la R.I.E., l'or provenant des contours de la membrane. . . . .	69
3.22	Image obtenue au M.E.B. représentant une zone poreuse réalisée sur une plaquette de silicium vierge de type P <sup>+</sup> par anodisation avec une densité de courant de 300 mA.cm <sup>-2</sup> pendant 60 s. L'image a été réalisée avec un tilt de 45°. . . . .	71
3.23	Vitesses de progression de la gravure poreuse sur du silicium de type P <sup>+</sup> en fonction de la densité de courant imposée pour l'anodisation. Les vitesses mesurées par observation au M.E.B. sont comparées avec celles mesurées par Lehmann [3] et Theiss [5]. . . . .	71
3.24	Vitesses de progression de la gravure poreuse sur du silicium de type N <sup>+</sup> en fonction de la densité de courant imposée pour l'anodisation. Les vitesses mesurées sont comparées avec celles mesurées par Lehmann [3]. . . . .	72
3.25	Schéma explicatif de la surface de silicium prise en compte pour l'anodisation. . . . .	74
3.26	Silicium macroporeux avec initiation des pores par photolithographie [6] : les pores suivent la direction des lignes de courant entre les électrodes. . . . .	75
3.27	Vue en coupe du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type N <sup>+</sup> à une densité de courant d'anodisation de 250 mA.cm <sup>-2</sup> . Les canaux sont rectilignes. . . . .	75
3.28	Vue en coupe à plus fort grossissement du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type N <sup>+</sup> à une densité de courant d'anodisation de 250 mA.cm <sup>-2</sup> . . . . .	75
3.29	Vue en coupe du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type N <sup>+</sup> à une densité de courant d'anodisation de 50 mA.cm <sup>-2</sup> . . . . .	76
3.30	Vue en coupe du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type N <sup>+</sup> à une densité de courant d'anodisation de 25 mA.cm <sup>-2</sup> . . . . .	76
3.31	Vue en coupe du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type P <sup>+</sup> à une densité de courant d'anodisation de 62,5 mA.cm <sup>-2</sup> . . . . .	76
3.32	Vue en coupe du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type P <sup>+</sup> à une densité de courant d'anodisation de 25 mA.cm <sup>-2</sup> . . . . .	76
3.33	Schéma du banc de mesures spectrométriques. . . . .	77
3.34	Zoom sur la partie fibres optiques. . . . .	77
3.35	Réflexivité (points) d'une couche de silicium poreux obtenue sur une plaquette de silicium vierge à une densité de courant 62,5 mA.cm <sup>-2</sup> sur laquelle nous avons superposé le modèle établi par Theiss (courbe). . . . .	78
3.36	Schémas de montage pour la mesure de perméabilité des membranes poreuses. La partie a) représente le côté fluide et la partie b) le côté optique et électronique d'acquisition de la manipulation, les deux parties étant reliées par le tube moulé dans le silicone. . . . .	80

3.37	Image de l'interface air / eau dans le tube après la lentille avec l'emplacement du capteur PSD. Le capteur détecte le déplacement de cette limite par un déplacement de la lumière. . . . .	81
3.38	Volume écoulé à travers la membrane en fonction du temps pour une membrane de type N <sup>+</sup> de diamètre de pores 10 nm et d'épaisseur 50 $\mu\text{m}$ . . . . .	81
4.1	Modèle de Gierke pour décrire la structure du Nafion <sup>®</sup> . . . . .	87
4.2	Séparation des phases dans une membrane Nafion <sup>®</sup> imprégnée d'eau. A : région hydrophobe, B : fonctions acide sulfonique, C : phase aqueuse. D'après [3]. . . . .	87
4.3	Schéma d'un pore de membrane ionomère. La partie centrale est remplie d'eau et les groupes SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> restent fixés aux parois du pore. . . . .	88
4.4	Variations des conductivités surfaciques et volumiques dans une membrane ionomère de type Nafion <sup>®</sup> en fonction du rayon des pores. D'après [4] . . . . .	89
4.5	Aspect bombé d'une membrane après passage dans la solution «Piranha». . . . .	90
4.6	Vue en coupe au niveau de la face d'imprégnation d'une membrane imprégnée avec une solution de Nafion <sup>®</sup> . Le Nafion <sup>®</sup> en excès crée une surépaisseur de plusieurs $\mu\text{m}$ . . . . .	91
4.7	Vue en coupe d'une membrane imprégnée avec une solution de Nafion <sup>®</sup> . Les différences au niveau du contraste de l'image indique la présence effective du Nafion <sup>®</sup> . . . . .	91
4.8	Vue en coupe au niveau de la face d'imprégnation d'une membrane imprégnée avec une solution de Nafion <sup>®</sup> . La rugosité de surface est due à la R.I.E.. . . . .	92
4.9	Vue en coupe au niveau de la face arrière d'une membrane imprégnée avec une solution de Nafion <sup>®</sup> . La solution diffuse bien sur toute l'épaisseur de la membrane. . . . .	92
4.10	Evolution de la conductivité de l'ensemble membrane fonctionnalisée + électrolyte selon le diamètre moyen des pores en fonction du temps d'immersion dans la solution de silanisation type silane «acide». . . . .	98
4.11	Schéma de principe du procédé SIMS. . . . .	99
4.12	Photographie du Mini SIMS de la société Millbrook Scientific Instruments. . . . .	100
4.13	Premier spectre statique obtenu par analyse au Mini SIMS. . . . .	100
4.14	Second spectre statique obtenu par analyse au Mini SIMS. . . . .	101
4.15	Première analyse en profondeur de la couche de silane greffée effectuée à l'aide du Mini SIMS. . . . .	101
4.16	Seconde analyse en profondeur de la couche de silane greffée effectuée à l'aide du Mini SIMS. . . . .	102
5.1	Activité catalytique en fonction de la taille des particules de Pt. . . . .	107
5.2	Image obtenue par MEB d'une électrode E-tek. Nous pouvons distinguer l'entrelacement des fibres et le catalyseur disposé de façon désordonnée dans cet entrelacement. . . . .	108

5.3	Image obtenue par MEB d'une électrode E-tek. Zoom sur une partie catalytique constituée d'un agglomérat de particules de Pt déposées sur des charbons actifs.	108
5.4	Schéma de principe de l'assemblage entre les électrodes commerciales E-tek et la membrane conductrice de protons.	109
5.5	Aspect du dépôt de Pt par pulvérisation cathodique, image réalisée avec le M.E.B. à effet de champ Hitachi S-5200.	111
5.6	Image M.E.B. du noir de Pt électrodéposé.	112
5.7	Image M.E.B. du redépôt du Pt par R.I.E. sur la membrane poreuse.	113
5.8	Comparaison de la quantité d'eau produite en fonction du temps avec les électrodes commerciales E-tek et le noir de Pt électrodéposé.	115
6.1	Première cellule de test réalisée en résine par stéréolithographie par Sagem.	118
6.2	Intérieur de la cellule de test en résine avec assemblage plaquette de cuivre doré - joint conducteur - joint Teflon <sup>®</sup> - pile.	118
6.3	Cellule de test en plexiglass adaptée aux dimensions des membranes. La partie gauche possède une cavité permettant de déposer l'ensemble joint conducteur - membrane - joint conducteur sur une électrode placée en fond de la cavité et la partie droite une autre électrode qui s'emboîte dans la cavité sur l'assemblage.	119
6.4	Mesures du débit d'hydrogène D produit par électrolyse en fonction du courant I imposé par la source.	120
6.5	Banc de mesures des piles unitaires.	121
6.6	Courbe de démarrage caractéristique d'une pile unitaire à membrane imprégnée Nafion <sup>®</sup> non hydratée : la courbe représente les 10 premières minutes de fonctionnement de la pile. La membrane en silicium poreux est de type N <sup>+</sup> avec un diamètre de pores moyen de 30 nm.	122
6.7	Caractéristique courant-tension d'une pile unitaire à membrane imprégnée Nafion <sup>®</sup> avant acidification du Nafion <sup>®</sup> .	122
6.8	Caractéristique courant-tension d'une pile unitaire à membrane imprégnée Nafion <sup>®</sup> hydratée.	123
6.9	Influence de la quantité de Nafion <sup>®</sup> introduite dans la membrane poreuse : les performances doublent à partir de 7 $\mu$ l de solution de Nafion <sup>®</sup> à 5 %.	124
6.10	Caractéristique courant-tension d'une pile unitaire à membrane fonctionnalisée par le silane «acide» et acidifiée par une solution d'acide sulfurique à 20 %.	125
6.11	Démarrage d'une pile à membrane greffée silane «acide» acidifiée après collage des électrodes : elle tend très rapidement vers un pic puis redescend pour se stabiliser.	126
6.12	Caractéristiques courant-tension de 2 piles unitaires, l'une fonctionnalisée silane «acide» et l'autre imprégnée Nafion <sup>®</sup> , superposées avec la caractéristique obtenue avec un film de Nafion <sup>®</sup> et des électrodes E-tek collées.	128

6.13	Variation de la tension en circuit ouvert en fonction du temps d'une pile à membrane fonctionnalisée silane «acide» et assemblée avec le catalyseur noir de Pt avec le méthanol comme combustible. . . . .	129
6.14	Cellule permettant de tester l'association série et parallèle de 4 E.M.E.. . . . .	131
6.15	Vue des trois éléments constituant la cellule à 4 E.M.E.. . . . .	132
6.16	Cellule de test à 4 E.M.E. montée en démonstrateur : elle comprend des circuits imprimés reliant les E.M.E. en série, un interrupteur et une diode électroluminescente. . . . .	133
6.17	Nouvelle géométrie à 6 membranes par plaquette. 12 plaquettes de 29 mm par 10 mm sont réalisées sur une même plaquette de silicium de diamètre 4 pouces. . . . .	134
6.18	Compensations ajoutées sur le masque de photolithographie. . . . .	135
6.19	Résultats de la gravure avec les compensations. . . . .	135
6.20	Image par MEB du canal entre deux membranes après gravure humide réalisé avec compensations. . . . .	136
6.21	Schéma de principe de l'empilement de 3 étages, avec une seule membrane par étage. . . . .	136
6.22	Schéma de principe de prise des contacts électriques sur chaque étage en plaçant les plaquettes de façon dissymétrique. . . . .	137
6.23	Cellule de test, conçue et réalisée par Sagem, des plaquettes de 6 membranes. . . . .	137
A.1	Principaux plans cristallins du silicium. . . . .	143
A.2	Orientation des plaquettes de silicium utilisées. . . . .	144
A.3	Influence de l'orientation des motifs sur la gravure de la plaquette de silicium. . . . .	146
B.1	Cellule simple d'anodisation. . . . .	149
B.2	Cellule d'anodisation verticale . . . . .	150
B.3	Cellule d'anodisation à double réservoir . . . . .	150
B.4	Schéma de principe du montage anodisation sans courant extérieur . . . . .	151
B.5	Images de silicium poreux fabriqué par gravure vapeur [12] . . . . .	152
B.6	Chimie de dissolution du silicium proposée par Lehmann et Gösele . . . . .	153
B.7	Silicium macroporeux avec initiation des pores par photolithographie [17]. . . . .	154
B.8	Couches de silicium poreux après rinçage à l'eau et séchage (a) et après rinçage au pentane et séchage (b) d'après [18] . . . . .	157
D.1	Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible alcaline. . . . .	164
D.2	Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons. . . . .	167
D.3	Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à méthanol direct. . . . .	170
D.4	Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à acide phosphorique. . . . .	172
D.5	Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à carbonate fondu. . . . .	174

---

D.6	Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide. . . . .	177
F.1	Procédé de fabrication «backup». . . . .	186
F.2	Schéma d'une membrane «backup». . . . .	187
F.3	Image de la matrice d'ouvertures carrées réalisée en fond de membrane après photolithographie et développement. Les ouvertures sont arrondies : ceci est dû à la distance entre le masque et les motifs insolés (330 à 480 nm selon l'épaisseur de plaquette employée) donc à la diffraction par le masque de photolithographie. . . . .	188
F.4	Image MEB de la face avant (face gravée) d'une membrane «backup» après la phase de gravure poreuse. . . . .	189
F.5	Image MEB de la face arrière d'une membrane «backup» après la phase de gravure poreuse et après retrait de la couche métallique Cr-Au. . . . .	189
F.6	Image MEB de la face avant (face gravée) d'une membrane «backup» après la phase de gravure poreuse : zoom sur une seule ouverture. Nous voyons que la densité de pores semble très faible. . . . .	189
F.7	Image MEB de la face arrière d'une membrane «backup» après la phase de gravure poreuse et après retrait de la couche métallique Cr-Au : zoom sur seule ouverture. Les pores ressemblent sur cette face plus à des craquelures qu'à des ouvertures tubulaires. . . . .	189



# Chapitre 1

## Généralités

### 1.1 Introduction

Bien que l'engouement qu'elles suscitent soit relativement récent, les piles à combustible ne représentent pas vraiment une technologie nouvelle. Découvertes en 1839 par sir William Grove, elles sont longtemps demeurées dans une certaine confidentialité due en partie aux problèmes techniques et à la concurrence d'autres «sources» d'énergie tels que les accumulateurs et les piles électriques.

Les programmes spatiaux américains ont pourtant relancé l'intérêt pour ces piles dans les années 1960 et depuis le début des années 1990 (et actuellement plus que jamais), on assiste à une réelle émulation entre les nombreux laboratoires de recherche et entreprises travaillant au développement des piles à combustible et de leurs composants pour sortir les premiers prototypes et les premières piles destinées à la vente. On peut maintenant assister à des salons ayant pour sujet les piles à combustible et l'hydrogène et les gouvernements sont désormais impliqués dans les projets de recherche et développement sur les piles à combustible. Les premiers prototypes apparaissent et des programmes sont mis en place pour les tester dans des conditions réelles et quotidiennes. Un exemple : des bus à pile circulent actuellement dans des villes européennes, le premier ayant été lancé en mai 2003 dans les rues de Madrid (Programme CUTE). Et ce genre d'expérience fleurit également aux Etats Unis et au Japon, pays fers de lance de la recherche sur les piles à combustible.

Alors qu'est-ce qui suscite cet enthousiasme pour les piles à combustible ? Plusieurs facteurs sont à prendre en compte, le premier étant écologique : les problèmes climatiques et l'augmentation des émissions de gaz ( $\text{CO}_2$  entre autres) ont rendu nécessaire la recherche de nouvelles méthodes de production d'énergie qui limiteraient ces émissions. De plus, les réserves limitées en combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) poussent elles aussi à trouver de nouvelles sources d'énergie ; en outre, l'accroissement de la population et l'industrialisation de pays en voie de développement entraînent une augmentation des besoins énergétiques.

En ce qui concerne les applications portables, notamment le secteur de la téléphonie mobile

qui est plutôt morose, il y a bien évidemment d'autres enjeux : les applications se révélant de plus en plus nombreuses (téléphones portables, ordinateurs, caméscopes, agendas électroniques,...) et gourmandes en énergie, ceci dû aux fonctionnalités de plus en plus nombreuses (telles qu'Internet sur les téléphones portables), les piles à combustible pourraient être la solution miracle pour améliorer très nettement l'autonomie des appareils électroniques portables.

## 1.2 Principe

### 1.2.1 Historique

Comme nous l'avons dit en introduction, sir William Grove est considéré comme l'inventeur de la pile à combustible, découverte en 1839, même si d'autres chercheurs (sir Humphry Davy pour l'électrolyse de l'eau en 1806 et Schoenbein en 1838 pour le principe des piles) avaient défriché le terrain avant lui [1]. C'est d'ailleurs une rencontre entre Grove et Schoenbein puis une correspondance soutenue entre les deux hommes qui mettra Grove sur la piste de ces piles. En 1839, il réalise donc sa célèbre expérience de pile à combustible avec une cellule hydrogène - oxygène, des électrodes en platine poreuses et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

Cette technique n'eut dans l'immédiat que peu de suites : en 1889, Mond et Langer introduisent les catalyseurs (platine) et améliorent l'électrolyte ; en 1921, Baur voyant l'importance de la cinétique construit une cellule fonctionnant à 1000°C ; puis, petit à petit, l'électrolyte est amélioré avec l'introduction de nouveaux matériaux tels que les carbonates fondus, les oxydes solides et l'acide phosphorique qui seront les bases de plusieurs piles encore d'actualité.

C'est en 1953 que renaît véritablement la pile à combustible grâce à Francis T. Bacon : il construit une pile hydrogène - oxygène ayant un électrolyte alcalin et des électrodes poreuses de nickel et d'oxyde de nickel. Cette pile fonctionnait entre 80 et 200°C pour une pression de 50 bars. C'est ce prototype qui mènera aux piles des programmes spatiaux à venir.

D'une puissance de quelques kW, avec une densité de courant de 1 A.cm<sup>-2</sup> pour une tension de 0,8 V, cette pile montra l'intérêt des piles à combustible au monde et à la NASA en particulier qui les utilisa dans ses vaisseaux spatiaux habités Gemini en 1963 (pile à membrane échangeuse de protons ou PEMFC pour proton exchange membrane fuel cell) et Apollo en 1968 (pile à combustible alcaline ou AFC pour alkalin fuel cell) comme générateurs. Les piles à combustible sont, depuis, toujours utilisées dans les navettes américaines.

Toujours dans les années 1960, les premiers prototypes automobiles avec piles à combustible voient le jour aux Etats Unis : d'abord un tracteur électrique propulsé par une pile AFC de 15 kW puis une Austin A40 à propulsion électrique associée alimentée elle aussi par une pile de type AFC de 6 kW et qui utilisait comme combustible de l'hydrogène sous pression. Cette voiture avait déjà une autonomie de 300 km et a fonctionné 3 ans pour un total de 16000 km !

En 1962, Du Pont de Nemours est le premier à mettre au point une membrane polymère perfluorosulfonique conductrice de protons, la membrane Nafion<sup>®</sup>, qui sert aujourd'hui encore de référence pour les piles PEMFC. Le premier choc pétrolier en 1973 accélère les recherches

dans le domaine des piles à combustible qui deviennent réellement une des alternatives pour pouvoir devenir indépendant vis-à-vis du pétrole. Bien que les piles développées fonctionnent encore à l'hydrogène et à l'oxygène, des travaux parallèles commencent à émerger concernant l'utilisation de méthanol, de l'essence, du gaz naturel ou de l'éthanol comme combustible pour les véhicules à pile embarquée avec reformeur pour les transformer en hydrogène ou encore, pour les applications stationnaires, l'utilisation de charbon ou d'hydrocarbures légers là encore avec reformeur.

Les piles demeurent alors trop coûteuses, de faible durée de vie, avec des volumes et des masses trop importants pour être insérées dans des véhicules. C'est pourquoi les années 1980 voient le ralentissement de la recherche sur les piles à combustible en France alors que les Etats Unis, le Japon et l'Allemagne poursuivent activement leurs recherches. Les piles PEMFC connaissent un second souffle avec la création de la firme canadienne Ballard en 1987.

Mais c'est à l'orée des années 1990 que les piles à combustible deviennent de nouveau très en vogue : les problèmes liés à l'environnement commençant sérieusement à se faire sentir (effet de serre), les progrès technologiques dans les domaines tels que les membranes (pour les piles PEMFC), les catalyseurs ou les reformeurs et de nouveaux prototypes performants apparaissant relancent intensément la recherche dans ces piles.

Depuis, l'intérêt porté à ces piles par les industriels et les gouvernements est toujours important et varie selon le type de piles, les avancées technologiques et les applications. Ce sont actuellement les PEMFC qui bénéficient de la plus grande faveur des investisseurs car elles ont le plus large spectre d'applications, pouvant être utilisées dans des applications stationnaires, dans des véhicules ou encore dans des applications portables.

### 1.2.2 Principe

Les piles à combustible sont des générateurs électrochimiques qui permettent de convertir l'énergie chimique d'un combustible, comme l'hydrogène, en énergie électrique. L'utilisation de l'hydrogène pur comme combustible conduit théoriquement à une pile non polluante puisque le seul produit généré par la pile est alors de l'eau.

Une cellule élémentaire de pile à combustible se compose de 3 éléments ([1], [2] et [3]) :

- deux électrodes,
- un électrolyte.

Les deux électrodes sont placées de part et d'autre de l'électrolyte. Le combustible (hydrogène, voire méthanol) arrive à l'anode et la cathode est alimentée en oxygène (oxygène provenant de l'air, enrichi ou non en oxygène)(schéma 1.1).

Si l'on considère une pile hydrogène-oxygène, il y a oxydation anodique de l'hydrogène, en présence de catalyseur (le plus souvent à base de platine), selon les équations :



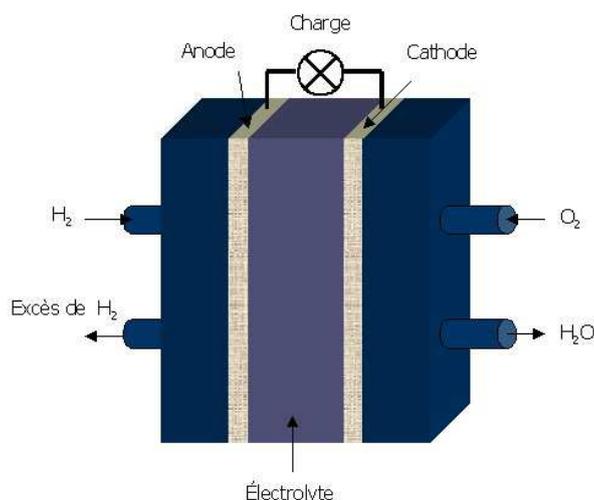
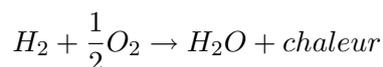


FIG. 1.1: Schéma élémentaire de pile à combustible

L'atome d'hydrogène réagit en libérant deux électrons qui circulent dans le circuit électrique reliant l'anode à la cathode. A la cathode a lieu la réduction de l'oxygène, demandant une activation catalytique plus forte que l'hydrogène mais relativement aisée avec les catalyseurs appropriés :



Le bilan de la réaction est alors :



Cette réaction est exothermique. A 298 K, l'enthalpie libre de la réaction  $\Delta G_R^\circ$  est négative et égale à  $-237 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $-229 \text{ kJ.mol}^{-1}$  respectivement pour de l'eau sous forme liquide et sous forme gazeuse. L'électrolyte permet de relier les deux «demi-cellules». Il y a apparition d'une différence de potentiel  $E_0$  définie comme la différence de potentiels d'équilibre entre l'anode et la cathode et aussi appelée force électromotrice de la pile :

$$E_0 = E_a - E_c$$

avec  $E_a$  et  $E_c$  les potentiels à l'anode et à la cathode.

Son expression est donnée par l'équation suivante :

$$E_0 = -\frac{\Delta G_R^\circ}{\nu_e F}$$

où  $\nu_e$  est le nombre d'électrons de la réaction (ici  $\nu_e = 2$ ) et  $F$  la constante de Faraday,  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ . La valeur de  $E_0$  à 298 K est alors de 1,23 V et 1,18 V respectivement pour de l'eau sous forme liquide et de l'eau sous forme gazeuse.

Cette tension correspond à la tension maximale théorique ou tension d'équilibre pouvant être obtenue aux bornes de la pile. Elle dépend de la température de la réaction. En effet,

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ$$

avec  $\Delta H_R^\circ$  l'enthalpie standard de la réaction,  $\Delta S_R^\circ$  l'entropie standard de la réaction et  $T$  la température de la réaction.

Donc :

$$E_0 = E_a - E_c = -\frac{\Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ}{\nu_e F}$$

La variation d'entropie étant négative (diminution du nombre de moles), la tension maximale aux bornes de la pile diminue quand la température augmente.

Lorsque le courant est non nul, la tension de la pile sera inférieure à la tension d'équilibre. Ceci est dû à la présence de surtension aux électrodes.

Le rendement théorique  $\eta_{th}$  de la pile est donné par le rapport de l'enthalpie libre de réaction à l'enthalpie de réaction :

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G_R^\circ}{\Delta H_R^\circ} = \frac{\nu_e F E_0}{\Delta H_R^\circ} = 1 - T \frac{\Delta S_R^\circ}{\Delta H_R^\circ}$$

Contrairement aux moyens traditionnels de production d'énergie, son rendement n'est pas prédit par le cycle de Carnot, rendement théorique défini par l'équation suivante :

$$\eta_{th(Carnot)} = \frac{(T_u - T_1)}{T_u}$$

où  $T_u$  et  $T_1$  sont les températures hautes et basses du cycle, avec  $T_u$  variable et  $T_1$  égale à 373 K. La pile à combustible présente un net avantage en terme de rendement aux basses températures, le rendement théorique du cycle de Carnot ne dépassant celui des piles à combustibles qu'au dessus de 1000 K environ (figure 1.2).

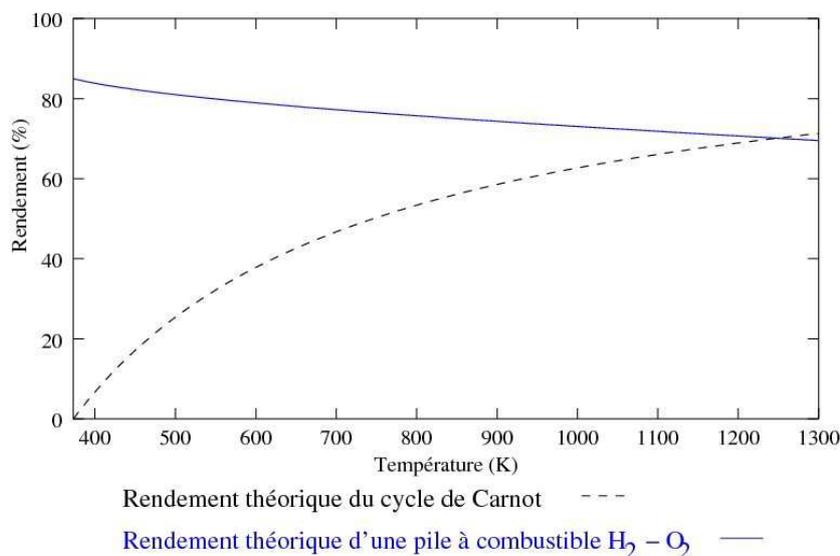


FIG. 1.2: Rendements théoriques du cycle de Carnot et d'une pile à combustible alimentée en hydrogène et oxygène pour une température de référence  $T_1$  égale à 373 K.

### 1.2.3 Éléments constituant une pile à combustible

Nous avons vu précédemment que la pile à combustible est constituée de 3 éléments principaux : une anode, un électrolyte et une cathode. Cette représentation est très schématique, chaque pile étant constituée en réalité de plusieurs couches assemblées. Il faut en effet ajouter aux éléments déjà cités le catalyseur pour chaque réaction aux électrodes (une couche de catalyseur de chaque côté de l'électrolyte) souvent indissociable de l'électrode, des plaques servant à l'interconnexion entre cellules élémentaires de pile (composée des 2 électrodes et de l'électrolyte) et à la bonne diffusion des gaz jusqu'aux électrodes. Ces assemblages varient en fonction des différentes technologies de pile à combustible (voir 1.3).

### 1.2.4 Avantages et inconvénients des piles à combustible

Nous parlerons ici des aspects généraux des piles à combustible, chaque technologie possédant ses avantages et inconvénients spécifiques.

#### 1.2.4.1 Avantages

Les piles à combustible sont actuellement une technologie très étudiée dans tous les domaines de production d'énergie et elles sont présentées comme une des solutions du futur dans ces domaines. Nous allons mettre en évidence les points forts qui justifient le grand intérêt porté à cette technologie.

Ces piles possèdent en effet de nombreux avantages :

- un rendement énergétique élevé :

Le rendement électrique d'une pile à combustible «seule» varie entre 40 et 70 % selon le type de pile considéré et selon le carburant utilisé. Ces valeurs diminuent si l'on prend en compte le système global avec les auxiliaires tels que les pompes ou le reformeur, un fonctionnement sous pression ou la surstoéchiométrie en carburant et en air.

Outre ces rendements déjà intéressants à pleine charge, un autre atout de ces piles est que ces rendements ne diminuent pas et même augmentent à charge partielle.

Pour les automobiles, il faut considérer un bilan plus global en prenant en compte toutes les étapes de transformation et de transport du carburant. Ainsi, si le rendement d'un moteur thermique (essence ou diesel) se situe entre 21 et 24 % du réservoir à la roue, le rendement d'une PEMFC (pile à combustible à membrane échangeuse de protons), s'il varie de 33 à 50 % pour une pile seule selon le carburant utilisé, prend des valeurs entre 22 et 33 % du réservoir à la roue si l'on considère en plus le moteur électrique.

Pour les applications stationnaires, le rendement énergétique global est bien plus élevé, puisque l'on peut récupérer de l'énergie sous forme de chaleur (selon le type de pile) en plus de l'énergie électrique. Des rendements globaux de 85 à 90 % peuvent ainsi être atteints.

– **elles sont très peu polluantes :**

Théoriquement, avec l'utilisation de l'hydrogène comme combustible, son seul déchet est l'eau. Les émissions produites par une pile à combustible sont alors étroitement liées au combustible utilisé, les émissions à considérer dans la lutte contre l'effet de serre étant les gaz tels que le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le méthane ( $\text{CH}_4$ ), le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ , le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), les particules carbonées et les poussières. Si l'on considère un véhicule alimenté par une pile à combustible, il ne produit aucune des émissions citées s'il fonctionne à l'hydrogène, un peu de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}$  s'il fonctionne au méthanol ou à l'éthanol et un peu de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{CH}_4$ , de  $\text{CO}$  et de  $\text{SO}_2$  s'il fonctionne à l'essence. Et si l'on tient compte de toutes les étapes de transformation et de transport du carburant, les gains se font sentir surtout au niveau des émissions de  $\text{CO}$ , de  $\text{NO}_x$ , des particules et des poussières.

– **elles sont modulaires :**

Ces piles, étant constituées de plusieurs cellules élémentaires branchées en série ou en parallèle selon la puissance désirée, sont en effet très adaptables selon le type d'application que l'on souhaite. On peut ainsi obtenir des puissances allant du kW à plusieurs MW selon le nombre de cellules élémentaires et la taille des piles utilisées. Pour les piles à applications portables de faible puissance, des techniques spécifiques de miniaturisation sont utilisées.

– **différentes températures de fonctionnement :**

Les températures de fonctionnement varient selon le type de pile et donc selon l'application recherchée : si les piles fonctionnant à basse température ont un rendement électrique meilleur et sont plus adaptées aux applications portables, la chaleur produite par les piles à haute température de fonctionnement peut être utilisée pour des applications domestiques ou industrielles.

– **elles sont silencieuses :**

Dans les systèmes à pile à combustible, seuls certains organes comme les compresseurs, les pompes ou le système de ventilation produisent un peu de bruit. Par exemple, les émissions sonores d'une pile à combustible à acide phosphorique (PAFC) ONSI PC25 de 200 kW de puissance électrique sont de 58 dB à 10 m. Cela représente donc un gros avantage pour l'insertion urbaine des véhicules propulsés par des piles à combustible et des piles à vocation stationnaire.

#### 1.2.4.1 Inconvénients

Malgré ses atouts, les piles à combustible n'investissent pas encore le marché grand public. Il reste en effet plusieurs points importants à améliorer pour que cette technologie puisse véritablement parvenir à maturité :

– **Un coût de fabrication très élevé :**

le plus gros problème actuellement puisque dans les applications automobiles, le prix des piles est environ 100 fois supérieur à celui qui permettrait une compétitivité et dans les applications stationnaires, il est de 20 à 50 % trop élevé. Ce coût varie selon le type de pile et selon la puissance désirée mais se répartit principalement entre la pile, le reformeur (si l'hydrogène n'est pas utilisé directement) et le convertisseur AC/DC.

Pour les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC), le coût se répartit entre la membrane, les électrodes, le catalyseur (à base de platine) et les plaques d'interconnexion : les membranes polymères commerciales actuelles coûtent environ 400 euros par m<sup>2</sup>, le prix du platine varie autour de 17 euros par g (sachant que pour une pile de 70 kW, il faut environ 400 g de platine...) et la fabrication des plaques de connexion en graphite usiné est très coûteuse. Si l'on ajoute à cela les organes auxiliaires et l'assemblage des éléments...

Cependant des progrès sont réalisés, particulièrement sur la teneur en platine des catalyseurs (utilisation d'alliages).

– **un poids et un volume importants :**

Cela ne représente pas une contrainte pour les applications stationnaires mais plutôt pour les applications automobiles (après avoir mis la pile, le stockage du carburant et éventuellement le reformeur si l'hydrogène n'est pas directement utilisé comme carburant, il faut conserver une certaine habitabilité) et les applications portables qui doivent demeurer portables.

– **la durée de vie :**

C'est pour l'instant une des inconnues, la plupart des piles ne sont que des prototypes, la durée de vie variant selon le type de pile et selon sa puissance. Des fonctionnements de plusieurs milliers d'heures dans le domaine automobile et de 40000 heures dans le domaine stationnaire ont cependant été prouvés.

– **le carburant à utiliser :**

Même si en principe l'hydrogène est le combustible privilégié pour la réaction, on ne sait pas encore à l'heure actuelle sous quelle forme il sera utilisé, les carburants avancés étant les suivants :

- méthanol, qui poserait le problème de mise en place d'un système de production, de transport et de distribution sans savoir si ce carburant perdurera ;
- essence, mais il faut qu'elle soit à faible teneur en soufre pour ne pas empoisonner les électrodes et qu'il y ait un reformage adéquat ;
- l'éthanol, non toxique et biodégradable ;
- le gaz naturel, pour les applications stationnaires, pour lequel il y a déjà l'infrastructure mais il faut là aussi contrôler les impuretés...

Dans tous les cas, l'utilisation d'un carburant autre que l'hydrogène entraîne la nécessité d'utiliser un reformeur qui représente une contrainte en terme de place, de poids, de coût et de temps de démarrage. L'utilisation directe de l'hydrogène pose actuellement des problèmes au niveau du stockage. Différentes solutions sont possibles, selon les applications : gazeux sous pression, liquide à très basse température, sous forme d'hydrures métalliques, d'hydrures chimiques ou dans des nanotubes. Le problème de l'hydrogène vient aussi de la peur irraisonnée de son inflammabilité et des risques d'explosion : les risques encourus ne sont en fait pas plus grands que pour un autre carburant, il suffit simplement de prendre certaines précautions.

### 1.3 Les différents types de piles à combustible

Nous pouvons distinguer actuellement pas moins de 6 types de pile à combustible. Leurs caractéristiques sont consignées dans le tableau 1.1.

Ces piles se différencient par la nature de leur électrolyte et ainsi par leur température de fonctionnement, leur architecture et les domaines d'application dans lesquels chacune de ces piles peut être utilisée. De plus, chaque type de pile a des exigences différentes en terme de combustible.

Les domaines d'application pour les piles à combustible sont nombreux et couvrent un large spectre d'activités, les principaux étant les suivants :

- les applications portables (téléphones, ordinateurs, agendas électroniques, etc),
- les applications spatiales,
- les applications sous marines,
- les applications automobiles,
- la cogénération (industries ou groupements d'habitations),
- la production centralisée d'électricité.

Le lecteur intéressé trouvera en annexe D une description plus précise de ces différentes piles.

### 1.4 Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis d'introduire la notion de pile à combustible, le principe de fonctionnement et les différentes technologies de piles à combustible existant actuellement. Il

TAB. 1.1: Caractéristiques des différents types de pile à combustible.

Type de pile	AFC	PEMFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Alkaline Fuel Cell	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Direct Methanol Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxid Fuel Cell
Electrolyte	Solution de KOH	Membrane conductrice de protons	Membrane conductrice de protons	Acide phosphorique	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> fondu dans une matrice LiAlO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> et Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ions dans l'électrolyte	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Température de fonctionnement (°C)	60-80	60-100	60-100	180-220	600-660	700-1000
Combustible	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	Méthanol	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)
Oxydants	O <sub>2</sub> pur	Air	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Spatial	Automobile, maritime, applications portables, cogénération	Applications portables	Cogénération	Cogénération, production centralisée d'électricité	Cogénération, production centralisée d'électricité, automobile, maritime
Niveau de développement	Utilisée	Prototypes	Prototypes	Prototypes avancés	Prototypes	Prototypes

est en effet nécessaire de bien avoir à l'esprit ces notions afin de comprendre les difficultés liées à la miniaturisation des piles, sujet traité dans le chapitre suivant.

## Bibliographie

- [1] A.S. Corbeau. Les piles à combustible. Site internet [http ://www.annso.freesurf.fr/](http://www.annso.freesurf.fr/), 2003.
- [2] V. Boisard. Les piles à combustible miniatures pour les accessoires électroniques portables. *Etats Unis Microélectronique*, pages 4–16, 2000.
- [3] H. Wendt and G. Kreysa. *Génie électrochimique*, chapter 12, pages 359–380. Dunod, 2001.



## Chapitre 2

# Miniaturisation

### 2.1 Pourquoi miniaturiser

Aujourd'hui, de nombreuses applications électroniques telles que les ordinateurs, les téléphones cellulaires, les caméscopes, sont devenues portables avec la miniaturisation des composants. Elles nécessitent évidemment des alimentations ad hoc de plus en plus performantes afin de pouvoir subvenir aux fonctionnalités de plus en plus nombreuses de ces appareils (comme par exemple internet sur les téléphones portables). Les attentes de l'utilisateur quant aux performances des sources d'énergie alimentant ces appareils portent sur la miniaturisation des systèmes, la puissance délivrée, l'augmentation de l'autonomie, la réduction du temps de charge, la facilité de remplacement et enfin le prix.

Dans ce marché en forte croissance, les piles à combustible représentent une alternative intéressante. En effet, elles peuvent être de toutes tailles, étant donné leur modularité. Cela permet d'envisager des piles de très petite taille ne comportant que quelques cellules (les piles à combustible étant la plupart du temps constituées de plusieurs cellules unitaires) et ayant une petite surface.

Il y a 30 ans, seule la technologie Nickel Cadmium (NiCd) était disponible pour l'alimentation des systèmes électroniques portatifs. La dernière décennie a vu l'apparition de trois nouvelles technologies : Nickel Metal Hybride (NiMH), Lithium-ion (Li-ion) et Lithium polymère. Les principaux fabricants de batteries ont cherché à augmenter la durée de vie des piles Li-ion et NiMH sans grand succès : les batteries sont toujours lourdes, encombrantes et de charges limitées.

Les piles à combustible présentent l'intérêt d'avoir des densités d'énergie 3 à 5 fois plus élevées que ses concurrentes (figure 2.1 ce qui permettrait à un téléphone cellulaire de rester plus de 30 jours en veille et plus de 20 heures en communication pour un encombrement identique.

Au contraire des batteries actuelles qui souffrent de leur faible autonomie et des recharges fréquentes et longues, l'autonomie de la pile à combustible ne dépend que de la taille du réservoir de combustible (hydrogène ou méthanol) et la recharge est instantanée, il suffit de changer de réservoir.

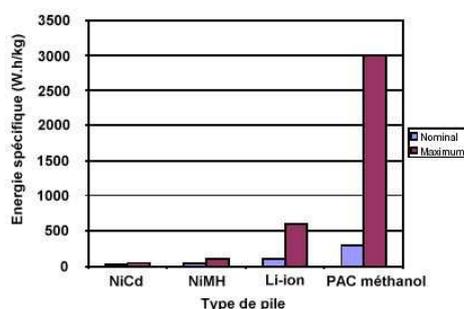


FIG. 2.1: Comparaison des énergies spécifiques entre les piles à combustible (PAC) et ses concurrentes.

De plus, cette technologie est théoriquement non polluante. Demeurent les problème du coût et de la technologie la plus adaptée...

## 2.2 les piles miniaturisables

Nous avons vu précédemment les caractéristiques de tous les types de piles à combustible en développement actuellement. De par leurs architectures, les électrolytes mis en jeu et ainsi leurs températures de fonctionnement, il est évident que toutes ces piles ne peuvent être utilisées dans des applications portables. Comment imaginer en effet d'utiliser une pile fonctionnant à des températures au delà de  $600^{\circ}\text{C}$  dans un téléphone portable ? Les piles comme les MCFC et les SOFC sont donc exclues, de même que les PAFC dont l'électrolyte à base d'acide phosphorique doit être conservé à une température supérieure à  $42^{\circ}\text{C}$  à l'arrêt sinon il se solidifie et devient inutilisable.

Resteraient les AFC, PEMFC et DMFC. Les AFC, avec une température de fonctionnement raisonnable, pourraient être envisagées mais elle nécessitent des gaz purs et sont sensibles au  $\text{CO}_2$ , leur miniaturisation si elle demeure possible serait coûteuse.

Les deux seules piles à combustible ne présentant pas de réelles oppositions à leur miniaturisation sont donc les piles à membrane, soient les PEMFC et les DMFC.

## 2.3 Comment miniaturiser ?

La miniaturisation des piles à combustible n'est pas simple. Deux voies principales de recherche s'opposent quant à cette miniaturisation : soit la réduction de la taille des piles existantes, soit la recherche de nouvelles structures et de nouveaux matériaux utilisables pour leur fabrication. Bien que la première solution semble la facile à suivre, elle implique la miniaturisation de tous les composants auxiliaires nécessaires au bon fonctionnement de la pile et la difficulté, par exemple, de gérer les flux de chaleur et d'eau générés par la pile. De plus, la miniaturisation

pose le problème du combustible, l'hydrogène gazeux ou liquide n'étant pas concevable pour une application portable, et l'éventuelle utilisation d'un reformeur pour créer l'hydrogène à partir d'un autre combustible.

La recherche dans ce domaine est donc actuellement en pleine activité, d'autant plus que le marché de l'électronique portable ne cesse de croître : ordinateurs, téléphones cellulaires, assistants électroniques, jeux de poche, systèmes d'alarme, appareils à usage militaire ou encore appareils individuels de santé nécessitent toujours plus de ressources avec toujours plus d'autonomie.

Afin de comprendre dans la suite les résultats annoncés par les laboratoires, il faut savoir qu'un téléphone cellulaire requiert une puissance de 2 à 5 W en conversation et 50 mW en veille en moyenne tandis qu'un ordinateur portable nécessite environ 10 W de puissance pour son fonctionnement.

## 2.4 Etat de l'art des piles à combustible miniatures

De nombreux laboratoires travaillent actuellement au développement de systèmes de piles à combustible miniatures pour les appareils portables. En parallèle avec les résultats publiés, les rumeurs et les annonces par presse interposée pullulent et ne reflètent souvent pas l'état réel de l'avancée des recherches. Cela nous permet simplement d'affirmer que la plupart des grosses entreprises de batteries et d'appareils portables ont des recherches en cours sur le sujet. L'état de l'art présenté ici ne saurait alors refléter un quelconque caractère d'exhaustivité, nous nous bornerons simplement à présenter rapidement les projets qui nous ont semblé les plus aboutis et / ou les plus intéressants.

### 2.4.1 Les principaux acteurs

Dans cette partie sont regroupés les grands noms du futur marché des piles à combustible. Les technologies employées sont rarement détaillées et il faut alors rassembler les bribes d'informations qu'ils veulent bien transmettre lors des salons ou des conférences. L'ordre d'apparition dans le texte ne traduit ni l'importance ni l'avancée du projet. Le seul classement viendra de la technologie choisie pour la pile, PEMFC ou DMFC.

#### 2.4.1.1 Les prototypes au méthanol direct

Ce sont, de loin, les plus nombreux. L'hydrogène est en effet moins pratique à stocker, en particulier lorsqu'on veut miniaturiser les systèmes et la solution méthanol sans réformage en hydrogène, malgré sa toxicité, ses rendements moindres et le problème du cross over à travers les membranes polymères de type Nafion<sup>®</sup>, est la solution la plus mise en avant actuellement. Voici quelques grands laboratoires associés actuellement aux recherches sur les DMFC :

– **Motorola**

En collaboration avec le **Los Alamos National Laboratory**, un des plus grands laboratoires travaillant sur les piles à combustible et qui possède déjà plusieurs prototypes à son actif (figures 2.2 et 2.6), Motorola annonce un module de pile DMFC de 5 cm de côté et de 1 cm d'épaisseur pouvant fournir de 100 à 180 mW avec une densité de puissance de  $15 \text{ mW.cm}^{-2}$ , avec la possibilité d'empiler et de connecter entre eux les modules. Il comprend une micropompe servant à l'alimentation de la pile avec un mélange méthanol-eau (contenu dans une capsule) et a apparemment été testé plusieurs semaines sans dégradation des performances. La pile aurait une base céramique ([1] et [2]). Motorola travaille aussi à un autre prototype alimenté au méthane dont les dimensions seraient  $6 \times 12 \times 1 \text{ cm}$  et qui pourrait alimenter un téléphone portable pendant un mois [1]. L'idée d'une PEMFC en couche mince donnée en 1999 ([3]) semble avoir été abandonnée.

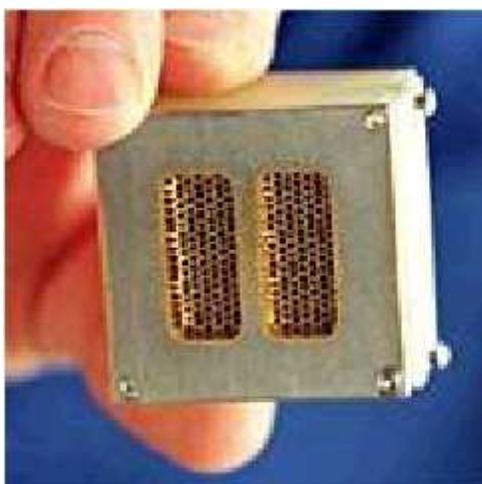


FIG. 2.2: Prototype de pile au méthanol du Los Alamos National Laboratory.

– **Toshiba**

Toshiba a montré au salon d'Hanovre en mars 2003 la première pile intégrée à un ordinateur portable. Elle développe de 12 à 20 W et son autonomie est de 5 à 10 h [1]. Afin de réduire la taille des réservoirs de méthanol (qui font de 50 à 100  $\text{cm}^3$ ), l'eau produite par la pile est utilisée pour diluer du méthanol pur : cela permet apparemment de réduire la taille du réservoir par un facteur 10. Toshiba vise aussi le marché des téléphones et des assistants électroniques : l'entreprise a développé une pile d'une puissance de 1 W dont les dimensions sont de  $100 \times 60 \times 30 \text{ mm}$  avec le réservoir de méthanol. Le poids de l'ensemble est de 130 g avec le réservoir plein qui permet une autonomie de 20 h. Le rendement est amélioré grâce à l'utilisation d'une micropompe pour introduire l'air et le combustible dans la chambre de réaction.

– **Hitachi**

Hitachi a dévoilé un prototype de pile destiné aux agendas électroniques ou aux ordinateurs portables. Cette pile fournit une puissance de 1 W dans sa version pour agenda électronique et

10 W pour ordinateur portable. Ses dimensions sont de  $150 \times 200 \times 15$  mm avec un réservoir de 40 ml de méthanol (dans la version alimentant l'agenda électronique). L'efficacité de la pile est augmentée grâce à une réduction de la taille des particules de platine catalytiques qui passent de 10 à 3 nm et à une structure particulière permettant d'éviter l'agrégation des particules. Hitachi souhaite encore réduire la taille de la pile de deux tiers avant une commercialisation prévue pour 2005.

– **NEC**

NEC dispose d'un prototype de 19 W permettant l'alimentation d'un ordinateur portable. Il utilise une cartouche de méthanol de  $300 \text{ cm}^3$  lui conférant une autonomie de 5 h. Sa puissance moyenne est de 14 W avec un maximum à 24 W, pour une densité de puissance annoncée de  $50 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Il pèse 900 g.

– **Samsung**

Il développe actuellement les deux solutions, DMFC et PEMFC, et annonce des performances impressionnantes de plus de  $100 \text{ mW.cm}^{-2}$  pour les deux technologies [2]. Elles utiliseraient une membrane polymère de trifluorostyrène sulfoné (PTFS). Des stacks (empilements) de cellules ont été réalisés produisant 40 et 200 W en PEMFC et leur DMFC publiée en 2001 est un assemblage monopolaire de 12 cellules de  $2 \text{ cm}^2$  [4].

– **Neah Power Systems**

Nouveau venu sur la scène des piles à combustible, il propose un système novateur : une structure en silicium poreux, avec des pores de 3 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre, 400 à 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et espacés de 8  $\mu\text{m}$  (figure 2.3), est utilisée pour la catalyse aux électrodes, le catalyseur étant appliqué par dépôt de couche mince (figure 2.4) et, profitant de la grande surface des pores, cela permet d'augmenter la surface de catalyse en contact avec le méthanol par 1000 par rapport à une structure 2 D et d'accroître la densité d'énergie. L'alimentation en oxygène est assurée par un mélange de peroxyde et d'acide et non par l'air ambiant. Des techniques de microfluidiques assurent l'arrivée du combustible et l'extraction des résidus (eau et  $\text{CO}_2$ ) [5]. L'électrolyte utilisé est liquide, ce n'est donc pas une pile à membrane. Des cartouches comprenant le méthanol, le peroxyde et un compartiment pour l'eau sont prévues [6]. Un prototype de 150 Wh et de dimensions  $9 \times 15 \times 2,5$  cm pour l'alimentation d'ordinateurs portables était prévu pour la fin de l'année 2003.

– **Manhattan Scientifics**

Manhattan Scientifics annonce une DMFC permettant de charger continuellement la batterie d'un téléphone cellulaire ; sa fabrication utilise les techniques de la microélectronique. Elle s'intéresse aussi aux systèmes fonctionnant à l'hydrogène et est le concepteur du PowerHolster fonctionnant grâce à une cartouche de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) et servant à la recharge d'un téléphone portable (figure 2.5).

– **Mechanical Technology Inc.**

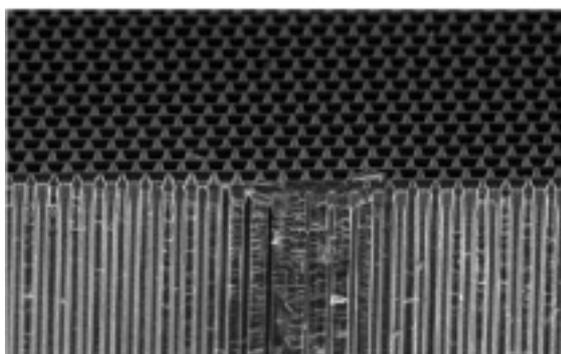


FIG. 2.3: Structure en silicium poreux en nid d'abeille utilisée comme surface de catalyse par Neah Power Systems.



FIG. 2.4: Pore avec dépôt de catalyseur de Neah Power Systems.



FIG. 2.5: Prototype de pile avec power holster produit par Manhattan Scientifics.

Basée à New York, cette société travaille aussi avec la technologie issue du **Los Alamos National Laboratory** et est en partenariat avec DuPont : la DMFC est adaptée aux téléphones cellulaires et utilise une membrane Nafion<sup>®</sup>-117. Des performances prometteuses sont annoncées :  $60 \text{ mW.cm}^{-2}$  avec une efficacité du carburant de 86 %.

Il existe bien évidemment de nombreux autres protagonistes aussi importants que ceux cités précédemment dans le domaine des piles au méthanol comme par exemple le **Jet Propulsion Laboratory**, laboratoire de la NASA et inventeur de la DMFC, **Lucent Technologies** utilisant des techniques de microélectronique sur silicium tout comme le **Lawrence Livermore National Laboratory**, **Energy Related Devices** qui ont été les premiers à présenter un prototype de pile pour téléphone portable en 2000 venant en complément d'une batterie. Smart Fuel Cells GmbH, entreprise allemande, propose aussi des prototypes très avancés. Nous ne développerons pas leur technologie ici, faute de précisions.

### 2.4.1.2 Les prototypes PEMFC

Les laboratoires partisans des piles à l'hydrogène, même s'ils sont moins nombreux, sont tout aussi actifs. Ils rivalisent d'ingéniosité pour trouver des moyens de stocker le plus intelligemment possible l'hydrogène. Nous en citerons ici quelques entreprises dont les prototypes semblent les plus pertinents.

#### – Ballard

Leader mondial des PEMFC, Ballard propose un système de pile pour ordinateur portable ; sa technique est de miniaturiser des piles existantes pour qu'elles fournissent seulement des puissances de 20 à 100 W. La société **Coleman Powermate** a présenté un système avec une pile Ballard pour recharger les ordinateurs portables où l'hydrogène provient d'un réservoir d'hydrures métalliques. Une énergie de 1 kWh est annoncée ce qui correspond à 20 h d'autonomie pour l'ordinateur portable. Le prix d'un système et de 3 réservoirs est pour le moment fixé aux alentours de 7000 \$ [1].

#### – Masterflex

Ses prototypes, pour alimenter des ordinateurs portables et autres équipements de bureau, paraissent aussi très avancés : il annonce le lancement d'un produit pour 2004. Ses PEMFC sont alimentées par des hydrures et l'autonomie est de 35 h pour une énergie de 750 Wh [1].

#### – Case Western Reserve University

C'est un des gros pôles de la recherche américaine. La PEMFC consiste ici en dépôts successifs de films minces sur un substrat d'alumine. Ces films constituent le collecteur de courant, le catalyseur et l'électrolyte. Le collecteur de courant, qui joue aussi le rôle de couche de diffusion gazeuse, est un film de Nylon poreux (pores de 450 nm de diamètre) sur lequel sont déposés des bordures non poreuses et des collecteurs de courant (15  $\mu\text{m}$  d'encre d'or). Les autres couches constituant la pile sont ensuite déposées. L'électrolyte est composé d'un mélange entre une solution de Nafion à 5 % et de l'éthylène glycol ; l'épaisseur du dépôt d'électrolyte sur le substrat varie entre 25 et 90  $\mu\text{m}$ . Les électrodes sont constituées par un dépôt de particules de carbone platiné d'une épaisseur de 2 à 5  $\mu\text{m}$  (teneur en Pt : 0,2  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour chacune des électrodes). Les performances annoncées à 0,5 V sont de 2  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  en continu et 50  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  en mode pulsé. L'hydrogène est stocké dans un réservoir de  $\text{NaBH}_4$  ou d'hydrure métallique  $\text{LaAl}_{0,3}\text{Ni}_{4,7}$  [7].

#### – Enable Fuel Cell

Enable Fuel Cell travaille avec la technologie «air breather» du Los Alamos National Laboratory et a produit un prototype silencieux, compact, léger produisant une puissance de 12 W et une tension de 12 V [2] (figure 2.6).

La technologie «air breather» utilise une structure bipolaire en empilement («stack») de cellules de pile unitaires [8]. Les cellules sont assemblées en un unique boyau dont le canal poreux assure la distribution d'hydrogène. Chaque cellule se compose d'un séparateur imperméable

séparant les flux d'air et d'hydrogène, de joints intérieurs et extérieurs et d'une membrane de catalyse. Dans cette structure, l'hydrogène transite vers l'extérieur tandis que l'air va de la périphérie vers l'intérieur. Cette architecture permet d'améliorer la conduction de chaleur et d'assurer l'hydratation de la membrane. De plus, elle ne nécessite aucun équipement auxiliaire tels que ventilateurs, pompes ou humidificateurs.



FIG. 2.6: Prototype de pile type «air breather» produit par Enable Fuel Cell.

#### – Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems

Cet institut allemand a déjà plusieurs prototypes à son actif. Le plus récent, développé par le Fraunhofer Initiative Miniature Fuel Cell qui regroupe les compétences de plusieurs instituts Fraunhofer, alimente un camescope à la puissance de 10 We (figure 2.7). De plus, un système complet de PEMFC a été développé pour l'institut coréen Clean Energy Technology Inc. et posséderait la même densité d'énergie qu'une batterie rechargeable [2] (figure 2.8). Une pile à membrane en bande est proposée : 4 couches superposées de 5 éléments dans un même plan produisent une puissance 20 W, l'épaisseur d'une couche étant de 2,5 mm. Ses piles sont alimentées par des hydrures métalliques.

Nous terminerons cet inventaire par une solution complètement originale proposée par la société **Medis Technologies Ltd** (laboratoires basés en Israël, siège à New York). Leur pile n'est ni une PEMFC, ni une DMFC. Elle ne possède pas de membrane, l'électrolyte étant liquide, et n'utilise pas de méthanol comme combustible mais un mélange d'éthanol et d'un autre liquide. Le fait de ne pas utiliser le méthanol est présenté comme un atout puisque cela évite les problèmes liés à sa toxicité. La pile n'est pas non plus gourmande en métal précieux pour son catalyseur : elle en utilise une faible quantité à l'anode et pas du tout à la cathode. Elle n'est pas constituée d'un empilement (stack) mais d'une seule pile, dont les performances sont réhaussées selon les besoins par un convertisseur : cela évite les problèmes de transfert de chaleur remarqués dans les empilements et l'ajout éventuel d'un système de refroidissement. Enfin, le combustible est contenu dans une cartouche. Cette conception ingénieuse sur le papier semble faire de la pile Medis une solution à suivre [6].



FIG. 2.7: Prototype de pile pour camscope développé par le Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems.



FIG. 2.8: Prototype de pile pour ordinateur portable développé par le Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems pour l'institut coréen Clean Energy Technology Inc..

### 2.4.2 Les solutions de laboratoire

Peu de solutions complètes sont recensées : les laboratoires tendent surtout à travailler à l'amélioration des membranes, notamment en ce qui concerne le cross over du méthanol, ou des catalyseurs et non à la fabrication d'une nouvelle architecture de pile. Nous donnerons ici quelques procédés de fabrication avancés récemment et quelques solutions proposées pour les membranes de PEMFC et DMFC.

#### – CNR-IMETEM

Laboratoire italien de Catania, l'Institut pour la Microélectronique et les Microsystèmes (IMM) du CNR-IMETEM travaille à l'intégration de pile à combustible et d'appareils électroniques conventionnels sur un même substrat silicium, des considérations proches des nôtres comme nous le verrons plus loin. Il a développé un procédé de fabrication breveté [9] qui est le suivant : la première étape consiste à graver par gravure ionique réactive (R.I.E.) des micro-canaux droits dans un substrat silicium orienté (001) puis de réaliser une gravure humide par une solution de KOH dans ces canaux ; une couche de silicium type P<sup>+</sup> de 4,5 μm est ensuite ajoutée en surface de ces canaux par épitaxie ce qui bouche les canaux ; la couche de silicium est rendue poreuse par anodisation, puis le catalyseur Pt-Ru est électrodéposé sur la couche poreuse et enfin une solution de Nafion<sup>®</sup>-117 permet d'imprégner la couche poreuse et joue le rôle de membrane . Les canaux formés servent à la distribution du combustible et de l'oxygène [10] (figure 2.9). C'est un procédé intéressant utilisant comme nous les techniques de dépôt et

de gravure du silicium issues de la microélectronique.

### Membrane de silicium poreux

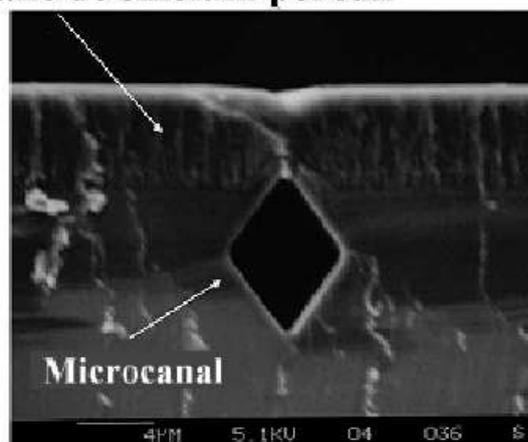


FIG. 2.9: Image par microscopie électronique à balayage de la structure obtenue dans le procédé mis en oeuvre par le laboratoire CNR-IMETEM. Nous pouvons remarquer la couche de silicium poreux qui recouvre le microcanal usiné dans le silicium.

– **Université de Hong-Kong**, associée à l'**académie chinoise des sciences de Dalian**

Ils proposent eux aussi une architecture sur silicium dont la structure est donnée par la figure 2.10. Il s'agit de deux piles en série qu'ils nomment «twin-fuel-cell» que l'on peut traduire par pile jumelle ou piles jumelées. Ils utilisent des techniques d'usinage du silicium (gravures sèche par R.I.E. et humide par une solution d'hydroxyde de tetraméthylammonium(TMAH)). Leur membrane est constituée par du Nafion<sup>®</sup>-112. Les électrodes Electrochem sont pressées à chaud sur la membrane après avoir rajouté un peu de Nafion<sup>®</sup> en solution sur ces électrodes. Les dimensions d'une cellule simple sont de 10 mm par 3 mm et les performances maximales atteintes en pile sont de  $190 \text{ mW.cm}^{-2}$  [11].

## 2.5 Les problèmes rencontrés par ces piles

Nous avons vu dans le premier chapitre et en annexe D que les PEMFC et DMFC utilisent généralement une membrane acide conductrice de protons comme électrolyte et que cette membrane est la plupart du temps constituée par un film conducteur cationique de type polymère perfluoré appelé aussi ionomère. Le polymère de référence utilisé depuis les années 1970 comme membrane des PEMFC est le Nafion<sup>®</sup>, fabriqué par la firme DuPont de Nemours.

L'utilisation d'un film ionomère de type Nafion<sup>®</sup> amène plusieurs limites à ces piles :

– **Pas d'intégration complète de la membrane**

La membrane polymère doit être assemblée sur un substrat pour réaliser l'intégration avec des systèmes auxiliaires de la pile. Cela complexifie le système.

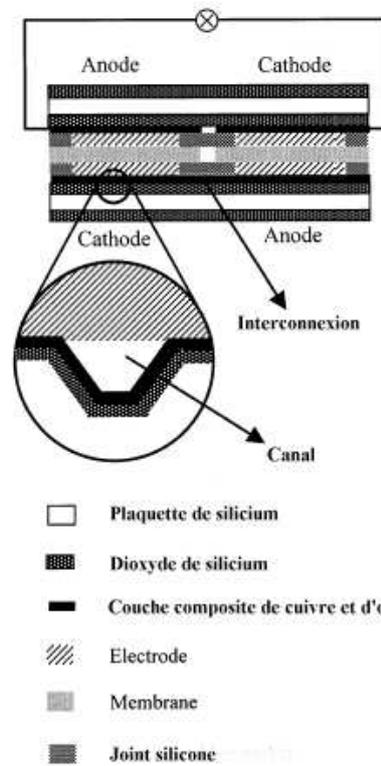


FIG. 2.10: Schéma de la pile à combustible jumelée de l'université de Hong-Kong.

#### – Nécessité d'hydratation

Les ionomères doivent être en effet préalablement être hydratées pour assurer la conduction des protons. La pile produisant de l'eau, la membrane s'hydrate au fur et à mesure de la réaction mais il faut la pré-hydrater pour que son démarrage soit rapide et réponde aux attentes des usagers des appareils portables.

Cette hydratation n'est pas sans entraîner un second inconvénient : la dilatation du polymère lorsqu'il s'imbibe d'eau. Il faut alors prévoir ces variations dimensionnelles lors de son utilisation

#### – Coût élevé

Ces membranes en polymère conducteur protonique restent encore très chères, de l'ordre de 300 à 500 euros le  $m^2$  en raison de leur fabrication délicate.

C'est pourquoi de nombreux laboratoires tentent de contourner le coût de ces membranes type Nafion<sup>®</sup> par la fabrication de nouveaux polymères fluorés (Flemion<sup>®</sup> par Asahi Glass Group, Aciplex par Asahi Chemicals ou encore les membranes Dow) ou non (par exemple les polysulfones) ou par la mise en oeuvre de solutions hybrides (Nafion<sup>®</sup> + autre matériau, par exemple Nafion<sup>®</sup> et silice [12]).

#### – Perméabilité au méthanol

Le Nafion<sup>®</sup> utilisé comme membrane dans les DMFC présente effectivement un gros incon-

venient puisqu'il a tendance à laisser passer le méthanol vers la cathode de la pile ce qui crée des pertes au niveau de la puissance et du rendement et qui pollue la pile.

## 2.6 Les technologies employées pour pallier ces problèmes

Afin de résoudre les problèmes liés à l'emploi de films de polymère perfluoré, nous proposons dans ce manuscrit une approche nouvelle pour une pile à combustible avec une membrane en silicium poreux débouchante solidaire d'un substrat silicium et rendue conductrice de protons soit par greffage de molécules adéquates en surface des pores exploitant ainsi l'énorme surface spécifique du matériau poreux soit par imprégnation des pores par une solution d'ionomère.

Nous allons brièvement exposer les avantages à utiliser le silicium comme substrat de base puis montrer l'intérêt d'une membrane en silicium poreux et enfin exposer brièvement les axes choisis pour garantir la conductivité protonique dans la membrane poreuse.

### 2.6.1 Intérêt du silicium

L'utilisation du silicium pour fabriquer nos membranes de piles à combustible n'est pas anodine. Le silicium présente en effet plusieurs gros avantages :

- **l'utilisation des techniques issues de la micro électronique**

Substrat de référence pour la micro électronique, le silicium, sous forme de plaquettes minces, nous donne accès à l'utilisation de techniques telles que les dépôts de couches métalliques minces par pulvérisation cathodique pour les contacts électriques et le masquage lors des gravures chimiques, l'oxydation thermique pour l'isolation électrique et le masquage pour la gravure du silicium, la gravure chimique sélective par photolithographie avec une solution d'hydroxyde de potassium (voir annexe 1), la gravure sèche par l'utilisation de gaz sous forme de plasmas (R.I.E. pour reactive ion etching).

- **la fabrication collective des membranes**

Sur une même plaquette de silicium de diamètre 4 pouces, nous pouvons en effet usiner plusieurs membranes en même temps, le nombre de membranes présentes sur une plaquette étant fonction de la taille choisie pour ces membranes. Par notre procédé, nous verrons que 69 membranes sont gravées en même temps sur une seule plaquette de silicium.

- **la possibilité de rendre le silicium poreux par une attaque électrochimique appelée anodisation (voir 3.3) :**

Cela nous permettra d'obtenir des membranes avec une porosité débouchante, porosité qui sera ensuite traitée de façon à la rendre conductrice protonique.

- **la possibilité d'intégration, éventuellement dans le même procédé de fabrication, et la facilité de connexion de différents organes auxiliaires au fonctionnement de la pile :**

En effet, l'utilisation des techniques de la micro électronique nous permet d'envisager des systèmes électroniques ou des microsystèmes intégrés sur le même substrat facilitant le fonctionnement de la pile, de même que les arrivées et évacuations de fluides qui peuvent être elles aussi comprises dans l'usinage du silicium.

Son utilisation dans l'architecture de piles à combustible n'est d'ailleurs pas nouvelle puisque de nombreux centres de recherche tels le CEA en France et les laboratoires américains Bell, Sandia ou encore Lawrence Livermore l'intègrent comme substrat principal de fabrication sur lequel est effectué l'assemblage de la pile mais jamais à notre connaissance en tant que membrane, coeur de la pile. En choisissant délibérément une fabrication quasi intégralement silicium, nous nous affranchissons d'une partie de l'assemblage final de la pile puisque substrat et membrane sont solidaires.

### 2.6.2 Intérêt du silicium poreux dans le cas d'une pile

L'emploi du silicium poreux selon notre procédé de fabrication comme membrane de pile à combustible présente aussi plusieurs avantages :

- il est isolant électrique : à la sortie du bain d'anodisation, il s'oxyde presque instantanément. Cela nous affranchit des éventuels problèmes de court-circuit qui pourraient intervenir lors de l'utilisation de la membrane ;
- il est possible de greffer des molécules de type silane à sa surface : nous verrons dans quelle mesure cela est réalisable et intéressant dans le chapitre 4 ;
- la membrane poreuse formée fait partie intégrante du substrat et représente une grille solide rigide solidaire du substrat silicium dans laquelle nous pouvons introduire des polymères afin de garantir la conduction protonique ;
- Il est dimensionnellement stable vis-à-vis de l'hydratation, ce qui n'est pas le cas des ionomères qui gonflent en s'imbibant d'eau.

### 2.6.3 Comment assurer la conductivité protonique

2 axes ont été privilégiés dans notre travail pour réaliser la conduction des protons à travers la membrane poreuse :

- une imprégnation classique des pores par un ionomère, qui servira de base de comparaison aux résultats en pile. Cette idée est née à partir du brevet de Hockaday [13] décrivant l'imprégnation d'une membrane de filtration par du Nafion<sup>®</sup> ;
- une voie nettement plus originale consistant à greffer des molécules assurant la conduction des protons en surface des porosités avec les mêmes types de groupements que dans les ionomères, c'est-à-dire des groupements carboxyles -COOH ou sulfonates -SO<sub>3</sub>H, dans l'idée de reproduire la structure d'un ionomère avec du silicium poreux.

L'assemblage de la pile sera simplifié au maximum puisque seuls les électrodes et le catalyseur (souvent réunis dans une même structure) resteront à fixer à la membrane.

## **2.7 Conclusion**

Nous avons établi dans ce chapitre un état de l'art des principaux protagonistes travaillant dans le domaine des piles à combustibles miniatures et énoncé notre technologie qui doit permettre de juguler certains problèmes auxquels se heurtent actuellement la recherche. Le chapitre suivant va maintenant décrire la fabrication de la membrane en silicium poreux.

## Bibliographie

- [1] A.S. Corbeau. Les piles à combustible. Site internet <http://annso.freesurf.fr/>, 2003.
- [2] C. Hebling. Portable fuel cell systems. *Fuel Cells Bulletin*, 46 :8–12, juillet 2002.
- [3] C. Dyer. Des piles à combustible pour les portables. *Pour La Science*, 263, septembre 1999.
- [4] H. Chang, J.R. Kim, J.H. Cho, H.K. Kim, and K.H. Choi. Materials and processes for small fuel cells. *Solid State Ionics*, 148 :601–606, 2002.
- [5] American business and innovations newsletter. Veille technologique par bulletin internet, mars 2003.
- [6] *IEEE Spectrum*, pages 31–33, juin 2003.
- [7] J.S. Wainright, R.F. Savinell, C.C. Liu, and M. Litt. Microfabricated fuel cells. *Electrochim. Acta*, 48 :2869–2877, 2003.
- [8] V. Boisard. Les piles à combustible miniatures pour les accessoires électroniques portables. *Etats Unis Microélectronique*, 22 :4–16, 2000.
- [9] Integrating a micro fuel cell on Si. *The Advanced Semiconductor Magazine*, 16(6) :27, août 2003.
- [10] G. D'Arrigo, C. Spinella, G. Arena, and S. Lorenti. Fabrication of miniaturised Si-based electrocatalytic membranes. *Materials Science and Engineering C*, 23 :13–18, 2003.
- [11] J. Yu, P. Cheng, Z. Ma, and B. Yi. Fabrication of a miniature twin-fuel-cell on silicon wafer. *Electrochim. Acta*, 48(11) :1537–1541, 2003.
- [12] D.H. Jung, S.Y. Cho, D.H. Peck, D.R. Shin, and J.S. Kim. Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell. *J. of Power Sources*, 106 :173–177, 2002.
- [13] R. G. Hockaday. Surface replica fuel cell for micro fuel cell electrical power pack. US patent 5759712, 1997.



# Chapitre 3

## La membrane

### 3.1 Introduction

La membrane est le cœur de la pile à combustible. Sa fabrication est donc essentielle pour le bon fonctionnement de la future pile. Le choix de réaliser une membrane en silicium poreux nous écarte volontairement des solutions habituellement retenues comme les membranes polymères de type Nafion® en privilégiant l'aspect intégration et la mise à profit de l'énorme surface spécifique du silicium poreux.

La fabrication de la membrane de la pile aura lieu en deux temps : la réalisation de la membrane, cadre rigide et poreux, puis son traitement pour la rendre conductrice de protons.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes étapes de fabrication et de caractérisation de notre membrane en silicium poreux.

### 3.2 Fabrication de la membrane de silicium

#### 3.2.1 Procédé de fabrication

Nous traiterons dans ce paragraphe de la stricte fabrication des membranes en silicium, la manière dont elles sont rendues poreuses est traitée dans la partie 3.3.

Notre but est ici d'obtenir des membranes en silicium d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$  (équivalente à la plus petite épaisseur des membranes commerciales en polymères perfluorées) tout en anticipant le montage ultérieure en pile, donc en intégrant des prises de contact et des isolations électriques où cela nous sera nécessaire.

Les membranes sont usinées dans le silicium en utilisant les procédés de gravure utilisés en micro électronique et dans la fabrication des MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) et décrits brièvement en annexe 1 : les principales techniques employées sont la photolithographie et la gravure humide du silicium par une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 41 % en masse.

Pour la fabrication de nos membranes, nous avons choisi d'utiliser du silicium de type N<sup>+</sup>,

dopé phosphore, de résistivité  $\rho = 0,016 - 0,024 \Omega.cm$  puis  $\rho = 0,012 - 0,014 \Omega.cm$  et du silicium de type P<sup>+</sup> dopé bore, de résistivité  $\rho = 0,005 \Omega.cm$ . Les choix du type de silicium et de la qualité du dopage nous sont dictés par les types de pores (diamètre, porosité) que nous voulons ensuite obtenir (voir annexe 2 et partie 3.3). Nous verrons dans la suite que cela nous a aussi été plus ou moins imposé par le matériel utilisé pour la fabrication du silicium poreux c'est-à-dire notre cellule d'anodisation (bain de HF) et surtout le galvanostat qui lui est associé.

Nous utilisons des plaquettes de silicium standards de diamètre 4 pouces, orientées  $\langle 100 \rangle$  (voir annexe 1) et d'épaisseur  $525 \mu m \pm 25 \mu m$ , dont les 2 faces sont polies.

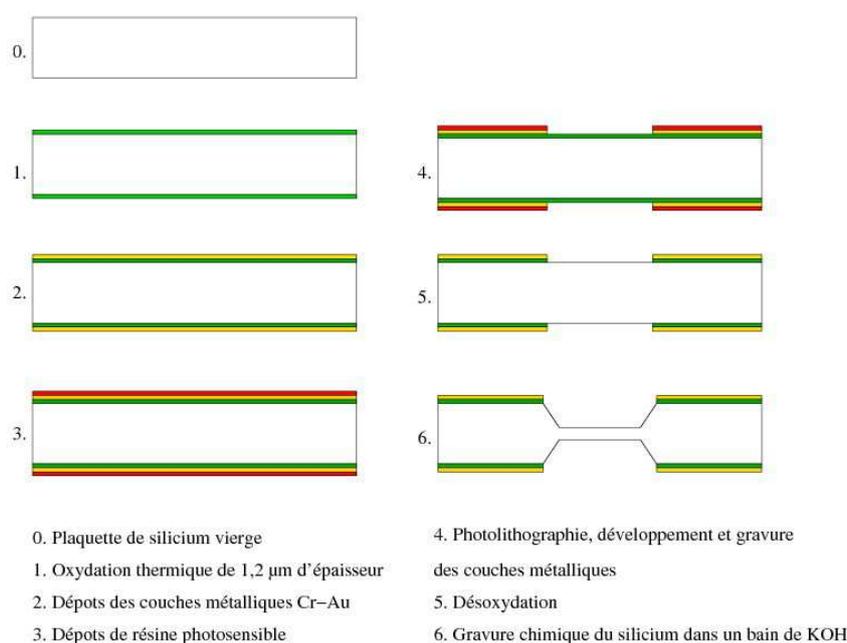


FIG. 3.1: Procédé de fabrication des membranes en silicium.

La première étape du procédé représenté en figure 3.1 consiste à déposer une couche d'oxyde de silicium  $SiO_2$  en surface de la plaquette de silicium par oxydation thermique. Cette couche sert généralement de masque au moment de la gravure du silicium car l'oxyde de silicium présente une vitesse de gravure nettement inférieure au silicium dans les bains de gravure humide à base de KOH (voir annexe 1). Dans notre procédé, elle nous sert aussi d'isolation électrique des 2 faces de la plaquette entre elles : quelles que soient les couches déposées par la suite par dessus l'oxyde, chaque face de la membrane sera isolée électriquement par rapport à l'autre.

Dans la deuxième étape, nous déposons par pulvérisation cathodique des couches métalliques qui nous permettront de collecter le courant sur chaque face et serviront donc d'électrodes de la future pile. Une couche de chrome (Cr) est tout d'abord déposée sur l'oxyde pour servir de couche d'accrochage à une couche d'or (Au) de  $800 \text{ nm}$  environ (l'épaisseur est ici arbitraire et n'est pas optimisée, une telle épaisseur étant plutôt destinée à s'assurer de sa bonne tenue au fil

des différents bains de gravure du silicium).

Ce deuxième dépôt (couches métalliques) est utilisé ici comme masque pour la gravure du silicium puisqu'il résiste au bain de KOH. Ainsi, la couche d'oxyde de silicium restera intacte en fin de gravure. L'étape de photolithographie (étapes 3 et 4 de la figure 3.1), servant à reproduire des motifs d'un masque à la plaquette, peut alors commencer. Elle se compose de plusieurs sous-étapes (voir procédé détaillé de fabrication des membranes en annexe 3) :

- un dépôt de résine photosensible positive sur les deux faces par tournette,
- l'insolation par lumière ultra violette (provenant d'une lampe à vapeur de mercure) des 2 faces de la plaquette enduite de résine à travers un masque de photolithographie en verre chromé avec les motifs voulus, en l'occurrence ici des ouvertures carrées de 3 mm par 3 mm avec des traits de séparation des membranes de 150  $\mu\text{m}$  de large, parallèles aux carrés et placés à 2,5 mm des carrés (voir figure 3.3), qui serviront à faciliter la découpe des membranes une fois la plaquette gravée.

Les dimensions des membranes (3 mm par 3 mm sur le masque et 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) ont été choisies comme étant un bon compromis entre une épaisseur faible, importante pour favoriser la conduction à l'intérieur des membranes, et une solidité et une rigidité suffisantes pour résister aux différents traitements post-fabrication et à l'empilement avec les électrodes. Les dimensions des contours des membranes (soit la distance entre les traits de découpe et la membrane) ont été fixées à 2,5 mm de large afin de permettre une surface suffisante à la prise de contact électrique et aux manipulations.

- Après l'insolation des motifs a lieu leur révélation dans un bain de développement : aux emplacements des motifs insolés est retirée la résine laissant à nu (surface dorée sans résine) les emplacements des membranes et les traits de découpe. L'or et le chrome sont ensuite eux aussi retirés sur ces mêmes emplacements par un passage dans des bains de gravure appropriés (étape 4 de la figure 3.1).

Les emplacements des membranes et des traits de découpe ne sont plus alors recouverts que de la couche de  $\text{SiO}_2$ . Cette couche est retirée dans une solution de BHF (pour Buffered HydroFluoric acid, soit une solution tamponnée d'acide fluorhydrique, mélange de  $\text{NH}_4\text{F}$  et de HF) avant de retirer la résine restante dans l'acétone.

La plaquette est alors plongée dans le bain de gravure de KOH. Nous avons choisi de disposer nos membranes parallèlement au méplat de la plaquette de silicium, ce qui est plus facile pour l'alignement entre masque et plaquette de silicium durant la photolithographie. Ainsi, en tenant compte de la gravure anisotrope et des plans cristallins du silicium (angle de  $54,7^\circ$  entre les plans 100 et 111 du silicium, voir annexe 1), la membrane ne fait plus alors qu'environ 2,66 mm de côté soit 7,1  $\text{mm}^2$  en fin de gravure si l'on considère une membrane de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour une plaquette de 525  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (figure 3.2).

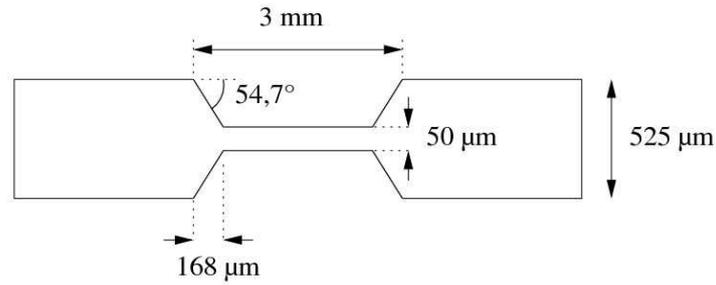


FIG. 3.2: Dimensions d'une membrane en fin de gravure par la solution de KOH.

Le résultat final de la gravure avant de rendre les membranes poreuses par anodisation est présenté en figure 3.3 : pour une plaquette de 4 pouces, 69 membranes sont usinées en même temps. Afin de donner une idée de l'échelle, une membrane est représentée seule en figure 3.4.

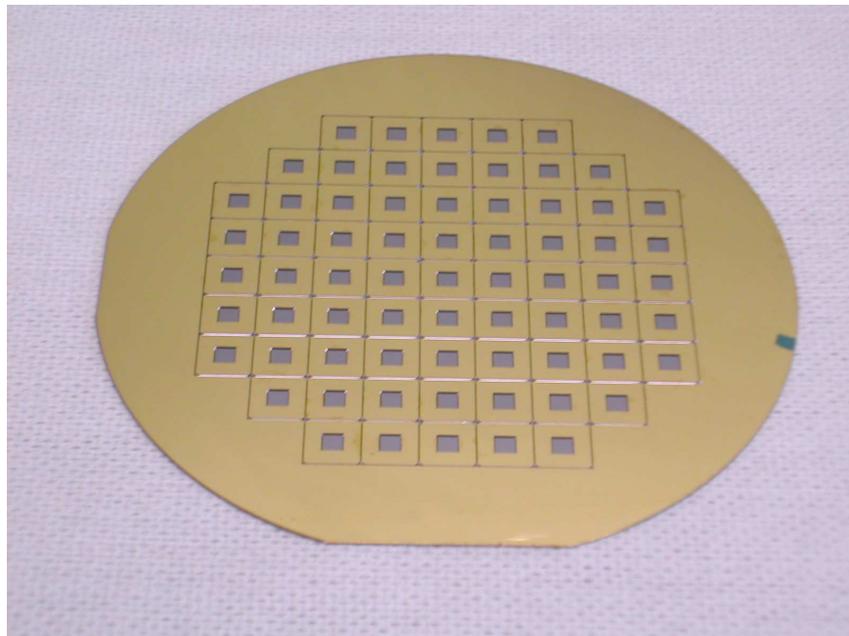


FIG. 3.3: Photographie d'une plaquette de silicium 4 pouces usinée chimiquement en 69 membranes double face de 2,66 mm par 2,66 mm et d'épaisseur 50 µm.

### 3.2.2 Les points forts de notre procédé

Le procédé utilisé décrit précédemment est intéressant car il permet d'anticiper le futur montage en pile des membranes. En effet, dès les premières étapes du procédé sont prévus deux points importants pour le bon fonctionnement de la pile :

- Prises de contact sur les contours par dépôt métallique (résistant au bain HF)

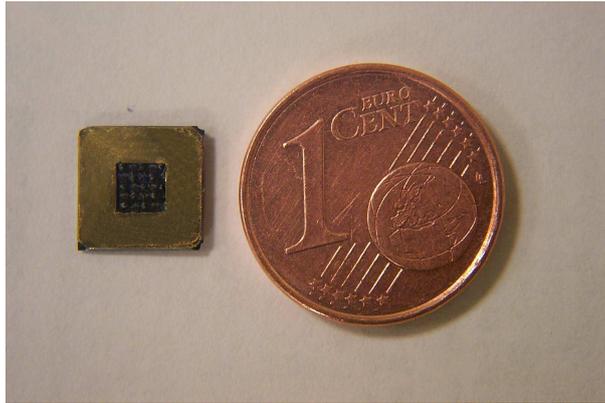


FIG. 3.4: Photographie d'une membrane seule avec une pièce de 1 centime d'euro pour échelle.

Le choix des métaux déposés n'est pas innocent, ces couches résistant aux différents bains de gravure chimique ou électrochimique du silicium utilisés (KOH, HF). Cela nous permettra par la suite lors des tests en pile de prendre les contacts au niveau de ces contours au lieu de les prendre directement sur notre membrane poreuse fragile.

- **Isolation électrique des deux faces de la membrane par dépôt préalable d'oxyde de silicium**

Le dépôt Cr-Au sur les deux faces d'une plaquette de silicium vierge entraînerait des courts-circuits, et ce d'autant plus que nous utilisons du silicium très dopé. La couche d'oxyde de silicium permet d'éviter ces courts-circuits.

### 3.3 Rendre la membrane poreuse

Les membranes de silicium réalisées jusqu'à présent sont pleines. Il faut alors les rendre poreuses afin qu'elles puissent par la suite, après traitement, conduire les protons. Nous utilisons pour ce faire l'anodisation dans un bain à base d'acide fluorhydrique.

Nous allons traiter dans cette partie, après de brefs préambules sur la taille de pores recherchée et sur la manipulation de l'acide fluorhydrique, de la manière dont elles sont rendues poreuses et de la caractérisation de la porosité obtenue.

#### 3.3.1 Quel diamètre de pore doit-on obtenir ?

Le diamètre de pore à obtenir varie selon le processus utilisé par la suite pour garantir la conduction des protons. Nous avons choisi deux méthodes différentes, l'imprégnation des porosités par un ionomère et le greffage de molécules en surface des porosités, pour rendre la membrane conductrice de protons et cela entraîne la recherche de deux tailles de pores. En effet, l'imprégnation nécessite un diamètre de pore supérieur aux pores du ionomère soit, pour le Nafion<sup>®</sup> par exemple, un diamètre supérieur à 5 nm sans autre restriction. Par contre, le greffage de molécules en surface des porosités qui doit nous permettre de reproduire la conduction du

Nafion<sup>®</sup> sur une structure silicium demande des diamètres plus petits ou au moins égaux à ceux des pores des ionomères.

Nous chercherons donc à obtenir des pores de diamètres nanométriques voire subnanométriques.

### 3.3.2 Précautions préalables quant à l'utilisation de l'acide fluorhydrique

Les méthodes d'obtention décrites dans la suite nécessitent toutes l'utilisation de l'acide fluorhydrique (HF). Sa manipulation est dangereuse et nécessite des précautions d'emploi particulières. De nombreux cas d'accidents dûs au HF ont eu lieu dans des laboratoires et c'est pourquoi en France la législation interdit aux employés en contrat à durée déterminée de manipuler ce produit si l'employé n'a pas eu la formation adéquate et une habilitation lui donnant l'autorisation de travailler avec le HF.

Avant le début du projet, aucune manipulation fonctionnant avec le HF n'était installée et aucun plan de travail n'était dédié à son utilisation au L.P.M.O.. C'est pourquoi il nous a fallu faire dessiner et fabriquer une paillasse en adéquation avec l'utilisation du HF et monter un plan de prévention relatif à cette paillasse pour obtenir l'habilitation à manipuler le HF dans les meilleures conditions de sécurité possibles. Ce plan de prévention dans lequel sont décrits entre autres les risques liés à l'utilisation du HF, les mesures de sécurité à prendre ainsi que la paillasse dédiée et son fonctionnement, est présenté dans son intégralité en annexe H.

### 3.3.3 Formation du silicium poreux : anodisation avec et sans courant

Il existe plusieurs méthodes pour obtenir du silicium poreux (voir annexe B). La méthode classique que nous avons principalement employée et qui sera détaillée ici est l'anodisation, soit l'attaque électrochimique dans un bain à base de HF. Dans cette partie, nous allons en premier lieu aborder une autre méthode de fabrication que nous avons utilisée en début de projet (avant d'obtenir les crédits alloués à nos recherches), méthode de conception plus récente et moins contraignante en termes de matériel, qui est l'anodisation sans apport de courant extérieur.

#### 3.3.3.1 Anodisation sans courant

##### 3.3.3.1.1 Préparation :

Le principe de la méthode est expliqué en annexe B et en [1]. Rappelons simplement qu'elle consiste à utiliser la différence de potentiel créée entre le silicium et une couche de métal noble (platine, or ou argent) déposée à sa surface comme tension d'anodisation dans un bain à base de HF. Ne disposant pas, en début de projet, du matériel nécessaire à une anodisation classique (cellule d'anodisation avec électrodes, galvanostat), cette méthode nous a permis d'obtenir rapidement et à moindres frais des membranes poreuses de façon simple.

Dans un premier temps, nous avons adapté cette méthode à nos membranes de silicium en métallisant localement une face des membranes par pulvérisation cathodique d'une couche Cr-Au afin de créer la différence de potentiel nécessaire à l'anodisation (figure 3.5).

Les essais ont été pratiqués avec différents types de silicium sur des plaquettes de 3 pouces de diamètre :

- silicium de type P<sup>+</sup>, de résistivité 0,02 à 0,026  $\Omega$ .cm afin d'obtenir du silicium poreux avec des pores nanométriques,
- silicium de type N, de résistivités 0,3-1  $\Omega$ .cm, 1-10  $\Omega$ .cm et 10-20  $\Omega$ .cm, nécessitant tous les trois l'illumination du substrat afin d'activer la réaction (lampe standard, illumination de 3000 lux environ) ; les pores obtenus avec ces plaquettes sont de diamètres micrométriques.

Plongé dans un bain de HF, d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, d'eau et d'éthanol dans des proportions 9 : 1 : 11 : 4 (proportions variables selon la vitesse de gravure et le type de couche poreuse recherchés), le silicium n'est théoriquement attaqué qu'aux emplacements des membranes qui sont alors rendues poreuses (figure 3.5).

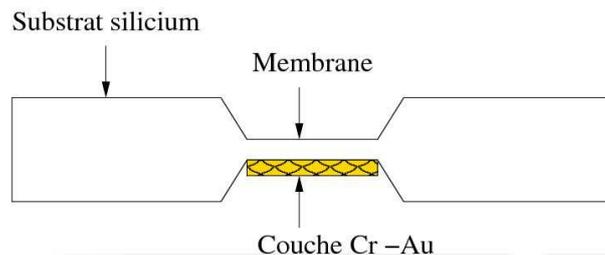


FIG. 3.5: Première application de la méthode d'anodisation sans courant extérieur aux membranes de silicium.

En fait, les contacts surfaciques entre métal et silicium font qu'il se forme aussi du silicium poreux en surface autour des membranes. De plus, avec cette méthode, nous ne disposons pas de contours conducteurs électriques car ils ne sont pas métallisés avant la gravure pour ne pas créer de réactions parasites et il n'y a pas d'isolation électrique entre les deux faces.

Après plusieurs essais, un autre procédé a alors été adopté (figure 3.6). Il diffère du procédé en figure 3.1 par le dépôt des couches de chrome et d'or qui est effectué non pas en début de procédé mais après la gravure des membranes pour que le métal soit en contact direct avec le silicium aux emplacements des membranes.

### 3.3.3.1.2 Silicium poreux obtenu :

Cette méthode, bien que permettant d'obtenir des membranes en silicium poreux, n'est pas

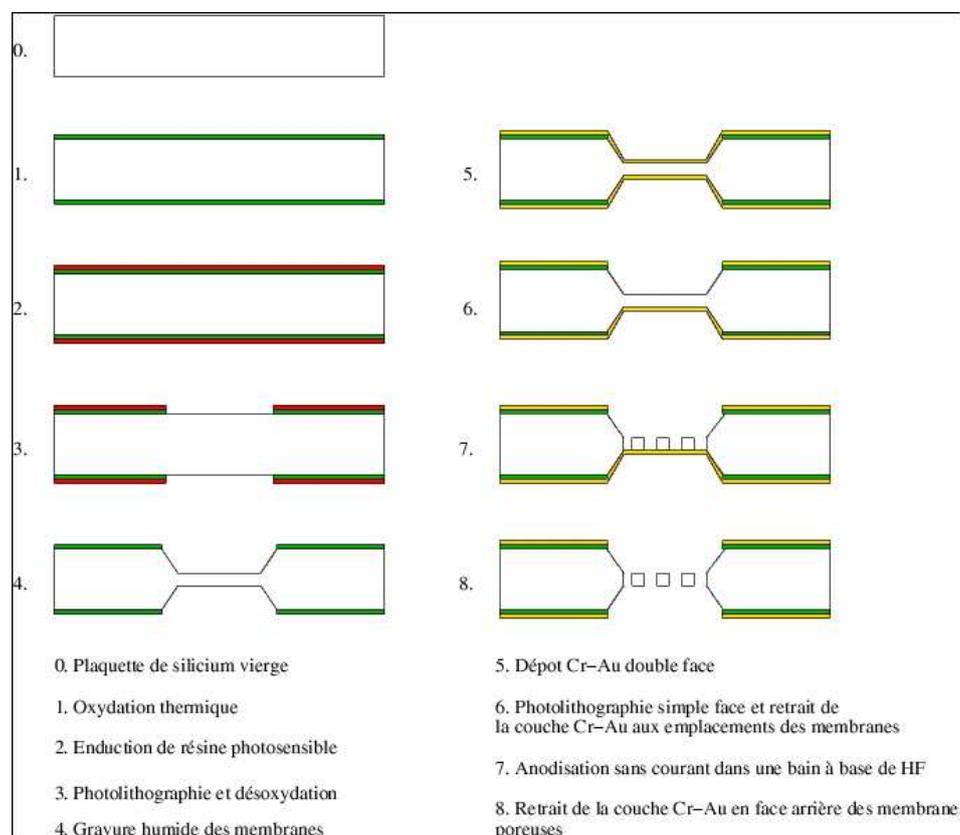


FIG. 3.6: Procédé utilisé pour la fabrication de membranes en silicium poreux par anodisation sans courant extérieur.

adaptée pour obtenir une reproductibilité suffisante au niveau de la porosité, du diamètre des pores, du temps de gravure (vitesse d'attaque) et de l'homogénéité de la couche poreuse obtenue. D'autre part, les épaisseurs gravées diffèrent selon le dopage du silicium : nous ne sommes pas, par exemple, arrivés à produire des membranes complètement poreuses avec le silicium de type  $P^+$ , le poreux ne se formant qu'en surface même si les membranes sont laissées plus longtemps dans le bain de gravure, la rapidité et la violence de la réaction entraînant un fort électropolissage. En revanche, les membranes en silicium de type N ont pu être rendues complètement poreuses mais l'attaque chimique étant là aussi relativement violente, l'épaisseur de la membrane se réduit au fur et à mesure par électropolissage. Enfin, il n'y a dans cette méthode aucun indicateur de débouchage des pores : le temps de gravure devrait être étalonné pour chaque plaquette de silicium mais il varie aussi sur une même plaquette au fur et à mesure du vieillissement de la solution d'anodisation. C'est pourquoi cette méthode a été progressivement abandonnée lorsque nous avons eu les moyens de réaliser l'anodisation des membranes de manière classique.

Nous sommes tout de même parvenus à obtenir des membranes en silicium poreux (silicium de type N) utilisables avec des pores micrométriques par cette méthode. L'épaisseur de ces

membranes, fixée à  $40\ \mu\text{m}$  avant anodisation, n'est plus que d'environ  $20\ \mu\text{m}$  en fin d'anodisation (images en figure 3.7). Ces membranes nous ont cependant permis de commencer les essais de traitement et les essais en pile avant que la manipulation nous permettant de fabriquer du silicium poreux par anodisation classique soit installée.

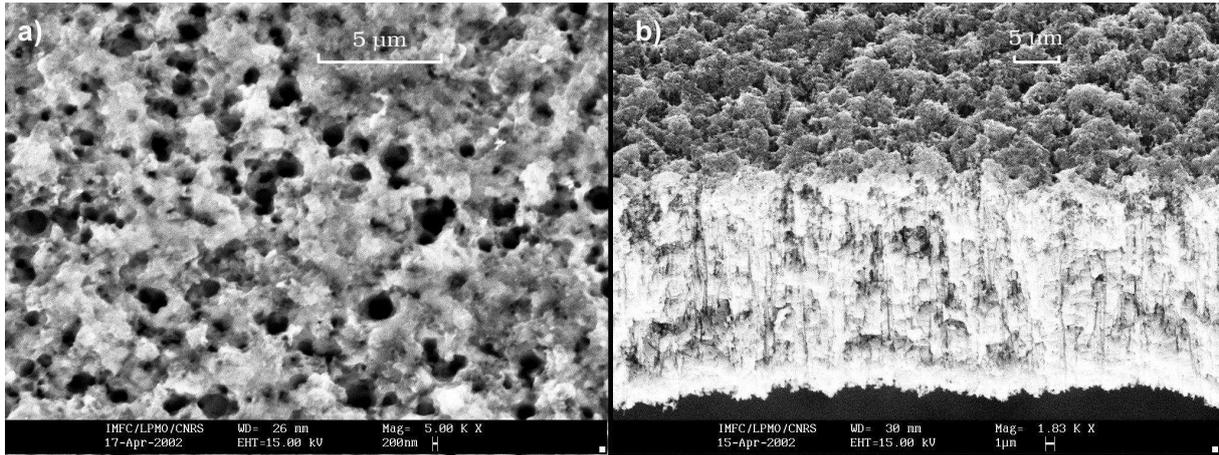


FIG. 3.7: *Silicium poreux obtenu par la méthode d'anodisation sans courant extérieur : le silicium utilisé est de type N, de résistivité  $\rho = 0,3-1\ \Omega\cdot\text{cm}$ , avec une couche Cr-Au en face arrière de  $600\ \text{nm}$  d'épaisseur et a été plongé dans le bain pendant  $45\ \text{min}$  sous une illumination de  $3000\ \text{lux}$ . En a), vue de la membrane de face et en b), vue en coupe.*

### 3.3.3.2 Anodisation classique

Nous avons utilisé une cellule à double réservoir (figures 3.8 et B.3 en annexe B), les deux réservoirs étant séparés par la plaquette de silicium. Les deux faces de la plaquette sont en contact avec l'électrolyte HF. Le HF est ici utilisé pour l'anodisation et pour le contact arrière. Une bonne uniformité du silicium poreux est obtenue en utilisant de larges grilles de platine comme anode et cathode. La face avant de la plaquette agit comme une anode secondaire où le silicium poreux se forme.

Cette cellule est fabriquée par une firme allemande, AMMT, qui nous a aussi fourni le galvanostat servant à imposer la densité de courant entre les deux électrodes. Le bain de gravure à double réservoir (figure 3.9) est en polypropylène et peut contenir 5 litres de solution aqueuse ou éthanolique de HF. Pour des raisons de sécurité, le bain est équipé de connexions pour une extraction continue des vapeurs de HF. Deux fenêtres en saphir supportées par du quartz épais sont installées pour permettre le contrôle optique durant la gravure et l'illumination éventuelle de la plaquette de silicium selon les besoins.

Différents porte-plaquettes sont envisageables (figure 3.10) afin de ne rendre poreuse qu'une certaine partie de la plaquette et réaliser ainsi plusieurs tests sur une même plaquette. Pour notre part, nous en avons utilisé deux, l'un permettant l'usinage d'un disque de diamètre  $2,2$

cm sur une plaquette de silicium de diamètre 4 pouces (6 à 7 zones usinables sur une plaquette de ce diamètre, porte-plaquette utilisé pour les phases de paramétrage) et l'autre permettant l'usinage sur quasiment toute la plaquette.



FIG. 3.8: Machine de gravure HF du silicium par AMMT.

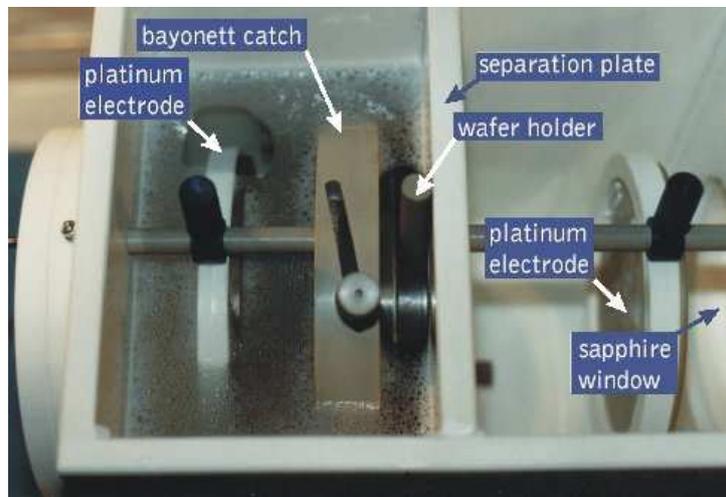


FIG. 3.9: Vue du réservoir de la machine AMMT avec électrodes en platine et porte-plaquette.

Le courant imposé dans le bain est assuré par un galvanostat, lui aussi fabriqué par AMMT, pouvant fournir jusqu'à 12 A et fonctionner en mode potentiostat (35 V maximum).

Ce galvanostat est contrôlé informatiquement par le biais d'un logiciel dédié qui nous permet de lancer et de suivre l'anodisation de nos plaquettes de silicium par les mesures séquentielles du courant et de la tension dans la cellule associées à un affichage graphique de ces mesures.

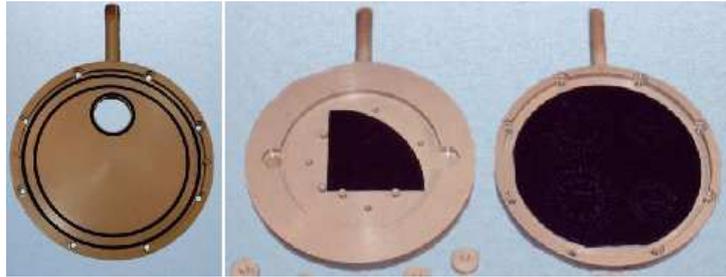


FIG. 3.10: Exemples de porte-plaquettes disponibles chez AMMT.

La solution d'anodisation placée dans la cellule AMMT est un mélange 1 : 1 composé de 2 litres d'une solution d'acide fluorhydrique à 48 % et de 2 litres de solution d'éthanol pur.

### 3.3.4 Rendre le silicium poreux localement : masquage

Cette étape importante est prévue dès les premières étapes d'usinage chimique : en effet, les dépôts de couches minces Cr-Au sur la plaquette de silicium oxydée réalisés dans l'étape 2 du procédé décrit en figure 3.1, outre leur résistance au bain de gravure chimique du silicium (solution de KOH), résistent aussi au bain d'anodisation HF-éthanol et permettent la protection des zones que nous ne voulons pas rendre poreuses (figure 3.19). L'or est en effet l'un des rares métaux avec les autres métaux nobles (platine, argent) à résister à l'acide fluorhydrique et c'est l'une des raisons principales de son utilisation dans le procédé de fabrication. L'anodisation n'a ainsi lieu qu'aux emplacements des membranes et seules les membranes sont rendues poreuses sur la plaquette de silicium.

Ces couches métalliques permettent aussi par la même occasion de conserver intacte la couche d'oxyde de silicium : sans la couche métallique Cr-Au, cette couche de  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur est totalement dissoute par la solution de HF-éthanol en une dizaine de minutes.

**Remarque :** Il est à noter ici que l'emplacement et le nombre de membranes sur les plaquettes de silicium ont été pensés en fonction du porte-plaquette AMMT afin que les gravures effectuées sur les plaquettes avant anodisation n'occasionnent pas des fuites entre les 2 parties du bain HF pendant l'anodisation. Le nombre de membranes a été maximisé en fonction des dimensions du porte-plaquette.

### 3.3.5 Caractérisation du débouchage des membranes

L'enregistrement de l'évolution de la tension entre les électrodes de Pt en fonction du temps nous permet de mettre en évidence un comportement type pour l'anodisation des membranes. Lorsque le taux de fuites dans la cellule d'anodisation, évalué par une mesure de la résistance du bain avec la plaquette de silicium, est suffisamment faible ( $R$  supérieure à quelques  $\text{M}\Omega$ ), l'évolution de la tension d'anodisation prend la forme suivante (figure 3.11) :

Cette courbe d'évolution peut être divisée en trois parties bien distinctes après une brève

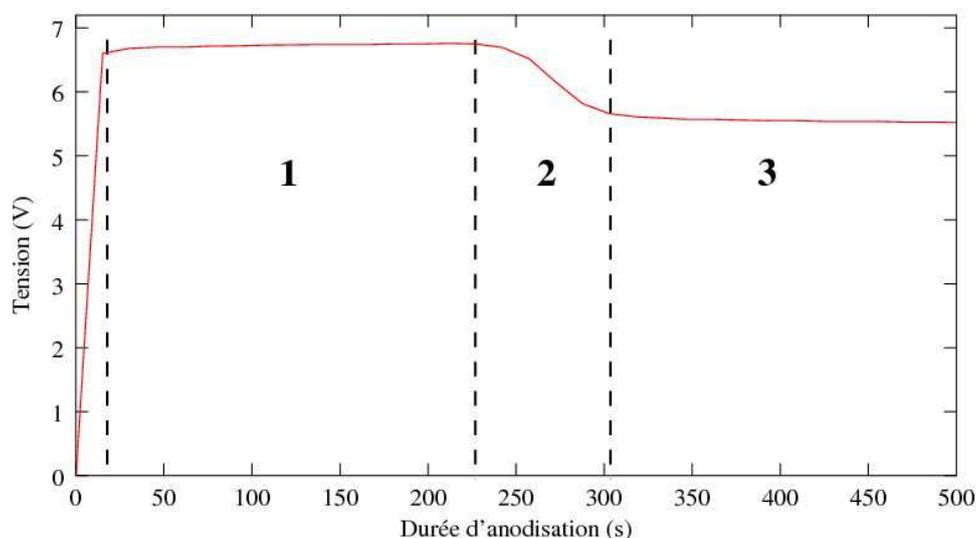


FIG. 3.11: Courbe de tension de cellule durant l'anodisation d'une plaquette de silicium usinée en 69 membranes d'après le procédé de la figure 3.1. La marche en tension indique le moment du débouchage des premiers pores des membranes.

période transitoire de montée brusque en tension. Premièrement une période durant laquelle la tension de cellule augmente lentement en fonction du temps (1) car le chemin parcouru par l'électrolyte HF dans les pores augmente au fur et à mesure que l'anodisation progresse puis a lieu une chute (2) et enfin une stabilisation de cette tension de cellule (3). Lorsque les premiers pores des membranes débouchent dans l'autre partie du bain, les deux réservoirs de HF sont à nouveau en contact et la résistivité du bain tend à revenir à sa valeur initiale à vide d'où la marche décroissante dans la courbe de tension de cellule.

Dès lors que les premiers pores ont débouché, la quasi totalité du courant passe par ces pores et la progression des autres pores est fortement ralentie : la poursuite de l'anodisation n'a alors plus lieu d'être car elle ne fait qu'agrandir les pores déjà débouchés et au final provoquer de l'électropolissage. L'anodisation est donc arrêtée lorsque la tension de cellule se stabilise au début de la zone 3.

Cette méthode est très intéressante car elle nous permet de suivre en temps réel la progression du silicium poreux et d'arrêter l'anodisation au bon moment soit, pour les membranes, lors du débouchage des pores.

Il est important ici d'apporter quelques précisions sur les choix effectués quant aux plaquettes de silicium et à leur dopage (voir 3.2.1). La vitesse de gravure poreuse des membranes, si la composition du bain d'anodisation (HF : éthanol 1 : 1) et l'épaisseur des membranes ( $50 \mu\text{m}$ ) sont fixées, ne dépend pratiquement que de la densité de courant appliquée entre les électrodes dans le bain. Plus cette densité est importante et plus le diamètre des trous augmente pour les

types de silicium choisis. Les dopages élevés des plaquettes de silicium utilisées (section 3.2.1) ont été choisis en fonction de mesures trouvées dans la littérature ([2] et [3]) afin d'obtenir les gammes de diamètres de pores que nous nous sommes fixées (du nm à quelques dizaines de nm) mais aussi en fonction du matériel utilisé : le courant imposé par le galvanostat AMMT est contrôlé par la tension mesurée dans la cellule d'anodisation, tension qui sature à 35 V. Ainsi, plus la plaquette de silicium est résistive (plus son dopage est faible) et plus la tension de cellule sera importante à courant équivalent jusqu'à saturation : le galvanostat ne peut alors plus maintenir le courant de cellule fixe. Nous sommes donc limités par notre galvanostat au niveau du silicium potentiellement utilisable et donc au niveau du type de silicium poreux pouvant être obtenu.

Ceci n'est heureusement pas un problème dans notre cas puisque les diamètres de pores recherchés peuvent normalement être obtenus avec du silicium très dopé. De plus, le silicium fortement dopé possède un avantage qui est sa haute limite en courant d'électropolissage : de fortes densités de courant (jusqu'à  $300 \text{ mA.cm}^{-2}$  voire plus selon la littérature [3]) sont permises sans risque d'électropolissage, ceci bien entendu si l'anodisation n'est pas poursuivie trop longtemps après débouchage des membranes. Pour nos membranes, une grande latitude au niveau du temps est permise : une durée d'anodisation deux fois supérieure à la durée de débouchage n'est apparemment pas préjudiciable pour les pores formés. Par contre, nous pouvons légitimement penser qu'une anodisation trop longue entraînerait l'attaque de la couche d'oxyde de silicium placée sous les couches métalliques par le HF : des risques de court-circuit entre métal et silicium seraient alors envisageables.

### 3.3.6 Porosité débouchante en face arrière par R.I.E.

#### 3.3.6.1 La gravure ionique réactive, solution pour obtenir une porosité complètement débouchante

Nous avons vu précédemment que l'anodisation est arrêtée (i.e. le courant est remis à zéro) lorsque les premiers pores débouchent dans la deuxième partie du bain HF. Cela signifie que tous les pores ne sont alors pas débouchés, ce qui peut s'expliquer par la planéité imparfaite de la plaquette de silicium qui provoque des différences locales d'épaisseur et aussi par la géométrie de nos membranes. En effet, le silicium en contact avec le HF est composé de membranes planes mais aussi de flancs inclinés à  $54,7^\circ$  selon le plan cristallin  $\langle 111 \rangle$  du silicium. L'attaque lors de l'anodisation n'est alors pas strictement confinée sur les parties membranes mais aussi sur les flancs (figure 3.12).

Cette forme de gravure en arc de cercle au niveau des flancs de la membrane peut a priori sembler curieuse : avec notre masquage d'or présent sur les deux faces de la plaquette de silicium et placé identiquement sur chaque face (symétriquement par rapport à la plaquette), nous pourrions nous attendre à une gravure poreuse parfaitement anisotrope, progressant perpendiculairement dans les zones où le silicium est à nu (c'est-à-dire les membranes, les flancs et les

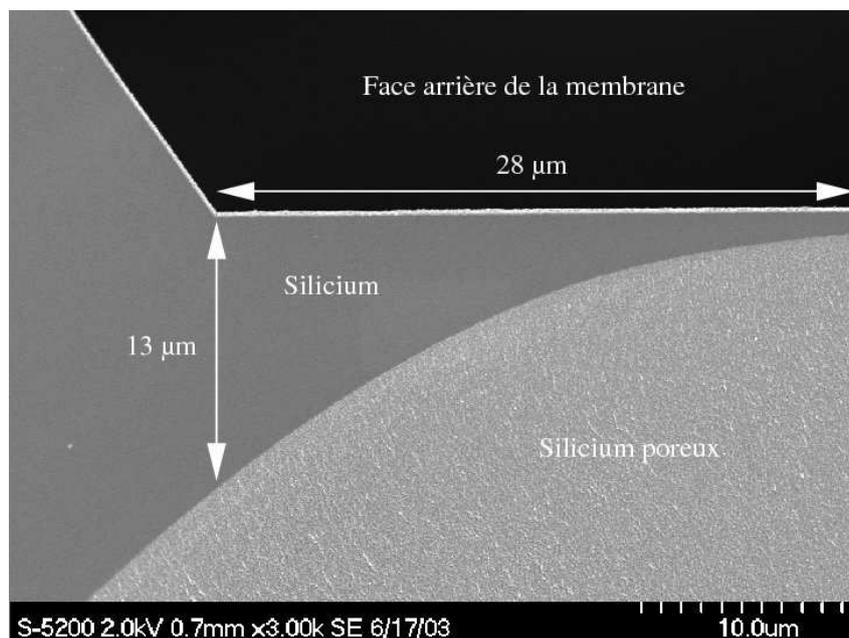


FIG. 3.12: Vue en coupe de la face arrière d'une membrane après anodisation, image réalisée par M.E.B. à effet de champ Hitachi S-5200. Les bords de la membrane ne sont pas poreux.

traits de découpe des membranes)(voir figure théorique 3.13).

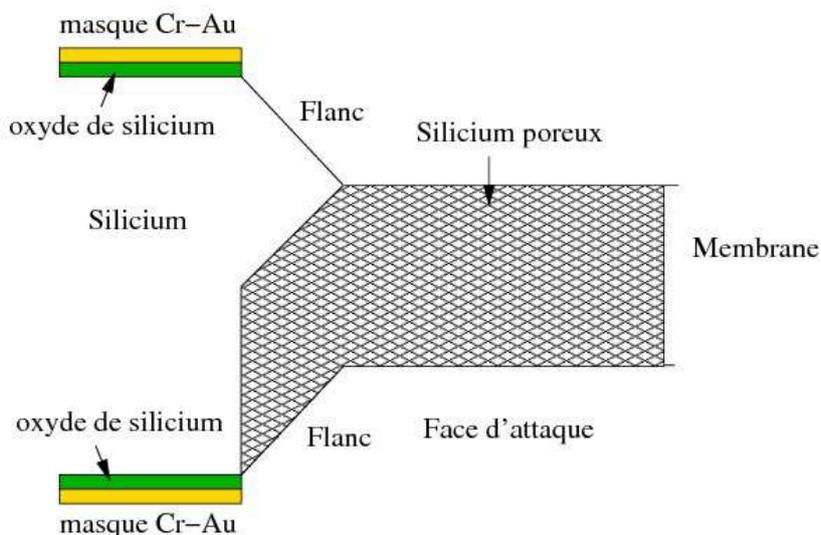


FIG. 3.13: Schéma de la gravure poreuse attendue en fonction du masquage.

En fait, la gravure a une anisotropie moins marquée, ceci étant sans doute dû aux ouvertures voisines dans le silicium qui perturbent localement chaque gravure de membrane. Cela provoque, comme dans le cas d'un masquage simple face (voir [3] p.108), un arrondissement là où nous

devrions trouver le même angle qu'au niveau des flancs de la membrane et une gravure qui déborde sous la couche d'oxyde de silicium.

Ce phénomène est accentué par un désalignement des deux faces des membranes pendant la photolithographie ce qui entraîne le même désalignement lors de la gravure chimique par la solution de KOH. Ce désalignement s'explique par l'utilisation d'un aligneur simple face pour la photolithographie là où un aligneur double face serait nécessaire : les deux faces de la plaquette de silicium ne sont pas alignées entre elles mais chacune à leur tour de façon indépendante par rapport au méplat de la plaquette et grâce aux platines micrométriques de l'aligneur. L'alignement est donc grossier (évalué à  $\pm 50 \mu\text{m}$  d'après les observations par microscopie électronique) mais n'a pu être réalisé plus précisément faute d'équipement adéquat.

La figure 3.12, représentant un bord de la face arrière d'une membrane après anodisation, nous montre que sur un contour d'environ  $28 \mu\text{m}$  de large à la périphérie de la membrane il reste entre 1 et  $13 \mu\text{m}$  de silicium non poreux, cette épaisseur diminuant rapidement à quelques dizaines de nm lorsque l'on se rapproche du centre de la membrane (figure 3.14). Cette bande de  $28 \mu\text{m}$  de large, si l'on considère que le désalignement est identique dans les directions x et y, et d'après ce que nous avons dit précédemment, doit se retrouver sur un deuxième bord perpendiculaire. La surface de ces deux bandes est de  $0,15 \text{ mm}^2$  soit 2,1 % de la surface totale de la membrane. En gravant simplement 2 à  $3 \mu\text{m}$  de cette face arrière, le contour non poreux se réduirait à une bande d'environ  $20 \mu\text{m}$  et nous arriverions alors à une porosité débouchante d'environ 98,5 % qui nous semble satisfaisante.

Afin d'obtenir une porosité majoritairement débouchante, nous avons choisi de graver les faces arrière des membranes par Reactive Ion Etching (R.I.E.), procédé de gravure sèche par plasma réactif qui permet d'associer une gravure chimique par gaz réactif et une gravure mécanique par plasma. L'utilisation d'un bain de gravure humide du silicium, type KOH, est en effet exclue, le silicium poreux étant dissout par ce type de bases, même fortement diluées. Cette technique est par ailleurs celle employée pour retirer le silicium poreux lorsque celui-ci est utilisé comme couche sacrifiée dans des procédés de microtechniques.

Les gaz réactifs choisis pour notre procédé de R.I.E. sont l'hexafluorure de soufre  $\text{SF}_6$  et l'oxygène  $\text{O}_2$ , gaz couramment utilisés pour une gravure anisotrope du silicium. D'autres gaz pourraient être utilisés, tel le  $\text{CHF}_3$  (gaz fluorés). Dans un premier temps, nous avons utilisé un procédé standard de gravure utilisé au L.P.M.O. (paramètres de gravure recensés en annexe 3). Ce procédé nous permet de graver à peu près  $0,6 \mu\text{m}$  de silicium par minute et des mesures d'épaisseur de la membrane ont montré que la vitesse de gravure n'était que légèrement accélérée sur les zones déjà poreuses du silicium. L'épaisseur de silicium à retirer étant faible (2 à  $3 \mu\text{m}$ ), ce facteur n'a pas été pris en compte dans le procédé mis en oeuvre. Par contre, le dopage du silicium est un paramètre important : tout comme dans le bain de gravure KOH où le temps de gravure pour la même épaisseur passe pratiquement du simple au double entre les plaquettes type  $\text{N}^+$  et celles de type  $\text{P}^+$  pour les dopages choisis, le temps de gravure par R.I.E. sur les membranes augmente avec le dopage.

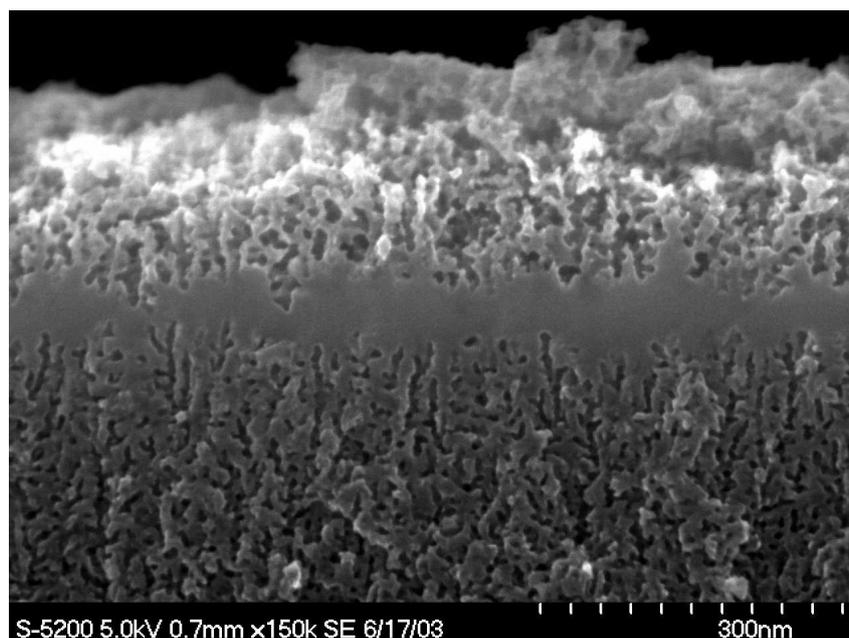


FIG. 3.14: Vue en coupe de la partie centrale de la face arrière d'une membrane après anodisation, image réalisée par MEB à effet de champ Hitachi S-5200. Une épaisseur de quelques dizaines de nm reste à graver pour rendre les porosités débouchantes. L'aspect poreux en surface est dû aux couches métalliques des contours qui créent une différence de potentiel entre le métal et le semiconducteur (même isolé) entraînant la création sur une faible épaisseur de pores sans courant.

### 3.3.6.2 Caractérisation du débouchage

#### 3.3.6.2.1 Aspect visuel

L'oeil est un premier bon indicateur du débouchage ou non des pores. En effet, le silicium poreux présente un aspect noir sur la face d'attaque après anodisation. Or la face arrière avant le procédé de R.I.E. possède toujours l'aspect gris métallique du silicium et ce n'est qu'au cours de la gravure que la surface s'obscurcit au fur et à mesure que les porosités débouchent. Dès que la face arrière a le même aspect que la face avant, nous pouvons considérer que la majeure partie de la porosité a débouché.

#### 3.3.6.2.2 Imagerie par M.E.B.

Afin de mettre en évidence le débouchage effectif des membranes, nous avons utilisé là encore l'imagerie par M.E.B.. Par une simple visualisation de la face arrière, nous pouvons nous rendre compte de la progression de la porosité débouchante au fur et à mesure de la gravure (figure 3.15). Comme nous le montrent ces images, cette progression n'a pas lieu du centre vers les bords comme on pourrait s'y attendre au vu des images réalisées avant R.I.E. (figures 3.12 et 3.14) mais plus aléatoirement en fonction de la planéité des membranes, du désalignement entre les deux faces et probablement aussi en fonction de la position des membranes par rapport au plasma

dans l'enceinte de la R.I.E.. Le désalignement entre les deux faces de la membrane peut être observé en fin de gravure R.I.E. par la présence de bandes non poreuses (qui apparaissent noires en microscopie électronique) sur deux bords perpendiculaires de la membrane (figure 3.16).

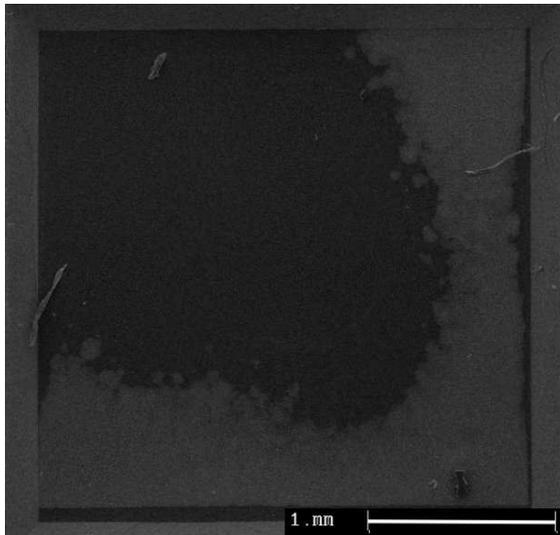


FIG. 3.15: Image obtenue par M.E.B. montrant le débouchage de la membrane (en clair) après 60 s de procédé R.I.E. : le débouchage n'a pas lieu du centre vers les bords mais de façon plus aléatoire en fonction du relief de la membrane.

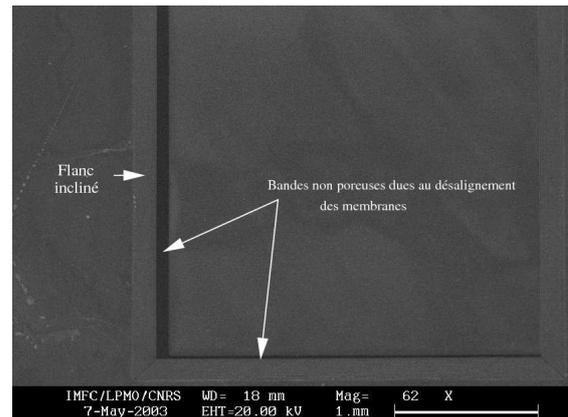


FIG. 3.16: Image obtenue par M.E.B. d'une membrane en fin de gravure mettant en évidence le désalignement des deux faces de la membrane par la présence de bandes noires non poreuses sur deux bords perpendiculaires de la membrane.

### 3.3.6.2.3 Mesures de conductivité

Les indications précédentes ne nous donnent cependant qu'une information qualitative peu précise de la porosité effectivement débouchante. C'est pourquoi nous avons mis en place des mesures de conductivité des membranes dans un électrolyte liquide. La conductivité de la membrane doit en effet augmenter avec le débouchage des porosités en partant d'une valeur quasiment nulle comme pour une membrane pleine qui ferait étanchéité entre deux parties de l'électrolyte jusqu'à un maximum indiquant le débouchage complet des pores. Pour cela, une cellule adaptée aux dimensions des membranes et propre à la mesure de conductivité a été réalisée. Le principe de la manipulation est simple et est schématisé par la figure 3.17.

La membrane à mesurer est encastrée dans une cellule en plexiglass en deux parties vissées l'une à l'autre. Deux fils sont introduits dans les ouvertures obliques et servent à envoyer le courant dans un électrolyte liquide introduit lui aussi jusqu'au contact avec la membrane de chaque côté par ces mêmes ouvertures. L'étanchéité entre les deux faces de la membrane est garantie par des joints. Deux électrodes en platine servent à la mesure de la conductivité via un conductimètre. La distance entre ces électrodes est fixe (figure 3.17).

L'électrolyte choisi pour la mesure est une solution d'acide chlorhydrique diluée à 3 %. Il

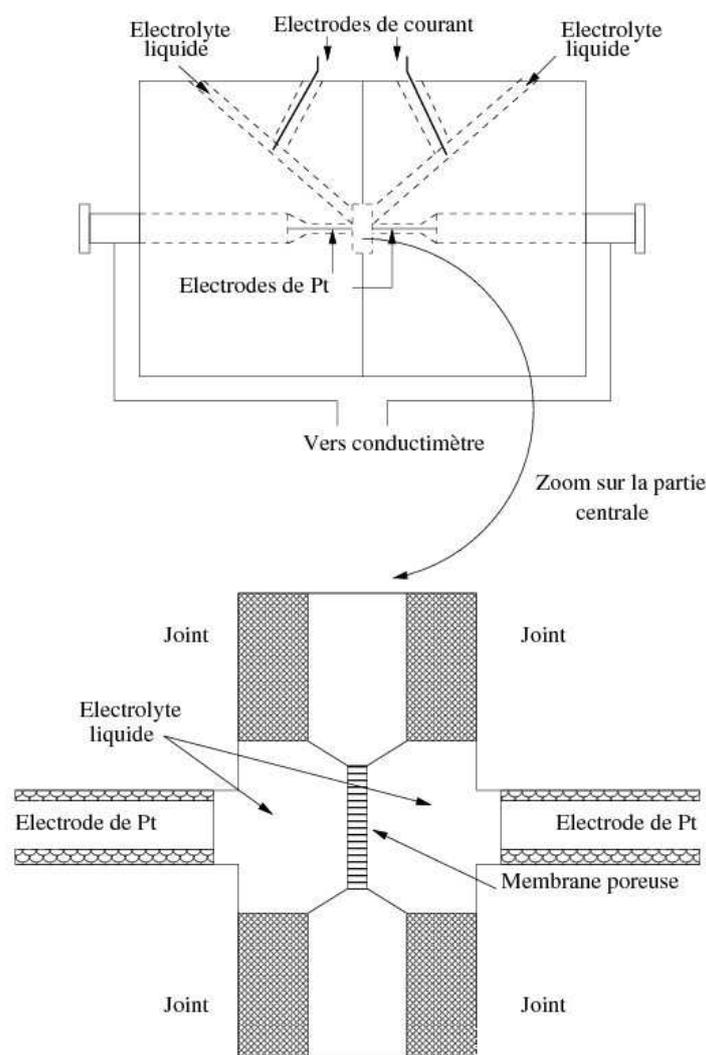


FIG. 3.17: Schéma de principe de la cellule de conductivité utilisée et zoom sur la partie centrale de la cellule de conductivité.

suffit alors de mesurer la conductivité de l'ensemble (membrane + électrolyte) monté dans la cellule au fur et à mesure de la progression de la gravure par R.I.E. (temps de gravure de 15, 30, 60, 90 et 120 s).

Comme nous pouvons le voir sur la courbe représentée en figure 3.18, la membrane avant R.I.E. ne conduit pas ou pratiquement pas. Ce n'est qu'au bout d'une minute de procédé R.I.E. que sa conductivité semble atteindre un seuil : nous pouvons alors considérer que la majeure partie des pores est bien débouchée.

Nous avons cependant montré que visuellement la membrane n'était pas homogène au bout d'une seule minute de R.I.E.. C'est pourquoi le procédé de gravure est poursuivi pendant 3 min. supplémentaires afin d'obtenir un débouchage à la fois satisfaisant du point de vue de la conductivité et du point de vue d'uniformité de la surface poreuse de la membrane.

La mesure de la conductivité ne nous donne pas la valeur réelle de la conductivité de la membrane puisque nous la mesurons dans un électrolyte. Elle nous indique plutôt l'évolution de celle-ci en fonction des changements subis par la membrane.

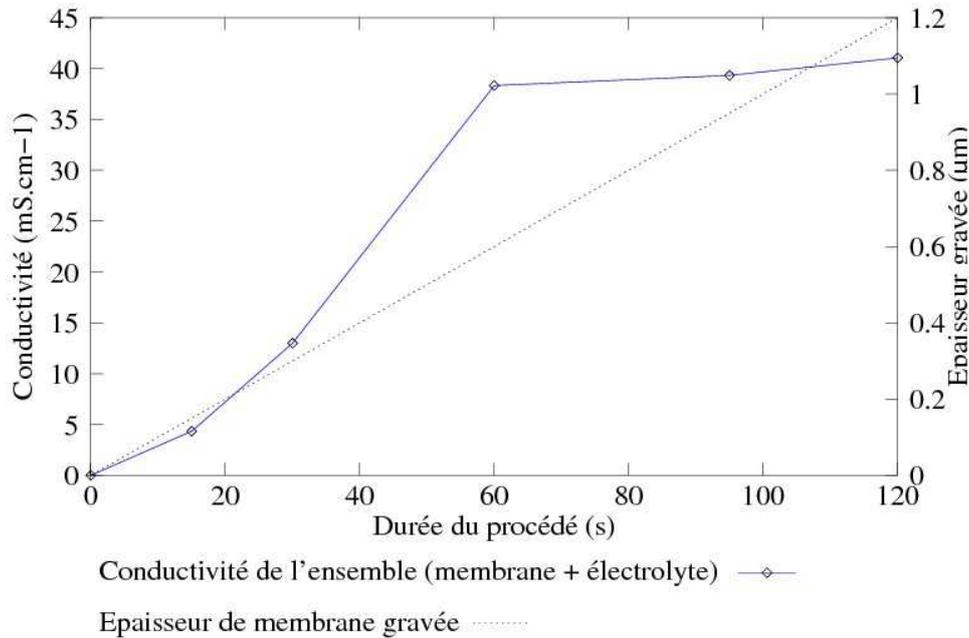


FIG. 3.18: Variations de la conductivité d'une membrane de silicium poreux en fonction du temps de gravure par R.I.E. (silicium de type  $N^+$ , membranes de  $50\ \mu\text{m}$  d'épaisseur, anodisation à  $250\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pores de  $30\ \text{nm}$  de diamètre,  $50\ \%$  de porosité). Nous donnons aussi pour indication l'épaisseur correspondante gravée en fonction du temps qui est une approximation en fonction de la vitesse de gravure observée avec les mêmes paramètres sur un échantillon de silicium.

Les dernières étapes du procédé de fabrication des membranes en silicium poreux sont alors schématisées par les étapes 7 et 8 de la figure 3.19.

### 3.3.6.3 Les problèmes engendrés par la R.I.E. : redépôt métallique

Le procédé de R.I.E. nous permet de rendre débouchante la majeure partie de la porosité de la membrane par une gravure rapide et efficace d'une fine épaisseur de la face arrière des membranes. Ce procédé a aussi un avantage supplémentaire : il permet d'augmenter la surface de contact avec les futurs catalyseurs et électrodes par une augmentation de la rugosité de surface durant la gravure. Ainsi selon la durée de gravure par R.I.E., la rugosité change (comme l'illustre la figure 3.20) et peut être adaptée selon l'utilité ou non d'avoir une grande surface de contact avec le catalyseur.

La R.I.E. n'est cependant pas complètement bénéfique pour la porosité des membranes. Lors des procédés plasmas utilisés, le silicium n'est pas le seul matériau à être attaqué et le masquage métallique Cr-Au des contours est lui aussi gravé. Une simple gravure des contours ne serait pas gênante en elle-même, il suffirait d'adapter l'épaisseur de métal déposée. Le problème

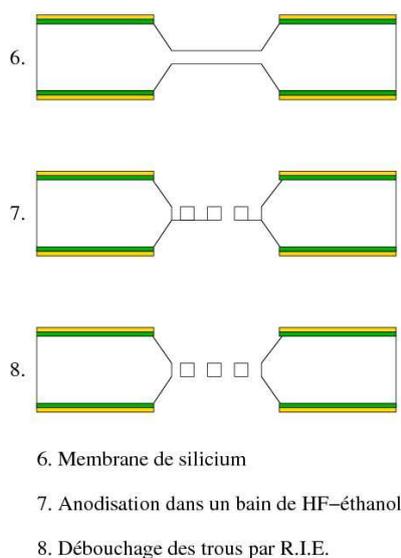


FIG. 3.19: Etapes finales du procédé de fabrication des membranes en silicium poreux.

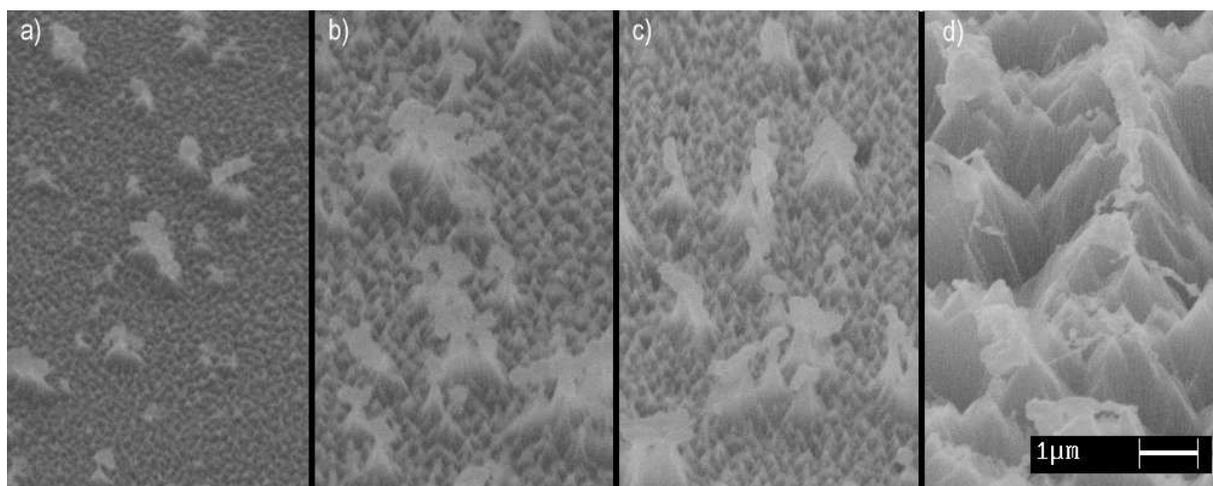


FIG. 3.20: Vue en plan incliné à  $60^\circ$  de la face arrière d'une membrane poreuse après différentes durées de gravure R.I.E. En a) 1 min, en b) 2 min, en c) 3 min et en d) 6 min, images réalisées par M.E.B..

provient d'un redépôt des particules métalliques (particules d'or dans notre cas) par le plasma sur la membrane. Il existe de meilleurs masquages métalliques, comme le chrome ou le nickel, qui seraient très peu gravés par notre procédé et permettraient de limiter le redépôt [4]. Ces métaux ne sont cependant pas envisageables car ils ne résisteraient pas aussi efficacement au bain d'anodisation HF précédant l'attaque R.I.E., le bain HF nécessitant l'emploi de métaux nobles (or, platine, argent) comme masque d'anodisation. C'est pourquoi l'or a été conservé dans notre procédé de fabrication bien que nous verrons dans le chapitre 5 traitant des catalyseurs que nous avons aussi essayé le platine comme masque des contours de membrane.

**Remarque :** nous avons malgré tout essayé un masque Cr-Ni sur une plaquette de silicium mais le nickel n'a effectivement pas tenu dans le bain d'anodisation ; une autre solution consisterait à déposer un masque composé de trois couches métalliques en début de procédé de fabrication, par exemple intercaler une couche de nickel entre le chrome et l'or, puis retirer la couche d'or après anodisation pour que le nickel joue son rôle de masque pour le procédé R.I.E.. Cela entraînerait cependant des étapes supplémentaires, de trop nombreuses manipulations des membranes poreuses n'étant pas souhaitables à cause de la relative fragilité de celles-ci. De plus, le gain pour la future pile n'est pas évident, des mesures de conductivité des membranes après passage dans un bain de gravure de l'or n'ayant pas montré de différences avec les mesures en conservant le redépôt.

Nous pouvons remarquer sur l'image 3.21 comme sur les images précédentes en figure 3.20 l'ampleur du redépôt avec un procédé standard de gravure du silicium (donné en annexe 3). Du fait de la quasi nécessité d'utiliser l'or comme masque durant le procédé complet de fabrication des membranes, nous avons cependant essayé de limiter le redépôt de particules sur la membrane en changeant les paramètres de la gravure R.I.E., principalement le temps et la puissance de gravure.

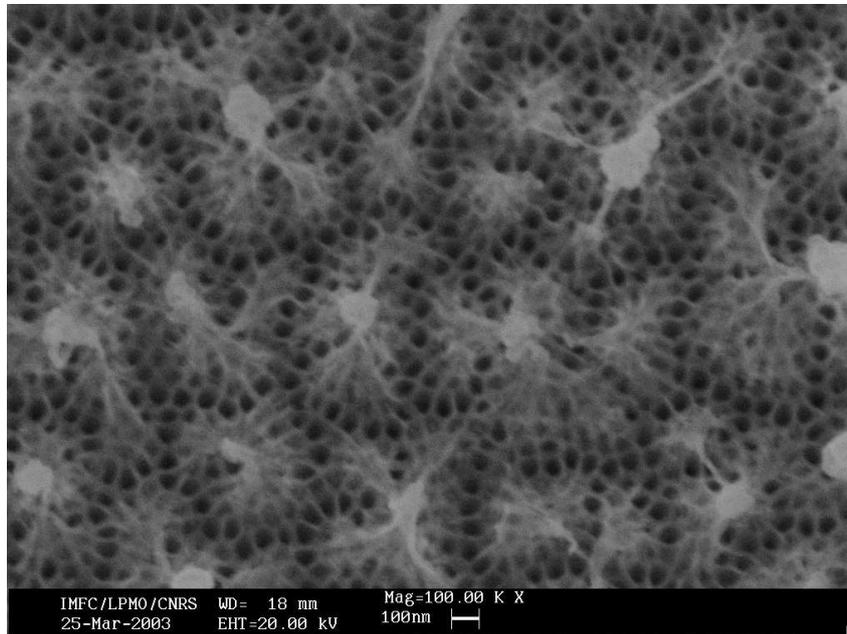


FIG. 3.21: Image réalisée par M.E.B. d'une surface de membrane en silicium poreux (silicium de type  $N^+$ , anodisation à  $250 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) : les amas blancs sont issus de la redéposition de l'or par le plasma lors de la R.I.E., l'or provenant des contours de la membrane.

## 3.4 Caractérisation des membranes poreuses obtenues

### 3.4.1 Imagerie par Microscopie Electronique à Balayage

#### 3.4.1.1 Vitesses de gravure du silicium poreux

Avant de considérer l'anodisation de membranes, nous avons réalisé des essais «à blanc» d'anodisation sur des zones de silicium vierges afin de déterminer les paramètres de gravure poreuse applicables à nos membranes. Cela nous a permis de plus de nous situer vis-à-vis de la littérature ([3] et [5]). Pour cela, nous avons utilisé des plaquettes de silicium vierges, identiques aux plaquettes choisies pour la fabrication des membranes, sur lesquelles nous avons pratiqué des anodisations par zone circulaire de 2,2 cm de diamètre grâce à un porte-plaquette fourni par AMMT : 6 à 7 zones poreuses de cette taille sont ainsi rendues possibles pour chaque plaquette. 2 types d'essais ont été réalisés pour chaque type de silicium ( $N^+$  et  $P^+$ ) pour la caractérisation de la vitesse de gravure : imposer une même densité de courant avec des durées d'anodisation différentes et une même durée d'anodisation avec des densités de courant différentes. Cela nous permet de savoir si la progression de la gravure poreuse pour une même densité de courant est linéaire et si cette gravure poreuse suit les mêmes lois selon la densité de courant que celles rencontrées dans la littérature.

**Remarque :** Dans la littérature, les essais de ce genre sont plutôt réalisés à épaisseur de silicium poreux constante ce qui implique une connaissance *a priori* des résultats que nous n'avons pas.

La caractérisation de ces zones a été effectuée par des observations avec un M.E.B. Leica classique après clivage des zones poreuses : elle consiste simplement à mesurer l'épaisseur gravée et à la relier au temps de gravure (figure 3.22). Les résultats pour les deux types de silicium sont présentés dans les figures 3.23 et 3.24.

Nous pouvons remarquer que ces résultats s'accordent avec ceux de la littérature étant donné que :

- nous n'utilisons pas la même cellule d'anodisation,
- nous n'utilisons pas les mêmes plaquettes de silicium même si le dopage est identique (même résistivité).

Ces résultats peuvent aussi être comparés avec les résultats obtenus par anodisation des membranes : en effet, le temps mis par les membranes pour déboucher nous permet de remonter à la vitesse de gravure étant donné que les membranes ont une épaisseur connue. La comparaison est présentée dans le tableau suivant (tableau 3.1) :

Ces vitesses sont différentes pour les deux types de silicium utilisés et n'évoluent pas dans le même sens : pour le type  $P^+$ , la vitesse de gravure poreuse des membranes est quatre fois supérieure à celle de l'échantillon massif tandis que pour le type  $N^+$ , c'est la vitesse de gravure des échantillons massifs qui est de 2 à 3 fois supérieure à celle des membranes. Ces différences peuvent s'expliquer par la différence d'épaisseur du substrat de départ (525  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon

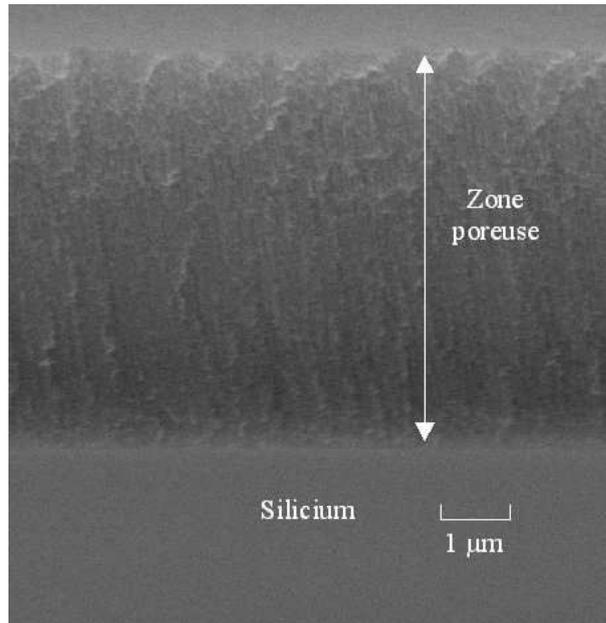


FIG. 3.22: Image obtenue au M.E.B. représentant une zone poreuse réalisée sur une plaquette de silicium vierge de type  $P^+$  par anodisation avec une densité de courant de  $300 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant 60 s. L'image a été réalisée avec un tilt de  $45^\circ$ .

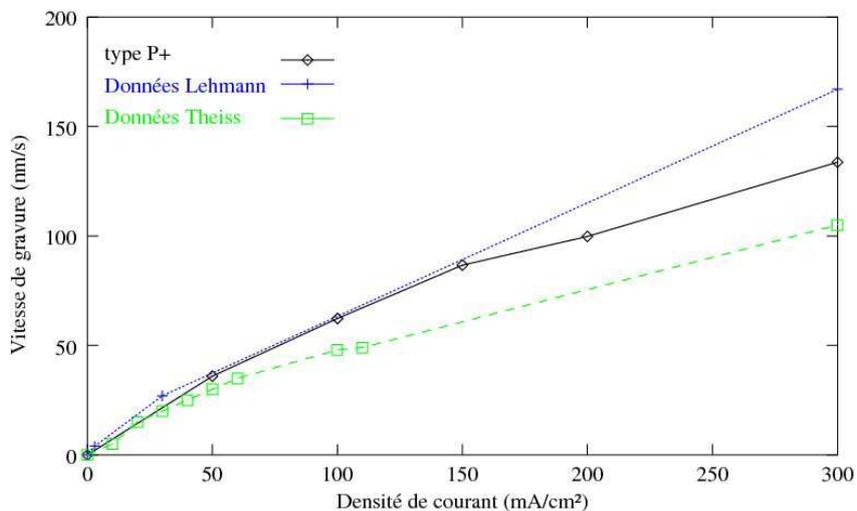


FIG. 3.23: Vitesses de progression de la gravure poreuse sur du silicium de type  $P^+$  en fonction de la densité de courant imposée pour l'anodisation. Les vitesses mesurées par observation au M.E.B. sont comparées avec celles mesurées par Lehmann [3] et Theiss [5].

massif et  $50 \mu\text{m}$  pour les membranes) ainsi que par le masquage utilisé pour les membranes qui entraîne une gravure localisée. La surface de silicium prise en compte dans l'anodisation peut aussi intervenir : les échantillons massifs ont une surface de  $3,8 \text{ cm}^2$  et la surface des membranes sur une plaquette entière est d'environ  $8 \text{ cm}^2$  ; si la densité de courant imposée

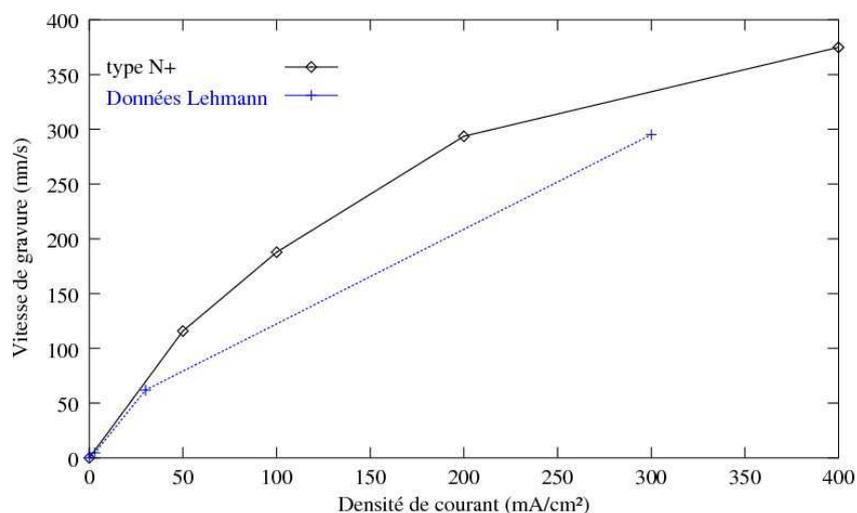


FIG. 3.24: Vitesses de progression de la gravure poreuse sur du silicium de type  $N^+$  en fonction de la densité de courant imposée pour l'anodisation. Les vitesses mesurées sont comparées avec celles mesurées par Lehmann [3].

TAB. 3.1: Comparaison des vitesses de progression de la gravure poreuse du silicium entre un échantillon massif et une membrane selon la densité de courant d'anodisation.

Densité de courant d'anodisation ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Vitesse de gravure ( $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ )			
	Type $N^+$		Type $P^+$	
	Echantillon massif	Membrane	Echantillon massif	Membrane
25	60	20	/	/
50	120	40	/	/
62,5	/	/	45	185
250	310	170	/	/

pendant l'anodisation est bien la même, le courant imposé à l'intérieur du bain de HF varie, lui, en fonction de la surface considérée et pourrait provoquer un échauffement du bain susceptible d'accélérer ou de ralentir la vitesse de gravure (bien que cela ne soit pas mentionné en annexe B). Enfin, le masquage métallique joue peut-être, lui aussi, un rôle dans cette différence de vitesses de gravure.

Nous pouvons donc conclure que les vitesses de gravure poreuse déterminées pour des échantillons massifs ne sont pas applicables pour des membranes. Les durées d'anodisation des membranes, paramétrées dans un premier temps grâce à la calibration effectuée sur les échantillons massifs, ont donc été corrigées en fonction du débouchage après les premières anodisations des

membranes.

### 3.4.1.2 Détermination des diamètres des pores

Nous avons aussi utilisé la microscopie électronique à balayage comme méthode de caractérisation fine de la structure poreuse. Bien que nous sachions *a priori* le type de poreux obtenu en fonction de la densité de courant appliquée grâce à la littérature [2], il est indispensable de vérifier la structure obtenue par imagerie. Nous avons pour cela utilisé un M.E.B. Leica classique pour les pores de diamètres les plus élevés (quelques dizaines de nm) et un M.E.B à effet de champ Hitachi S-5200 pour une résolution plus élevée (pores de quelques nm de diamètre).

Nous avons expérimenté plusieurs densités de courant afin de faire varier le diamètre et la géométrie des canaux formés dans les membranes : selon la densité de courant, nous avons en effet remarqué que les canaux pouvaient être relativement rectilignes (densité de courant élevée) ou présenter une arborescence, les canaux étant alors plus ou moins tous interconnectés entre eux (densité de courant faible). Ceci est sans doute dû à la vitesse de gravure liée à la densité de courant : plus la densité de courant est grande et plus l'anodisation de la membrane se fait rapidement et de façon directive (tableau 3.2). La variété des diamètres et des formes de pores obtenus permettra dans la suite l'étude de l'efficacité des traitements apportés à la membrane pour la rendre conductrice protonique (greffage de fonctions chimiques, imprégnation par un polymère) en fonction de la structure des pores.

TAB. 3.2: Silicium poreux obtenu en fonction de la densité de courant appliquée pour l'anodisation dans un bain HF : éthanol 1 : 1. La durée de l'anodisation représente le temps mis par les canaux pour déboucher pour une membrane d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$ .

Type de silicium	Résistivité ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Densité de courant ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Durée de l'anodisation (s)	Diamètre des pores obtenus (nm)	Structure	Images correspondantes
N <sup>+</sup>	0,012-0,014	250	300	30	canaux rectilignes	figures 3.27 et 3.28
N <sup>+</sup>	0,012-0,014	100	1080	15-20	non caractérisée	pas de figure
N <sup>+</sup>	0,012-0,014	50	1260	10	canaux arborescents	figure 3.29
N <sup>+</sup>	0,012-0,014	25	2550	6	canaux arborescents	figure 3.30
P <sup>+</sup>	0,005	62,5	280	8-10	canaux arborescents	figure 3.31
P <sup>+</sup>	0,005	25	>5400	8-10	canaux arborescents	figure 3.32

La valeur de la densité de courant imposée dans le bain d'anodisation est obtenue en considérant comme surface le silicium en regard avec le HF sur la seule face d'attaque. La surface est donc celle des 69 membranes et des traits de séparation (de  $150\ \mu\text{m}$  de large) entre les membranes soit une surface égale à  $8\ \text{cm}^2$ . Elle est différente de la surface réelle de silicium, si nous tenions compte des flancs inclinés obtenus avec la gravure de la membrane par la solution de KOH : la surface prise en compte est la surface projetée soit celle des motifs sur le masque de photolithographie (figure 3.25).

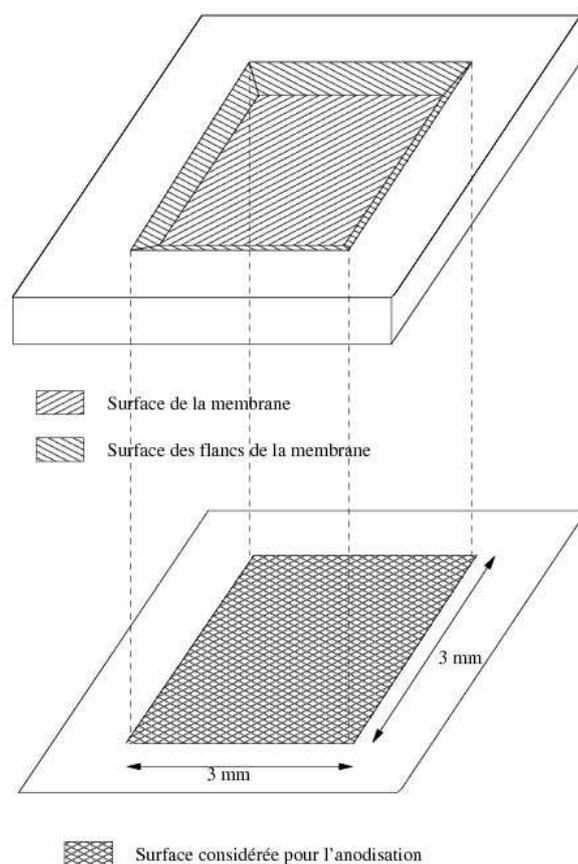


FIG. 3.25: Schéma explicatif de la surface de silicium prise en compte pour l'anodisation.

La gravure par anodisation suit en effet la direction des lignes de courant entre les électrodes de platine dans le bain de HF : elle s'effectue donc perpendiculairement au plan de la plaquette quelques soient les angles apportés précédemment par la gravure du silicium dans la solution de KOH. Ceci est illustré par la figure B.7 qui représente des macropores initiés par photolithographie (voir annexe B). Pour appliquer par exemple une densité de courant de  $250\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans le bain d'anodisation, nous réglons donc l'intensité imposée par le galvanostat à 2 A.

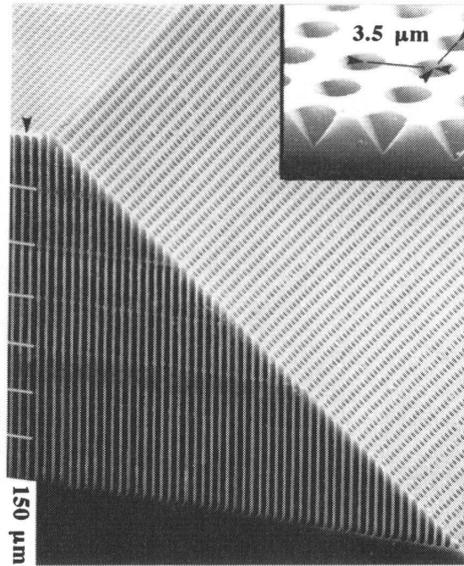


FIG. 3.26: Silicium macroporeux avec initiation des pores par photolithographie [6] : les pores suivent la direction des lignes de courant entre les électrodes.

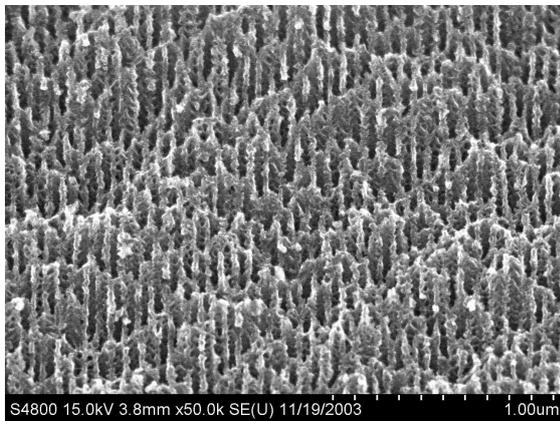


FIG. 3.27: Vue en coupe du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type  $N^+$  à une densité de courant d'anodisation de  $250 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Les canaux sont rectilignes.

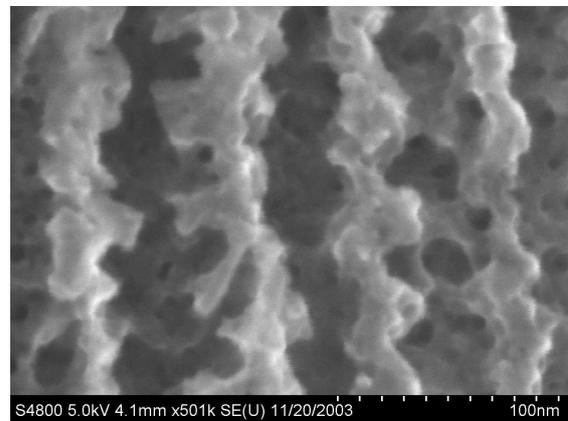


FIG. 3.28: Vue en coupe à plus fort grossissement du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type  $N^+$  à une densité de courant d'anodisation de  $250 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

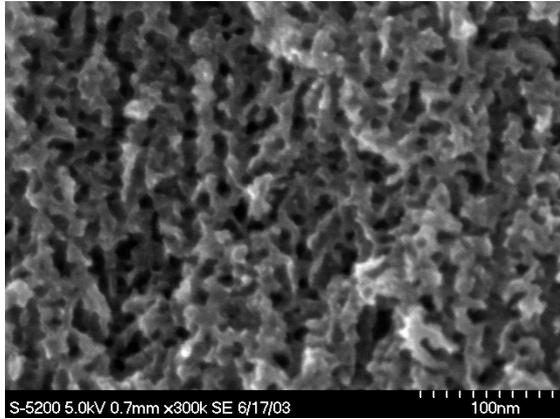


FIG. 3.29: *Vue en coupe du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type  $N^+$  à une densité de courant d'anodisation de  $50 \text{ mA.cm}^{-2}$ .*

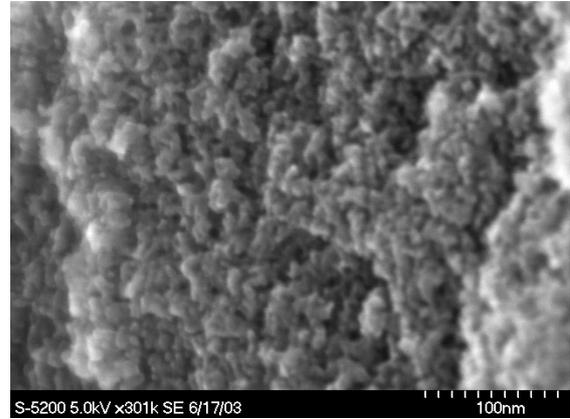


FIG. 3.30: *Vue en coupe du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type  $N^+$  à une densité de courant d'anodisation de  $25 \text{ mA.cm}^{-2}$ .*

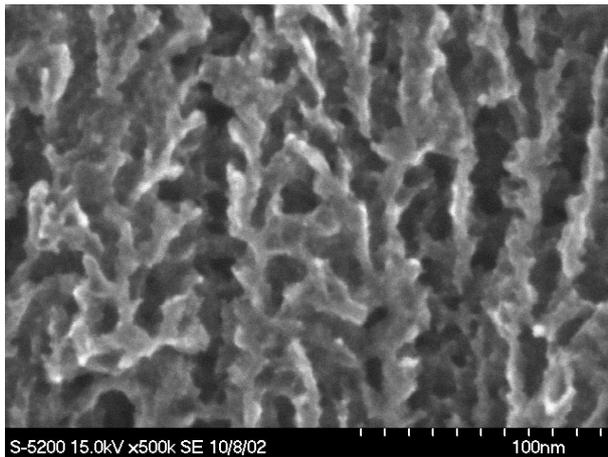


FIG. 3.31: *Vue en coupe du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type  $P^+$  à une densité de courant d'anodisation de  $62,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ .*

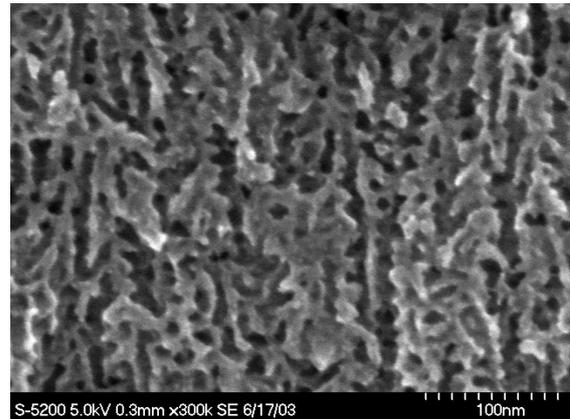


FIG. 3.32: *Vue en coupe du silicium poreux obtenu à partir d'un silicium de type  $P^+$  à une densité de courant d'anodisation de  $25 \text{ mA.cm}^{-2}$ .*

### 3.4.2 Mesures de la porosité

#### 3.4.2.1 Spectroscopie en réflexion

Afin de connaître la porosité des membranes fabriquées, nous avons utilisé une méthode originale de mesure basée sur la mesure de la réflectivité des zones poreuses sur une certaine gamme de longueurs d'onde. Le principe est simple : un faisceau de lumière blanche est envoyé en incidence normale sur la surface de la zone poreuse et les longueurs d'onde réfléchies par cette zone allant du proche ultra violet (330 nm) au proche infra rouge (1000 nm) sont captées par un photodétecteur.

Pour cela, nous disposons d'un banc de mesures spectrométriques constitué d'une source lumineuse, d'une fibre optique allant de la source à l'échantillon et de fibres optiques de détection allant de l'échantillon à un spectromètre (figures 3.33 et 3.34).

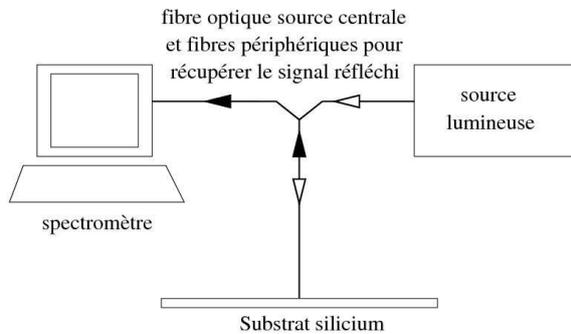


FIG. 3.33: Schéma du banc de mesures spectrométriques.

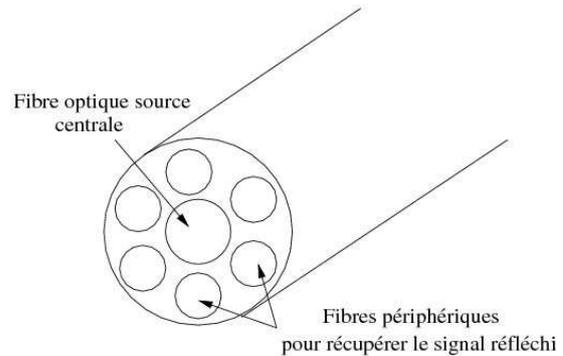


FIG. 3.34: Zoom sur la partie fibres optiques.

La mesure du spectre réfléchi est précédée par celle d'un spectre de référence  $I_{ref}$  effectuée sur un miroir plan étalonné de réflectivité  $R_{ref}$  puis d'un spectre « noir » par extinction de la source sur la même zone, ce spectre établissant notre minimum ( $I_0$ ) et représentant le bruit de la manipulation. Nous positionnons ensuite notre source lumineuse / détecteur sur la zone poreuse et nous réalisons la mesure. La réflectivité  $R$  de l'échantillon, si  $I$  est l'intensité du spectre réfléchi, est alors donnée par la formule suivante :

$$R = \frac{I - I_0}{I_{ref} - I_0} R_{ref}$$

Ceci nous permet d'avoir une mesure absolue de la réflectivité de l'échantillon.

Les mesures ont été effectuées à partir de plaquettes de silicium vierges rendues poreuses sur quasiment toute leur surface (utilisation du porte-plaquette AMMT d'ouverture 8,5 cm) afin de pouvoir comparer ensuite les résultats trouvés avec une mesure de porosité par pesées plus couramment employée qui soit suffisamment fiable au niveau sensibilité.

Une fois l'acquisition du spectre de la zone poreuse réalisée, nous pouvons alors par traitement informatique le comparer à un modèle établi par Theiss [5] et qui permet de déterminer la

porosité, l'épaisseur de la couche poreuse (si celle-ci ne dépasse pas une dizaine de  $\mu\text{m}$ ) et l'indice de réfraction du milieu interstitiel à l'intérieur des pores (généralement air ou eau soit  $n = 1$  ou  $n = 1,33$  respectivement). En essayant de faire corrélérer au mieux les paramètres du modèle avec les données, nous obtenons le type de courbe présentée en figure 3.35 avec le spectre expérimental. La période d'oscillation nous permet de remonter à l'épaisseur de la couche et à l'indice interstitiel : plus elle est courte et plus l'épaisseur est importante. La porosité est quant à elle donnée par la valeur moyenne des oscillations en début de spectre.

Le meilleur des ajustements, dans le cas du spectre représenté en figure 3.35, obtenu pour un substrat de silicium de type  $\text{P}^+$  et de résistivité  $\rho = 0,005 \Omega.\text{cm}$  avec une anodisation de 1 min. à une densité de courant de  $62,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  permet de déterminer les valeurs suivantes :

- une porosité de 47 %,
- une épaisseur de  $2,57 \mu\text{m}$  soit une vitesse de gravure de  $42,8 \text{ nm.s}^{-1}$  qui corrobore les vitesses de gravure déterminées précédemment sur des échantillons massifs
- un indice interstitiel de 1,33, nous permettant de supposer que les pores sont remplis d'eau.

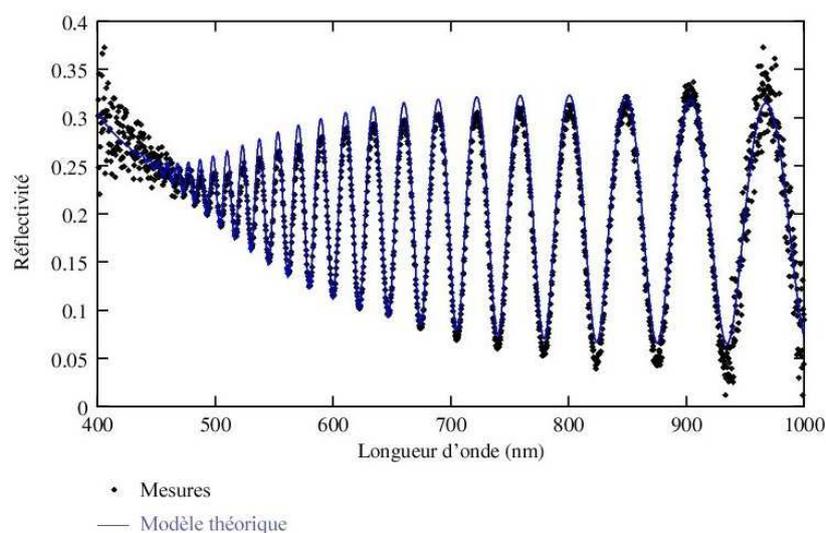


FIG. 3.35: Réflectivité (points) d'une couche de silicium poreux obtenue sur une plaquette de silicium vierge à une densité de courant  $62,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  sur laquelle nous avons superposé le modèle établi par Theiss (courbe).

### 3.4.2.2 Comparaison des mesures trouvées avec des techniques plus conventionnelles

#### 1. Imagerie par M.E.B.

Les chiffres trouvés précédemment sont confirmés par imagerie M.E.B. pour la mesure d'épaisseur, la vitesse de gravure s'accordant de toutes façons avec la mesure obtenue par le temps

d'anodisation des membranes de type P<sup>+</sup>. Cette mesure a cependant l'inconvénient d'être destructive puisque la membrane est cassée pour observer sa tranche.

## 2. Mesures par pesée

Cette technique de mesure, présentée en annexe B, nécessite 3 pesées de l'échantillon : une avant anodisation ( $m_1$ ), une juste après ( $m_2$ ) et une dernière après élimination de la couche poreuse dans une solution diluée de KOH ( $m_3$ ). Elle est donc destructive alors que la spectrométrie permet de conserver la couche poreuse intacte.

L'élimination de la couche nous permet de mesurer l'épaisseur par la différence entre le bord non gravé et le centre gravé de la plaquette de silicium en utilisant un simple profilomètre Dektak IIA. Cette mesure nous donne une épaisseur de 3,4  $\mu\text{m}$  soit 0,8  $\mu\text{m}$  de plus que les deux méthodes précédentes : il est donc probable que la solution de KOH attaque plus qu'elle ne devrait et grave aussi l'interface entre le silicium poreux et le silicium massif. La mesure par pesées ne peut donc être que faussée puisque  $m_3$  est trop faible et la porosité calculée ainsi est trop élevée (52 %).

### 3.4.3 Mesures de perméabilité aux liquides

#### 3.4.3.1 Principe

Le but est d'atteindre une dimension caractéristique des pores de nos membranes en mesurant la perméabilité de celles-ci à un liquide. Pour mesurer la perméabilité des membranes, nous nous sommes basés sur la loi empirique de Darcy qui décrit l'écoulement d'un fluide en milieu poreux à l'échelle macroscopique. En considérant un simple tube avec une hauteur  $h$  de liquide au-dessus de la membrane, la perméabilité intrinsèque  $k$  de la membrane, pour un débit volumique de fluide  $Q$  peu important, peut s'exprimer de la manière suivante (d'après [7]) :

$$k = \eta \frac{Q}{S \nabla P}$$

avec, dans notre cas de figure,  $\eta$  la viscosité du liquide introduit dans le tube,  $S$  la section de la membrane et  $\nabla P$  le gradient de pression du fluide dans la membrane.

$k$  est homogène à une longueur au carré.

Le gradient de pression est calculé à partir de la hauteur  $h$  de liquide dans le tube au dessus de la membrane :

$$\nabla P = \frac{\Delta P}{l} = \frac{\rho g h}{l}$$

avec  $l$  l'épaisseur de la membrane,  $\rho$  la masse volumique du liquide dans le tube et  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ .

La connaissance du débit volumique permet donc de calculer la perméabilité de la membrane et de remonter à une taille caractéristique des pores de la membrane.

### 3.4.3.2 Montage

La manipulation consiste à mesurer le débit  $Q$  d'eau déionisée à travers la membrane poreuse pour une différence de pression constante. Nous utilisons un canal horizontal de 1,6 mm de diamètre moulé dans du silicone PDMS. Ce choix est dicté par le fait que l'angle de contact de l'eau sur le PDMS est de  $90^\circ$  : il n'y a donc pas formation de ménisque et l'interface air / eau dans le tube est parfaitement droite. Un système optique (figure 3.36 b)) permet de mesurer le déplacement de la limite air / eau en formant une image de cette limite sur un capteur PSD (position sensor detector). La séparation air-liquide dans le tube permet d'avoir une limite ombre (air) - lumière (eau) après la lentille. En plaçant judicieusement le capteur (figure 3.37), ce déplacement de l'interface air / eau se traduit par un éclaircissement progressif du capteur. Cet éclaircissement est converti en variation de tension en fonction du temps. La pente de la courbe donne alors la vitesse de progression sur le capteur en  $V.s^{-1}$ . Une calibration préalable permet de remonter à la valeur du débit dans la membrane (courbe du volume écoulé en fonction du temps en figure 3.38). La calibration consiste à provoquer un déplacement connu de l'interface air / eau dans le canal en PDMS (effectué avec une microseringue Hamilton) et de mesurer la variation de tension correspondante avec le capteur. Nous en déduisons alors la valeur du débit.

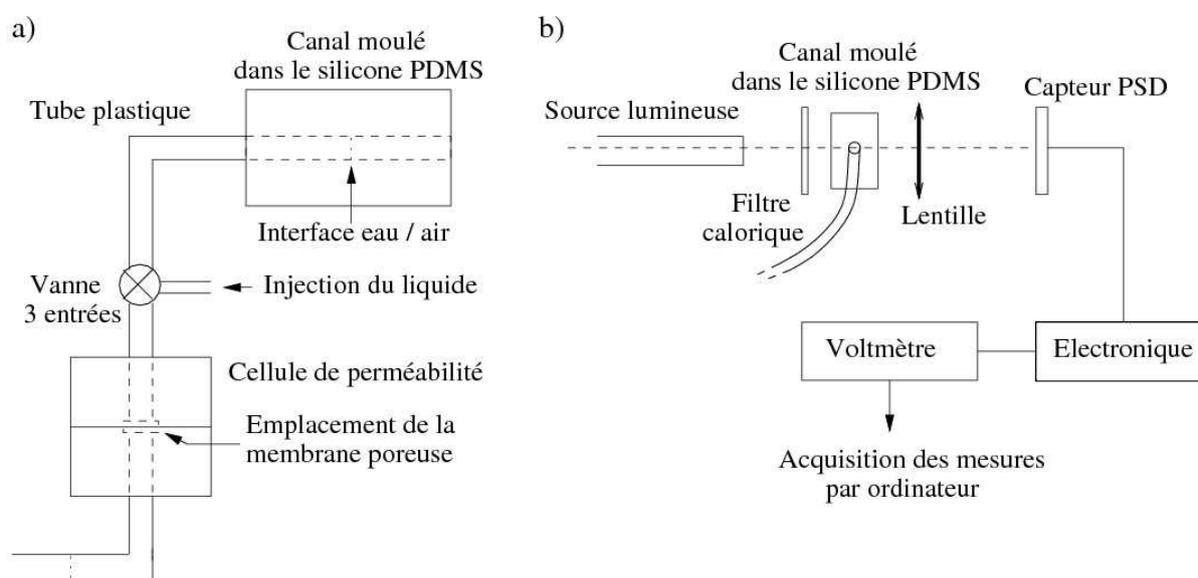


FIG. 3.36: Schémas de montage pour la mesure de perméabilité des membranes poreuses. La partie a) représente le côté fluidique et la partie b) le côté optique et électronique d'acquisition de la manipulation, les deux parties étant reliées par le tube moulé dans le silicone.

### 3.4.3.3 Mesures

Les mesures ont été effectuées avec de l'eau (hauteur d'eau  $h$  de 1 m). Pour éviter les problèmes de mouillage, nous imprégnons préalablement la membrane avec de l'éthanol puis nous

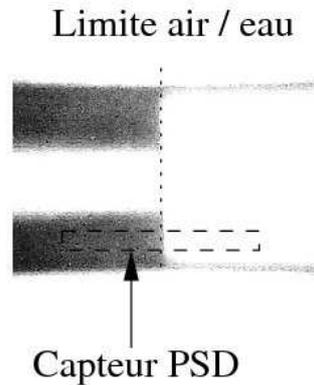


FIG. 3.37: Image de l'interface air / eau dans le tube après la lentille avec l'emplacement du capteur PSD. Le capteur détecte le déplacement de cette limite par un déplacement de la lumière.

la plongeons dans l'eau. Voici la courbe traduisant le volume écoulé à travers la membrane en fonction du temps pour une membrane en silicium poreux de type  $N^+$  de diamètre de pores  $d = 2r = 10$  nm caractérisés précédemment par MEB, d'épaisseur  $l$   $50 \mu\text{m}$  :

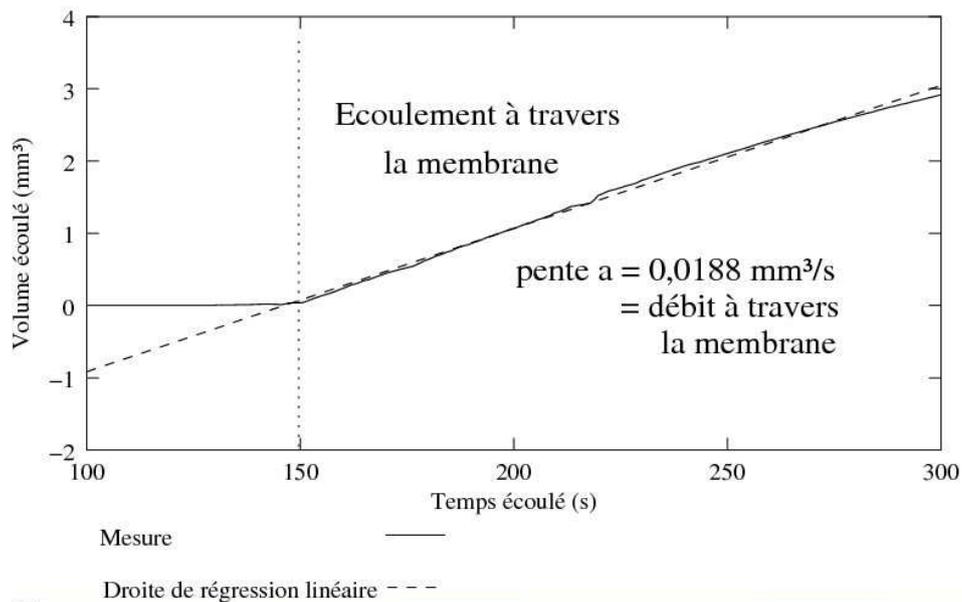


FIG. 3.38: Volume écoulé à travers la membrane en fonction du temps pour une membrane de type  $N^+$  de diamètre de pores  $10 \text{ nm}$  et d'épaisseur  $50 \mu\text{m}$ .

Sa pente  $a$  sur la partie écoulement (le plateau signifiant la fermeture de la vanne d'arrivée sur la membrane) donne le débit du liquide à travers la membrane.

Cette courbe est obtenue avec la calibration de la variation de tension sur le capteur PSD en fonction du déplacement de liquide : cette calibration donne un facteur de proportionnalité  $f$  de  $1,4 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-3}$  entre le débit  $Q$  en  $\text{mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et la vitesse de progression sur le capteur PSD (pente

de la courbe) en  $V.s^{-1}$ . Nous obtenons un débit à l'intérieur de la membrane égal à :

$$Q = a = 0,0188 \text{ mm}^3.s^{-1}$$

La perméabilité  $k$  de la membrane peut se déduire de cette valeur en sachant que la viscosité de l'eau est de  $10^{-3}$  Pa.s :

$$k = \eta \frac{Ql}{S\rho gh} = 1,349.10^{-11} \text{ mm}^2$$

avec  $S$  = surface de la membrane =  $7,1 \text{ mm}^2$ .

D'où une taille caractéristique de pores  $\sqrt{k} = 3,673 \text{ nm}$ .

Approximons maintenant notre membrane poreuse à un ensemble  $n$  de trous cylindriques de rayon  $r$  et de longueur  $l$ .

Le débit volumique  $q$  d'un fluide de viscosité  $\eta$  dans un trou de rayon  $r$ , de longueur  $l$  soumis à une pression  $\Delta P$  est donné par la formule suivante :

$$q = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\eta l}$$

Si  $n$  est le nombre de pores dans une membrane, la membrane possède une porosité  $p$  égale à

$$p = \frac{n\pi r^2}{S} \quad \text{donc} \quad n = \frac{pS}{\pi r^2}$$

Le débit volumique  $Q$  à travers la membrane poreuse complète s'exprime alors, pour un hauteur  $h$  de liquide :

$$Q = nq = \frac{r^2 \rho gh p S}{8\eta l}$$

d'où une expression de la perméabilité  $k$  qui se simplifie pour donner

$$k = \frac{r^2}{8} \quad \text{soit} \quad r = \sqrt{8k}$$

Nous pouvons donc en déduire le rayon caractéristique des pores de cette membrane :

$$r = \sqrt{8k} = 10,39 \text{ nm}$$

donc un diamètre de pore caractéristique de  $20,78 \text{ nm}$ . Une simple mesure par MEB de ce diamètre nous a donné environ  $10 \text{ nm}$  mais avec une structure de pores d'une grande tortuosité. Ce modèle n'est donc pas réellement applicable dans le cas présent.

Cette mesure de perméabilité nous permet simplement de donner une dimension caractéristique de la membrane et peut nous permettre par la suite de valider les traitements apportés à la membrane pour la rendre conductrice de protons grâce à la variation de sa perméabilité.

### 3.5 Conclusion

Nous avons mis au point un protocole reproductible de fabrication de membranes en silicium poreux et développé des techniques de caractérisation de ces membranes. Nous savons réaliser des membranes poreuses d'épaisseur calibrée ( $50\ \mu\text{m}$ ) et de diamètres de pores connus (entre 6 et 30 nm) sur du silicium de type  $\text{N}^+$  et  $\text{P}^+$ , avec une porosité entre 40 et 50 %.

Nous disposons donc de membranes de silicium poreux aux porosités débouchantes bien caractérisées, avec des prises de contacts électriques par couches minces métalliques sur chaque face positionnées sur les contours et isolées entre les deux faces par une couche de silice.

## Bibliographie

- [1] A. Splinter, J. Stürmann, and W. Benecke. New porous silicon formation technology using internal current generation with galvanic elements. In *Eurosensors XIV 14th European Conference on Solid-state Transducers*, 2000.
- [2] V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Material Science and Engineering B*, 69-70 :11–22, 2000.
- [3] V. Lehmann. *Electrochemistry of silicon*. WILEY-VCH, 2002.
- [4] R. Legtenberg, H. Jansen, and M. Elwenspoek. Anisotropic RIE of Si using SF<sub>6</sub> / O<sub>2</sub> / CHF<sub>3</sub> gas mixtures. *J. Electrochem. Soc.*, 1995.
- [5] W. Theiss. Optical properties of porous silicon. *Surface Science Reports*, 29 :91–192, 1997.
- [6] V. Lehmann. The physics of macropore formation in low-doped N-type silicon. *Journal of Electrochemical Society*, 40 :2836–2843, 1993.
- [7] H. Darcy. Les fontaines publiques de la ville de dijon : exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d’eau. Technical report, Ponts et Chaussées, 1856.

## Chapitre 4

# Traitement de la membrane poreuse

### 4.1 Introduction

Le silicium poreux n'étant pas conducteur protonique (ni électronique), la membrane fabriquée n'est pas, à ce stade du procédé, utilisable dans une pile à combustible. Elle nécessite des traitements supplémentaires afin de la rendre conductrice de protons.

Deux voies ont été explorées qui vont être développées dans ce chapitre :

- une voie «classique», l'imprégnation des porosités par un polymère conducteur de protons en solution diluée ;
- une voie plus originale consistant à utiliser l'importante surface spécifique du silicium poreux pour y greffer des molécules susceptibles de reproduire la conduction protonique des ionomères.

### 4.2 Principe de la conduction protonique à travers une membrane ionomère

#### 4.2.1 Introduction

Les membranes ionomères sont aujourd'hui les membranes principalement utilisées pour les piles à combustible de type PEMFC. Ce sont généralement des polymères organiques perfluorés sur lesquels sont greffés des groupes ionogènes comme les acides sulfoniques ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) et acides carboxyliques ( $-\text{COOH}$ ) (pour les membranes échangeuses de cations). Il existe sur le marché plusieurs de ces membranes connues pour leur grande conductivité et leur résistance à des environnements agressifs tels que la potasse caustique, le chlore, l'oxygène et l'hydrogène : entre autres, nous pouvons citer le Nafion<sup>®</sup> commercialisé par DuPont, le Flemion (Asahi glass) et le Neosepta (Tokuyama Soda).

Le Nafion<sup>®</sup> étant la membrane de référence pour les piles à combustible et existant sous forme de solution diluée à 5 %, nous avons décidé de l'utiliser sous cette forme pour imprégner les porosités des membranes dont la fabrication a été relatée dans le chapitre précédent. Cette

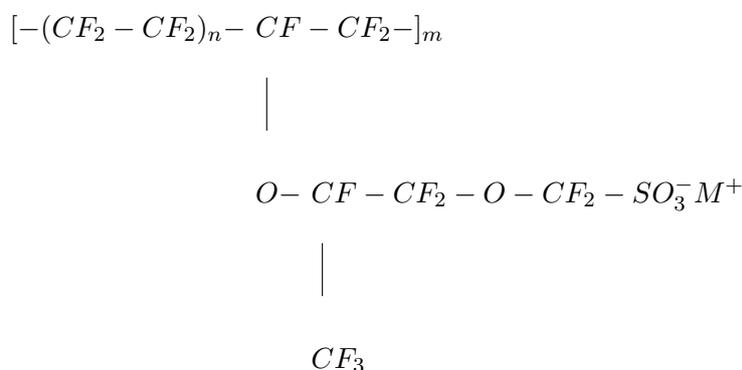
idée nous vient du brevet de R. G. Hockaday [1] qui mentionnait le remplissage de membranes de filtration par du Nafion®.

Nous allons d'abord rappeler ici quelques généralités sur le Nafion® et sur la conduction protonique à l'intérieur d'un pore hydraté de membrane ionomère type Nafion® avant de nous intéresser à l'imprégnation proprement dite des membranes par le Nafion puis par un ionomère non fluoré de type polysulfone sulfoné.

#### 4.2.2 Généralités sur le cas particulier du Nafion®

Le Nafion® est un polymère perfluoré qui contient des petites proportions de groupements ioniques fonctionnels sulfoniques ou carboxyliques [2]. Il a été développé par le Dr Walther Grot pour l'entreprise DuPont de Nemours à la fin des années 1960 en modifiant le Teflon. Le Nafion® était le premier polymère synthétique jamais développé avec des propriétés ioniques ce qui a ouvert la voie à un nouveau type de polymère, les ionomères. Ces propriétés ioniques ont été créées par l'ajout de groupes acides sulfoniques, composants chimiques avec des très fortes propriétés ioniques, à la matrice polymère. Elles ont fait du Nafion® le polymère de référence pour les électrolyseurs chlore-soude et les PAC à membrane échangeuse de protons (PEMFC et DMFC).

La représentation schématique de la structure chimique du Nafion® est la suivante :



La structure exacte du Nafion® est complexe et encore inconnue à ce jour. Plusieurs modèles ont été proposés depuis le début des années 1970 pour décrire la façon dont les groupements ioniques s'agrègent au Nafion®, comme les modèles de Yeager ou de Gierke [2] (voir figure 4.1).

Tous ces modèles semblent se rejoindre sur un point : à cause des interactions électrostatiques, les groupes ioniques ont tendance à se réunir pour former des régions fortement compressées appelées «clusters» (qui peut se traduire imparfaitement par «amas»). Ces régions de quelques nm de diamètre (3 à 5 nm) contiennent donc les ions aqueux et sont intégrés dans une phase continue fluorocarbonée. Elles sont interconnectées, dans le modèle de Gierke (en figure 4.1), par des canaux étroits qui déterminent les fonctions de transport des ions et de l'eau.

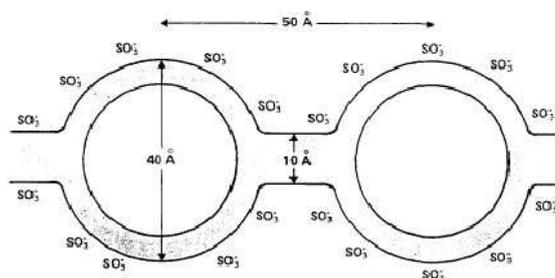


FIG. 4.1: Modèle de Gierke pour décrire la structure du Nafion®.

Plus schématiquement, on peut considérer que le Nafion® est composé de régions discrètes hydrophiles et hydrophobes (figure 4.2) : les régions hydrophobes sont composées du squelette polymère fluorocarboné et les régions hydrophiles sont les fameux clusters contenant les groupements ioniques et les contre-ions.

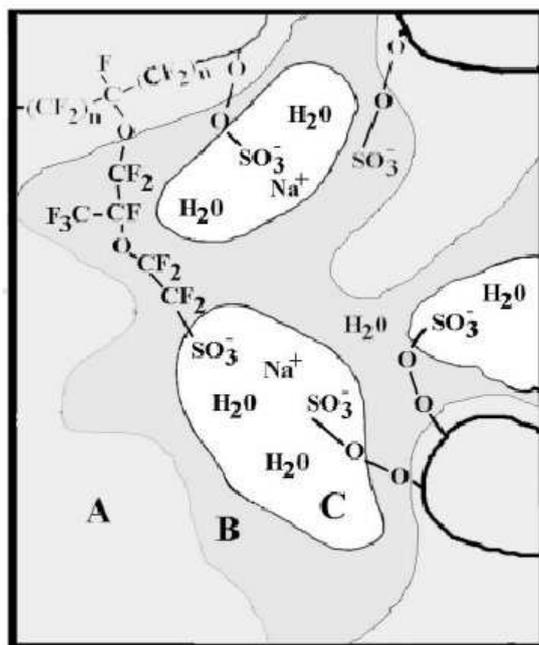


FIG. 4.2: Séparation des phases dans une membrane Nafion® imprégnée d'eau. A : région hydrophobe, B : fonctions acide sulfonique, C : phase aqueuse. D'après [3].

Le Nafion®, qui peut absorber de relativement grandes quantités d'eau, peut augmenter ainsi sa masse sèche jusqu'à 50 % selon le contre-ion et la température. Lorsqu'il est hydraté, le diamètre des clusters et le nombre des sites échangeurs d'ions augmentent et du fait que la

conduction des cations s'effectue grâce aux clusters, la conductivité augmente avec l'hydratation.

Cette instabilité géométrique est très gênante lorsqu'il s'agit de fabriquer une PAC miniature : si ce phénomène est moyenné dans une pile macroscopique, il prend une grande importance pour les piles miniatures au niveau du dimensionnement des éléments périphériques à la membrane (électrodes, catalyseur, etc) puisque des phases irrégulières d'hydratation et de séchage de la membrane Nafion® entraînent une succession de dilatations et de rétractions de celle-ci.

Demeurant, faute de mieux, la membrane de référence pour les PAC grâce à grande conductivité cationique, le Nafion® présente deux inconvénients majeurs supplémentaires : son prix élevé, qui s'établit entre 300 et 500 euros le  $m^2$  à cause de sa fabrication délicate, et sa perméabilité au méthanol qui limite son utilisation dans les piles de type DMFC.

### 4.2.3 Conductivité dans un pore de membrane ionomère de type Nafion® hydraté

Nous nous basons ici sur l'hypothèse d'une membrane hétérogène constituée d'un matériau polymère hydrophobe et non conducteur de protons et de canaux remplis d'eau (pores) dans lesquels s'effectue la conduction des protons.

Une membrane ionomère saturée en eau se comporte comme un acide [4] : gonflés dans l'eau, les groupes  $SO_3H$  de ses chaînes se dissocient en anions  $SO_3^-$  et protons  $H^+$ . Les  $SO_3^-$  restent attachés aux parois des pores tandis que les protons sont donnés à l'eau (figure 4.2.3).

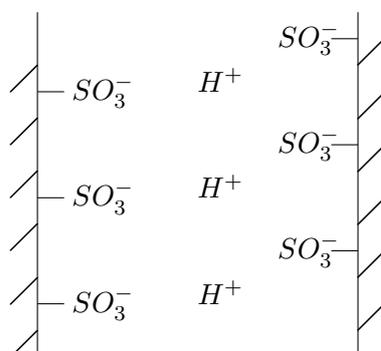


FIG. 4.3: Schéma d'un pore de membrane ionomère. La partie centrale est remplie d'eau et les groupes  $SO_3^-$  restent fixés aux parois du pore.

La mobilité d'un proton dans la partie centrale d'un pore rempli d'eau peut être supposée proche de sa mobilité dans l'eau. Par contre, près de la surface des pores, cette mobilité est différente : le transfert des protons ne peut se faire directement avec les groupes  $SO_3^-$  car ils sont trop éloignés les uns des autres (0,7 à 1,2 nm). Les protons doivent transiter par un intermédiaire qui ne peut être que l'eau.

Si nous considérons le transport des protons dans un seul pore, nous pouvons alors distinguer deux types de phénomènes : la conduction surfacique et la conduction volumique. Le transport surfacique est caractérisé par une plus grande énergie d'activation et donc par une mobilité moindre, les protons devant passer d'un groupe  $SO_3^-$  à un autre par l'intermédiaire de l'eau,

mais aussi par une plus grande concentration de porteurs de charge qui sont accumulés près de la surface de pore chargée négativement. L'équilibre entre les contributions surfaciques et volumiques est déterminée par la densité surfacique de groupes anioniques  $\text{SO}_3^-$  et par la taille des pores. Une plus grande densité de  $\text{SO}_3^-$  entraîne une plus grande mobilité des protons en surface, ce qui améliore alors considérablement le transport des protons même pour un pore peu hydraté. Des pores plus larges donnent la possibilité aux protons de résider et de se déplacer à travers le volume d'eau central où leur mobilité est plus grande.

La conductivité totale d'un pore augmente avec son rayon  $R$  jusqu'à atteindre un seuil autour de  $R \geq 3$  nm : l'effet de l'augmentation du volume d'eau est alors compensé par la baisse de la densité moyenne de protons dans le pore. Les variations de conductivités surfacique et volumique ainsi que l'addition des 2 contributions peuvent être schématisées de la façon suivante [4] :

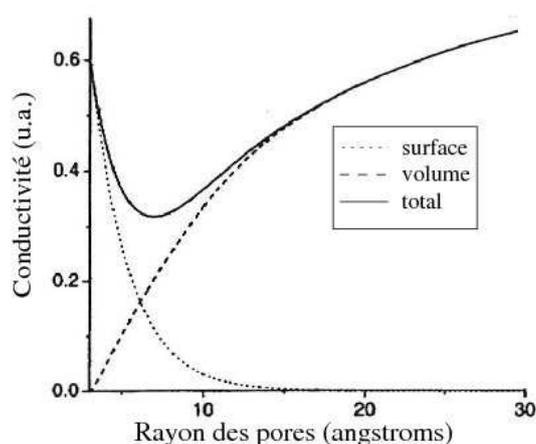


FIG. 4.4: Variations des conductivités surfaciques et volumiques dans une membrane ionomère de type Nafion<sup>®</sup> en fonction du rayon des pores. D'après [4]

Lorsque le diamètre des pores tend vers 0 ( $< 1$  nm), le phénomène de conductivité surfacique apparaît et sa contribution augmente avec la diminution du diamètre de pore. Par contre, quand le diamètre des pores dépasse 0,5 nm, c'est la conductivité volumique qui prend le relais grâce à la grande mobilité des protons dans l'eau.

#### 4.2.4 Imprégnation de la membrane par le Nafion<sup>®</sup>

Notre but est ici de combler complètement les porosités avec le ionomère Nafion<sup>®</sup> afin de garantir la conduction des protons à travers celui-ci une fois hydraté. Nous avons pour cela utilisé une solution de Nafion<sup>®</sup>-117 à 5 % (Fluka, Sigma-Aldrich). La structure poreuse ne sert donc pour le polymère que de cadre rigide ne participant pas à la conduction des protons mais permettant le raccordement d'une membrane Nafion<sup>®</sup> à une structure silicium.

La quantité de solution à introduire dans les porosités peut en première approximation être calculée par rapport au volume interne de ces porosités. Si l'on considère une membrane de 7

mm<sup>2</sup>, de 50µm d'épaisseur avec 50 % de porosité, nous obtenons un volume poreux de 0,175 mm<sup>3</sup> soit 0,175 µl. Pour remplir un tel volume avec le Nafion<sup>®</sup> sachant que la solution est concentrée à 5 %, il faudrait alors 3,5 µl de solution. Après des essais en pile (consignés au chapitre 6), nous avons finalement déterminé qu'il faut un minimum de deux fois ce volume pour garantir une imprégnation totale et des performances acceptables.

Nous allons maintenant décrire le procédé d'imprégnation. Après l'étape de R.I.E. permettant de déboucher les pores en face arrière des membranes, celles-ci sont rendues hydrophiles par la création de silanols en surface des porosités (réaction d'hydroxylation). Cela permet à la solution de Nafion<sup>®</sup> de mieux pénétrer dans les porosités par simple capillarité et à la membrane de se comporter alors quasiment comme du papier buvard. Pour réaliser ce traitement, nous avons dans un premier temps employé une solution appelée communément solution «Piranha» et composée de 80 % d'acide sulfurique pur et de 20 % de solution de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) à 33 %. Cette solution est habituellement utilisée pour le nettoyage entre autres des surfaces de silicium ou de verre car elle élimine les résidus organiques. Son action est d'autant plus grande quand le mélange est récent et chaud (mélange exothermique). Les membranes sont simplement plongées pendant 10 min. dans cette solution puis rincées à l'eau déionisée et séchées (dans la mesure du possible, puisque les membranes sont maintenant hydrophiles).

Cette technique, bien qu'efficace, a été abandonnée car son action est trop violente, même à froid, et fragilise les membranes qui ressortent de la solution bombées (voir figure 4.5).

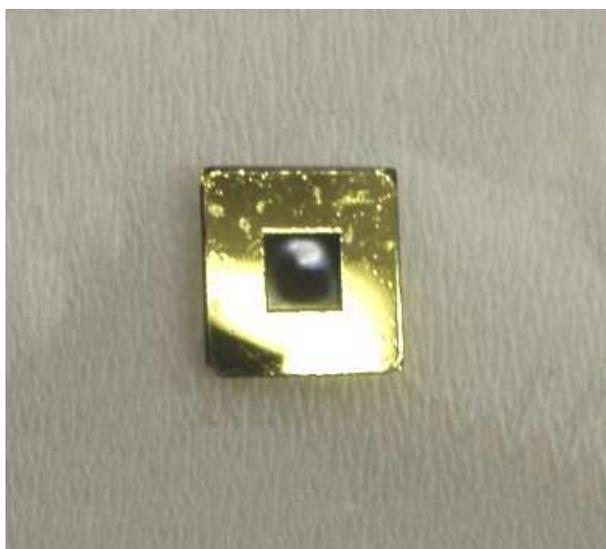


FIG. 4.5: Aspect bombé d'une membrane après passage dans la solution «Piranha».

Une méthode plus douce a été adoptée. Elle consiste à tirer parti d'une autre méthode de nettoyage par traitement à l'ozone produit par oxydation de l'oxygène soumis à un rayonnement ultraviolet. Là encore, celle-ci sert généralement à retirer les traces organiques des surfaces des substrats. Elle permet aussi de créer des silanols en surface des pores et de rendre ainsi la

membrane poreuse hydrophile. L'appareil utilisé pour ce traitement est appelé UVO-cleaner et est fabriqué par Jelight Company, Inc. Il est constitué d'une simple chambre dont l'accès se fait par un tiroir sur lequel sont déposées les membranes. Le seul paramètre contrôlable est la durée du procédé, l'oxygène étant fourni par l'air ambiant. Dans notre cas, les membranes sont soumises à ce traitement durant 20 min. sur chaque face, ce qui produit le même effet, sans les contraintes mécaniques, que le traitement «Piranha». Nous avons cependant remarqué la rapide dégradation de ce traitement à l'air libre, la membrane perdant en quelques minutes son côté hydrophile. Il convient donc de réaliser rapidement l'imprégnation avec la solution de Nafion<sup>®</sup> dès que les membranes sortent de l'UVO-cleaner.

Cette imprégnation est effectuée avec une micropipette en 2 fois 4  $\mu\text{l}$  espacées de 3 min. sur une même face (la dernière passée dans l'UVO-cleaner, de préférence). Le séchage a ensuite lieu dans une atmosphère saturée en isopropanol afin que le Nafion<sup>®</sup> ne sèche pas trop vite avant sa complète diffusion dans les pores. Cette saturation est simplement réalisée en plaçant les membranes sous cloche avec un b cher rempli d'isopropanol. Le bon remplissage des pores est vérifié par microscopie électronique (voir figures 4.6, 4.7, 4.8 et 4.9).

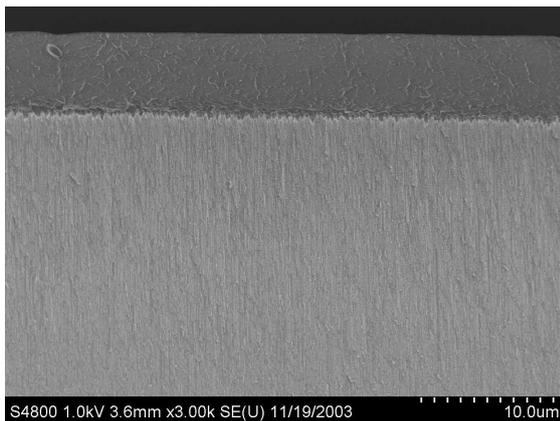


FIG. 4.6: Vue en coupe au niveau de la face d'imprégnation d'une membrane imprégnée avec une solution de Nafion<sup>®</sup>. Le Nafion<sup>®</sup> en excès crée une surépaisseur de plusieurs  $\mu\text{m}$ .

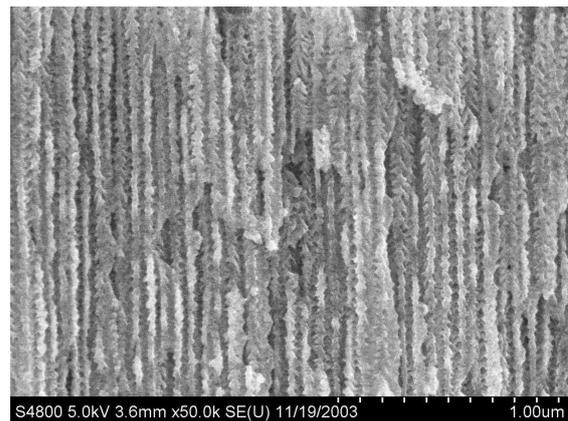


FIG. 4.7: Vue en coupe d'une membrane imprégnée avec une solution de Nafion<sup>®</sup>. Les différences au niveau du contraste de l'image indiquent la présence effective du Nafion<sup>®</sup>.

Nous pouvons remarquer sur la figure 4.6 qu'une croûte de polymère de plusieurs  $\mu\text{m}$  d'épaisseur se forme sur la face d'imprégnation. Cela montre bien, étant donné que les porosités sont complètement remplies, que le polymère est ici largement en excès. Cette couche, probablement néfaste aux performances en pile car ajoutant une épaisseur non négligeable à la membrane, n'est pas gênante pour l'assemblage futur avec les électrodes. Comme nous l'avons dit, des essais d'imprégnation avec des quantités moindres de solution ont été réalisés et ont prouvé, par leurs p tres performances en pile, la nécessité d'utiliser ce volume de Nafion<sup>®</sup>.

Nous pouvons cependant imaginer des moyens de retirer ou au moins de réduire cette couche supérieure comme par exemple en déposant sur celle-ci de l'isopropanol pour redissoudre la couche et le Nafion<sup>®</sup>   l'intérieur des pores puis de refaire sécher sous atmosphère saturée en

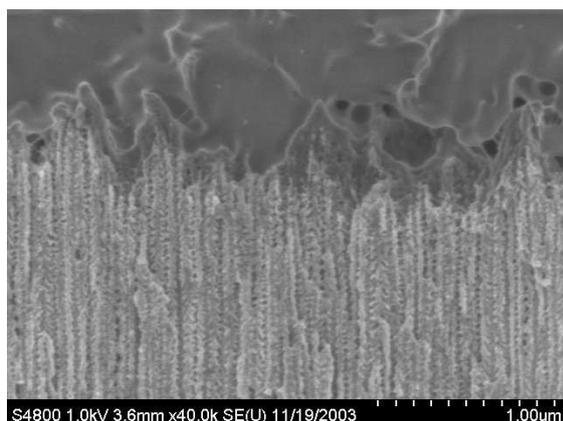


FIG. 4.8: Vue en coupe au niveau de la face d'imprégnation d'une membrane imprégnée avec une solution de Nafion<sup>®</sup>. La rugosité de surface est due à la R.I.E..

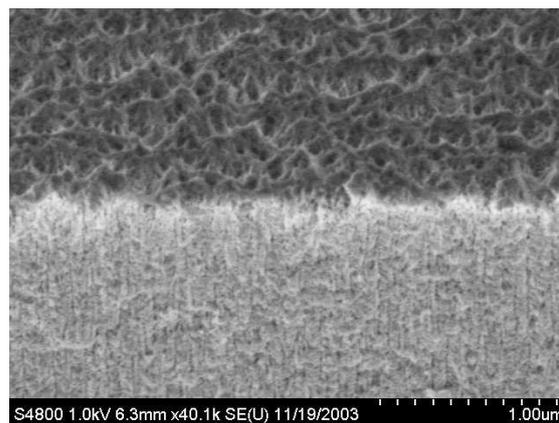


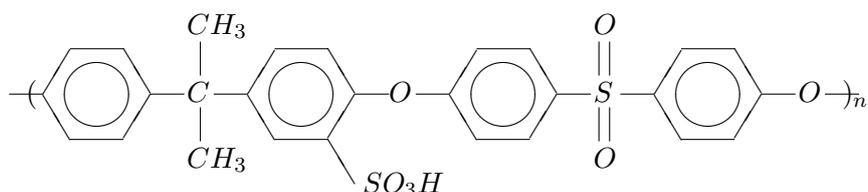
FIG. 4.9: Vue en coupe au niveau de la face arrière d'une membrane imprégnée avec une solution de Nafion<sup>®</sup>. La solution diffuse bien sur toute l'épaisseur de la membrane.

isopropanol.

#### 4.2.5 Imprégnation de la membrane par le polysulfone Udel sulfoné

Bien que les ionomères les plus utilisés pour les PAC soient les ionomères perfluorés, il existe aussi des ionomères à squelettes carbonés non fluorés, comme par exemple les polysulfones sulfonés. Le LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interface de Grenoble), partenaire sur le projet MicroPAC, nous a fourni, sur la fin du projet, un polymère de ce type approvisionné chez AMOCO Chemical et sulfoné par leurs soins que nous utilisons aussi pour imprégner les membranes poreuses.

Ce polymère a la structure chimique suivante :



Son imprégnation a lieu, faute de mieux pour le moment, de la même manière que l'imprégnation avec la solution de Nafion<sup>®</sup> soit en solution diluée avec quelques  $\mu\text{l}$  avec création préalable des silanols de surface. Cette solution est actuellement en cours de développement.

#### 4.2.6 Conclusion

Nous sommes parvenus à imprégner complètement la membrane poreuse avec le ionomère Nafion<sup>®</sup> en utilisant simplement les phénomènes de capillarité. Ce Nafion<sup>®</sup> n'est cependant que

partiellement hydraté (son solvant est un mélange d'eau et d'alcool dans des proportions non connues) et ne conduit donc pas encore les protons de façon optimale. L'hydratation entraînant le gonflement du Nafion<sup>®</sup> et la membrane étant gorgée de Nafion<sup>®</sup>, nous pouvons d'ores et déjà envisager les problèmes de contraintes mécaniques dues au confinement du polymère dans les pores que peuvent causer l'hydratation.

Nous allons maintenant aborder la deuxième technique de traitement de la membrane qui voit remplacer l'imprégnation par un greffage de molécules.

## 4.3 Greffage chimique de molécules

### 4.3.1 Conditions pour reproduire cette conduction dans une structure en silicium poreux

L'idée est de reproduire la conduction protonique des membranes ionomères de type Nafion<sup>®</sup> dans une structure en silicium poreux. En effet, nous pourrions ainsi concilier les avantages du Nafion<sup>®</sup> sans ses inconvénients et ceux du silicium : une grande conductivité protonique, une baisse des coûts avec des membranes usinées de façon collective et simple dans le silicium, une structure géométriquement stable avec l'hydratation ce qui n'est pas le cas du Nafion<sup>®</sup> qui gonfle en absorbant de l'eau, et une intégration facilitée par la méthode de fabrication des membranes établie dans le chapitre précédent.

Nous pouvons alors recenser les principales conditions à respecter pour reproduire la structure du Nafion<sup>®</sup> :

- une surface spécifique aussi importante que celle du Nafion<sup>®</sup> : cette condition est respectée par notre membrane en silicium poreux ;
- des anions conducteurs de protons en surface des pores : il faut alors greffer des fonctions  $\text{SO}_3^-$  ou  $\text{COO}^-$  sur les parois des pores ;
- une densité de fonctions greffées aussi élevée que celle du Nafion<sup>®</sup> : cela dépendra de la qualité du greffage ;
- des diamètres de pores comparables à ceux d'une membrane Nafion<sup>®</sup> imbibée d'eau, soit quelques nanomètres.

Ce sont ces conditions qui devront être suivies pour atteindre et éventuellement dépasser la conduction protonique des membranes de type Nafion<sup>®</sup>.

Pour ce greffage, nous choisissons donc des membranes avec des diamètres de pores comparables à ceux des clusters du Nafion<sup>®</sup> soit inférieurs à 10 nm.

### 4.3.2 Principe du greffage : la silanisation

La silanisation consiste dans la fixation chimique par liaisons covalentes d'un silane, nom générique des composés hydrogénés du silicium, sur une surface le plus souvent constituée d'un support de silice renfermant des liaisons hydroxyles de surface. Le type de silane que nous voulons greffer est de la forme  $R-Si-(OC_nH_{2n+1})_3$  avec :

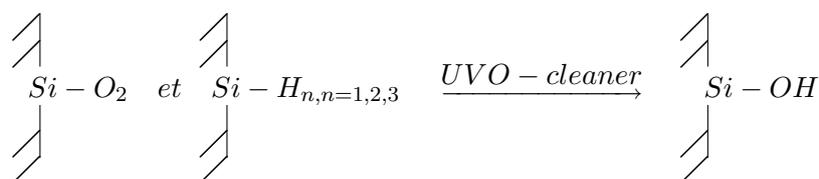
- R un groupement comportant une ou plusieurs fonctions carboxyles  $-COOH$  ou sulfonates  $-SO_3H$  ou susceptible de fixer facilement ce type de fonctions (par exemple par une réaction de sulfonation pour les fonctions  $-SO_3H$ ) et qui assurera la conduction protonique ;
- $-(OC_nH_{2n+1})_3$  groupe trialkoxy qui permettra la fixation à la surface par une liaison Si-O-Si en éliminant 3 molécules d'alcool et une molécule d'eau.

Le greffage de silanes en surface des pores du silicium poreux a déjà été réalisée (voir par exemple [5]) mais à notre connaissance jamais avec les objectifs que nous nous sommes fixés.

Nous pouvons décomposer le procédé de greffage d'un silane sur la surface du silicium poreux en 3 étapes :

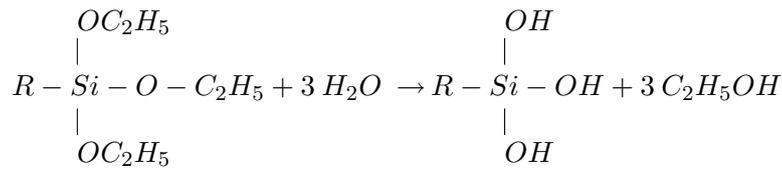
#### 1. Hydroxylation de la surface du silicium poreux

Cette étape préliminaire au greffage consiste à créer des silanols Si-OH en surface du silicium poreux . Elle est nécessaire à la fonctionnalisation et est effectuée par oxydation à l'ozone produit par rayonnement ultraviolet associé à l'oxygène dans la machine UVO-cleaner.



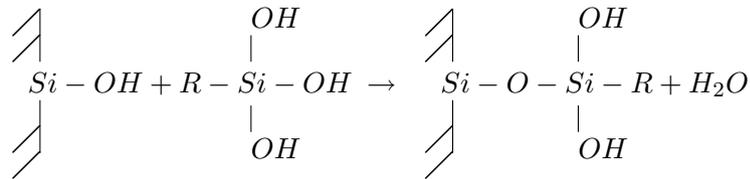
#### 2. Hydrolyse du silane

L'hydrolyse du silane a lieu lors de sa dilution. Nous nous limitons ici à un exemple de R-triéthoxysilane. Le groupe -R est, dans notre cas, un groupement contenant généralement une ou plusieurs fonctions carboxyles  $-COOH$  ou sulfonates  $-SO_3H$ . Il peut aussi être simplement un groupement favorisant une ou plusieurs liaisons avec ces fonctions.



### 3. Greffage et condensation

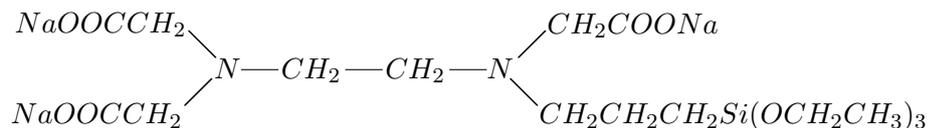
Le greffage s'effectue alors en plongeant la membrane avec les silanols de surface dans la solution de silane. Les liaisons -OH permettent la création de liaisons covalentes Si-O-Si en éliminant une molécule d'eau. Nous avons représenté dans le schéma de principe de la réaction une seule liaison Si-O-Si mais les liaisons peuvent être multiples étant donné que le silane contient 3 groupements -OH.



Du fait de ces 3 liaisons -OH, il peut y avoir compétition entre greffage et polymérisation du silane. Ceci doit être ajusté au cours du protocole de greffage. Pour éviter ce problème, nous pourrions éventuellement considérer un monoéthoxysilane, qui aurait cependant tendance à être moins réactif.

#### 4.3.3 Silanes choisis pour le greffage

Pour notre part, notre choix s'est porté sur le N-3 [triméthoxysilil-propyl] diéthylènediamine triacetic acid (référence : Petrach T2913) dont la structure chimique est la suivante :



Notre recherche a été basée sur l'acidité du silane avec la présence ou la création possible de groupements carboxyles -COOH ou sulfonates -SO<sub>3</sub>H dans la structure du silane pour favoriser la conduction des protons (mêmes groupements que dans les ionomères). Nous n'avons trouvé

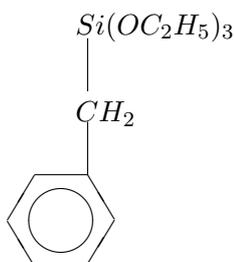
en fait qu'un seul silane commercial susceptible de convenir, celui présenté ci-dessus. Ce silane se présente sous forme saline et est soluble dans l'eau mais pas dans l'éthanol.

Pour satisfaire au greffage par liaison Si-O-Si, la même étape d'hydroxylation (étape 1) que pour l'imprégnation doit être pratiquée sur les membranes après l'étape de R.I.E.. Nous créons donc des silanols SiOH en surface par un passage dans l'UVO-cleaner 20 min. sur chaque face de membrane.

Le sel de silane est dilué à 1 % dans une solution constituée à 80 % d'eau déionisée et à 19 % d'éthanol (étape 2 : hydrolyse), l'éthanol étant utilisé pour favoriser la diffusion du liquide dans les pores. Cette solution est basique (sel d'acide faible). Cela présente un inconvénient majeur au niveau du silicium poreux car les bases ont tendance à provoquer sa dissolution. A cette solution sont alors ajoutées des billes de résine échangeuse d'ions acide (Amberlyst 36 (wet) ion-exchange resin, Aldrich) qui permettent la conversion des groupes -COONa basiques en -COOH acides.

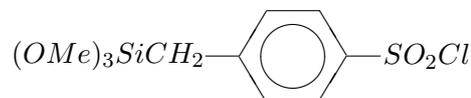
La silanisation peut alors avoir lieu. Les membranes sont simplement plongées quelques minutes dans la solution (étape 3), immédiatement après la création des silanols dans l'UVO-cleaner. Nous verrons dans le paragraphe concernant la caractérisation du greffage qu'il semble exister un temps optimal de silanisation qui varie selon le diamètre des pores de la membrane.

Le silane utilisé ici sera appelé dans la suite silane «acide». D'autres silanes ont depuis été envisagés sans, pour le moment, aboutir à des résultats complètement satisfaisants. Le BTES (Benzyltriéthoxysilane), approvisionné chez Interchim, est un silane avec un noyau benzénique dont la structure peut être schématisée ainsi :



Il n'est pas naturellement conducteur protonique mais son noyau aromatique peut accepter des groupements sulfonates qui peuvent être fixés par une réaction de sulfonation. Dans le meilleur des cas, 5 groupes -SO<sub>3</sub>H, acides plus forts que les groupements -COOH, pourraient ainsi trouver leur place autour du noyau et permettre ainsi une conduction protonique intéressante.

Dernièrement, nos recherches se sont aussi portés sur un troisième silane, le 2-(4-chorosulfonylphényl)éthyltriméthoxysilane (sous forme diluée à 50 % dans du dichorométhane) qui pourrait se révéler une bonne alternative, lui aussi :



Il doit normalement se décomposer spontanément dans l'eau pour former un groupement sulfonate  $SO_3H$ . Des tests de greffage sont encore en cours.

## 4.4 Caractérisation du greffage

### 4.4.1 Mesures de conductivité : influence de la structure poreuse

Dans le chapitre précédent, nous avons expérimenté différents diamètres et structures de pores en changeant la densité de courant d'anodisation et en utilisant deux dopages de silicium différents. Quels sont alors les impacts sur le greffage ?

La caractérisation du greffage du silane «acide» est effectuée grâce à des mesures de conductivité par la méthode vue dans le chapitre précédent. Ces mesures ont permis de montrer que le diamètre des trous semble intervenir dans le temps optimal de silanisation (figure 4.10). Ainsi nous pouvons remarquer que les membranes présentent un optimum de conductivité variable selon leur diamètre de pores : plus le diamètre est petit et plus la silanisation doit être courte. Si l'immersion dans la solution est prolongée, la conductivité chute, ce qui est probablement dû à un bouchage progressif des pores.

Des mesures de conductivité ont aussi été effectuées au LEPMI sur les membranes imprégnées et les membranes greffées silane. Ces mesures ont été réalisées sans électrolyte, en contactant des électrodes dorées de 2 mm de diamètre de part et d'autre de la membrane. Les valeurs résultantes sont donc les conductivités absolues des membranes dans les conditions de mesure.

Voici les valeurs mesurées pour les différents traitements effectués sur les membranes :

TAB. 4.1: Comparaison des conductivités absolues mesurées par le LEPMI selon les différents traitements apportés à la membrane en silicium poreux.

Traitement de la membrane	Conductivité ( $S.cm^{-1}$ )
Imprégnation Nafion <sup>®</sup>	$5,3 \times 10^{-3}$
Imprégnation polysulfone sulfoné	$1,2 \times 10^{-3}$
Greffage silane «acide»	$9,5 \times 10^{-5}$
Greffage BTES sulfoné	$6 \times 10^{-5}$

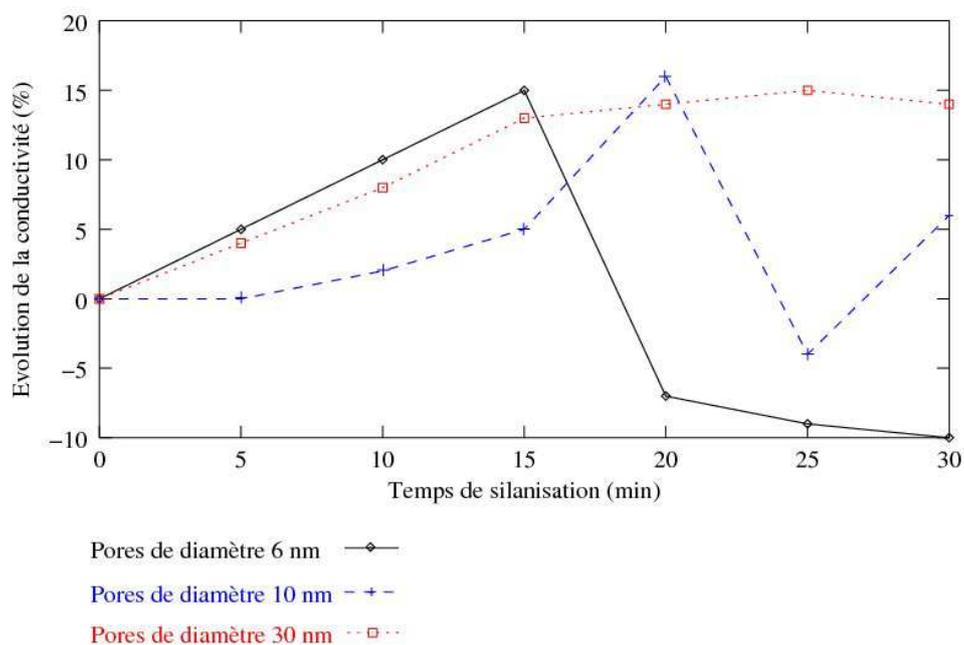


FIG. 4.10: Evolution de la conductivité de l'ensemble membrane fonctionnalisée + électrolyte selon le diamètre moyen des pores en fonction du temps d'immersion dans la solution de silanisation type silane «acide».

Les membranes greffées avec le silane «acide» sont bien conductrices de protons même si les valeurs mesurées sont faibles par rapport à celles effectuées sur les membranes imprégnées Nafion®. Les fonctions -COOH responsables de la conduction dans le silane «acide» sont faiblement acides mais il est possible que l'on puisse compenser cet inconvénient par une plus grande densité de greffage de fonctions que la densité de -SO<sub>3</sub>H présents dans le Nafion® en optimisant encore le greffage.

#### 4.4.2 Mesures SIMS

Bien que les mesures de conductivité semblent montrer l'efficacité du greffage dans les membranes poreuses, nous avons voulu vérifier la fixation effective du silane «acide» sur une surface de silicium. Pour cela, nous avons utilisé un autre moyen de caractérisation, le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry).

##### 4.4.2.1 Principe

La surface à analyser est bombardée avec des ions de haute énergie (appelés aussi ions «primaires») qui initient des chocs en cascade parmi les atomes de surface. Quelques atomes et groupements d'atomes sont alors éjectés de la couche superficielle. Ceux-ci acquièrent une charge électrique via un procédé d'ionisation : ce sont les ions «secondaires», qui sont alors identifiés par spectrométrie de masse (figure 4.11). A l'intensité des pics peuvent être associées des concentrations évaluées à partir de mesures standards.

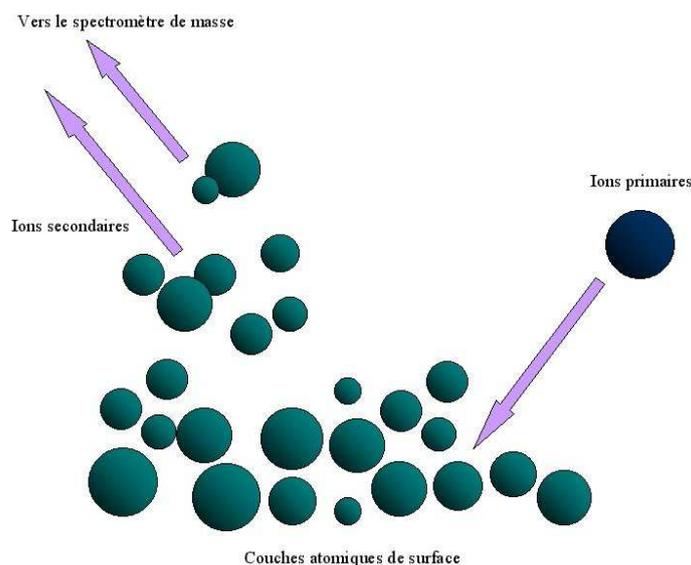


FIG. 4.11: Schéma de principe du procédé SIMS.

Nous avons utilisé le Mini SIMS commercialisé récemment par la société Millbrook Scientific Instruments [6]. Contrairement aux SIMS habituels, il présente l'avantage d'être un instrument «de bureau» facile à utiliser et rapide dans ses analyses (figure 4.12).

Les mesures ont été effectuées sur un échantillon de silicium vierge sur lequel nous espérons avoir greffé, avec le même procédé que pour les membranes (hydroxylation par UVO-cleaner puis silanisation), une monocouche de silane «acide». La mesure est destructive, le bombardement gravant la surface sur plusieurs nm de profondeur sur une surface d'analyse de 200 x 200  $\mu\text{m}$ .



FIG. 4.12: Photographie du Mini SIMS de la société Millbrook Scientific Instruments.

#### 4.4.2.2 Résultats

Deux types de mesures ont été réalisées : l'acquisition du spectre SIMS statique, avec 2 mesures correspondant à l'analyse des espèces chimiques présentes en surface et durant approximativement 30 s (figures 4.13 pour les cations et 4.14 pour les anions), et la mesure au fil de la gravure de la couche qui prend 10 min. (figures 4.15 et 4.16). La vitesse de «gravure» est de 2 nm.min<sup>-1</sup> sur la portion de surface définie précédemment.

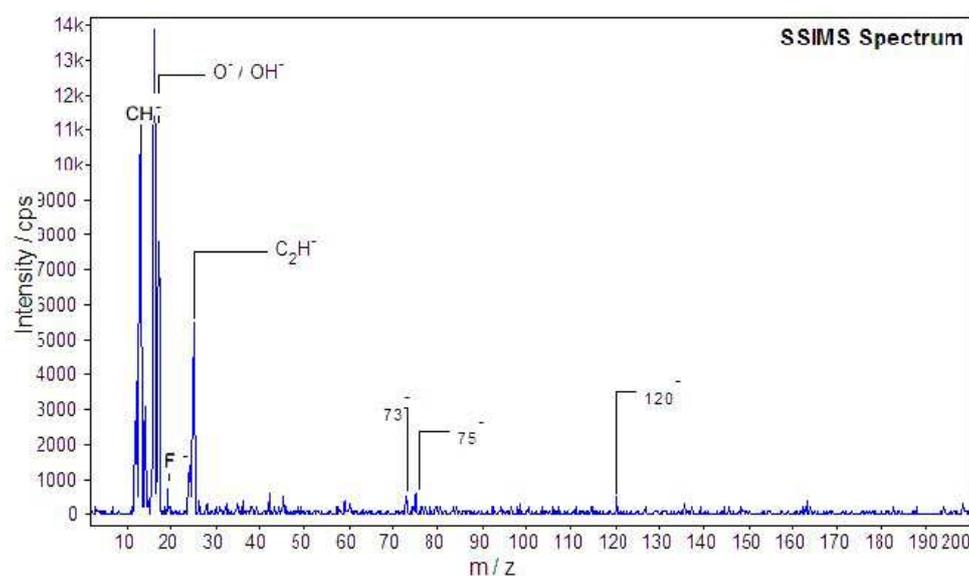


FIG. 4.13: Premier spectre statique obtenu par analyse au Mini SIMS.

Les spectres nous montrent clairement la présence d'espèces chimiques contenues dans le silane «acide». L'analyse en profondeur (courbes 4.15 et 4.16) révèle quant à elle que le greffage semble bien avoir lieu sous forme de monocouche : sur la courbe 4.16 nous voyons des espèces pratiquement disparaître au bout de 30 s (soit 1 nm de profondeur) tandis que la courbe 4.15 montre que le pic de Si est maximum au bout de ces 30 s. La couche de silane est donc supprimée

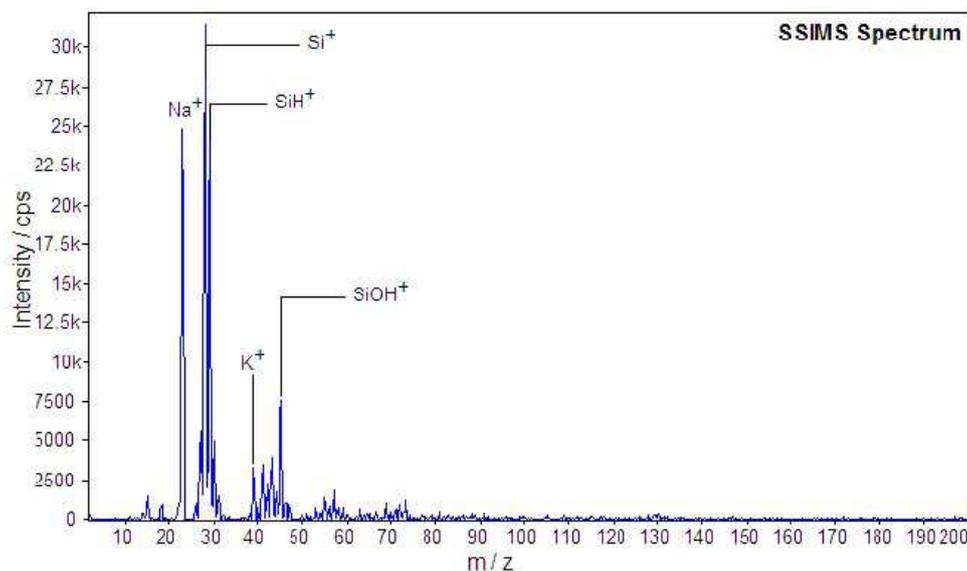


FIG. 4.14: Second spectre statique obtenu par analyse au Mini SIMS.

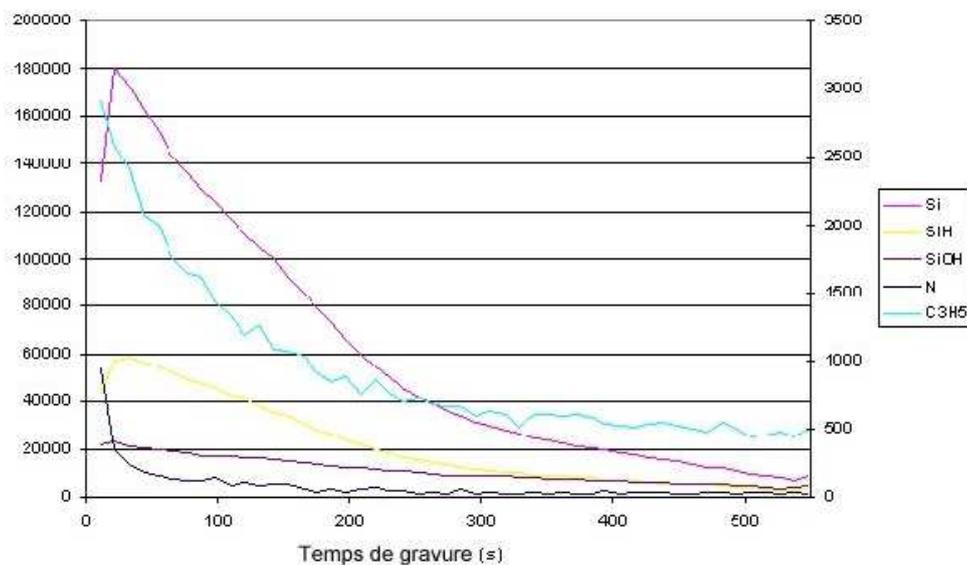


FIG. 4.15: Première analyse en profondeur de la couche de silane greffée effectuée à l'aide du Mini SIMS.

en 30 s pour laisser la place au Si à nu.

Ces expériences établissent, avec le protocole de greffage utilisé, que le greffage du silane «acide» s'effectue bien, après hydroxylation, à la surface du silicium, probablement en tant que monocouche de 1 nm d'épaisseur environ.

Nous pouvons extrapoler ces résultats au greffage sur silicium poreux et conclure légitimement par le greffage effectif du silane «acide» à la surface des porosités.

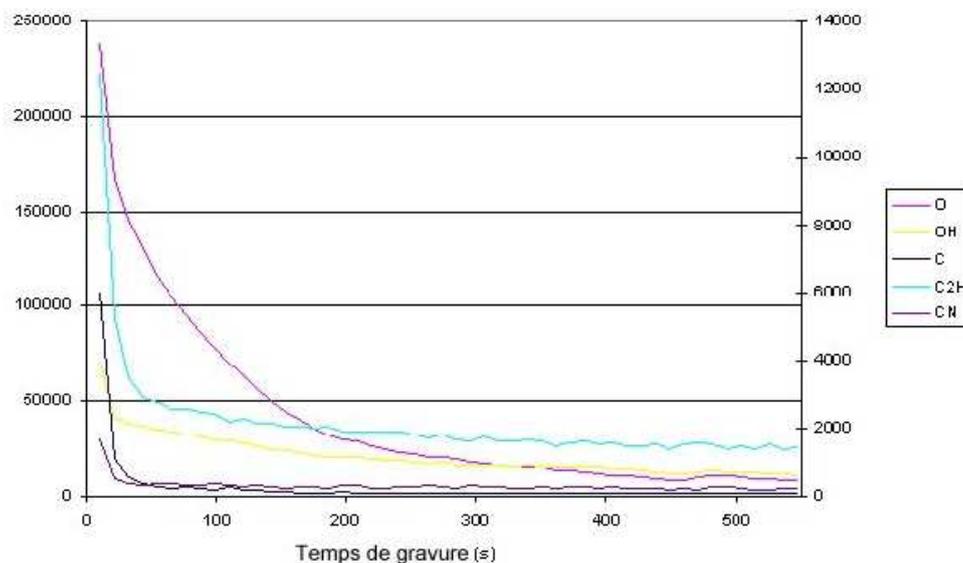


FIG. 4.16: Seconde analyse en profondeur de la couche de silane greffée effectuée à l'aide du Mini SIMS.

Un bon moyen de vérification, étant donné l'épaisseur de la couche, serait d'utiliser la méthode de perméabilité aux liquides présentée au chapitre précédent. En effet, si nous considérons que cette méthode permet de remonter au diamètre moyen des pores connaissant la perméabilité et la porosité des membranes, nous devrions, avec des membranes aux pores de 6 nm de diamètre par exemple, obtenir une mesure de ce diamètre à 4 nm après greffage. Cette méthode est encore actuellement en cours de test.

## 4.5 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les deux méthodes différentes utilisées pour assurer la conduction protonique dans la membrane en silicium poreux, qui sont l'imprégnation du volume poreux par un ionomère et la fonctionnalisation de la surface spécifique du silicium poreux par un silane.

Nous avons montré par imagerie M.E.B. et par des mesures de conductivité la bonne imprégnation des membranes par une solution de Nafion<sup>®</sup> à 5 %. De même, nous avons vérifié le greffage du silane «acide» à l'intérieur des porosités par des mesures de conductivité et par des mesures effectuées avec le mini SIMS qui ont prouvé la fixation du silane sous forme d'une couche de 1 nm en surface du silicium. Si la conductivité des membranes greffées est encore faible, de nouveaux silanes sont encore en test. La maîtrise de la géométrie du silicium poreux, contrairement au Nafion<sup>®</sup> dont nous ne contrôlons pas la structure, doit nous aider elle aussi à améliorer ces conductivités.

Les deux types de membranes seront utilisés pour réaliser les assemblages et les tests en pile

dans la suite.

## Bibliographie

- [1] R. G. Hockaday. Surface replica fuel cell for micro fuel cell electrical power pack. US patent 5759712, 1997.
- [2] Carla Heitner-Wirguin. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes : structure, properties and applications. *Journal of Membrane Science*, 120 :1–33, 1996.
- [3] H. Wendt and G. Kreysa. *Génie électrochimique*, chapter 8, pages 196–199. Dunod, 2001.
- [4] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup, and S. Walbran. Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes. *J. Phys. Chem. B*, 105 :3646–3662, 2001.
- [5] Y. Duvault-Herrera, N. Jaffrezic-Renault, P. Clechet, J. Serpinet, and D. Morel. Quantitative study of the hydroxylation and of the chemical grafting of oxidized porous silicon. *Colloids and surfaces*, 50 :197–206, 1990.
- [6] Millbrook Scientific Instruments. Site internet [http ://www.millbrook-instruments.com](http://www.millbrook-instruments.com), 2003.

## Chapitre 5

# Assemblage électrode - membrane - électrode

### 5.1 Introduction

Ce chapitre traite du montage des membranes, dont la fabrication a été relatée dans les chapitres précédents, en cellules unitaires de pile grâce à l'adjonction de catalyseurs et d'électrodes. Cet assemblage est communément nommé «électrode - membrane - électrode» (noté dans la suite E.M.E.) équivalent au «Membrane Electrodes Assembly» (M.E.A.) régulièrement trouvé dans la littérature. Ces couches supplémentaires ajoutées à la membrane sont souvent indissociables et constituent généralement une seule et même entité dans les piles à combustible afin de faciliter l'assemblage.

Dans notre cas, le rôle d'électrode proprement dite sera joué par les bords métallisés Cr-Au de la membrane car c'est là que se fera le contact électrique vers l'extérieur. Notre but est alors ici de déposer un catalyseur sur chaque face de la membrane pour les réactions d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode de la pile et d'assurer la conduction électronique entre les bords métallisés et la membrane elle-même afin de collecter le courant produit par la pile. La couche déposée doit de plus permettre la diffusion des gaz, donc être poreuse à ceux-ci et disposer d'une grande surface catalytique pour que les réactions s'effectuent avec le meilleur rendement. Les gaz ne doivent pas traverser la membrane sous peine d'une chute de rendement.

Nous allons étudier ici les caractéristiques du catalyseur à utiliser et les méthodes de dépôt à notre disposition pour réaliser l'assemblage avec la membrane tout en garantissant les propriétés sus-citées.

## 5.2 Quels catalyseurs pour les réactions ?

Comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre 1, les piles de types PEMFC et DMFC ont des températures de fonctionnement relativement basses (autour de 80°C). Or l'oxydation de l'hydrogène à l'anode ainsi que la réduction de l'oxygène à la cathode sont cinétiquement limitées à ces températures. C'est pourquoi l'emploi de catalyseurs de haute activité comme le platine ou les métaux de la famille des platinoïdes (deuxième et troisième triades du groupe VIII de la classification périodique) tels que le ruthénium ou le palladium est nécessaire. Dans le cas de l'emploi du méthanol comme combustible en fonctionnement direct à la place de l'hydrogène, l'utilisation d'alliages comme catalyseurs augmente l'activité catalytique du platine vis-à-vis de la réaction d'oxydation du méthanol. Le plus efficace dans ce cas, à ces températures, est l'alliage Pt / Ru de composition molaire 50 :50 [1].

Afin de maximiser la surface de catalyse, le recours à des supports de catalyseur tels que la suie et les charbons actifs de grande surface spécifique (environ 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) est fréquent dans les piles à combustible (PAC) basse température. Le Pt peut être déposé sur les charbons actifs sous forme de noir de Pt dispersé. Les supports de catalyseur de type charbons sont les plus utilisés dans les PAC aussi bien pour catalyser la réaction anodique que pour la réaction cathodique. L'entreprise Neah Power utilise quant à elle une couche épaisse de silicium poreux comme support à un dépôt de Pt : elle bénéficie ainsi de l'importante surface spécifique du matériau (voir chapitre 2).

Le but ultime de la catalyse est d'obtenir des particules de très petite taille pour augmenter le rapport surface sur volume ( $\frac{S}{V} = \frac{3}{r}$  pour une particule sphérique de rayon  $r$ ). La platinisation par échange ionique ou par imprégnation à partir d'une solution colloïdale de Pt conduit aux meilleurs résultats du point de vue de ce rapport. Nous n'avons pas exploré ces techniques de dépôt, notre optique de travail n'étant pas l'optimisation d'un système existant mais la démonstration du fonctionnement de la pile conçue. Du strict point de vue commercial, étant donné le coût du Pt, il est très important d'utiliser le Pt dispersé de la façon la plus efficace possible en réduisant la taille des particules et en réduisant par la même occasion le taux de Pt pour la même activité catalytique. Les recherches intensives menées sur les PAC ont permis en quelques années de diminuer ce taux de plusieurs mg.cm<sup>-2</sup> à quelques dixièmes de mg.cm<sup>-2</sup>. Il semble cependant qu'il y ait une limite à la réduction de taille des particules : pour les cristaux de Pt de tailles différentes, la masse ramenée à l'activité catalytique, facteur de mérite du point de vue économique, passe par un maximum pour une taille de cristaux de 3 nm. Il n'y a alors pas d'intérêt à diminuer la taille des particules sous cette limite [1].

Les conditions d'utilisation du catalyseur peuvent être améliorées par imprégnation avec un ionomère tel que le Nafion®. En effet, un tel ionomère peut être dissout dans de l'isopropanol ou dans d'autres solvants organiques et permet, s'il est combiné par imprégnation avec le catalyseur, d'améliorer le contact ionique entre les particules du catalyseur et donc l'efficacité du catalyseur [1].

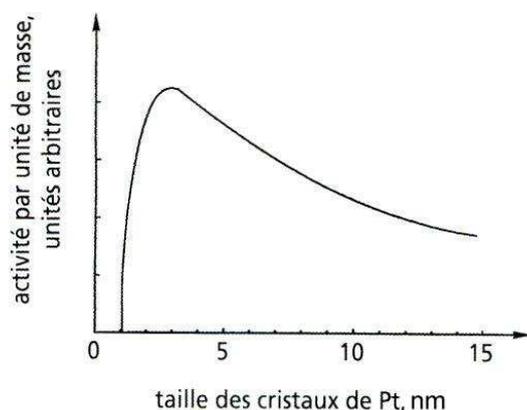


FIG. 5.1: *Activité catalytique en fonction de la taille des particules de Pt.*

## 5.3 Assemblage E.M.E. : les techniques utilisées

Cette partie va permettre de distinguer les techniques que nous avons employées pour déposer électrodes et catalyseur à la surface de la membrane. Dans un premier temps, nous aborderons les électrodes catalytiques commerciales utilisées puis nous montrerons les méthodes testées pour essayer de s'affranchir de ces électrodes.

### 5.3.1 Electrodes commerciales

#### 5.3.1.1 Caractéristiques

Ces électrodes ont été principalement approvisionnées auprès de la firme américaine E-tek, Inc. Elles sont constituées par un entrelacement de fibres de carbone sur lesquelles le catalyseur Pt est électrodéposé sur du charbon actif Vulcan XC-72. Un large choix dans la charge en Pt de l'électrode est donné par le fabricant. Pour notre part, nous avons utilisé des électrodes dont la charge en Pt sur le charbon actif est de 20 % et dont le taux de Pt est compris entre 0,2 (anode) et 0,35  $\text{mg.cm}^{-2}$  (cathode). Bien que nous ayons, au moins au début, travaillé avec anode et cathode dissemblables, le taux de Pt étant plus important à la cathode qu'à l'anode pour des questions de cinétiques de réaction différentes entre les deux électrodes, nous n'avons pas cherché à optimiser ce type de paramètre. Dans le chapitre suivant, ce détail sera transparent, les expériences en pile ayant été menées aussi bien avec deux électrodes identiques sur chaque face qu'avec des électrodes dissociées.

Il a été précisé précédemment que l'imprégnation des électrodes avec un ionomère de type Nafion<sup>®</sup> améliore les performances du catalyseur. Nous avons disposé durant ces travaux d'électrodes chargées en Nafion<sup>®</sup> (charge de 0,6-0,8  $\text{mg.cm}^{-2}$ ).

Finalement, les électrodes se présentent simplement comme un tissu aux propriétés conductrices et catalytiques dont l'épaisseur est de 0,35 mm (image MEB en figure 5.2). Ce tissu

est vendu par feuille carrée de 17 cm de côté. Il est hydrophobe afin de pouvoir évacuer plus efficacement l'eau produite par les piles.

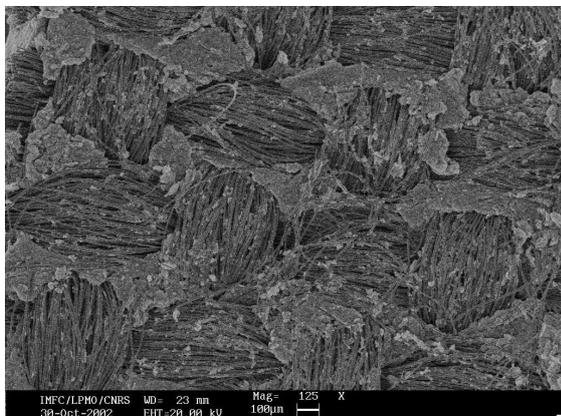


FIG. 5.2: Image obtenue par MEB d'une électrode E-tek. Nous pouvons distinguer l'entrelacement des fibres et le catalyseur disposé de façon désordonnée dans cet entrelacement.

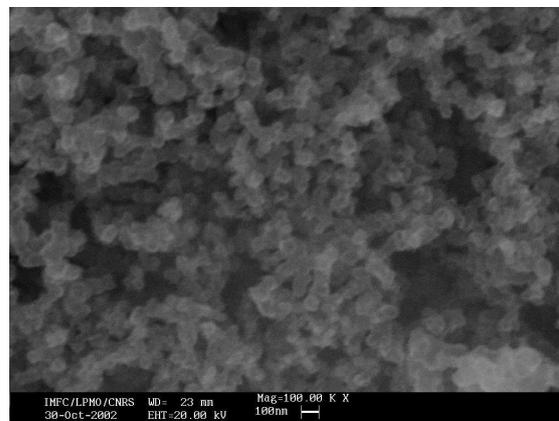


FIG. 5.3: Image obtenue par MEB d'une électrode E-tek. Zoom sur une partie catalytique constituée d'un agglomérat de particules de Pt déposées sur des charbons actifs.

### 5.3.1.2 Procédés de mise en place

L'idée est de réaliser le meilleur contact entre l'électrode et la membrane tout en établissant la connexion avec les bords métalliques. Pour cela, nous découpons le tissu de carbone aux dimensions de la cavité (figure 5.4).

Deux méthodes ont été utilisées avec le même succès pour solidariser ces électrodes en surface des membranes et garantir la continuité au niveau de la conduction protonique :

- pressage à chaud des électrodes contre la membrane,
- pressage à température ambiante avec l'utilisation de solution de Nafion<sup>®</sup> à 5 % comme colle, solution identique à celle précédemment utilisée pour l'imprégnation des porosités.

Le pressage à chaud ne peut être réalisé qu'avec une membrane imprégnée de polymère. Les électrodes sont simplement posées dans la cavité de membrane après avoir été découpées aux dimensions de celle-ci, et maintenues dans leurs cavités grâce à des lames de verre. Une masse de 1 kg est posée sur la lame de verre supérieure pour réaliser le pressage. L'ensemble est placé dans une étuve à 150 °C (pour le Nafion<sup>®</sup>, cette température dépendant du polymère employé pour l'imprégnation) durant une heure ce qui permet de reliquéfier légèrement le polymère en surface de la membrane et de créer ainsi l'adhérence avec les électrodes. Cette méthode a pour inconvénient de ne pas être utilisable avec les membranes greffées puisqu'il n'y a rien pouvant servir de colle conductrice en surface de la membrane et que de plus le greffage ne résiste pas à des températures de plus de 100°C.

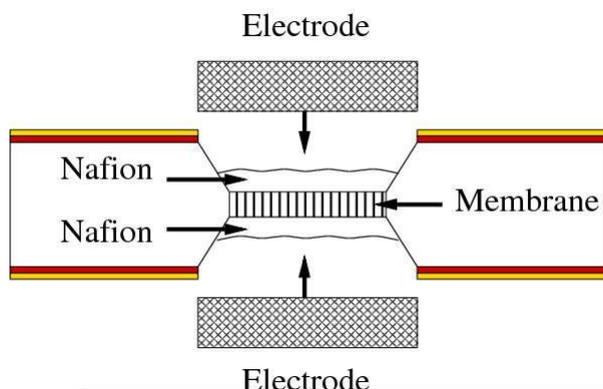


FIG. 5.4: Schéma de principe de l'assemblage entre les électrodes commerciales E-tek et la membrane conductrice de protons.

La deuxième méthode de pressage est par contre adaptée aux deux types de traitement, l'imprégnation de polymère comme le greffage. Le pressage à température ambiante a cependant lui aussi un inconvénient : il nécessite d'utiliser une quantité supplémentaire non négligeable de solution de Nafion<sup>®</sup> à 5 %. La méthode consiste en effet à déposer  $2 \mu\text{l}$  de solution en surface de la membrane puis de déposer l'électrode dans la cavité remplie de Nafion<sup>®</sup>. Une lame de verre vient ensuite presser l'électrode dans sa cavité. L'ensemble est retourné et l'autre face est traitée de façon identique. Une masse de 1 kg est alors posée sur la lame de verre supérieure pendant 15 minutes.

Avec ce collage, les membranes greffées silane sont donc aussi imprégnées de Nafion<sup>®</sup> sur une faible épaisseur.

**Remarque :** Une première méthode était de poser simplement les électrodes sans presser en surface de la membrane après avoir rajouté quelques  $\mu\text{l}$  de solution de Nafion<sup>®</sup>. Cette méthode trop aléatoire au niveau des résultats en pile a été abandonnée au profit du collage par pressage.

### 5.3.2 Poudre de carbone platinée

Une autre solution que nous avons expérimentée consiste à réaliser un film catalytique mince en surface de la membrane. Des poudres de carbone platiné commerciales sont disponibles à cette fin. Nous avons utilisé la poudre EC-20-PtC d'Electrochem, Inc contenant la même charge de Pt sur le charbon actif que les tissus d'électrodes E-tek (20 %). Cette poudre doit être mélangée avec un ionomère en solution ([1] p.276), une solution de Nafion<sup>®</sup> à 5 % du même type que celle servant à l'imprégnation des membranes par exemple, pour produire une encre ou une pâte qui peut alors être déposée en surface de la membrane d'abord sur une face puis, après séchage, sur l'autre face. Industriellement, ce type d'encre est généralement déposée par pulvérisation en fines gouttelettes (spray).

Nous avons, de notre côté, déposé manuellement la pâte ainsi constituée sur la membrane.

Cette technique, quoique théoriquement séduisante pour effectuer un dépôt de catalyseur de l'épaisseur désirée (de préférence la plus fine possible) quand les tissus d'électrodes sont relativement épais, a été abandonnée après plusieurs essais infructueux. En effet, le mélange ne s'effectue pas facilement et la pâte, en séchant, provoque des cassures et des discontinuités dans la couche déposée. De plus, les couches déposées de cette manière se sont avérées non conductrices alors qu'elles doivent, en plus de leur rôle catalytique, assurer la connexion électrique avec les bords métalliques. De mauvaises proportions dans le mélange poudre - solution de Nafion<sup>®</sup> ne sont sans doute pas étrangères à cet échec.

### 5.3.3 Pulvérisation cathodique

La troisième option envisagée est de déposer le catalyseur par pulvérisation cathodique à partir d'une cible de Pt. Cette technique, déjà utilisée par d'autres laboratoires [2], semble intéressante pour permettre de réduire la quantité de Pt des PAC et donc de réduire le coût total des PAC. L'idéal serait d'obtenir une couche la plus mince possible (quelques nm) qui épouserait la rugosité du silicium poreux, rugosité pouvant être augmentée artificiellement par le procédé de R.I.E. vu en chapitre 3 pour bénéficier d'une plus grande surface de catalyse que la simple surface plane de la membrane. La couche de Pt doit cependant être suffisamment épaisse pour assurer la conduction vers les bords métalliques. Son épaisseur dépend fortement de la rugosité donnée à la surface de la membrane : elle peut varier de 5 (monocouche) à 30 nm. Cette couche est déposée localement sur la partie membrane grâce à un masquage mécanique nous permettant ainsi d'écartier tout risque de court-circuit entre les deux faces qui pourrait survenir par un dépôt sur les flancs de découpe. Nous faisons cependant légèrement déborder le dépôt sur les bords métallisés chrome - or de la membrane afin de relier électriquement la partie membrane à ses bords, bords qui jouent le rôle d'électrodes collectrices de courant de la pile.

**Remarque :** Dans le cas d'une membrane imprégnée de ionomère, une couche de ce ionomère reste en surface de la membrane et la rugosité de la membrane ne peut donc être utilisée comme un avantage. Par contre, dans le cas d'une membrane greffée, la rugosité augmente la surface catalytique disponible.

Le problème majeur de cette méthode provient de la température locale atteinte par la membrane au moment du dépôt, température évaluée entre 100 et 150°C. Le greffage ne résistant pas à des températures supérieures à 100°C, la solution est de réaliser le greffage des fonctions après le dépôt de Pt. En ce qui concerne l'imprégnation, nous savons que la structure du Nafion<sup>®</sup> est probablement modifiée par la température du dépôt par plasma et par le plasma lui-même et que le Nafion<sup>®</sup> n'aura donc pas les propriétés optimales de conduction protonique après le dépôt.

L'aspect de la couche déposée est représentée sur la figure 5.5. Les grains de Pt ont un diamètre d'environ 5 nm.

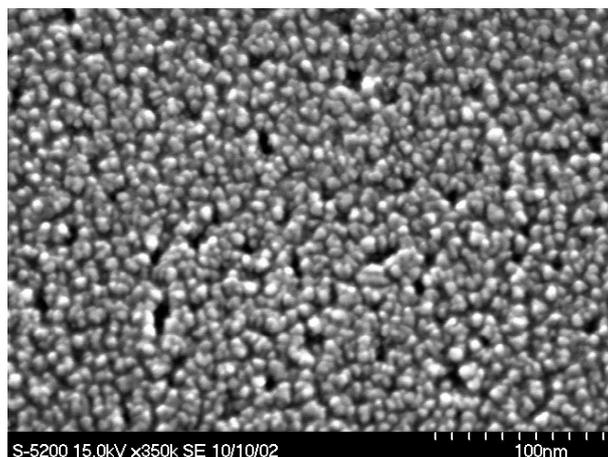


FIG. 5.5: Aspect du dépôt de Pt par pulvérisation cathodique, image réalisée avec le M.E.B. à effet de champ Hitachi S-5200.

#### 5.3.4 Noir de platine

La quatrième méthode utilisée pour le dépôt de catalyseur est l'électrodéposition de noir de Pt. Afin de réaliser cette électrodéposition, la surface de la membrane doit être conductrice électrique. Pour cela, nous déposons de la même manière que dans le cas précédent une couche mince de platine (de quelques nm) par pulvérisation cathodique en surface de la membrane de façon identique sur les deux faces. L'épaisseur de cette couche a été calibrée de manière à être la plus fine possible tout en assurant la conduction électrique.

L'électrodéposition de noir de Pt peut alors avoir lieu. Ce dépôt est réalisé par l'intermédiaire d'une solution composée d'1 g d'acide chloroplatinique, de 0,01 g d'acétate de plomb et de 33 ml d'eau, dans laquelle nous faisons passer un courant. Les bords métallisés de la membrane tiennent lieu d'électrode (cathode), l'autre électrode étant une pointe de carbone. Nous déposons 2  $\mu$ l de solution de platine en surface de la membrane, l'électrode de carbone est mise en contact avec la solution et le courant est alors déclenché. L'épaisseur du dépôt, à concentration de solution fixée, dépend simplement du courant imposé et du temps d'électrodéposition. L'aspect du dépôt est présenté en figure 5.6.

Cette méthode de dépôt de catalyseur, bien que lourde en terme de procédé (2 dépôts consécutifs), est satisfaisante car la membrane ne subit pas de contraintes mécaniques comme dans le cas du collage et l'épaisseur de la couche est nettement moins importante que celle des tissus de carbone platinés. Mais elle possède aussi les inconvénients de la méthode précédente : le greffage doit être pratiqué après la pulvérisation cathodique et le Nafion<sup>®</sup>, même réhydraté, n'est plus dans des conditions optimales d'utilisation.

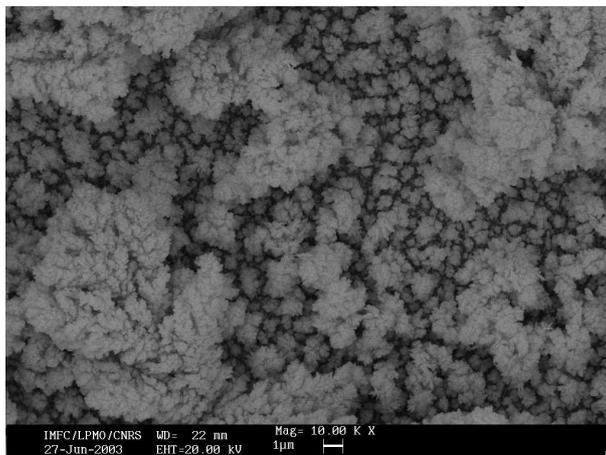


FIG. 5.6: Image M.E.B. du noir de Pt électrodéposé.

### 5.3.5 Redéposition de platine par R.I.E.

Il s'agit ici de se servir du redépôt provoqué par la R.I.E. lors du débouchage des pores. Nous avons vu précédemment que l'or déposé sur les contours massifs des membranes se fait lui aussi attaquer par le procédé de gravure plasma utilisé pour graver le silicium et se redépose à la surface des membranes poreuses. Si la quantité d'or redéposée ne semble pas nuire au bon fonctionnement de la membrane, il reste que cet or est inutile et représente une faille dans le procédé.

Nous avons alors imaginé d'utiliser ce défaut comme un atout en remplaçant la couche d'or par une couche de platine déposée dans les mêmes conditions que l'or par pulvérisation cathodique. Le Pt résistant lui aussi à la fois au HF et au KOH, ce remplacement ne cause a priori aucun changement sur le procédé de fabrication des membranes dans son ensemble. La littérature [3, 4] nous indique que le Pt se comporte à peu près de la même façon que l'or en R.I.E.. C'est un mauvais masque de R.I.E. et doit donc se redéposer sensiblement dans les mêmes conditions.

C'est ce que nous pouvons remarquer sur la figure 5.7 : le Pt se redépose sous forme d'amas dispersés comme l'or.

Même si ce Pt se révélait catalytique, il n'y a pourtant pas ici de contact électrique établi entre la membrane et ses contours métalliques. Il faut donc ajouter une couche supplémentaire qui peut être un tissu conducteur de fibres de carbone sans Pt pressé simplement contre la surface de la membrane, l'essentiel étant de créer une connexion électrique entre le Pt redéposé, le tissu de carbone et les bords métalliques de la membrane.

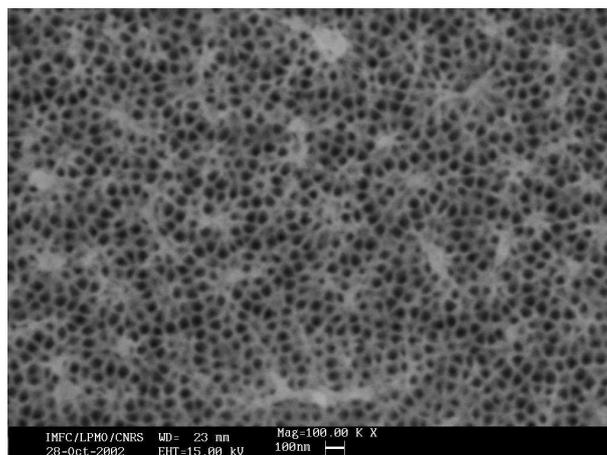


FIG. 5.7: Image M.E.B. du redépôt du Pt par R.I.E. sur la membrane poreuse.

## 5.4 Caractérisation du catalyseur

Le but est de quantifier l'effet catalytique des couches déposées. En effet, nous nous sommes concentrés sur le fait que le Pt est le catalyseur de référence pour les réactions recherchées et avons trouvé des méthodes faciles à mettre en œuvre pour en déposer sur la surface des membranes. Notre souci n'a jusque là pas résidé dans la quantité ni dans la qualité du Pt déposé. Nous ne savons donc pas à ce stade si la couche est bien catalytique ou non.

### 5.4.1 Principe

Nous avons choisi de mesurer la quantité d'eau produite par un demi assemblage E.M.E. (montage à une seule électrode) avec chaque méthode de dépôt d'électrodes / catalyseur (la méthode avec la poudre de carbone platinée n'a pas été testée ici, étant donné les difficultés rencontrées lors de son dépôt).

L'assemblage électrode - membrane à tester est monté dans une cellule permettant l'arrivée et l'évacuation de l'hydrogène sur la face sur laquelle est assemblée l'électrode. Cette cellule peut être n'importe laquelle de celles décrites et employées pour les tests en pile aux chapitres suivants. Les arrivées et évacuations d'oxygène de l'air sont bouchées, l'oxygène arrivant simplement par diffusion à travers la cellule. L'hydrogène et l'oxygène arrivant sur l'électrode en quantités non stœchiométriques, il n'y a pas de risque d'explosion et cela produit de l'eau sur cette électrode si le dépôt effectué sur la membrane est bien catalytique.

### 5.4.2 Résultats

Les assemblages, préalablement pesés avec la cellule, sont alimentés en combustible hydrogène et par diffusion de l'oxygène de l'air. Ils sont ensuite régulièrement pesés pour mesurer la quantité d'eau produite au fil de l'expérience pour un même débit d'hydrogène.

Nous avons utilisé, pour ces manipulations, des membranes imprégnées avec la solution de Nafion® à 5 % mais nous aurions pu tout aussi bien utiliser des membranes fonctionnalisées.

Sur les 4 dépôts testés de cette façon, seuls deux ont occasionné une production mesurable d'eau : les électrodes E-tek et le noir de Pt, dont les résultats en terme d'eau produite en fonction du temps sont recensés sur les courbes de la figure 5.8.

Le dépôt par pulvérisation cathodique ainsi que le redépôt par R.I.E. (provenant lui aussi à l'origine d'une pulvérisation plasma) n'ont pas montré d'effets catalytiques par cette méthode.

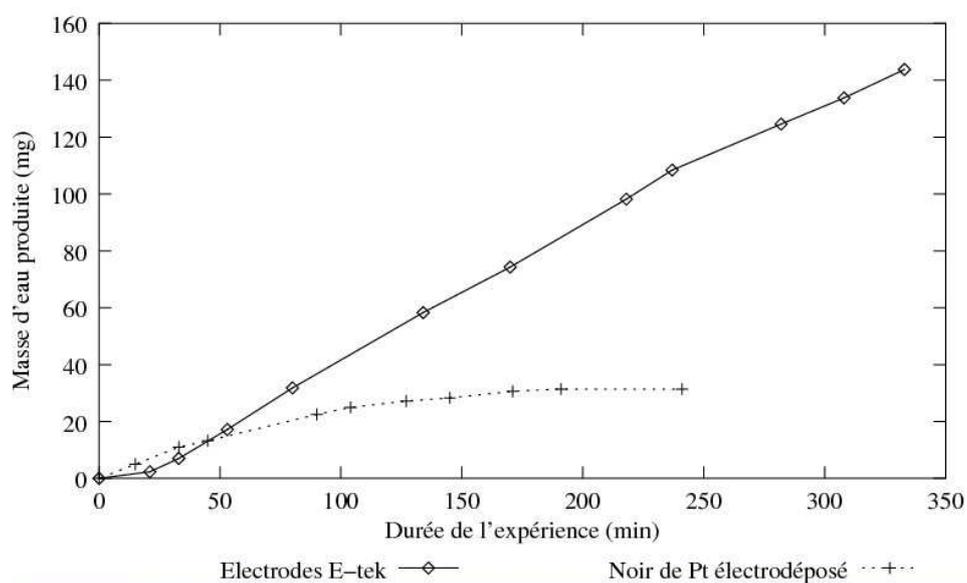


FIG. 5.8: Comparaison de la quantité d'eau produite en fonction du temps avec les électrodes commerciales E-tek et le noir de Pt électrodéposé.

Les électrodes E-tek semblent produire, d'après la figure 5.8, une meilleure catalyse de la réaction que le noir de Pt. Il faut cependant mettre en avant le fait que le dépôt de noir de Pt n'est pas, à l'heure actuelle, optimisé en terme de quantité de Pt déposé et de méthode de dépôt. Des progrès sont encore à rechercher à ce niveau mais il reste que ce dépôt a déjà intrinsèquement des effets catalytiques.

## 5.5 Conclusion

Nous avons déterminé dans ce chapitre deux types d'électrodes catalytiques potentiellement utilisables : seuls les électrodes E-tek en tissu de fibres de carbone et le noir de Pt électrodéposé ont en effet montré des effets catalytiques parmi les dépôts d'électrodes testés. Ce sont donc ces solutions qui seront utilisées pour les mesures des cellules en pile.

## Bibliographie

- [1] H. Wendt and G. Kreysa. *Génie électrochimique*, chapter 10, pages 268–276. Dunod, 2001.
- [2] C. Pagan. Energies renouvelables : sur la piste de l'hydrogène. *Le journal du CNRS*, 160-161 :25, avril-mai 2003.
- [3] R. Legtenberg, H. Jansen, and M. Elwenspoek. Anisotropic RIE of Si using SF<sub>6</sub> / O<sub>2</sub> / CHF<sub>3</sub> gas mixtures. *J. Electrochem. Soc.*, 1995.
- [4] H. Jansen, M. de Boer, J. Burger, R. Legtenberg, and M. Elwenspoek. The black silicon method ii : the effect of mask material and loading on the reactive ion etching of deep silicon trenches. *Microelectronic Engineering*, 27 :475–480, 1995.

## Chapitre 6

# Performances des piles fabriquées

### 6.1 Introduction

Nous disposons maintenant de tous les éléments nécessaires à la constitution d'une cellule unitaire de pile à combustible : la membrane a été traitée de façon à conduire les protons (greffage ou imprégnation) et plusieurs types de catalyseurs sont possibles.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au test des cellules unitaires assemblées en pile en décrivant le mode opératoire (alimentation en gaz et montage en cellule de test) et aux mesures et résultats en pile pour les différents types de traitements et de catalyseurs.

### 6.2 Les montages de test en pile

#### 6.2.1 Cellules de test

Afin de mesurer les performances de nos cellules unitaires en tant que piles, elles nécessitent un système permettant l'arrivée des gaz ou liquides au bon endroit, une étanchéité entre les deux côtés de la membrane (pour ne pas que combustible et comburant se retrouvent en contact en présence de catalyseur), une évacuation de l'eau produite par la réaction au niveau de la cathode et la prise des contacts électriques de chaque côté de la cellule permettant l'acheminement du courant produit. Toutes ces fonctions sont réalisées par une cellule de test.

Plusieurs cellules ont été utilisées au fur et à mesure de l'avancement du projet. La première cellule de test (figure 6.1), réalisée par Sagem en résine par un procédé de stéréolithographie, n'était pas véritablement adaptée aux dimensions des membranes et nécessitait l'emploi d'«adaptateurs» épais en cuivre doré, de joints conducteurs, ces surépaisseurs servant à ne pas presser directement sur la membrane et à réaliser l'étanchéité entre les deux faces, et d'un joint en Teflon<sup>®</sup> pour éviter les courts-circuits (figure 6.2).

Bien qu'une cellule corrigée par Sagem en kel-f ait été réalisée, elle n'a pas été utilisée, n'étant toujours pas conforme à nos souhaits. Le changement de matériau pour la fabrication était destiné à des mesures de pile en température, la résine utilisée pour la stéréolithographie



FIG. 6.1: Première cellule de test réalisée en résine par stéréolithographie par Sagem.

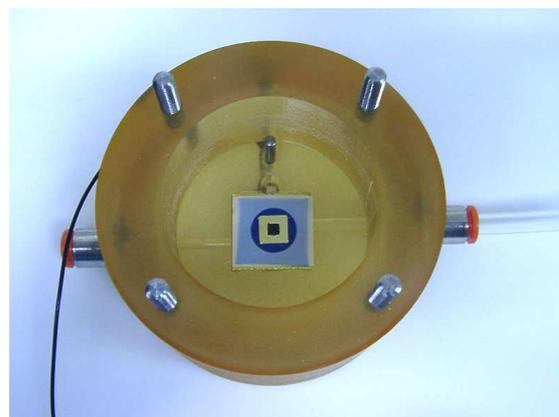


FIG. 6.2: Intérieur de la cellule de test en résine avec assemblage plaquette de cuivre doré - joint conducteur - joint Teflon® - pile.

commençant à se déformer à partir de 80°C.

La cellule utilisée actuellement représentée en figure 6.3, quoique toujours imparfaite, répond à nos attentes : elle a cette fois été fabriquée en fonction de nos dimensions et ne nécessite que l'utilisation de joints conducteurs pour que le serrage des deux parties de la cellule ne se fasse pas brutalement des électrodes de la cellule contre les parties métallisées de la pile et que l'étanchéité soit garantie. Ainsi encadrée, par un serrage approprié des deux parties de la cellule avec un tournevis dynamométrique, chaque assemblage E.M.E. est alors prêt à être testé en tant que pile si nous lui fournissons le combustible.

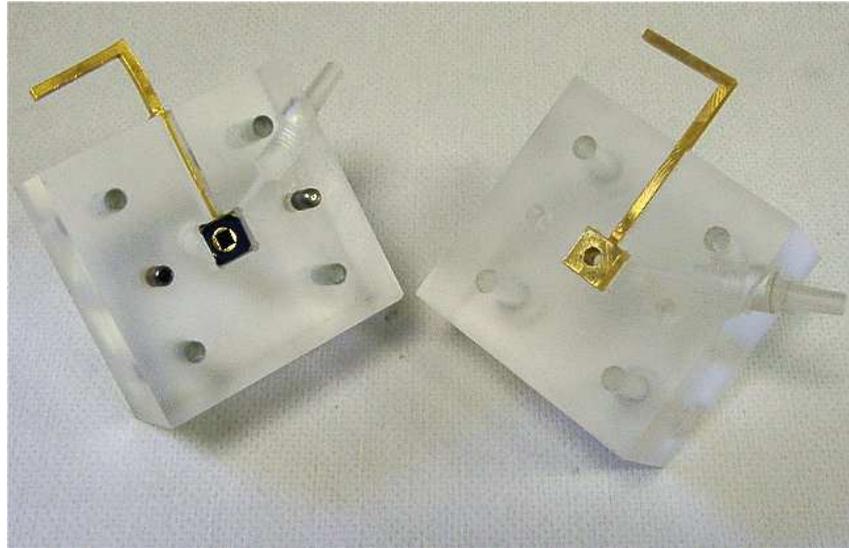


FIG. 6.3: Cellule de test en plexiglass adaptée aux dimensions des membranes. La partie gauche possède une cavité permettant de déposer l'ensemble joint conducteur - membrane - joint conducteur sur une électrode placée en fond de la cavité et la partie droite une autre électrode qui s'emboîte dans la cavité sur l'assemblage.

### 6.2.2 Production du combustible

Le combustible principalement utilisé pour alimenter les piles fabriquées est l'hydrogène bien que l'on verra que certaines membranes ont démontré un fonctionnement prometteur en pile avec le méthanol.

Le problème de l'alimentation en hydrogène pour les piles miniatures n'est pas le coeur du sujet développé ici. Les lecteurs intéressés trouveront en annexe E quelques pistes actuellement développés par les laboratoires. Pour notre part, nous avons utilisé pour nos tests une simple cellule d'électrolyse composée d'une source de courant 1,13 A - 56 V connectée à un tube en U rempli d'une solution d'hydroxyde de sodium à 20 %. Cette cellule est largement suffisante pour assurer les faibles débits requis pour l'alimentation de la pile en hydrogène. Les électrodes en contact avec la solution sont des fils de platine de 1 mm de diamètre.

Nous disposons donc d'une source d'hydrogène et d'oxygène dont les débits sont réglables avec le courant imposé. Afin d'avoir une idée des débits imposés par notre cellule, nous les avons mesurés en fonction du courant d'alimentation de l'électrolyse (figure 6.4). Ceci nous permettra de connaître les besoins en hydrogène de chaque pile.

Les mesures, dans la suite, ont été effectuées généralement avec un courant d'alimentation de l'électrolyse très faible compris entre 0,01 A et 0,05 A soit un débit d'hydrogène de l'ordre de 0,07 à 0,3 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>.

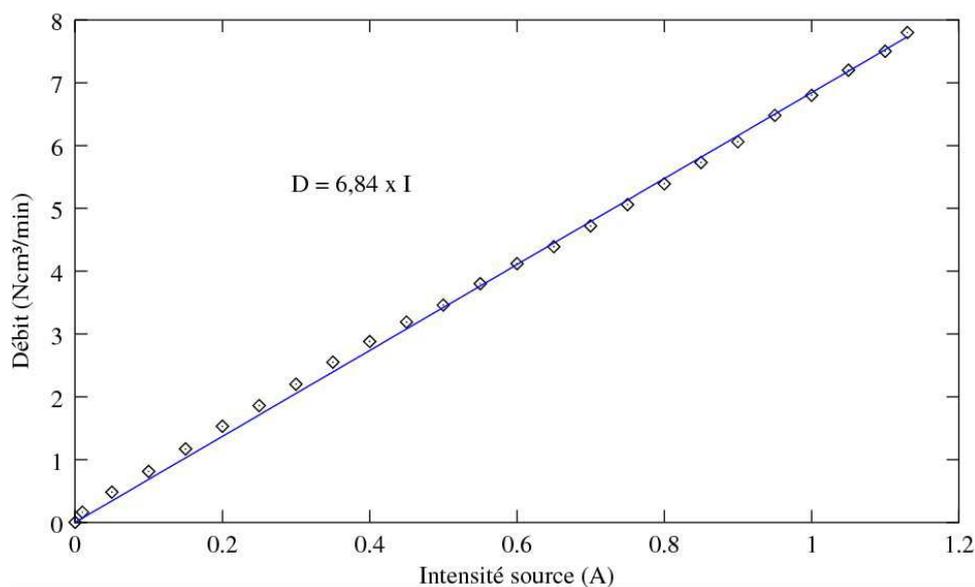


FIG. 6.4: Mesures du débit d'hydrogène  $D$  produit par électrolyse en fonction du courant  $I$  imposé par la source.

### 6.2.3 Banc de test des piles

L'ensemble du banc de test des assemblages E.M.E. est représenté en figure 6.5. Il comprend donc la source de courant 1,13 A - 56 V (à gauche) alimentant la cellule d'électrolyse en U. Cette cellule fournit l'hydrogène à la cellule de test qui l'achemine au niveau de l'anode de l'E.M.E.. L'oxygène est fourni à la cathode par l'air ambiant bien que notre cellule d'électrolyse puisse aussi l'alimenter. Les électrodes de la cellule de test, permettant de collecter le courant et la tension produits par la pile, sont reliées à un ampèremètre et à un voltmètre ainsi qu'à un ordinateur (non représenté sur la figure) permettant l'acquisition de ces données.

## 6.3 Résultats

Les mesures sont réalisées de la manière suivante. Nous alimentons l'assemblage E.M.E. en hydrogène et en oxygène de l'air par l'intermédiaire de la cellule de test ; nous suivons le démarrage et la montée en courant en branchant la pile en "court-circuit", c'est-à-dire en rebouclant le circuit reliant l'ampèremètre et le voltmètre à la cellule de test : cela nous permet de connaître le courant maximum débitée par la pile puisque nous sommes alors en charge minimale. Après stabilisation du courant, nous insérons différentes valeurs de résistances entre 5  $\Omega$  et 100 k $\Omega$  pour obtenir la courbe de caractéristique courant-tension de notre pile. La tension à l'abandon (ou tension en circuit ouvert), qui représente la force électromotrice de la pile, est la tension lorsque la résistance de charge est infinie, soit quand le circuit est ouvert.

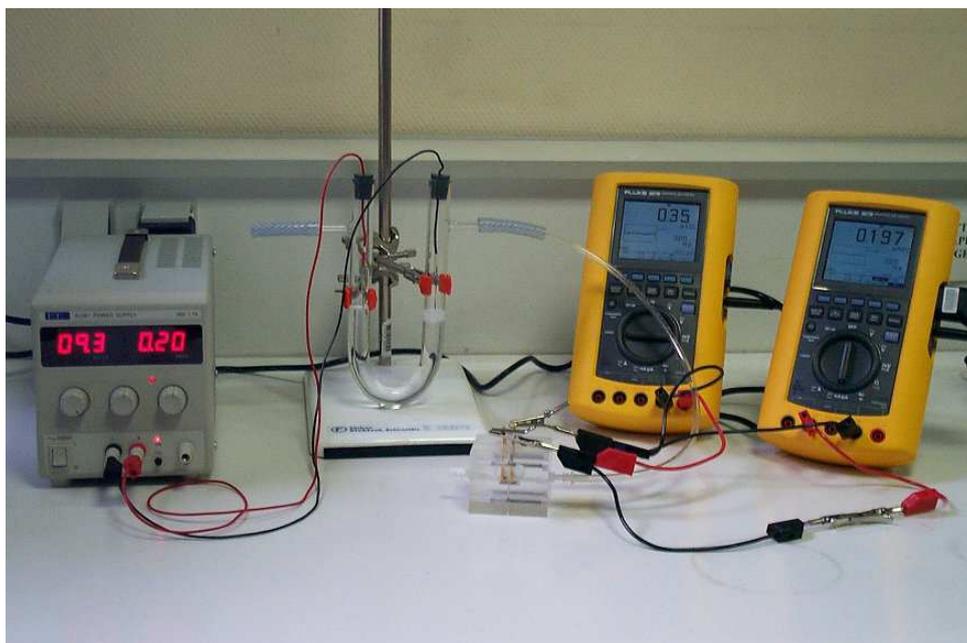


FIG. 6.5: Banc de mesures des piles unitaires.

### 6.3.1 Performances des piles à membranes imprégnées de ionomère

#### 6.3.1.1 Mesures : influence de l'hydratation du Nafion®

Les performances présentées ont été obtenues avec les électrodes E-tek collées au Nafion® sur la membrane.

Les membranes ionomères comme le Nafion® nécessitent, pour fonctionner de façon optimale, un prétraitement qui consiste généralement en diverses phases d'immersion de la membrane dans des liquides à ébullition : eau déionisée, acide sulfurique puis rinçage à l'eau déionisée..

Les mesures en pile des membranes imprégnées de ionomère ont montré elles aussi la nécessité d'hydrater préalablement le ionomère avant les mesures. En effet, si ces piles démarrent et produisent du courant assez rapidement sans hydratation de la membrane (figure 6.6), elles ne parviennent à atteindre que des performances faibles (figure 6.7).

Eu égard à la fragilité de nos membranes, les ébullitions sont proscrites car elles provoquent trop de contraintes mécaniques et finissent par entraîner la rupture des membranes. Nous avons préféré pour l'hydratation du Nafion® contenu dans les pores et celui servant de colle une méthode douce par immersion de la membrane dans une solution d'acide sulfurique à 20 % à température ambiante mais durant 24 h. La membrane est ensuite rincée à l'eau déionisée à température ambiante pendant 1 h.

Bien que l'hydratation du Nafion® soit synonyme de gonflement pour le Nafion (jusqu'à 50 % en plus de sa taille à sec pour un film), nous n'avons pas remarqué de rupture des membranes imprégnées et hydratées au niveau des pores. Le Nafion® contenu dans les pores doit donc s'étirer

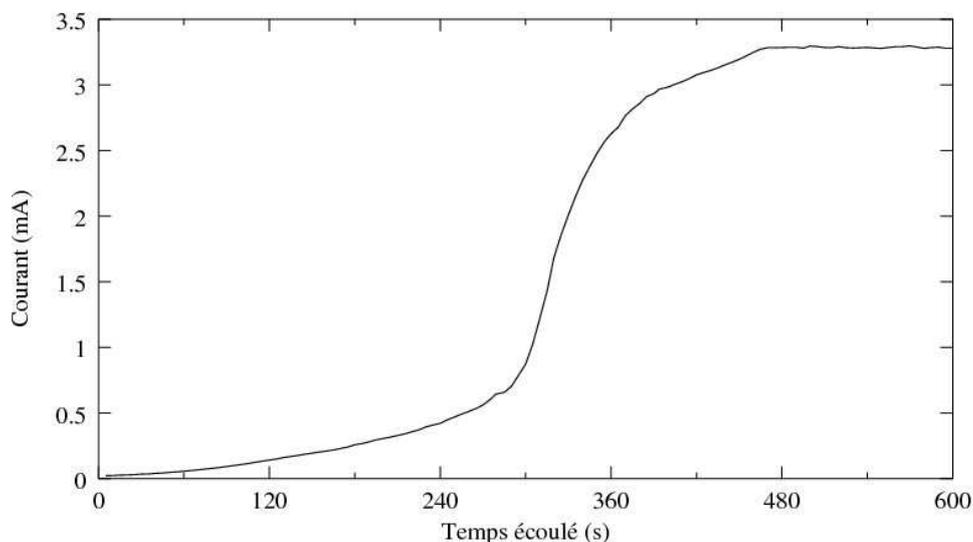


FIG. 6.6: Courbe de démarrage caractéristique d'une pile unitaire à membrane imprégnée Nafion<sup>®</sup> non hydratée : la courbe représente les 10 premières minutes de fonctionnement de la pile. La membrane en silicium poreux est de type N<sup>+</sup> avec un diamètre de pores moyen de 30 nm.

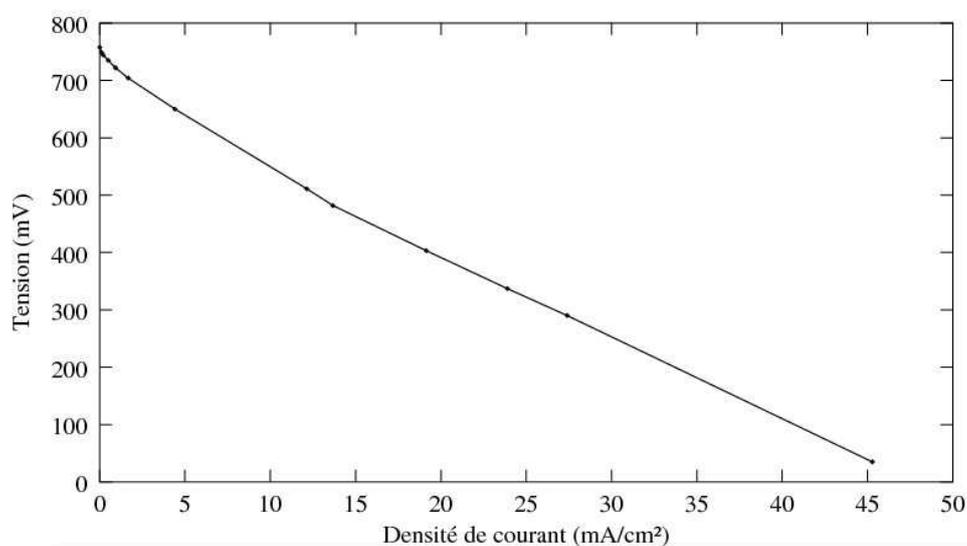


FIG. 6.7: Caractéristique courant-tension d'une pile unitaire à membrane imprégnée Nafion<sup>®</sup> avant acidification du Nafion<sup>®</sup>.

jusqu'à être bloqué par les paroi des pores et celui servant au collage doit pouvoir s'étendre sans problème majeur.

Les meilleurs résultats obtenus après hydratation d'une membrane imprégnée Nafion<sup>®</sup> de type N<sup>+</sup> aux pores de diamètre 30 nm sont donnés par la courbe en figure 6.8.

Pour ce type de membrane, une densité de courant de  $101 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a été atteinte avec une

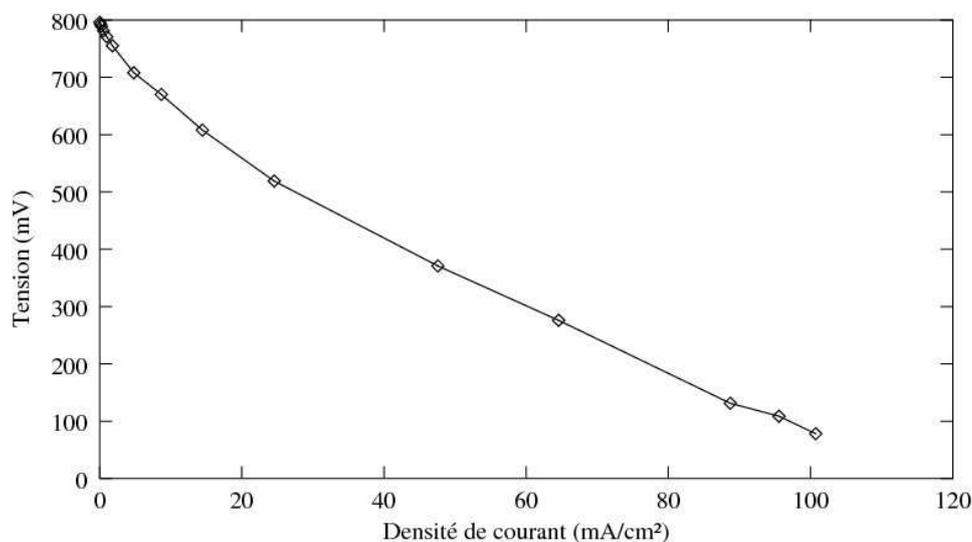


FIG. 6.8: Caractéristique courant-tension d'une pile unitaire à membrane imprégnée Nafion<sup>®</sup> hydratée.

tension en circuit ouvert de 796 mV. La densité de puissance disponible avec ce type de pile, calculée pour une surface de membrane de 7,1 mm<sup>2</sup>, est de l'ordre de 18 mW.cm<sup>-2</sup> (tableau 6.1).

Dernièrement, un test a été effectué avec une membrane de même type mais imprégnée avec le polysulfone sulfoné par le LEPMI et des performances encourageantes ont été enregistrées (tableau 6.1). Une optimisation de l'imprégnation du polysulfone pourrait nous permettre d'égaliser et peut-être de dépasser les performances obtenues avec les membranes imprégnées Nafion<sup>®</sup>.

Toutes les meilleures performances de piles imprégnées de polymère ont été obtenues avec des membranes de diamètre moyen de pores de 30 nm. Pour des diamètres inférieurs, nous avons pu remarquer une dégradation des performances, probablement due à une mauvaise imprégnation des membranes : le polymère pénètre moins bien ce qui amène un pourcentage non négligeable de trous à ne pas être correctement remplis. D'où une quantité moindre de pores participant à la conduction et des pores non remplis qui peuvent entraîner le passage du combustible de l'anode à la cathode («cross over») : les performances de la pile chutent alors drastiquement.

### 6.3.1.2 Influence de la quantité de solution de Nafion<sup>®</sup> utilisée pour l'imprégnation

Nous avons vu dans le chapitre 4 lors du procédé d'imprégnation du Nafion<sup>®</sup> que si l'on considère le volume poreux (approximé avec 50 % de porosité), une quantité de 3,5  $\mu$ l de solution de Nafion<sup>®</sup> à 5 % serait suffisante. Les mesures en pile ont montré qu'il faut un minimum de deux fois plus de solution pour atteindre les performances des piles non hydratées (figure 6.9).

TAB. 6.1: Tableau récapitulatif des performances maximum obtenues avec des piles à membranes imprégnées de ionomère.

	Courant maximum atteint (mA)	Densité de courant maximale ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Tension en circuit ouvert maximale atteinte (mV)	Densité de puissance disponible maximale ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Membrane imprégnée Nafion®	3,5	46	760	8
Membrane imprégnée Nafion® et acidifiée	7,1	101	796	17,8
Membrane imprégnée polysulfone	1,66	23,7	760	3

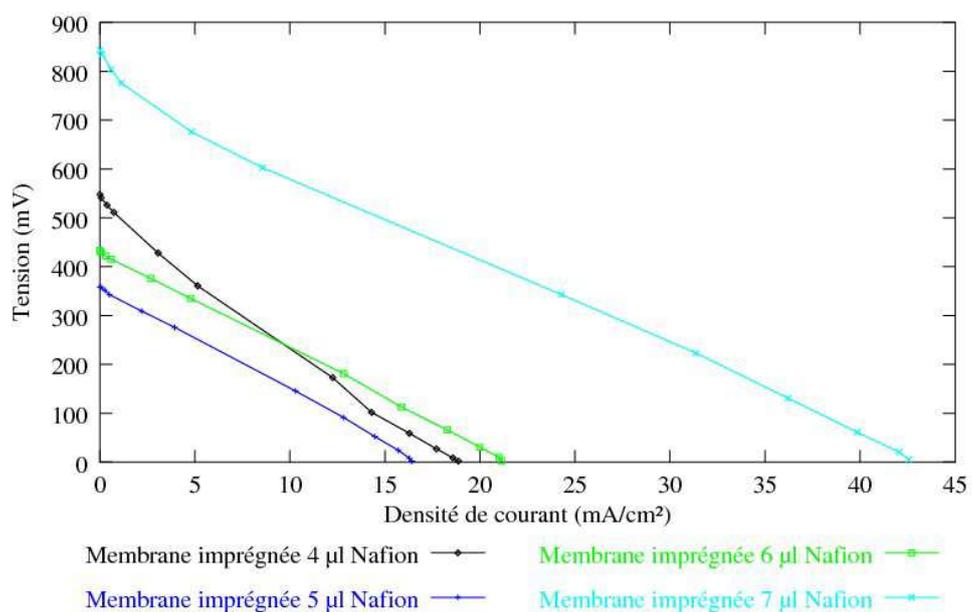


FIG. 6.9: Influence de la quantité de Nafion® introduite dans la membrane poreuse : les performances doublent à partir de 7 µl de solution de Nafion® à 5 %.

### 6.3.2 Performances des piles à membranes fonctionnalisées

Là encore, les mesures présentées sont celles effectuées avec les électrodes E-tek collées à la membrane fonctionnalisée avec la solution de Nafion<sup>®</sup> à 5 %.

Nous avons signalé dans le chapitre 4 que la silanisation avec le silane «acide» était réalisée en ajoutant à la solution de silanisation une résine échangeuse d'ions afin de changer les groupements -COONa basiques en -COOH acides susceptibles de conduire les protons. Le Nafion<sup>®</sup> servant au collage doit cependant être lui aussi hydraté afin d'assurer correctement son rôle de «lien protonique» entre le catalyseur et la membrane. Pour cela, nous utilisons la même méthode de traitement du Nafion<sup>®</sup> vu précédemment à savoir une immersion de la membrane assemblée avec les électrodes dans un bain d'acide sulfurique concentré à 20 % pendant 24 h puis un rinçage à l'eau déionisée pendant 1 h.

Voici la courbe de polarisation obtenue avec une pile à membrane greffée silane «acide» après un tel traitement (figure 6.10), la membrane étant de type P<sup>+</sup> avec des pores de diamètre 10 nm :

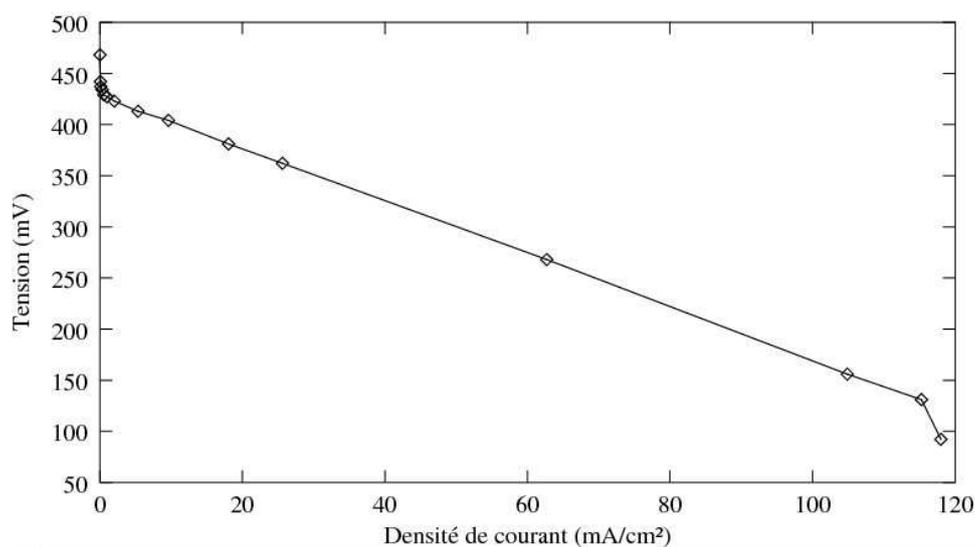


FIG. 6.10: Caractéristique courant-tension d'une pile unitaire à membrane fonctionnalisée par le silane «acide» et acidifiée par une solution d'acide sulfurique à 20 %.

Les performances atteintes sont comparables à celles obtenues avec les membranes imprégnées au Nafion<sup>®</sup> : légèrement supérieures en ce qui concerne la densité de courant (120 mA.cm<sup>-2</sup>), mais largement inférieures pour la tension en circuit ouvert et, au final, une densité de puissance disponible proche avec 16,8 mW.cm<sup>-2</sup>.

Ces mesures sont réalisées après une stabilisation d'environ 2 h du courant fourni par la pile, ceci pour s'affranchir de la conduction parasite pouvant être provoquée par de l'acide sulfurique restant dans les pores. La courbe du courant au démarrage pour une telle pile est représentée en figure 6.11.

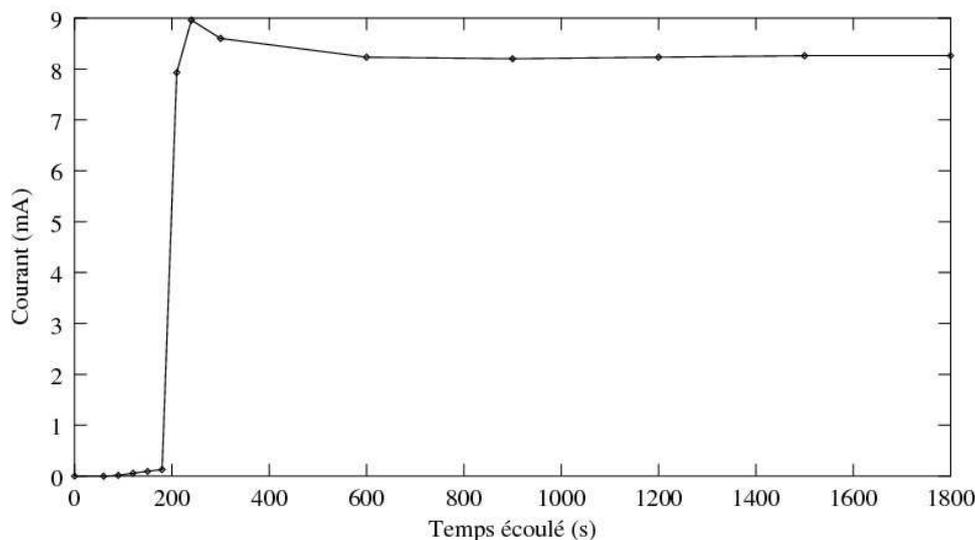


FIG. 6.11: Démarrage d'une pile à membrane greffée silane «acide» acidifiée après collage des électrodes : elle tend très rapidement vers un pic puis redescend pour se stabiliser.

Les mesures les plus élevées ont été obtenues avec des membranes de type P<sup>+</sup> de diamètre de pores 10 nm. Les membranes aux diamètres de pores supérieurs (type N<sup>+</sup>, 30 nm) n'ont en effet pas permis de performances plus élevées que des densités de courant de l'ordre de 10 mA.cm<sup>-2</sup> soit douze fois moins que les membranes sus-citées. Cependant une réduction supplémentaire du diamètre des pores (pores de 6 nm) n'a pas entraîné une augmentation des performances bien que la théorie pour une conductivité de surface nous pousse vers des pores les plus petits possibles. Les assemblages testés avec ces membranes, aux performances décevantes, ne nous ont pas permis de confirmer cette théorie.

Des tests en pile ont aussi été réalisés avec des membranes fonctionnalisées avec les autres silanes cités dans le chapitre 4 tels que le BTES sulfoné et le 2-(4-chorosulfonylphényl) éthyl-triméthoxysilane. Les meilleures performances sont récapitulées dans le tableau 6.2 sauf pour le dernier silane pour lequel la silanisation est loin d'être optimisée et dont les performances sont donc encore médiocres. Le BTES reste lui aussi loin derrière les valeurs obtenues avec le silane «acide» (densité de courant plus que 10 fois moindre) ce qui tend à prouver que la sulfonation n'est pas complète ou qu'elle n'a même pas lieu du tout : en effet, même si le procédé de sulfonation ne crée qu'une seule liaison avec un groupe -SO<sub>3</sub>H sur le cycle aromatique du BTES, la conduction protonique devrait être supérieure à celle obtenue avec le silane «acide», le groupement sulfonate permettant la création d'un acide plus fort qu'avec un simple groupement carboxyle -COOH disponible sur le silane «acide». Des améliorations sont donc encore à apporter tant au niveau du greffage qu'au niveau de la sulfonation.

TAB. 6.2: Tableau récapitulatif des performances maximum obtenues avec des piles à membranes fonctionnalisées.

	Courant maximum atteint (mA)	Densité de courant maximale ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Tension en circuit ouvert maximale atteinte (mV)	Densité de puissance disponible maximale ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
Membrane greffée silane «acide»	1,89	27	420	5,1
Membrane greffée silane «acide» et acidifiée	8,26	120	470	16,8
Membrane greffée BTES	0,75	10,5	514	1,5

### 6.3.3 Comparaison des piles obtenues par les deux méthodes avec un film de Nafion<sup>®</sup>-117 hydraté

Dès le début du projet et afin d'avoir des membranes commerciales à titre de comparaison, nous avons eu à notre disposition du Nafion<sup>®</sup>-117 sous forme de film polymère. Nous avons monté ce Nafion<sup>®</sup> en pile en utilisant pour cela les électrodes E-tek que nous avons collées au film polymère. Nous réalisons ensuite une hydratation de l'assemblage analogue à celle pratiquée sur les membranes (immersion 24 h dans une solution d'acide sulfurique à 20 % puis rinçage à l'eau déionisée). Les performances de la pile ainsi réalisée ont été mesurées et peuvent être ainsi comparées à celles obtenues avec nos membranes de silicium poreux (figure 6.12).

Les valeurs mesurées, bien qu'étant largement inférieures à celles données par le fabricant DuPont (le pré-traitement pratiqué ici sur le film n'est pas l'hydratation habituelle qui consiste plutôt en plusieurs immersions dans des liquides à ébullition (eau déionisée et acide sulfurique) et le collage des électrodes n'est sans doute pas parfait), restent nettement au-dessus de celles mesurées sur nos propres assemblages avec une densité de puissance plus de deux fois supérieure (environ  $40 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Cela peut se comprendre au niveau des membranes imprégnées Nafion<sup>®</sup> : la porosité des membranes d'environ 50 % entraîne des performances au moins moitié moindres que celles d'un film plein ; de plus, le Nafion<sup>®</sup> contenu dans les pores du silicium poreux n'a sans doute pas la place de s'hydrater dans les meilleures conditions ce qui limite les performances atteignables par nos assemblages. Peu d'améliorations sont à attendre de cette technologie qui montrent donc rapidement ses limites.

Pour les assemblages utilisant les membranes fonctionnalisées, nous pensons pouvoir encore largement augmenter les performances et égaler voire dépasser celles de ce film de Nafion<sup>®</sup> en

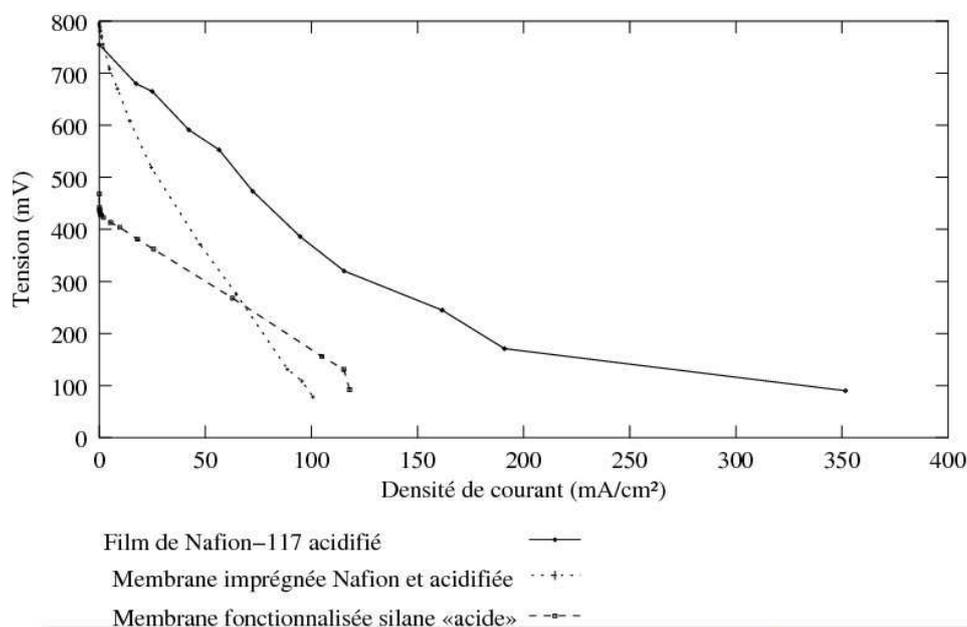


FIG. 6.12: Caractéristiques courant-tension de 2 piles unitaires, l'une fonctionnalisée silane «acide» et l'autre imprégnée Nafion<sup>®</sup>, superposées avec la caractéristique obtenue avec un film de Nafion<sup>®</sup> et des électrodes E-tek collées.

diminuant la taille des pores et en améliorant les procédés de silanisation. Le but à atteindre reste la barre des  $50 \text{ mW.cm}^{-2}$  que les principaux laboratoires impliqués dans les piles à combustibles miniatures (Toshiba, NEC,...) revendiquent actuellement en utilisant, en plus, le combustible méthanol certes plus pratique et pour le constructeur (conditionnement en cartouche) et pour le client mais aussi plus contraignant en termes de membranes («cross over») et en termes de catalyseur (voir annexe 4).

### 6.3.4 Résultats obtenus avec le noir de Pt : premiers essais avec le méthanol

Plusieurs essais ont aussi été effectués avec les assemblages utilisant le noir de Pt comme catalyseur. Etant donné que ce catalyseur n'est pas encore optimisé au niveau de la quantité déposée et au niveau de sa composition (faut-il rajouter un peu de solution de Nafion au noir de Pt pour assurer la conduction des protons jusqu'à la membrane?), les valeurs mesurées lors de tests en pile sont faibles (moins de  $2 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour la densité de courant maximale) quel que soit le traitement appliqué à la membrane (imprégnation ou fonctionnalisation).

Un point positif cependant : les piles à membranes fonctionnalisées, avec catalyseur noir de Pt, ont montré un fonctionnement encourageant avec une circulation de méthanol dilué ( $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ ) produisant une tension en circuit ouvert de l'ordre de 30 à 60 mV pendant pratiquement 2 h jusqu'à ce que cette tension s'effondre (figure 6.13). Cette chute brutale peut être due à une rupture de la membrane ou au méthanol traversant la membrane («cross over»). A l'ouverture

de la cellule de test, la membrane est intacte mais il y a effectivement du méthanol qui est passé du côté cathode (côté alimentation en oxygène de l'air). Ces mesures ont été effectuées en partenariat avec N. Glandut et J. P. Diard du LEPMI.

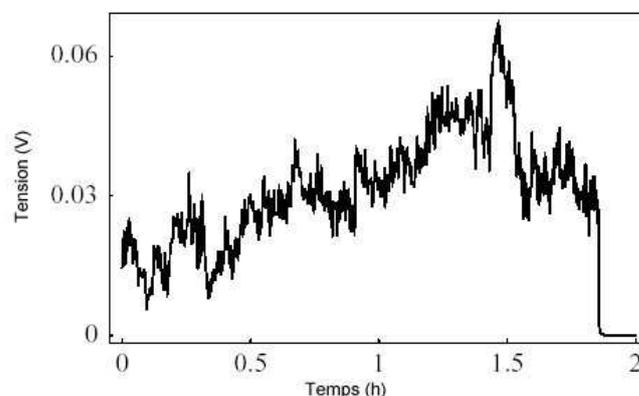


FIG. 6.13: Variation de la tension en circuit ouvert en fonction du temps d'une pile à membrane fonctionnalisée silane «acide» et assemblée avec le catalyseur noir de Pt avec le méthanol comme combustible.

Les pores de ces membranes font 10 nm de diamètre et en réduisant ce diamètre, nous pouvons espérer réduire et même éliminer ce «cross over». Par contre, aucune mesure n'a pu être réalisée avec le méthanol comme combustible sur les assemblages utilisant les électrodes E-tek car le tissu de carbone est hydrophobe : le combustible ne peut alors atteindre le catalyseur et aucune réaction n'a lieu.

Ces premiers résultats sont très encourageants et complètement innovants : nous disposons d'un assemblage fonctionnant complètement sans l'aide d'un ionomère et qui semble pouvoir produire une tension avec l'hydrogène ou avec le méthanol.

### 6.3.5 Reproductibilité et endurance des piles

Si l'un des critères importants pour les piles à combustible reste la recherche de la plus grande densité de puissance, la fiabilité des résultats caractérisée par leur reproductibilité dans le temps et sur plusieurs membranes est un paramètre tout aussi fondamental.

#### 6.3.5.1 Reproductibilité des résultats entre membranes

Au niveau de la reproductibilité entre membranes, plusieurs aspects sont à prendre en compte. Le procédé de fabrication des membranes (étapes de gravure silicium et silicium poreux) est bien maîtrisé et permet d'obtenir des membranes bien calibrées. L'imprégnation et la silanisation ainsi que le collage des électrodes sont autant d'étapes qui sont sujettes à des erreurs de manipulation ou de simples imprécisions, surtout en ce qui concerne le collage des électrodes qui reste un des points faibles de notre procédé puisque réalisé de façon très artisanale.

### 6.3.5.2 Vieillessement des membranes et stabilité des performances

**6.3.5.2.1 Membranes silanisées** Quelques études ont été menées concernant le vieillissement de membranes silanisées. Des mesures en pile ont été effectuées sur une membrane, silanisée avec le silane «acide» non acidifié, à 3 moments différents : peu après la silanisation et l'assemblage en pile, un mois après et 5 mois après (tableau 6.3). Ces mesures ont montré que ce traitement résiste relativement bien au temps avec des performances analogues aux différents moments de mesure.

TAB. 6.3: Tableau présentant les mesures effectuées sur plusieurs mois sur une membrane silanisée avec le silane «acide» non acidifié à l'acide sulfurique.  $J$  représente le jour de la silanisation. La membrane est de type  $P^+$  avec des pores de 10 nm de diamètre.

Date de test (jours)	Densité de courant ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Tension en circuit ouvert (mV)
J + 2	20,6	385
J + 30	21,5	379
J + 160	21,8	316

Les résultats avec les membranes silanisées n'ont montré une stabilité que durant plusieurs heures seulement et décroissent ensuite. Elles retrouvent cependant leurs performances après un arrêt prolongé et un redémarrage.

**6.3.5.2.2 Membranes imprégnées** Les résultats obtenus sont stables dans le temps avec les membranes imprégnées Nafion<sup>®</sup> avec des performances conservées plusieurs jours sans problème si l'alimentation en combustible est fournie de manière continue. Cependant, les membranes imprégnées Nafion<sup>®</sup> ont tendance, en cas d'arrêts prolongés et de redémarrages, à perdre rapidement leurs performances à cause de l'instabilité géométrique du Nafion<sup>®</sup> dans les pores.

## 6.4 Gestion de l'eau produite

Comme pour toute pile à combustible, le fonctionnement en pile des assemblages réalisés produit de l'eau à la cathode de l'assemblage. Ce point est surtout important si l'on considère un fonctionnement prolongé de la pile. Nos assemblages ne produisent que peu d'eau au vu de leurs dimensions mais cette eau doit être évacuée pour ne pas gêner l'arrivée des gaz et diminuer ainsi les performances.

Bien que conscients de ce problème et l'ayant remarqué, nous n'avons pas réalisé d'étude approfondie sur celui-ci. Nous pouvons simplement dire que les performances des assemblages avec membranes silanisées sont prolongées en utilisant des poudres de dessiccation telles que le  $\text{CaCl}_2$  dans les conduits d'évacuation des gaz sur la cellule de test.

## 6.5 Fonctionnement multicellulaire

Les résultats obtenus pour une cellule unitaire, s'ils sont prometteurs, sont évidemment insuffisants pour alimenter quoi que ce soit. Il est donc nécessaire de faire participer plusieurs cellules, donc plusieurs membranes, à la conduction des protons afin de générer suffisamment de courant et de tension.

Deux voies ont été suivies et seront développées dans ce chapitre :

- la connexion de plusieurs cellules individuelles en série ou en parallèle, au travers d'une seule et même cellule de test, sujet qui sera traité en premier lieu ;
- la réalisation de plaquettes comprenant plusieurs membranes (connexion parallèle) et pouvant s'empiler en série pour créer la tension voulue : cela entraîne une architecture repensée comme nous le verrons en deuxième partie.

### 6.5.1 Fonctionnement à quatre cellules

#### 6.5.1.1 Cellule de test

Le principe est simple : relier électriquement plusieurs cellules individuelles entre elles pour produire un courant plus important et / ou une tension plus élevée qu'une seule cellule. Pour cela, un nouveau prototype de test permettant d'accueillir 4 cellules individuelles a été conçu avec le Centre de Transfert des Microtechniques (C.T.M.) (figure 6.14).

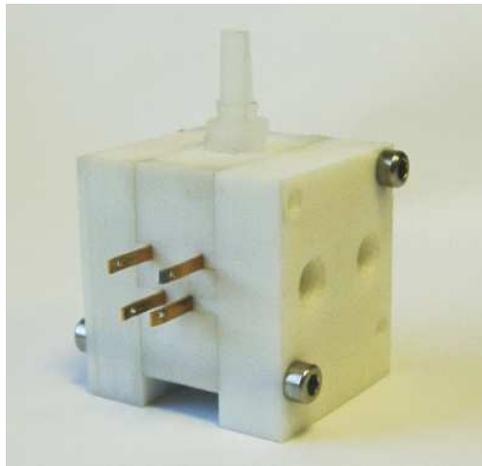


FIG. 6.14: Cellule permettant de tester l'association série et parallèle de 4 E.M.E..

Elle est composée de trois parties (figure 6.16) : une partie «hydrogène» avec des cavités pour disposer les cellules individuelles (deux de chaque côté) et la distribution de l'hydrogène prévue sur chaque cellule, et deux parties «oxygène» permettant de refermer l'ensemble, de prendre les contacts électriques arrière et de permettre l'arrivée de l'oxygène de l'air. Elle comporte une seule entrée d'hydrogène et 4 entrées d'air. L'assemblage intérieur se fait de façon identique

aux tests en cellules individuelles : électrode dorée, joint conducteur, assemblage E.M.E., joint conducteur, électrode dorée. Les deux électrodes de chaque assemblage ont des pattes qui sortent vers l'extérieur et permettent la connexion électrique. Chaque cellule individuelle est donc mesurable indépendamment des autres. Les dimensions de la cellule de test sont de 30 x 30 x 35 mm.

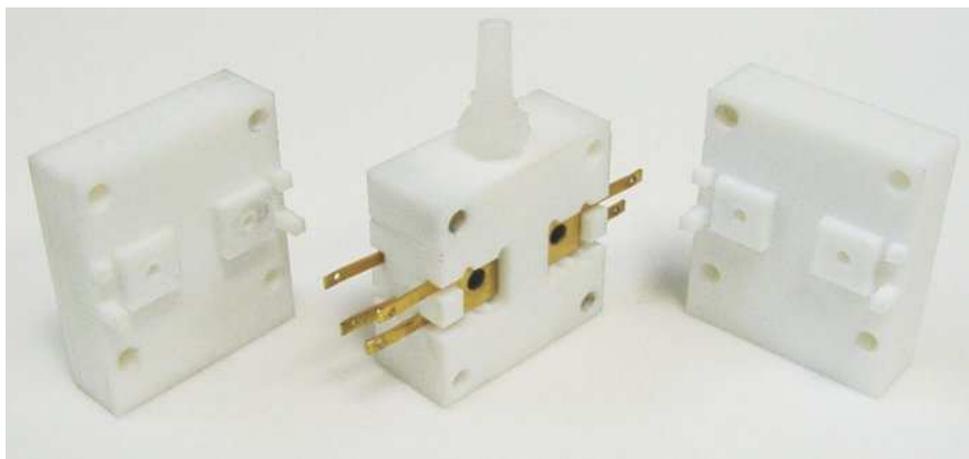


FIG. 6.15: Vue des trois éléments constituant la cellule à 4 E.M.E..

### 6.5.1.2 Résultats

Nous voulons montrer avec cette cellule de test qu'en reliant 4 cellules individuelles nous arrivons à 4 fois la valeur du courant d'une cellule individuelle en connexion parallèle et 4 fois la valeur de la tension en connexion série. Afin de ne pas avoir trop de fils extérieurs à connecter (2 par membranes soient 8 fils), nous avons fabriqué des circuits imprimés permettant de relier les cellules en série et d'alimenter une diode électroluminescente de caractéristiques minimales 0,7 mA et 1,6 V.

Les tests ont été réalisés et validés avec 4 membranes imprégnées de Nafion<sup>®</sup>. Nous avons obtenu une tension de sortie de 2,52 V avec les 4 cellules en série avec un courant de l'ordre du mA ce qui permet d'allumer la diode. Ces caractéristiques sont conservées tant que les cellules sont alimentées en hydrogène : au bout de plusieurs jours, la diode s'éclaire toujours si la cellule d'électrolyse n'est pas arrêtée.

Nous avons ajouté au circuit série un interrupteur afin d'obtenir un démonstrateur, permettant d'allumer et d'éteindre la diode (figure 6.16) lorsque le prototype est alimenté en hydrogène.

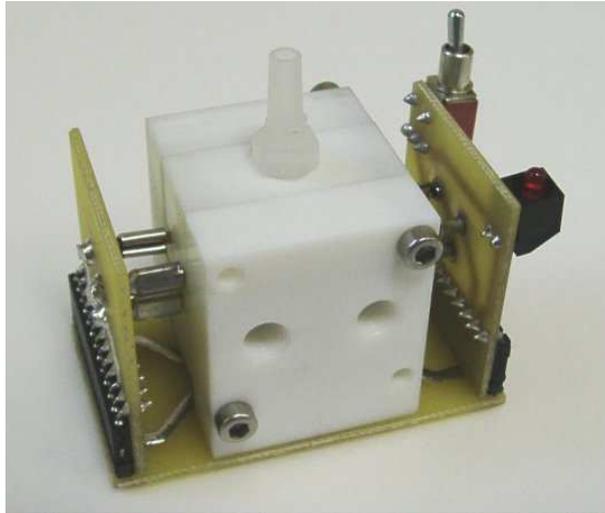


FIG. 6.16: Cellule de test à 4 E.M.E. montée en démonstrateur : elle comprend des circuits imprimés reliant les E.M.E. en série, un interrupteur et une diode électroluminescente.

## 6.5.2 Mise en série de six cellules

### 6.5.2.1 Principe

A la différence de la première voie, vouée simplement à démontrer le fonctionnement à plusieurs cellules indépendantes, le but final est ici d'arriver aux spécifications d'une batterie de téléphone portable, c'est-à-dire 3,5 V et 300 mA soit une consommation d'environ 1 W en communication. Faute de temps, ce projet n'a pu aboutir totalement mais plusieurs briques ont pu être mises en place quant à son développement. Pour cela, une nouvelle géométrie a été imaginée afin d'intégrer plus de surface de membrane sur une même plaquette de silicium pour gagner en courant de sortie ; la deuxième étape consiste à empiler les nouvelles géométries en série pour augmenter la tension. La difficulté résidera alors dans la bonne distribution des gaz sur chaque face de chaque étage dans la connexion électrique des étages entre eux.

Afin d'augmenter la surface des membranes échangeuses de protons, notre idée n'est pas dans un premier temps de réaliser une membrane plus grande : cela demanderait en effet probablement d'augmenter l'épaisseur des membranes pour conserver la même rigidité que les cellules individuelles et nous n'aurions donc plus exactement le bénéfice de l'augmentation de surface. Les résultats établis précédemment ne pourraient être utilisés mathématiquement pour prédire les performances qu'auraient des membranes plus grandes.

Nous avons préféré considérer une approche avec plusieurs membranes proches les unes des autres, de même taille et de même épaisseur que les cellules individuelles. En nous basant sur des estimations moyennes de performances de  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à charge minimale à 0,5 V, nous pouvons établir qu'il faudrait 6 membranes de  $1 \text{ cm}^2$  connectées en parallèle et 7 en série pour atteindre les spécifications. Notre propos, plus modeste, se limitera en premier lieu à réaliser des

étages empilables de 6 membranes solidaires identiques aux membranes individuelles, le courant recherché sera donc compris plutôt entre 30 et 50 mA. Nous montrerons ici la faisabilité d'un tel procédé et l'état d'avancement au moment de l'écriture du manuscrit.

### 6.5.2.2 Géométrie

La première étape consiste en la réalisation d'un étage à 6 membranes en parallèle. Pour celle-ci, nous avons réalisé un nouveau masque de photolithographie conçu toujours en respectant les dimensions du porte-plaquette du bain d'anodisation (figure 6.17). Une plaquette de silicium de 4 pouces peut alors accueillir 72 membranes de dimensions identiques à celles des cellules individuelles (3 mm de côté sur le masque, 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 7 mm<sup>2</sup> de surface en fin de gravure humide par solution de KOH) réparties en 12 plaquettes de 6 membranes, de dimensions 29 mm par 10 mm, le procédé de fabrication étant strictement identique à celui décrit dans le chapitre 3 pour la fabrication des membranes individuelles. Chaque plaquette de 6 membranes peut être considérée comme le premier pas vers le futur assemblage, un étage indépendant qui nous permet de valider le gain en courant, théoriquement six fois supérieur au courant généré par une seule membrane.

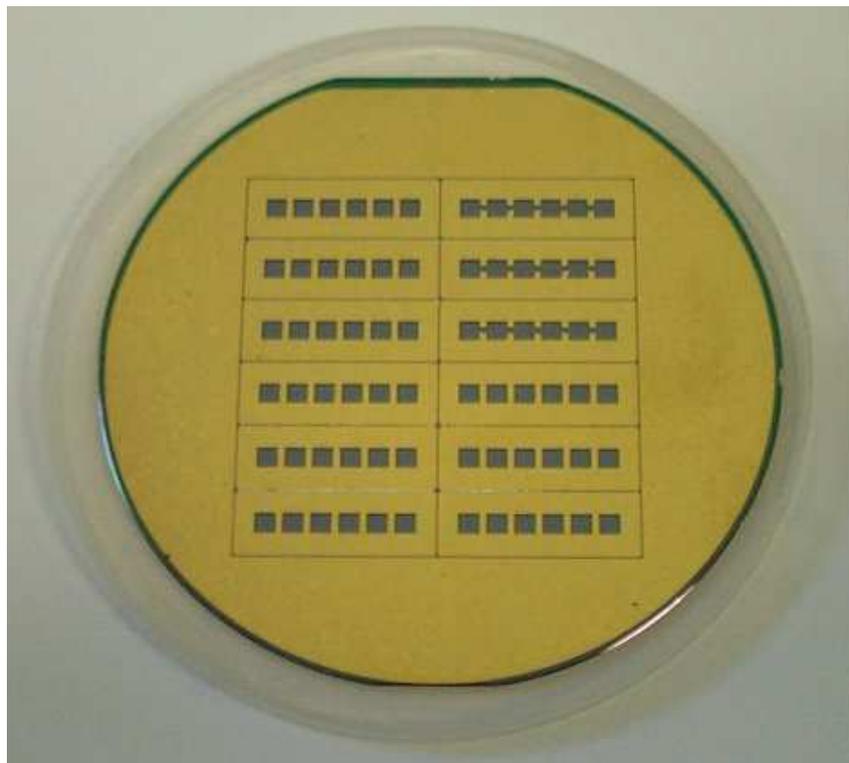


FIG. 6.17: Nouvelle géométrie à 6 membranes par plaquette. 12 plaquettes de 29 mm par 10 mm sont réalisées sur une même plaquette de silicium de diamètre 4 pouces.

Nous pouvons remarquer sur la figure 6.17 que toutes les plaquettes ne sont pas identiques, la

moitié ayant des canaux reliant les membranes sur une de leur face. Ces canaux constituent une anticipation de l'étape suivante dans laquelle la distribution des gaz doit être assurée sur chaque membrane lorsque l'empilement est réalisé. La réalisation de canaux droits entre membranes n'est pas triviale. Elle nécessite le calcul préalable de compensations de gravure, car la gravure chimique du silicium, orienté  $\langle 100 \rangle$  dans notre cas, par une solution de KOH est anisotrope et s'effectue donc préférentiellement selon des plans cristallins bien définis (voir annexe 1). Un simple canal droit sur le masque de photolithographie ne produirait pas le résultat escompté. Le problème a déjà fait l'objet d'études [1, 2, 3] qui ont permis d'établir des règles de compensation à apporter au masque pour obtenir la structure souhaitée. Afin de réaliser ces canaux, des compensations rectangulaires sont ajoutées au niveau de l'angle droit, compensations qui consistent en un masquage de zones supplémentaires qui seront progressivement gravées durant le procédé et permettront de laisser un passage bien défini d'une membrane à une autre (figures 6.18 et 6.20).

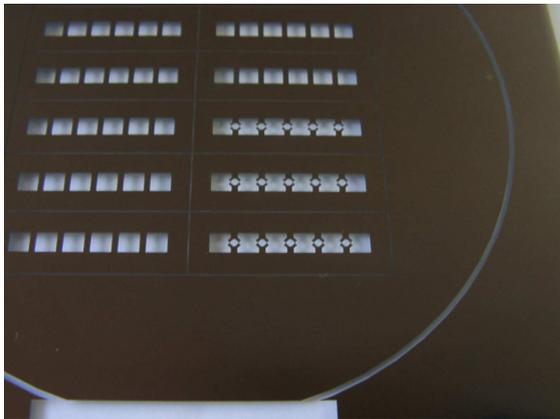


FIG. 6.18: *Compensations ajoutées sur le masque de photolithographie.*

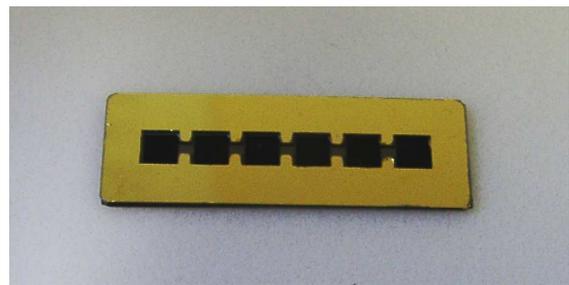


FIG. 6.19: *Résultats de la gravure avec les compensations.*

La seconde étape est l'empilement de plusieurs étages de 6 membranes. Un autre masque de photolithographie, non réalisé à l'heure de la rédaction de ce manuscrit, doit être conçu pour la distribution des gaz à toutes les membranes de tous les étages. Les modifications par rapport au masque précédent sont minimales mais essentielles : une membrane supplémentaire est ajoutée de part et d'autre des 6 membranes sur les étages «internes» et d'un seul côté sur les deux plaquettes en interface directe avec l'arrivée des gaz ; les canaux vus précédemment seront présents sur les deux faces des étages internes, reliant les 6 membranes plus la ou les nouvelles membranes (figure 6.21). Deux types de plaquettes sont donc à prévoir sur le nouveau masque. La nouvelle membrane, de surface plus petite ( $1 \text{ mm}^2$  pour  $1 \text{ mm}$  de côté sur le masque de photolithographie soit  $0,664 \text{ mm}$  en fin de gravure humide), est destinée au passage des gaz entre étages : elle sera cassée volontairement après la gravure poreuse des autres membranes (voir schéma en figure 6.21).

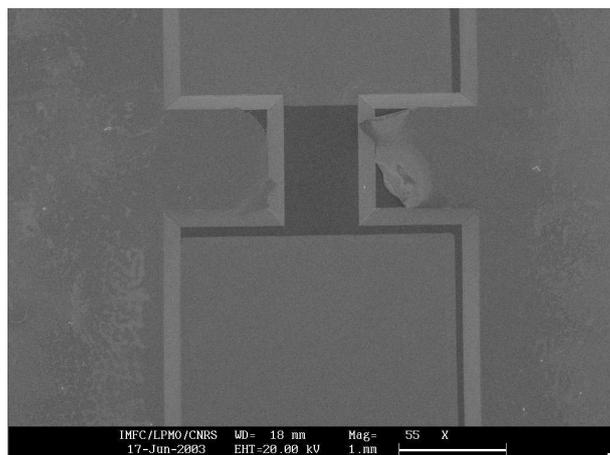


FIG. 6.20: Image par MEB du canal entre deux membranes après gravure humide réalisé avec compensations.

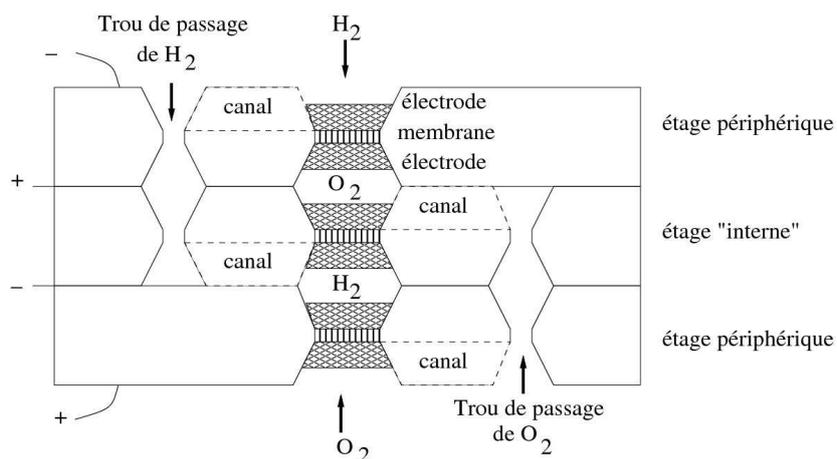


FIG. 6.21: Schéma de principe de l'empilement de 3 étages, avec une seule membrane par étage.

L'assemblage des étages se fera par collage pour garantir une bonne étanchéité. Seule la connexion électrique entre étages restera à concevoir. Elle pourra être prévue dans le procédé de gravure (dépôts métalliques spécifiques) ou par des contacts extérieurs, les plaquettes de 6 membranes devant alors probablement être réalisées et assemblées de façon dissymétrique (schéma 6.22).



FIG. 6.22: Schéma de principe de prise des contacts électriques sur chaque étage en plaçant les plaquettes de façon dissymétrique.

### 6.5.2.3 Premières mesures

Une cellule permettant de mesurer les performances d'un étage seul a été conçue par Sagem (figure 6.23). Elle nous a permis de valider lors de premières mesures rapides la multiplication du courant de sortie par 6 par rapport à un assemblage E.M.E. individuel.

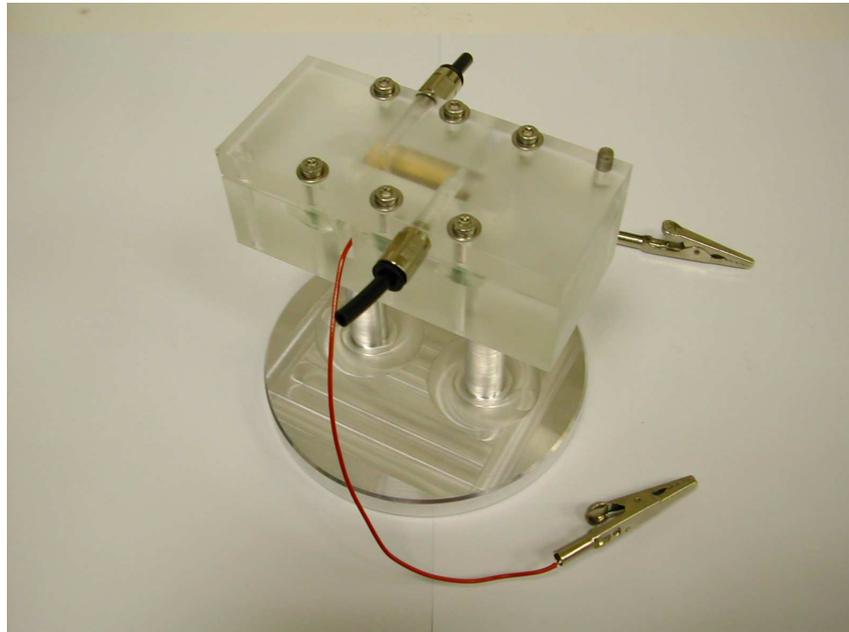


FIG. 6.23: Cellule de test, conçue et réalisée par Sagem, des plaquettes de 6 membranes.

## 6.6 Conclusion

Les performances encourageantes permettent de valider nos deux méthodes de traitement avec des membranes individuelles en silicium poreux. Une densité de puissance approchant les  $20 \text{ mW.cm}^{-2}$  a ainsi été obtenue avec les membranes imprégnées Nafion<sup>®</sup> comme pour les membranes silanisées. Nous avons pu remarquer que les membranes greffées silane «acide» ont une tension en circuit ouvert bien inférieure à celle des membranes imprégnées Nafion<sup>®</sup>, ceci étant probablement dû à la perméabilité des membranes aux gaz («cross over») ce qui montre la nécessité de réduire encore la taille des pores ou/et de trouver un silane plus approprié.

Nous avons aussi montré le fonctionnement de plusieurs cellules individuelles connectées entre elles par la fabrication d'un démonstrateur permettant l'allumage d'une diode électroluminescente de façon constante tant que le combustible est fourni aux cellules. De plus, un projet plus ambitieux de pile miniature multiétage est en cours de réalisation. Cela doit nous mener rapidement à terme à un prototype alimentant un téléphone portable.

## Bibliographie

- [1] H. L. Offereins, H. Sandmaier, K. Kühn, and W. Lang. Compensation of convex corners in aqueous koh etching. In *Microsystem technologies*, pages 332–337. 1991.
- [2] B. Puers and W. Sansen. Compensation structures for convex corner micromachining in silicon. *Sensors and Actuators*, A21-A23 :1036–1041, 1990.
- [3] Emmanuelle Pichonat-Gallois. *Conception et réalisation d'un filtre de Fabry-Pérot intégré sur un micro-banc optique en silicium*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2002.



# Annexes



## Annexe A

# Brefs rappels concernant l'usinage chimique du silicium

### A.1 Rappels sur le silicium

Le silicium monocristallin présente une structure cristallographique de type cubique faces centrées ; ses trois principaux plans sont les plans  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$ .

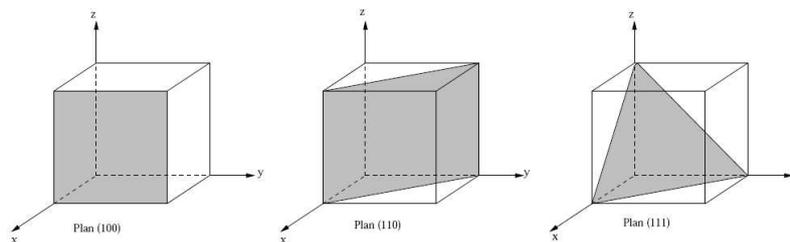


FIG. A.1: Principaux plans cristallins du silicium.

Dans notre cas, nous utilisons des plaquettes de silicium (wafers) orientées  $\langle 100 \rangle$  : le méplat indique la direction cristallographique  $\langle 110 \rangle$ .

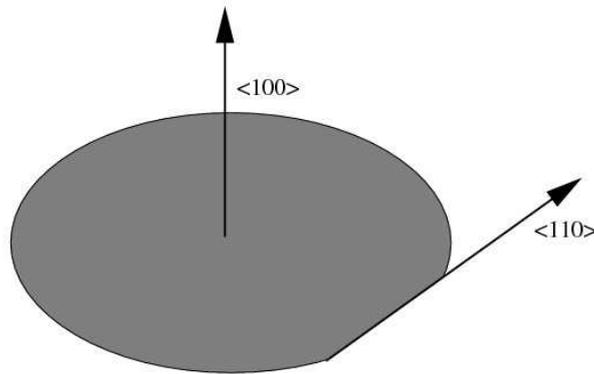


FIG. A.2: Orientation des plaquettes de silicium utilisées.

## A.2 Outils, étapes, vitesses de gravure selon les plans cristallins

### A.2.1 Les outils de base

- **Substrat silicium** : sous forme de plaquettes de silicium, d'orientation cristallographique  $\langle 100 \rangle$  la plupart du temps ;
- **Masque en verre avec motifs en chrome** : le dessin du masque est effectué sous le logiciel Cadence et la fabrication du masque se fait au laboratoire d'optique de Besançon (LOPMD).

### A.2.2 Les différentes étapes

#### 1. Couche de protection

Afin de graver sélectivement les motifs dessinés sur le masque, il est nécessaire d'utiliser une couche de protection du silicium. Celle-ci peut se présenter sous la forme d'une couche de silice ( $\text{SiO}_2$ ) obtenue par oxydation thermique dans un four à  $1000^\circ\text{C}$  sous flux d'oxygène et/ou vapeur d'eau. Afin d'avoir une idée de la vitesse d'oxydation en utilisant ces deux flux ( $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ), une couche d'environ  $1,4 \mu\text{m}$  d'oxyde (largement suffisante pour la protection) est obtenue en 6 heures. On peut aussi utiliser le nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) obtenu par dépôt à  $350^\circ\text{C}$  dans un bâti PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Cette couche protège plus efficacement le silicium car elle a une vitesse de gravure plus lente dans la solution utilisée pour la gravure du silicium mais elle apporte plus de contraintes au silicium. Une couche métallique telle qu'une couche chrome - or est aussi une solution pour protéger les zones que l'on ne désire pas graver.

#### 2. Photolithographie

On dépose sur la plaquette protégée une résine photosensible (rotation à grande vitesse sur une tournette et recuit sur une plaque chauffante afin d'obtenir une épaisseur homogène de résine sur toute la surface) ; ensuite a lieu la reproduction sur cette résine du dessin du masque par une insolation aux ultraviolets, la couche de résine insolée est ensuite éliminée dans un solvant (phase de révélation) laissant à nu la couche de protection aux endroits désirés pour la gravure.

### 3. Retrait de la couche de protection

La couche de protection est retirée aux endroits à nu par une solution de BHF (bifluorure d'ammonium : 7 vol. de  $\text{NH}_4\text{F}$  (40%) + 1 vol. de  $\text{HF}$  (50%)).

Couche de protection	$\text{SiO}_2$	$\text{Si}_3\text{N}_4$
Vitesse d'attaque dans le BHF ( $\text{Å}/\text{min}$ )	1000	300

TAB. A.1: Vitesses d'attaque du  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans une solution de BHF

4. Le silicium est ensuite rincé (eau déionisée) et la résine restante est retirée dans l'acétone.

### 5. Gravure chimique

La gravure chimique humide du silicium peut alors commencer : elle correspond à une attaque anisotrope du silicium. L'usinage anisotrope est réalisé dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) à 10 mol./l pour une température variant entre 55 et 85°C. Ces conditions permettent de conserver l'état de surface de départ de la plaquette tout en offrant une vitesse d'attaque suffisamment lente pour obtenir des épaisseurs de gravure précises et reproductibles (la gravure est contrôlée par chronométrage).

Température du bain de KOH (°C)	Vitesse d'attaque du plan (100) ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	Vitesse d'attaque du plan (110) ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	Vitesse d'attaque du plan (111) ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	Vitesse d'attaque de la silice ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )
55	0,26	0,5	0,006	0,03
70	0,67	1,3		0,12
85	1,53	3,2		0,42

TAB. A.2: Vitesses de gravure du silicium et de la silice selon les plans cristallins du silicium et selon la température du bain de KOH.

Selon l'orientation des motifs inscrits par photolithographie sur la plaquette de silicium orientée  $\langle 100 \rangle$ , la gravure a lieu soit perpendiculairement à la surface de la plaquette (motifs à 45° du méplat), soit selon le plan  $\langle 111 \rangle$  avec un angle d'inclinaison de 54,7° par rapport à la surface de la plaquette (figure A.3).

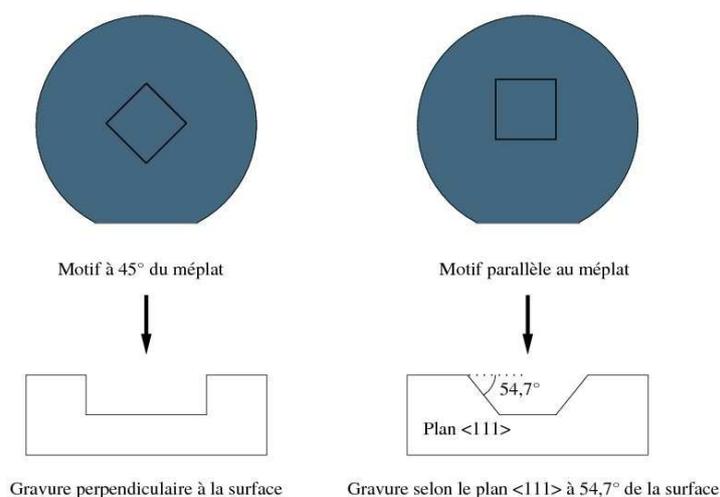


FIG. A.3: Influence de l'orientation des motifs sur la gravure de la plaquette de silicium.

**Remarque :** L'attaque isotrope du silicium est aussi possible. Elle permet d'usiner tous les plans à la même vitesse. La solution utilisée pour cet usinage est un mélange ( $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Dans ce cas, une couche de protection  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est préférable à une couche d'oxyde thermique.

### A.2.3 Résolution atteinte

L'étape critique se situe en fait au moment de la photolithographie et non au moment de la gravure : en effet, si l'alignement entre masque et plaquette n'est pas réalisé, la plaquette ne s'usinera pas correctement par la suite. La précision maximale atteinte lors de l'alignement est  $0,5 \mu\text{m}$ . Une étape préliminaire de prégravure permet de mieux orienter la plaquette au moment de cet alignement.

## Annexe B

# Formation, caractéristiques et paramètres influents du silicium poreux

### B.1 Introduction

Les premières études et obtentions de silicium à l'état poreux datent de la fin des années 1950 : Ulhir [1] en 1956 puis Turner [2] en 1958 obtiennent du silicium poreux (SP) par anodisation du silicium dans des solutions d'acide fluorhydrique (HF) aqueuses ou éthanoliques. Depuis ces expériences historiques, le SP avait été étudié mais sans qu'on lui trouve une réelle utilité.

Un regain d'intérêt pour ce matériau est né avec la publication des travaux de Leigh Canham en 1990 [3]. En effet, il a montré que le SP possède des propriétés de photoluminescence visible ce qui a relancé radicalement les recherches dans le domaine.

Ces recherches se focalisent essentiellement sur les propriétés de photoluminescence (visible, UV, IR) et d'électroluminescence mais des applications en microélectronique (isolation par SP oxydé) [4], en optique (multicouche avec indice de réfraction qui dépend de la porosité) [5], en optoélectronique (Light-emitted devices, photodétecteurs) [6] entre autres sont aussi à noter.

Ces propriétés n'étant pas l'objet d'étude de cette thèse, nous ne décrirons pas par la suite ces différents phénomènes et nous nous bornerons à définir les méthodes de fabrication et de caractérisation du silicium poreux.

### B.2 Qu'est-ce que le silicium poreux ?

Le SP est obtenu par gravure chimique ou électrochimique du silicium dans un bain à base de HF. Cette gravure dépend de nombreux paramètres comme la densité de courant (pour la gravure électrochimique), le dopage du silicium, la concentration de l'électrolyte en HF (cf. B.6).

La taille des pores formés peut aller du nanomètre à la dizaine de micromètres selon le dopage du silicium de départ et des autres paramètres de procédure. La porosité est ajustable selon ces paramètres et peut monter jusqu'à 100 % : on parle alors d'électropolissage, le silicium est complètement gravé de façon isotrope.

## B.3 Formation du silicium poreux

### B.3.1 Anodisation

Le SP est le plus généralement formé par gravure électrochimique du silicium dans une solution d'acide fluorhydrique (HF). Cette réaction est communément appelée anodisation. Plusieurs facteurs entrent en compte dans l'anodisation du silicium :

- l'électrolyte, composé de HF (vendu en solution aqueuse avec une concentration allant jusqu'à 50 %), d'eau déionisée et d'éthanol absolu, ce dernier étant nécessaire afin d'augmenter la mouillabilité de la surface de SP, améliorer l'homogénéité du SP et évacuer les bulles d'hydrogène qui se forment en surface du SP dans les solutions purement aqueuses de HF. Il est aussi possible de rajouter un faible pourcentage d'acide acétique afin de permettre une meilleure élimination des bulles d'hydrogène. De plus, on peut aussi réduire l'inhomogénéité et la rugosité de surface en augmentant la viscosité de l'électrolyte soit en diminuant la température, soit en ajoutant du glycérol à la composition de l'électrolyte ;
- le potentiel : la gravure est effectuée soit en contrôlant le courant, soit en contrôlant la tension ;
- les différentes cellules d'anodisation [7] : la méthode la plus employée pour la fabrication du SP est l'anodisation dans une solution aqueuse ou éthanoïque de HF. Plusieurs cellules d'anodisation, généralement en Téflon ou en polypropylène afin de résister au HF, peuvent être utilisées suivant la qualité de SP que l'on veut obtenir. La cellule la plus simple à mettre en oeuvre est celle présentée en figure B.1 : le SP obtenu à partir de cette cellule a pour principaux inconvénients d'être inhomogène en porosité et en épaisseur de poreux.

Un deuxième type de cellule utilise un contact sur la face arrière du wafer de silicium (figure B.2).

Dans ce cas, un contact métallique est effectué au niveau de la face arrière et ainsi seule la face avant du wafer est exposée au HF durant l'anodisation. On peut noter que ce contact métallique n'est pas nécessaire si le wafer en silicium a une résistivité très faible ( $<$  quelques  $\Omega$ .cm). Ce type de cellule, qui est le plus couramment utilisé, donne des couches de SP avec une bonne uniformité, simplifie l'interprétation de la caractéristique courant-tension et permet un

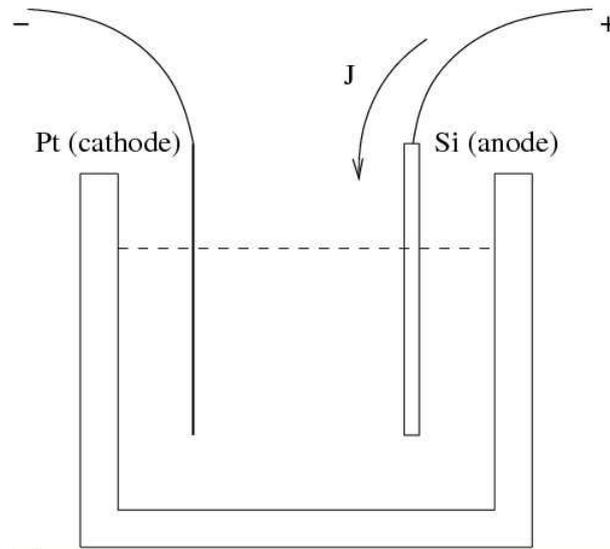


FIG. B.1: Cellule simple d'anodisation.

bon contrôle de la porosité et de l'épaisseur.

Un troisième type de cellule d'anodisation (figure B.3) est une cellule à double réservoir, les deux réservoirs étant séparés par le wafer. Les deux faces du wafer sont en contact avec l'électrolyte HF. Le HF est ici utilisé pour l'anodisation et pour le contact arrière. Il circule généralement grâce à l'action de pompes ce qui permet d'éliminer les bulles de gaz générées durant l'anodisation. Une bonne uniformité du SP est obtenue en utilisant de larges grilles de platine comme anode et cathode. La face avant du wafer agit comme une anode secondaire où le SP se forme.

Récemment, des variantes de ces cellules d'anodisation ont vu le jour comme par exemple une cellule rotative [8]. Ces variantes permettent apparemment d'obtenir un SP plus homogène mais sont un peu plus compliquées à mettre en oeuvre.

### B.3.2 Autres méthodes d'obtention du silicium poreux

#### – Choix de l'électrolyte : HF ou $\text{NH}_4\text{F}$

Comme nous le verrons en deuxième partie de ce chapitre, nous avons choisi le troisième type de cellule d'anodisation, avec une cellule fabriquée industriellement qui nous "impose" le choix de l'acide fluorhydrique comme électrolyte. Il est cependant possible de fabriquer du SP en utilisant des solutions aqueuses de  $\text{NH}_4\text{F}$  [9].

#### – Une alternative aux cellules "classiques" d'anodisation : l'anodisation sans courant extérieur

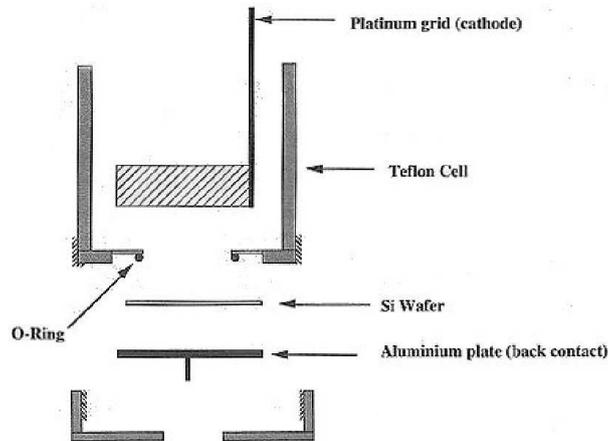


FIG. B.2: Cellule d'anodisation verticale

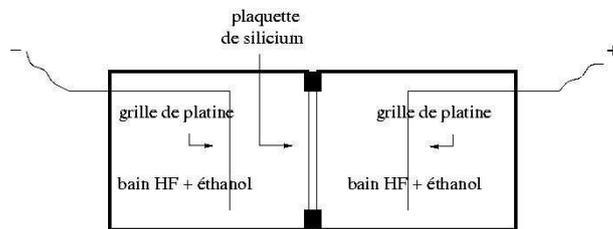


FIG. B.3: Cellule d'anodisation à double réservoir

Si l'on ne dispose pas du matériel adéquat à l'anodisation (électrodes de platine, potentiostat entre autres), une quatrième méthode de fabrication du silicium poreux peut être envisagée [10] : il s'agit d'une méthode n'utilisant pas d'électrode dans le bain de HF (montage en figure B.4). Grâce à une métallisation (métal noble c'est-à-dire platine, or ou argent) du wafer de silicium sur une face, la différence de potentiel générée entre le semi-conducteur et le métal à l'intérieur du bain d'usinage suffit à engendrer du silicium poreux sur la face non métallisée du wafer sur une épaisseur pouvant aller jusqu'à environ  $90 \mu\text{m}$  (pour une métallisation platine d'épaisseur  $600 \text{ nm}$ ). Le bain utilisé est un mélange de HF, de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), d'éthanol et d'eau déionisée, l'eau oxygénée servant à accélérer le déclenchement de la réaction. Les wafers utilisés dans ce type de réaction peuvent être de tous les types, par exemple type P très dopé ( $0,02 \Omega\cdot\text{cm}$ ) pour des trous nanométriques ou type N peu dopé (de l'ordre de  $1 \Omega\cdot\text{cm}$ ) avec éclaircissement pour des trous micrométriques.

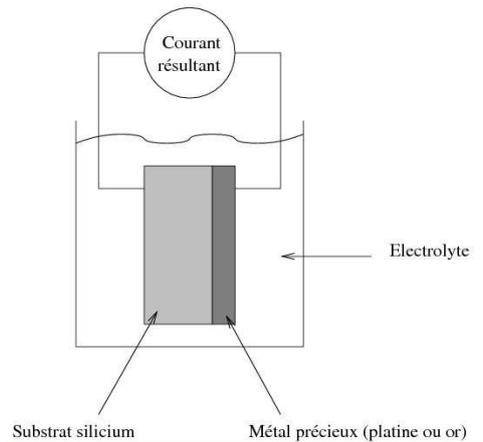


FIG. B.4: Schéma de principe du montage anodisation sans courant extérieur

#### – Stain etching [11]

A l'instar de l'anodisation sans courant extérieur, cette méthode ne nécessite aucun équipement technique spécifique (comme une cellule de gravure et une source de courant). L'électrolyte utilisé dans sa mise en oeuvre est un mélange de HF, d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et d'eau déionisée et est basée sur l'oxydation chimique du silicium grâce à l'acide nitrique et la dissolution de cet oxyde par le HF. Avec un électrolyte composé d'un grand volume de  $\text{HNO}_3$  et un volume plus faible de HF (par exemple HF : $\text{HNO}_3$  :eau = 1 :3 :5), les pores que l'on peut générer sont alors équivalents à ceux générés par anodisation.

L'inconvénient de cette méthode (qui explique le fait qu'on l'ait écartée) est que les épaisseurs de SP produites sont très faibles (quelques centaines de nm jusqu'à  $1,5 \mu\text{m}$  environ).

#### – Vapor-etching-based [12]

Cette nouvelle méthode se rapproche de la méthode précédente puisqu'elle utilise les mêmes électrolytes (HF,  $\text{HNO}_3$ , eau déionisée) mais sous forme vapeur. Cela donne là encore des couches peu épaisses et peu homogènes (figure B.5).

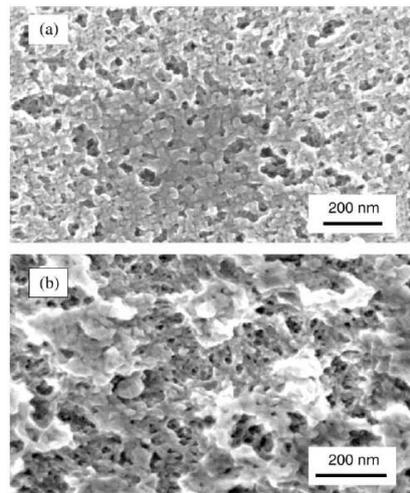


FIG. B.5: Images de silicium poreux fabriqué par gravure vapeur [12]

## B.4 Chimie de dissolution du silicium par anodisation dans l'acide fluorhydrique

Les mécanismes chimiques exactes de dissolution du silicium ne sont toujours pas connus de façon précise et plusieurs théories ont été proposées. Il est cependant admis que la dissolution du silicium dans le HF, que ce soit pour la formation de pores ou pour l'électropolissage, nécessite des trous (charges positives). En effet, le silicium ne se dissout pas ou très peu dans le HF sans courant car une couche de passivation par l'hydrogène se forme instantanément. C'est l'apport de courant de l'anode qui permet la cassure des liaisons Si-H et favorise la création de liaisons Si-F.

Durant la formation des pores, deux atomes d'hydrogène évoluent pour chaque atome de Si dissout. L'évolution de ces atomes d'hydrogène diminue lorsque l'on approche du régime d'électropolissage et disparaît à l'électropolissage. Dans tous les cas, le produit final stable obtenu par anodisation du Si dans une solution de HF est  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ou une forme ionisée de ce composé, le  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Lehmann et Gösele [13] ont proposé un modèle qui est l'un des plus acceptés jusqu'à présent et qui est présenté en figure B.6.

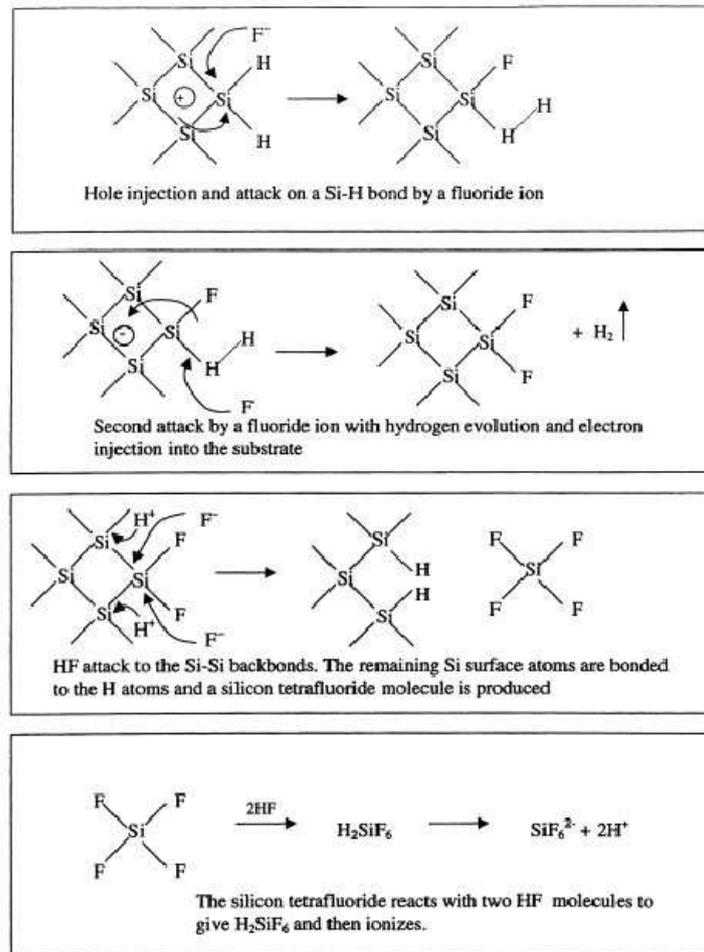


FIG. B.6: Chimie de dissolution du silicium proposée par Lehmann et Gösele

## B.5 Classification

- Les différents types de silicium poreux en fonction de la taille des pores (tableau B.1) :
- Les dopages du silicium à employer selon la gamme de pores visée

Selon les sources, les avis sont partagés quant au type de substrat silicium à employer (n ou p), au dopage de ce substrat (une résistivité faible équivaut à un dopage élevée et une résistivité forte à un dopage faible) et aux conditions d'environnement (illumination du wafer en face arrière ou non) pour fabriquer du silicium poreux. On peut cependant donner quelques grandes lignes à suivre afin d'obtenir la gamme de pores désirée :

1. pour les micropores, il est recommandé d'utiliser un substrat silicium de type p faiblement dopé ou n faiblement dopé et illuminé sur sa face arrière ([14] et [15]) ;
2. pour les mésopores, on doit plutôt utiliser des substrats n ou p très dopés ([14] et [15]) ;
3. pour les macropores, Roussel [14] préconise d'utiliser des substrats de type n faiblement

TAB. B.1: classification des pores.

Taille des pores (nm)	Type de pore
<2	micro
2 à 50	méso
>50	macro

dopés dans l'obscurité tandis que Lehmann [15] et Bisi [16] utilisent du type n faiblement dopé mais avec illumination sur la face arrière .

Des exemples de silicium poreux obtenus par anodisation classique peuvent être observés au chapitre 3. Voici aussi un exemple remarquable de réalisation de silicium macroporeux, avec initiation des pores par simple photolithographie afin d'ordonner la structure poreuse (figure B.7) :

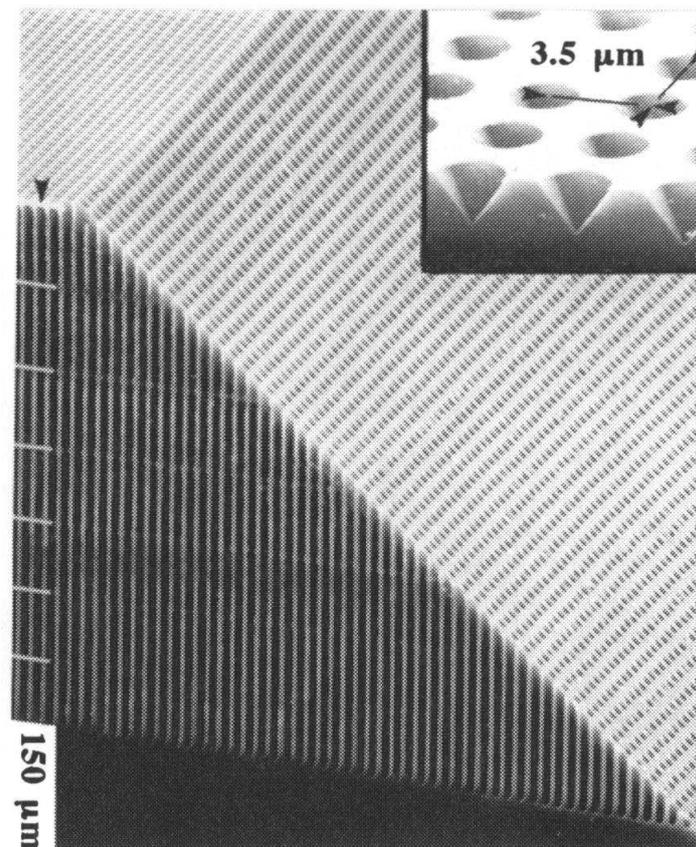


FIG. B.7: Silicium macroporeux avec initiation des pores par photolithographie [17].

## B.6 Les conditions d'anodisation

- Les différents paramètres influant sur l'anodisation (tableau B.2)

Ces paramètres sont nombreux :

- La concentration de la solution en HF permet de jouer sur la porosité, le diamètre des trous et la vitesse de gravure ;
- La densité de courant a à peu près la même influence que la concentration en HF ;
- Le type de wafer (n ou p, orientation cristallographique) et son dopage (résistivité) influent eux aussi sur la nature du SP (porosité, diamètre des trous, vitesse de gravure) ;
- La durée de l'anodisation influe surtout sur l'épaisseur de la couche poreuse ;
- L'illumination sur la face arrière du wafer peut être nécessaire pour le déclenchement de la réaction suivant le dopage du wafer (principalement pour les wafers de type n faiblement dopés) ;
- Le pH de la solution, l'humidité ambiante et la température sont aussi des facteurs dont il faut tenir compte.

Du fait de la multitude de paramètres et bien qu'il existe un grand nombre de publications présentant des procédés de fabrication, de nombreux essais préalables sont nécessaires.

Le tableau suivant permet d'éclaircir quelques points concernant ces paramètres :

TAB. B.2: Les paramètres d'anodisation et leur influence

Une augmentation de ... entraîne	Porosité	Taux de gravure	Courant critique
Concentration en HF	décroît	décroît	augmente
Densité de courant	augmente	augmente	
Durée de l'anodisation	augmente	reste pratiquement constant	
Température			augmente
Dopage du wafer (type p)	décroît	augmente	augmente
Dopage du wafer (type n)	augmente	augmente	

## B.7 Détermination de la porosité et de l'épaisseur

- Formules [7] :

La porosité et l'épaisseur sont parmi les plus importants paramètres qui caractérisent le SP. La porosité est définie comme la fraction de vide à l'intérieur de la couche de SP et peut être facilement déterminée par des pesages. Le wafer vierge est pesé une première fois avant l'anodisation ( $m_1$ ) puis juste après ( $m_2$ ) et enfin après dissolution de la couche poreuse dans une solution aqueuse molaire de NaOH ( $m_3$ ). Une dissolution rapide et uniforme de la couche poreuse dans la solution de NaOH peut être obtenue en recouvrant préalablement la couche poreuse avec une petite quantité d'éthanol. La porosité est donnée par l'équation suivante :

$$P(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)}$$

Il est aussi possible de déterminer l'épaisseur de la couche poreuse formée grâce à ces mesures de masses par la formule suivante :

$$W = \frac{(m_1 - m_3)}{S \times d}$$

où  $d$  représente la densité volumique du silicium et  $S$  la surface de wafer exposée au HF durant l'anodisation.

L'épaisseur peut aussi être mesurée directement avec un Microscope Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour scanning electron microscopy) ou par la différence entre l'épaisseur après anodisation et l'épaisseur après dissolution dans la solution de NaOH.

## B.8 Une étape critique : le séchage

Le séchage de couches de SP après anodisation et rinçage, spécialement celles avec une haute porosité, constitue une étape cruciale dans le procédé de fabrication. En effet, après la formation d'échantillon avec une grande porosité ou d'échantillons poreux épais, quand l'eau peut s'évaporer hors des pores, on remarque systématiquement un craquement de la couche dû aux contraintes énormes associées à la taille nanométrique des pores (voir figure B.8).

Plusieurs solutions ont été proposées et testées [18]. La plus efficace mais aussi la plus difficile à mettre en oeuvre est le séchage super critique (élimination de l'eau par le CO<sub>2</sub> au dessus du point critique, évitant ainsi toute tension d'interface). Par cette méthode, une couche de SP avec 95 % de porosité peut être obtenue sans craquage des pores.

Une autre méthode consiste à geler le liquide à l'intérieur des pores puis de le sublimer sous vide là encore pour éviter toute tension d'interface. Cette technique est plus facile à implémenter que la première et donne des bons résultats.

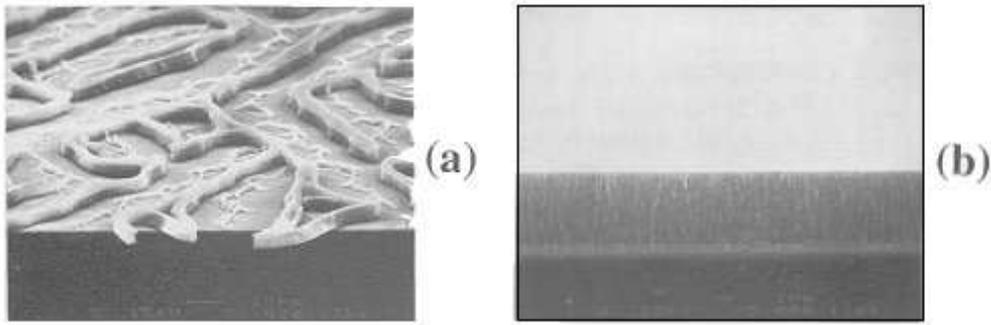


FIG. B.8: Couches de silicium poreux après rinçage à l'eau et séchage (a) et après rinçage au pentane et séchage (b) d'après [18]

Une troisième méthode est le séchage par pentane ce qui réduit (mais n'élimine pas complètement) les contraintes capillaires. L'obtention de couches de  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur avec 90 % de porosité est possible sans destruction des pores.

Enfin, une méthode d'évaporation lente après rinçage à l'eau ou à l'éthanol, méthode qui atténue elle aussi les contraintes sans les faire disparaître, peut aussi être employée avec des résultats moindres.

Le but est donc de trouver un compromis porosité / épaisseur de la couche poreuse / taille des pores afin de s'affranchir des contraintes de séchage.

## Bibliographie

- [1] A. Ulhir. *Bell Syst. Tech. J.*, 35 :333, 1956.
- [2] D.R. Turner. *J. Electrochem. Soc.*, 105 :402, 1958.
- [3] L.T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 57 :1046, 1990.
- [4] V.P. Bondarenko and V.A Yakovtseva. In L. Canham, editor, *Properties of porous silicon*, number 18, page 343. Emis Datareviews series, 1997.
- [5] M. Thönissen, M. Krüger, G. Lerondel, and R. Romestain. In L. Canham, editor, *Properties of porous silicon*, number 18, page 349. Emis Datareviews series, 1997.
- [6] V.P. Bondarenko and V.A Yakovtseva. In L. Canham, editor, *Properties of porous silicon*, number 18, page 356. Emis Datareviews series, 1997.
- [7] A. Halimaoui. In L. Canham, editor, *Properties of porous silicon*, number 18, page 12. Emis Datareviews series, 1997.
- [8] R. Osorio-Saucedo, C. Vasquez-Lopez, W. Calleja, D.D. Allred, and C. Falcony. A rotating electrochemical cell to prepare porous silicon with different surface structures. *Thin Solid Films*, 338 :100–104, 1999.
- [9] Th. Dittrich. Preparation of thin nanoporous silicon layers on n- and p-Si. *Thin Solid Films*, 276 :200, 1996.
- [10] A. Splinter, J. Stürmann, and W. Benecke. New porous silicon formation technology using internal current generation with galvanic elements. In *Euroensors XIV 14th European Conference on Solid-state Transducers*, 2000.
- [11] J.L. Coffe. In L. Canham, editor, *Properties of porous silicon*, number 18, page 23. Emis Datareviews series, 1997.
- [12] M. Saadoun, N. Mliki, H. Kaabi, K. Daoudi, B. Bessaïs, H. Ezzaouia, and R. Bennaceur. Vapour-etching-based porous silicon : a new approach. *Thin Solid Films*, 405 :29–34, 2002.
- [13] V. Lehmann and U. Gösele. Porous silicon formation : a quantum effect. *Appl. Phys. Lett.*, 58 :856–858, 1991.
- [14] P. Roussel. *Microcapteur de conductivité thermique sur caisson épais de silicium poreux pour la mesure de la microcirculation sanguine*. PhD thesis, INSA Lyon, 1999.
- [15] V. Lehmann. Developments in porous silicon research. *Materials Letter*, 28 :245–249, 1996.
- [16] O. Bisi, S. Ossicini, and L. Pavesi. Porous silicon : a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 38 :1–126, 2000.
- [17] V. Lehmann. The physics of macropore formation in low-doped n-type silicon. *J. Electrochem. Soc.*, 40 :2836–2843, 1993.
- [18] D. Bellet. In L. Canham, editor, *Properties of porous silicon*, number 18, page 38. Emis Datareviews series, 1997.

## Annexe C

# Procédé complet de fabrication des membranes pour pile à combustible

Sauf indiquées, toutes les étapes du procédé ont été réalisées au L.P.M.O..

### 0. Plaquette de silicium vierge de 4 pouces de diamètre.

Types de silicium utilisés :

- P<sup>+</sup> dopé B, de résistivité  $\rho = 0,005\Omega.cm$ , épaisseur 525 +/- 25  $\mu m$ , poli double face ;
- N<sup>+</sup> dopé P, de résistivité  $\rho = 0,012 - 0,014\Omega.cm$ , épaisseur 525 +/- 25  $\mu m$ , poli double face.

### 1. Oxydation thermique de la plaquette dans un four à 1000 °C sous flux d'oxygène et de vapeur d'eau. Durée : 6 h 15 environ pour une épaisseur de 1,2 à 1,4 $\mu m$ .

Cette étape est réalisée par le C.T.M. (Centre de Transfert de Microtechniques), société en sous traitance avec le L.P.M.O. sur le projet MicroPAC.

### 2. Pulvérisations cathodiques de chrome (Cr) puis d'or (Au) successivement sur chacune des faces de la plaquette à un vide $\leq 1.10^{-6}$ mbar.

Appareil utilisé : Plassys MP 500

Paramètres de dépôts utilisés :

- Nettoyage du substrat : 5 min à 150 W, pression de travail 0,13 mbar ;
- Nettoyage de la cible de Cr : 20 s à 0,5 A, pression de travail 0,07 mbar ;
- Dépôt de la couche de Cr : 20 s à 0,5 A (15 à 20 nm déposés), pression de travail identique ;
- Dépôt de la couche d'Au : 2 min à 0,6 A (environ 800 nm déposés), pression de travail identique.

### 3. Dépôt de la résine photosensible Microposit S 1813 sur chaque face :

Paramètres de tournette :

- Dépôt préalable de 2 ml d'un promoteur d'adhérence de la résine sur le substrat, le HMDS (hexaméthylchlorosulfate) :
    - vitesse de rotation =  $3000 \text{ tr.min}^{-1}$
    - accélération =  $3000 \text{ tr.min}^{-2}$
    - durée = 30 s
  - Dépôt de la résine (3 ml) : paramètres de tournette identiques.
- Paramètres de recuit de la résine : 20 s sur plaque chauffante à  $120^\circ\text{C}$  puis 5 min à température ambiante.
4. **Photolithographie des motifs** à travers un masque en verre chromé. La résine Microposit S 1813 s'insole avec une énergie de 60 mJ (puissance de la lampe à mercure à mesurer avant l'insolation et temps d'insolation à paramétrer en fonction de cette mesure).
  5. **Révélation des motifs insolés** dans le révélateur AZ 726 pendant environ 30 s sur chaque face de la plaquette, avec agitateur (100 tr/min), puis rinçage à l'eau déionisée et séchage à l'azote.
  6. **Gravure de la couche d'Or** à l'emplacement des membranes révélées, avec une solution de gravure de l'or à base d'iode et d'iodure MICROPUR (distribuée par la société Sotracem) pendant environ 1 min avec agitateur (100 tr/min), puis rinçage à l'eau déionisée et séchage à l'azote.
  7. **Gravure de la couche de Cr** à l'emplacement des membranes révélées, avec une solution appropriée de gravure du Cr (Microposit Cr Etch 18) pendant environ 20 s avec agitateur (100 tr/min), puis rinçage à l'eau déionisée et séchage à l'azote.
  8. **Désoxydation** à l'emplacement des membranes avec une solution de bifluorure d'ammonium (BHF, composée de 7 vol. de  $\text{NH}_4\text{F}$  et 1 vol. de HF) puis rinçage à l'eau déionisée et séchage à l'azote.  
Etape réalisée au C.T.M..
  9. **Gravure humide des membranes** dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH,  $10 \text{ mol.l}^{-1}$  à  $55^\circ\text{C}$ ). L'épaisseur des membranes est ajustée à  $50 \mu\text{m}$  par chronométrage du temps de gravure (vitesses de gravure paramétrées). Rinçage à l'eau déionisée et séchage à l'azote.  
Etape réalisée au C.T.M..  
Remarque : Penser à mesurer l'épaisseur de la plaquette au début du procédé.
  10. **Anodisation** dans un bain composé d'acide fluorhydrique (en solution à 48 %) et d'éthanol pur dans des proportions 1 :1.  
Densités de courant utilisées : de 50 à  $250 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

---

Rinçage en solution neutralisante "Le Vert" de la société Prevor (quelques min, le temps de démonter le porte-plaquette utilisé pour l'anodisation), puis à l'eau déionisée (15 min) et enfin dans l'isopropanol (10 min) afin de réduire les contraintes dans les pores au séchage. Séchage à l'azote (opérer à faible pression, membranes poreuses fragiles!).

11. **Séparation des membranes** par clivage selon les traits de prédécoupe, avec une pointe diamant.

12. **Gravure plasma (Reactive Ion Etching)** des membranes en face arrière :

Appareil utilisé : Plassys MG 200

Procédé standard :

- 20 sccm de SF<sub>6</sub>,
- 7 sccm d'O<sub>2</sub>,
- puissance : 75 W,
- pression : 100 μbars,
- durée : 4 min minimum.

13. **Hydroxylation des membranes** dans une enceinte UV-ozone, 20 min sur chaque face.

Appareil utilisé : UVO-cleaner, Jelight Company, Inc

14. **Silanisation** avec le silane «acide» (N-3 [triméthoxysilil-propyl] diéthylènediamine triacétique acid (référence : Petrach T2913)) immédiatement après l'hydroxylation avec le silane en solution à 1 % (80 % d'eau déionisée et 19 % d'éthanol) : plonger les membranes dans la solution préparée. La durée de silanisation optimale dépend du diamètre des pores.

**ou**

14. **Imprégnation des membranes par une solution de Nafion-117 à 5 %** réalisée en appliquant une goutte de 4 μl de chaque côté de la membrane. Les contours métalliques sont ensuite nettoyés en cas de débordement de la solution pour ne pas gêner ultérieurement la conduction électrique.

15. **Assemblage avec les électrodes** De Nora par une solution de Nafion-117 à 5 % à température ambiante ou par pressage à 150°C.



## Annexe D

# Les différents types de piles à combustible

Les informations suivantes sont essentiellement tirées du site internet d'Anne-Sophie Corbeau [1] et de [2].

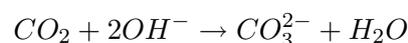
### D.1 Les piles à combustible alcalines (AFC)

Inventées dans les années 1950 par F. Bacon et utilisées dans les premiers vols spatiaux américains habités, ces piles sont toujours utilisées dans les applications spatiales (bien que les progrès des PEMFC pourraient à terme les voir remplacées) et dans les domaines automobiles et militaires (sous-marins et véhicules armés).

#### D.1.1 Caractéristiques

##### D.1.1.1 L'électrolyte

L'électrolyte utilisé pour les AFC est de type alcalin et se présente sous forme liquide basique : c'est généralement une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) concentrée de 30 à 45 % en masse (soit 8 à 12 mol.l<sup>-1</sup>). La température de fonctionnement de la pile varie autour de 80 à 90°C mais peut augmenter avec un fonctionnement sous pression (les piles de Bacon fonctionnaient sous une pression de 50 bars jusqu'à 200°C) ou un électrolyte plus concentré. L'électrolyte est soit circulant, soit immobile (type membrane imprégnée de KOH). Dans les deux cas, les ions hydroxydes OH<sup>-</sup> de la solution sont susceptibles de réagir avec le dioxyde de carbone provenant de l'air ou du combustible hydrogène non pur pour former un composé de carbonate avec la réaction suivante :

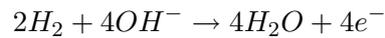


ce qui a pour effet de diminuer la conductivité de l'électrolyte. Il est donc nécessaire de

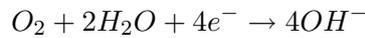
travailler avec des gaz  $H_2$  et  $O_2$  purs et de ne pas travailler avec l'oxygène de l'air ni avec de l'hydrogène reformé à partir d'un autre combustible.

### D.1.1.2 Réactions aux électrodes

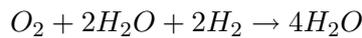
A l'anode, avec un catalyseur au nickel de Raney ou composé de platine-palladium, la réaction est la suivante :



A la cathode, avec un catalyseur à base de charbon actif (argenté ou non) :



d'où la réaction bilan :



Le fonctionnement de l'AFC est schématisé par la figure D.1.

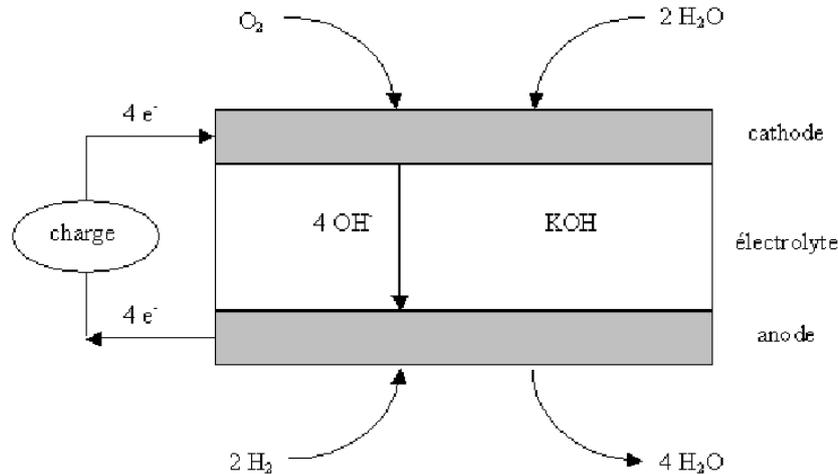


FIG. D.1: Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible alcaline.

La cinétique étant meilleure qu'en milieu acide, on observe des intensités surfaciques et des rendements excellents. De plus, le fait d'utiliser du nickel et du charbon actif comme catalyseurs des réactions au lieu du platine habituellement utilisé comme on le verra dans les piles suivantes permet de réduire le coût global du système. Son problème majeur vient de sa grande sensibilité au  $CO_2$  qui entraîne la nécessité d'une purification poussée des gaz participant aux réactions.

### D.1.2 Applications

Ces piles sont depuis les années 1960 essentiellement utilisées dans le domaine spatial (NASA) et dans les sous-marins comme générateur d'électricité. On peut aussi noter des applications dans le domaine automobile : par exemple, l'anglais ZeTek Power Corporation produit ce type de pile pour un taxi électrique ainsi que pour des prototypes de petits bateaux et de camionnettes mais d'autres constructeurs comme Astris Inc. et Apollo Energy Systems Inc. construisent aussi des véhicules électriques de type voiturette de golf alimentés par des piles AFC. Ces piles pourraient aussi servir dans des applications stationnaires telles que des applications de secours (militaire, alimentation de centres informatiques).

Ces piles ont essentiellement des débouchés dans des applications exigeantes et coûteuses mais pas pour des applications de masse.

## D.2 Les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

Les PEMFC sont actuellement le type de pile à combustible le plus étudié et ses applications sont multiples. C'est aussi la technologie qui a été choisie dans notre cas : elles seront donc étudiées ici de façon plus détaillée que les autres types.

Pourquoi connaissent-elles un tel succès? Elles présentent plusieurs avantages, entre autres :

- elles sont insensibles au dioxyde de carbone (contrairement aux AFC),
- elles ont une faible température de fonctionnement ce qui entraîne un démarrage rapide de la pile, une grande souplesse de fonctionnement et une meilleure gestion thermique puisqu'il y a moins de chaleur à évacuer,
- leurs applications sont multiples car elles couvrent un large spectre de puissance.

Elles ont cependant quelques inconvénients non négligeables :

- elles sont très sensibles au monoxyde de carbone,
- leur faible température de fonctionnement est aussi un défaut : il n'y a pas de valorisation de la chaleur qui pourrait être produite si l'on travaillait à plus haute température,
- le catalyseur des réactions est à base de platine et augmente donc le coût global de la pile.

### D.2.1 Caractéristiques

Le coeur de pile des PEMFC est constitué par une membrane conductrice protonique jouant le rôle de l'électrolyte, de deux électrodes avec catalyseur entourant la membrane, éventuellement de plaques de diffusion pour améliorer l'arrivée des gaz sur les électrodes et de plaques bipolaires servant à la connexion entre piles.

#### D.2.1.1 L'électrolyte

L'électrolyte d'une PEMFC est une membrane conductrice protonique. Il n'est donc pas liquide comme dans le cas de l'AFC. En général, la membrane utilisée est un polymère ionique

de type acide (mais ce n'est pas une obligation, le point essentiel étant que la membrane soit conductrice protonique) : cela correspond la plupart du temps à une membranes perfluorée sur laquelle sont greffées des groupements acides sulfonates  $\text{SO}_3^-$  ou carboxyliques  $\text{COOH}$ . Le premier modèle de membrane perfluorée conductrice protonique, modèle qui fait toujours office de référence pour les PEMFC, est le Nafion<sup>®</sup>, commercialisée par Du Pont de Nemours dès les années 1970 mais d'autres membranes similaires sont fabriquées par des concurrents tels que Asahi Chemicals, Gore ou Dow Chemicals.

Dans ce type d'électrolyte, seuls les protons  $\text{H}^+$  provenant de l'oxydation de l'hydrogène à l'anode traversent la membrane de l'anode à la cathode. C'est ce mouvement associé à celui des électrons en circuit externe qui est à l'origine du courant produit. La membrane ne devant laisser passer que les protons doit donc être une barrière efficace contre le passage de gaz qui diminuerait le rendement et pourrait empoisonner les catalyseurs.

La conductivité ionique de la membrane dépend de la température, de sa concentration en groupes acides et de l'hydratation de la membrane pour les membranes polymères : celles-ci doivent toujours rester saturées d'eau pour permettre le déplacement des ions  $\text{H}^+$ .

Ces membranes ont une température de fonctionnement entre 60 et 90°C pour des pressions allant de 1 à 5 bars. Dans ces conditions, les membranes polymères conductrices protoniques se montrent stables et résistantes. Au-delà de ces températures, leurs performances chutent. Leur épaisseur est comprise entre 50 et 200  $\mu\text{m}$  et leur puissance dépend de la surface de membrane. Malgré de nombreux progrès, leur coût demeure cependant encore prohibitif et leur viabilité économique n'est pas encore démontrée.

Plusieurs problèmes interviennent dans le fonctionnement et donc dans la conception des membranes :

- les températures de fonctionnement sont basses : des recherches sont actuellement menées pour amener cette température vers 160-180°C afin d'augmenter l'activité des catalyseurs de platine et d'éviter l'empoisonnement de l'anode par le monoxyde de carbone ; de plus, une température plus élevée permettrait d'améliorer le rendement thermique en exploitant la chaleur des gaz en sortie ;
- la gestion de l'eau, un équilibre devant être trouvé entre hydratation de la membrane et évacuation de l'eau produite par la pile.

#### D.2.1.2 Réactions aux électrodes

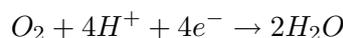
Les électrodes de PEMFC sont en général composées de charbon actif qui assure la conduction électrique avec des particules de platine comme catalyseur (teneur en platine de 0,1 à 1  $\text{mg.cm}^{-2}$ ).

A l'anode, la réaction avec l'hydrogène est la suivante :

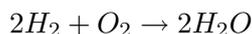


A la cathode, la réaction à la cathode a besoin de plus de catalyseur pour se déclencher.

Nous obtenons :



En résumé, le bilan de la réaction est le suivant :



et le fonctionnement d'une PEMFC est schématisé par la figure ci-après (figure D.2) :

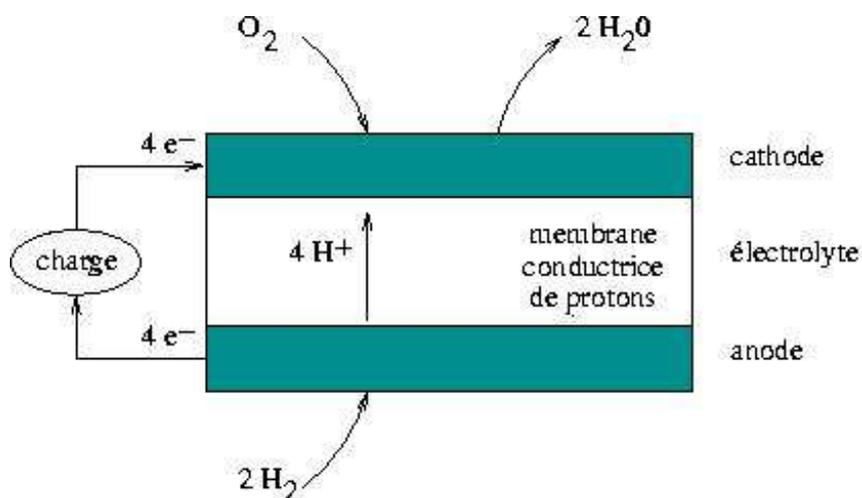


FIG. D.2: Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

L'utilisation d'air simplifie le système mais l'utilisation d'oxygène ou d'air enrichi en oxygène permet d'améliorer sensiblement les performances de la pile.

Bien que le platine utilisé comme catalyseur ne soit pas consommé lors des réactions, il peut se produire une usure progressive des particules du catalyseur par frittage. De plus, il suffit de quelques ppm de monoxyde de carbone dans le combustible pour que le potentiel de la pile chute par empoisonnement des sites actifs en catalyseur. Le soufre est aussi un poison pour le catalyseur.

A cause du catalyseur au platine, les électrodes sont relativement chères. C'est pourquoi les recherches actuelles tendent à essayer de diminuer la teneur en platine (teneur qui est passée en quelques années de  $4 \text{ mg.cm}^{-2}$  à  $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ ) et à modifier l'architecture des électrodes. Une autre possibilité pour activer la réaction avec moins de platine serait de travailler à pression plus élevée mais cela nécessiterait un compresseur et entraînerait donc une consommation supplémentaire. Les études portent donc sur des alliages à base de platine (Pt-Ru, Pt-Mo ou Pt-Sn) au niveau de l'anode, alliages qui fonctionneraient à des températures plus élevées mais permettraient d'atteindre des tolérances en monoxyde de carbone de l'ordre de 500 ppm. Côté cathode, les recherches portent sur des alliages à base de métaux tels que Cr, Ni et Mo.

### D.2.1.3 Les plaques de diffusion

Elles permettent une meilleure diffusion des gaz jusqu'aux électrodes et le transfert des électrons de l'anode à la cathode : elles doivent donc être conductrices et poreuses. La gestion de l'eau, son évacuation ou l'humidification de la membrane, est un rôle supplémentaire qui peut leur être attribué.

### D.2.1.4 Les plaques bipolaires

Faites le plus souvent de graphite haute densité ou de mousse métallique, ces plaques servent à la distribution des gaz, à l'évacuation de l'eau et à la collecte du courant. Elles doivent présenter une bonne stabilité face aux réactifs utilisés dans la pile.

## D.2.2 Applications

Le champ d'applications des PEMFC est très large :

- elles peuvent être utilisées dans le domaine automobile : les PEMFC sont en effet particulièrement adaptées grâce leur faible température de fonctionnement, leur relative simplicité de fabrication, leur adéquation avec la nécessité de nombreux démarrages et leurs bons rendements aux puissances inférieures à la puissance nominale ; elles peuvent ainsi servir de système principal d'énergie pour un moteur électrique ou comme système auxiliaire permettant d'alimenter les organes secondaires du véhicule (comme la climatisation, par exemple). De nombreux prototypes de véhicules fonctionnant avec des PEMFC existent actuellement mais des incertitudes subsistent quant au carburant et à l'architecture exacte à utiliser. Il reste cependant que les PEMFC sont les seules piles à combustible à être envisagées comme système principal d'énergie pour l'automobile.
- domaine stationnaire : applications domestiques avec des petites puissances de quelques kW ou encore la cogénération pour les communes ou petites industries (10 kW jusqu'à 1 MW).
- applications portables : téléphones, ordinateurs, agendas électroniques sont les cibles des PEMFC miniatures (développées plus loin). La concurrence vient des DMFC, le choix du carburant sera donc crucial pour le développement ultérieur des ces piles.
- packs éducatifs : plusieurs constructeurs de piles à combustible proposent en effet des packs "tout intégrés" incluant le "stack" de PEMFC (ou assemblage de plusieurs cellules unitaires de PEMFC) ainsi que les connexions et alimentations en gaz destinés aux écoles et au grand public afin de faire connaître cette technologie.

En résumé, les PEMFC ont de nombreux avantages : elles peuvent atteindre un rendement de 60 % pour la pile et 40 % pour le système, des densités de puissance de  $1 \text{ W.cm}^{-2}$  ; de plus, elles peuvent fonctionner à charge partielle sans baisse et même avec une hausse du rendement et leur

faible température de fonctionnement permet un démarrage rapide. Cependant leur inconvénient majeur provient de leur faible tolérance au CO et des coûts de fabrication encore prohibitifs.

### D.3 Les piles à méthanol direct (DMFC)

Ces piles ont la particularité d'être alimentées directement avec du méthanol et non de l'hydrogène. Le méthanol est en effet l'un des rares réactifs avec l'hydrogène, le glycol, l'ammoniac ou encore l'hydrazine qui ait des caractéristiques d'oxydation suffisantes pour pouvoir être utilisé dans les piles à combustible basse et moyenne température.

C'est un type de pile relativement nouveau puisqu'il n'est réellement étudié que depuis le début des années 1990. Son avantage par rapport aux PEMFC est donc de fonctionner au méthanol, carburant certes toxique mais liquide à température ambiante, produit généralement à partir de gaz naturel et qui pourrait bénéficier d'une partie de l'infrastructure existante pour l'essence. Avec le méthanol utilisé directement, on évite les problèmes de reformage ou de stockage de l'hydrogène. L'un des laboratoires les plus en pointe dans le domaine des DMFC est le laboratoire américain Los Alamos National Laboratory [3].

#### D.3.1 Caractéristiques

##### D.3.1.1 L'électrolyte

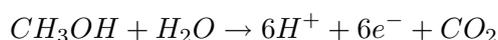
Là encore, comme pour les PEMFC, l'électrolyte est de type acide et peut se présenter sous la forme d'une membrane conductrice protonique mais aussi (moins souvent) sous la forme d'un électrolyte liquide. L'utilisation d'un électrolyte alcalin (basique) n'est pas possible dans ce cas car la pile produit du dioxyde de carbone qui réagirait avec les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$ .

Comme elles utilisent toutes deux des membranes comme électrolyte, les avantages et problèmes des DMFC au niveau de l'électrolyte sont grossièrement les mêmes que ceux rencontrés pour les PEMFC. On doit cependant ajouter un inconvénient supplémentaire, celui du "cross over" du méthanol, c'est-à-dire du passage du méthanol à travers la membrane ce qui équivaut à une perte de combustible, tout le méthanol n'étant pas utilisé pour la réaction mais pour une création de  $\text{CO}_2$  et d'eau à la cathode sans production de courant. Des recherches intensives sont en cours pour réduire ce gros problème des DMFC.

##### D.3.1.2 Réactions aux électrodes

Le combustible utilisé dans les DMFC est un mélange de méthanol et d'eau.

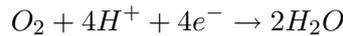
La réaction à l'anode est la suivante :



avec un potentiel de réaction à l'anode  $E_a = 0,016\text{V}$  à 298 K.

La température d'ébullition du méthanol à pression atmosphérique étant environ de 65°C, les DMFC ont une température de fonctionnement basse (60-70°C) afin d'éviter une pression de vapeur trop importante. Le catalyseur de la réaction est le platine auquel est adjoint du ruthénium car certains produits intermédiaires de la réaction à l'anode sont des poisons pour le platine.

Du côté de la cathode a lieu la réduction de l'oxygène de l'air :



Le potentiel cathodique de la réaction étant égal à 1,23 V à 298 K, la force électromotrice de la pile ainsi formée est de 1,21 V à pression atmosphérique avec la réaction bilan suivante (correspondant au schéma de fonctionnement D.3) :

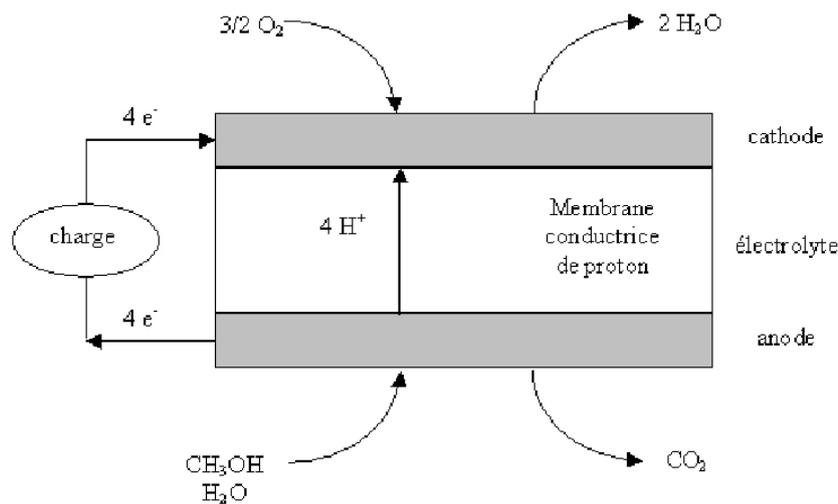
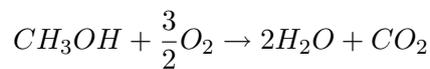


FIG. D.3: Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à méthanol direct.

Le rendement théorique d'une telle réaction pourrait atteindre 96,7 % mais il est en pratique limité par :

- une réaction d'oxydation pas toujours complète : il peut y avoir formation d'acide formique HCOOH ou d'aldéhyde formique HCOH d'où un rendement faradique inférieur à 1.
- des potentiels d'électrode très différents de la théorie en raison de surtensions importantes : on obtient alors seulement environ 0,3 V à l'anode et 0,4 V à la cathode. A cela vient s'ajouter l'empoisonnement des électrodes avec les produits intermédiaires des réactions.

Les catalyseurs actifs et stables à une température de 60-70°C utilisés actuellement pour oxyder le méthanol sont généralement des alliages à base de platine (Pt-Sn, Pt-Re, Pt-Ru) ce qui pose là encore, comme pour les PEMFC, le problème du coût global, d'autant plus élevé dans

le cas des DMFC que les densités de puissance sont faibles par rapport aux PEMFC (150 à 250 mW.cm<sup>-2</sup>) et la quantité de platine est importante (2 mg.cm<sup>-2</sup>) car la réactivité du méthanol est plus faible que celle de l'hydrogène.

Les recherches sont donc dirigées vers la conception de nouveaux alliages pour les catalyseurs, toujours à base de platine, et vers de nouvelles structures pour les électrodes. Un autre axe porte sur l'élévation de la température de fonctionnement des DMFC à 150°C.

Un autre point concernant le fonctionnement général des DMFC est à signaler : la pile rejetant du CO<sub>2</sub>, il est nécessaire d'épurer les gaz d'échappement par un traitement post-catalytique avant leur rejet à l'atmosphère ; ce CO<sub>2</sub> peut aussi être lavé par l'eau obtenue en sortie de pile.

Le rendement d'une DMFC se situe alors autour de 20 % mais elle conserve l'avantage d'un démarrage rapide grâce à sa température de fonctionnement basse.

### D.3.2 Applications

Ses applications sont plus limitées que celles des PEMFC à cause des plus faibles densités de puissance obtenues : les DMFC entrent en concurrence directe avec les PEMFC dans le domaine des piles miniatures pour les applications portables comme nous le verrons par la suite mais en dehors de ces applications, elles ne sont envisagées que comme source auxiliaire dans le domaine automobile ou comme source de secours où là aussi elles ont comme concurrentes sérieuses les PEMFC.

## D.4 Les piles à acide phosphorique (PAFC)

Ce type de pile, développé depuis les années 1970, est celui qui a été le plus étudié, de nombreux modules ayant été testés depuis le début des années 1990. En termes de recherche, cette pile a sans doute atteint sa maturité et presque son plus haut niveau de développement. Sa principale application, comme nous le verrons dans la suite, est la cogénération de moyenne puissance (200 kW).

### D.4.1 Caractéristiques

Comme toutes les piles à combustibles, les PAFC sont composées d'un électrolyte et de 2 électrodes mais aussi de plaques d'interconnexion entre cellules et de plaques de refroidissement.

#### D.4.1.1 L'électrolyte

L'électrolyte de ces piles est l'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Il est liquide mais non circulant comme dans le cas des AFC : il est maintenu grâce à une matrice poreuse constituée de particules de 0,1 μm de carbure de silicium liées par du polytétrafluoroéthylène (PTFE). L'acide phosphorique est particulièrement intéressant car il ne réagit pas avec le CO<sub>2</sub> et permet donc d'utiliser des gaz issus du reformage contenant du CO<sub>2</sub> pour l'alimentation de la pile. Il possède une faible

tension de vapeur pour des températures élevées mais se solidifie à 42°C d'où la nécessité de maintenir la pile au dessus de cette température à l'arrêt.

Sa température de fonctionnement se situe entre 180 et 210°C ce qui lui permet d'avoir une meilleure tolérance vis-à-vis du CO que les PEMFC. Cette température est gérée grâce à un fluide (air, eau ou huile) circulant dans des plaques de refroidissement intercalées entre les cellules afin d'éviter l'évaporation de l'électrolyte. On peut cependant noter des pertes en acide sur un fonctionnement longue durée (plusieurs milliers d'heures).

#### D.4.1.2 Réactions aux électrodes

Les électrodes sont faites de films minces (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) de carbone recouvert de platine ( $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$  à l'anode et  $0,5 \text{ mg.cm}^{-2}$  à la cathode). Du PTFE est utilisé comme liant. La plus grande tolérance de cette pile au CO (meilleure que celles des AFC et PEMFC) permet l'alimentation de la pile en hydrogène issu du reformage du gaz naturel. Il faut cependant savoir que l'efficacité de la pile reste d'autant meilleure que la part des gaz autres que l'hydrogène reste faible. Comme l'électrolyte est très corrosif, carbone et platine peuvent être oxydés.

Les réactions aux électrodes sont semblables à celles se déroulant aux électrodes des PEMFC (équations du paragraphe D.2.1). Son schéma de fonctionnement est présenté en figure D.4. Grâce à la température de fonctionnement relativement haute, l'eau est évacuée sous forme vapeur.

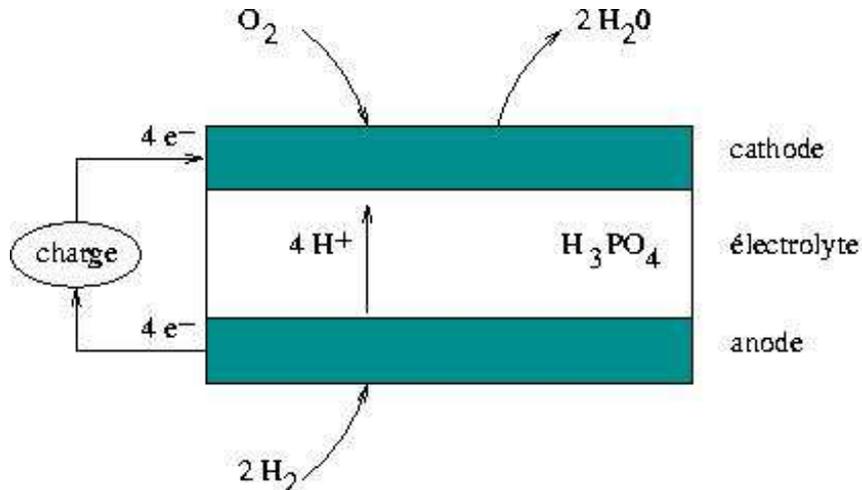


FIG. D.4: Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à acide phosphorique.

#### D.4.1.3 Plaques d'interconnexion

Ces plaques servent à la connexion électrique entre cellules, à l'alimentation en gaz des électrodes et peuvent aussi être utilisées comme supports des électrodes. Elles se présentent sous la forme de plaques nervurées d'une épaisseur de 1,5 à 2 mm et sont réalisées par moulage de fibres de carbone liées par une résine phénolique.

#### D.4.1.4 Autres caractéristiques

Ces piles développent entre 200 et 300 mW.cm<sup>-2</sup>. Elles ont un rendement électrique d'environ 40 % et un rendement thermique autour de 44 %. Ces rendements sont conservés sur une plage de 50 à 100 % de la puissance nominale. Ils chutent progressivement avec le vieillissement de la pile : le rendement électrique passe à 38 % au bout de 8000 h de fonctionnement puis décroît de plus en plus rapidement à cause de l'évaporation de l'électrolyte et de la corrosion des électrodes.

Un autre intérêt des PAFC réside dans l'utilisation de la chaleur produite : celle-ci a généralement une température de 85°C (de plus hautes températures sont possibles) et une température de retour de 40°C. Le rendement thermique de la pile est étroitement lié à la valeur de ces deux températures.

#### D.4.2 Applications

Ces piles ont montré leur fiabilité avec un fonctionnement prouvé durant 40000 h. Les applications sont du domaine stationnaire avec une cogénération en électricité et en chaleur : des centrales de plusieurs MW existent au Japon, on en dénombre aussi quelques unes aux Etats Unis et un petit nombre en Europe.

### D.5 Les piles à combustible à carbonate fondu (MCFC)

Ce sont des piles hautes températures comme les SOFC que nous aborderons dans la suite. Elles sont destinées à la cogénération de moyenne et haute puissance, voire à la production unique d'électricité. Ses développements sont récents.

#### D.5.1 Caractéristiques

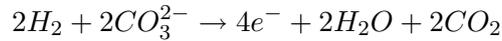
##### D.5.1.1 L'électrolyte

L'électrolyte des MCFC est un mélange eutectique de carbonate de lithium et de carbonate de potassium (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 62 % - 38 %). Ces composés présentent une bonne conductivité ionique entre 600 et 700°C, ont un point de fusion assez bas et ne sont pas toxiques. La température de fonctionnement se situe donc entre 600 et 660°C. Les carbonates sont maintenus dans une matrice en aluminat de lithium (LiAlO<sub>2</sub>) d'une épaisseur d'environ 400 nm.

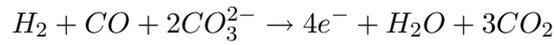
Le problème de cet électrolyte provient de son côté corrosif et de son évaporation. Il peut aussi y avoir un cross over de gaz à travers l'électrolyte qu'il faut éviter pour ne pas provoquer un échauffement et ainsi une diminution des performances.

##### D.5.1.2 Réactions aux électrodes

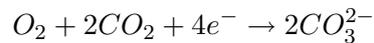
Les ions qui transitent dans l'électrolyte sont les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La réaction se produisant à l'anode est la suivante :



Remarque : Dans le cas où l'hydrogène est obtenu par reformage et que du CO se trouve dans le reformat, nous obtenons alors une réaction différente :



A la cathode a lieu la réaction suivante :



Le bilan de la réaction est donc (sans l'intervention du CO) (schéma de fonctionnement D.5) :

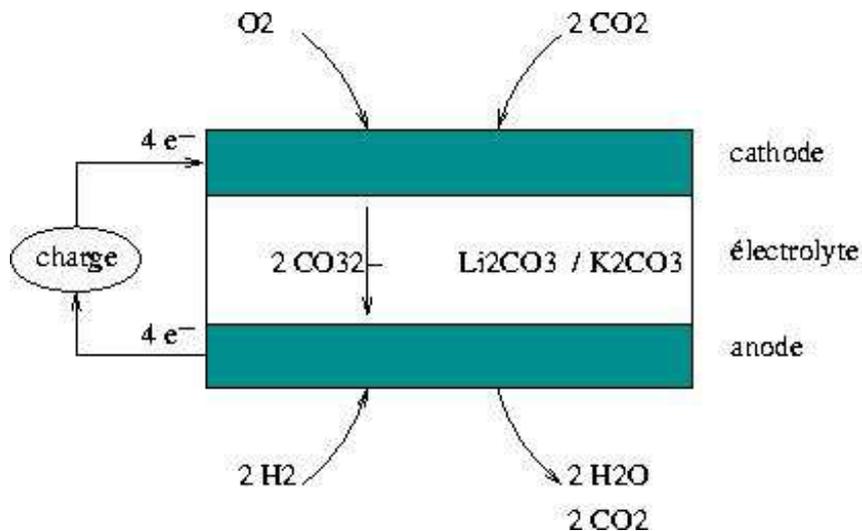
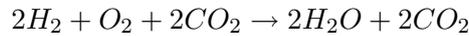


FIG. D.5: Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à carbonate fondu.

$CO_3^{2-}$  et  $CO_2$  participent aux réactions ce qui explique le fait que ce type de pile puisse être alimenté par reformage avec des carburants tels que le méthane ou le méthanol. Le  $CO_2$  produit à l'anode doit être recyclé pour être utilisé à la cathode. La force électromotrice de la pile dépendra directement des concentrations en  $H_2$ , en  $O_2$ , en eau et en  $CO_2$  à l'anode et à la cathode.

Les électrodes ne sont pas empoisonnées par le CO mais sont tout aussi sensibles au soufre que les autres piles à combustible. Grâce à la température de fonctionnement élevée qui permet une activation thermique des processus, il n'est pas nécessaire d'utiliser du platine, le nickel (associé à du chrome à l'anode et à du lithium à la cathode) suffisant à catalyser les réactions.

### D.5.1.3 Les plaques de connexion

Elles jouent le même rôle que pour les PAFC, c'est-à-dire qu'elles servent à la connexion électrique entre cellules et à la distribution des gaz aux électrodes. Elles sont réalisées avec des aciers inoxydables ou des alliages à base de nickel. Entre ces plaques sont insérés des joints d'étanchéité. Un autre problème des ces piles vient alors de la corrosion des plaques et de l'étanchéité imparfaite des joints.

### D.5.1.4 Autres caractéristiques

Ces piles, nous l'avons dit précédemment, peuvent être alimentées avec des carburants comme par exemple le méthane qui sont ensuite reformés en hydrogène et monoxyde de carbone. Ce reformage peut être classiquement externe à la pile ou interne en utilisant la chaleur interne de la pile.

Bien que nous ayons mis en évidence certains problèmes technologiques tels que la corrosion des électrodes ou l'étanchéité des cellules entre elles, les MCFC possèdent plusieurs avantages par rapport aux autres piles :

- un rendement électrique élevé (autour de 60 %);
- l'utilisation de la chaleur produite pour la cogénération voire le reformage interne;
- la possibilité d'utiliser des carburants autres que l'hydrogène tels que le méthane, le méthanol ou le charbon gazéifié;
- l'utilisation de métaux non précieux aux électrodes ce qui permet de diminuer le coût global de la pile.

## D.5.2 Applications

Ses applications appartiennent au domaine stationnaire : production d'électricité (centrales électriques) ou cogénération pour des applications industrielles ou des bâtiments (piscines, écoles, hôpitaux,...). Etant donné le développement récent de ces piles, de nombreux progrès sont encore attendus.

## D.6 Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Les SOFC sont des piles à haute température de fonctionnement comme les MCFC. Elles possèdent cependant un plus large spectre d'applications avec, en plus des applications déjà citées pour les MCFC telles que la production centralisée d'électricité ou la cogénération, sa possible utilisation dans le domaine stationnaire domestique ou encore comme alimentation auxiliaire pour l'automobile.

Leur rendement électrique se situe entre 50 et 70 %, elles possèdent comme les MCFC une moindre sensibilité au type de combustible, la possibilité d'utilisation de la chaleur produite et

l'utilisation de métaux non précieux aux électrodes mais les hautes températures entraînent de nouvelles exigences au niveau des matériaux.

### D.6.1 Caractéristiques

Plusieurs géométries de SOFC sont développées :

- la technologie cylindrique : un tube sert de support à la cathode au centre, l'électrolyte et l'anode l'entourent sous forme de couches concentriques. L'air passe à l'intérieur du tube support en zircone poreuse tandis que le combustible passe à l'extérieur de la structure, une part du combustible est oxydée et l'autre part est mélangée avec l'air sortant et sert à réchauffer comburant et combustible ;
- la technologie plane : avec une structure plus simple et plus compacte que la précédente, sa cellule élémentaire est constituée par les électrodes entourant l'électrolyte, chaque électrode étant reliée aux autres par des plaques bipolaires et séparée par des joints d'étanchéité. Le problème de ce type de technologie provient de l'étanchéité (même problème que pour les MCFC) ;
- la technologie de Sulzer Hexis : technologie particulière puisqu'à la fois plane et circulaire, chaque cellule comporte l'électrolyte entouré des électrodes et est séparée des autres cellules par des échangeurs miniatures et des plaques d'interconnexion ;
- la technologie monolithique : plus récente que les précédentes, l'anode et la cathode se présentent sous forme de couches plissées, séparées par des joints d'étanchéité et par l'électrolyte. Les flux de comburant et de combustible peuvent être parallèles ou croisés. Avec cette structure, il est possible d'atteindre de plus hautes densités de puissance qu'avec la technologie cylindrique.

Les matériaux utilisés doivent être stables chimiquement à la fois dans des atmosphères réductrices et oxydantes mais aussi entre eux. La température de fonctionnement (800-1000°C) impose que les composants de la pile aient des coefficients de dilatation thermique identiques.

#### D.6.1.1 L'électrolyte

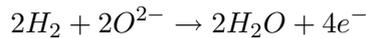
L'électrolyte est ici un solide de type céramique, le plus souvent la zircone stabilisée généralement à l'yttrium pour améliorer les propriétés de conductivité ionique et les propriétés mécaniques. Ce type de solide est un bon conducteur ionique pour les ions  $O^{2-}$  à des températures élevées (entre 800 et 1000°C) d'où des températures de fonctionnement de la pile là aussi élevées.

#### D.6.1.2 Réactions aux électrodes

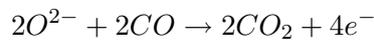
Dans ce type de pile seulement 2 phases, solide et gazeuse, coexistent ce qui supprime la gestion de la phase liquide et qui permet donc de s'affranchir de la corrosion.

Les électrodes sont poreuses afin de permettre un accès rapide des gaz aux sites actifs. L'anode est le plus souvent un cermet (céramique métallique) à base de nickel dispersé sur de la zircone stabilisée tandis que la cathode est composée d'un système d'oxydes de structure pérovskite à base de terre rare et d'un métal de transition. Ces composés doivent bien sûr avoir des coefficients de dilatation proches de ceux de l'électrolyte aux températures de fonctionnement voulues.

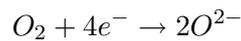
La réaction à l'anode est la suivante :



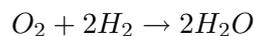
Comme pour les MCFC, l'utilisation possible d'hydrogène reformé à partir d'autres carburants tels que le méthane apporte une contribution supplémentaire en monoxyde de carbone avec la réaction :



A la cathode se produit la réaction suivante :



Le bilan de la réaction (sans CO) est donc classiquement :



d'où un schéma de fonctionnement suivant :

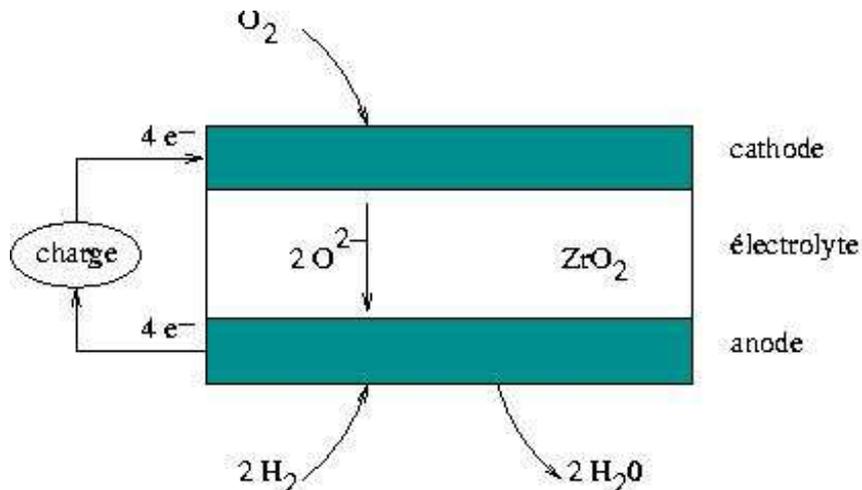


FIG. D.6: Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide.

La pression et la température influence sensiblement le fonctionnement des SOFC : l'élévation de pression permet de diminuer les surtensions aux électrodes mais une baisse de la température au dessous des températures de fonctionnement prédéfinies diminue la conductivité ionique de

l'électrolyte.

### D.6.1.3 Les plaques d'interconnexion

Aussi appelées plaques bipolaires, elles servent à la collecte du courant et à l'étanchéité entre comburant et combustible. Ces plaques devant résister en milieux oxydant et réducteur à cause de la température élevée, elles sont réalisées en chromite de lanthane dopé strontium ou calcium. Pour les configurations planes, on utilise plutôt des matériaux métalliques à base de chrome.

### D.6.1.4 Autres caractéristiques

L'utilisation de carburants autres que l'hydrogène est possible comme nous l'avons dit plus haut mais elle nécessite une phase de reformage. Ce reformage, grâce aux températures de fonctionnement élevées, peut être effectué de façon interne généralement par une technique appelée le vaporeformage, réaction endothermique imposant des températures de l'ordre de 800°C et permettant d'obtenir le mélange de CO et de H<sub>2</sub> nécessaire au fonctionnement de la pile.

## D.6.2 Applications

Les applications des SOFC sont multiples :

- dans le domaine stationnaire, elles peuvent être domestiques pour la production de chaleur et d'électricité de maisons individuelles, utilisées pour la production de chaleur et d'électricité de bâtiments publics par cogénération ou encore pour la production centralisée d'électricité;
- dans le domaine automobile, elles pourraient servir de source auxiliaire afin d'alimenter, même à l'arrêt du véhicule, des accessoires comme la climatisation, le chauffage, etc. Dans cette application, l'utilisation d'hydrogène reformé à partir de l'essence est possible.

Pour plus d'informations sur les SOFC, voir par exemple [4, 5].

## Bibliographie

- [1] A.S. Corbeau. Les piles à combustible. site internet <http://www.annso.freesurf.fr/>, 2003.
- [2] H. Wendt and G. Kreysa. *Génie électrochimique*, chapter 12, pages 359–380. Dunod, 2001.
- [3] S. C. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld, and P. Zelenay. Direct methanol fuel cells : progress in cell performance and cathode research. *Electrochimica Acta*, 47 :3741–3748, 2002.
- [4] The emergence of viable solid oxide fuel cell technology. *Fuel Cells Bulletin*, 26 :8–11, 2000.
- [5] S. C. Singhal. Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135 :305–313, 2000.



## Annexe E

# Les sources d'hydrogène adaptées à l'alimentation des piles à combustible miniatures

### E.1 Choix des combustibles pour les piles miniatures

Le choix du combustible est limité par plusieurs facteurs [1] : la densité d'énergie volumique et massique, le poids et la durée de vie du réservoir de combustible, l'efficacité de la conversion de l'énergie chimique en électricité, la sécurité au niveau du combustible et du réservoir pendant le remplissage et le transport et enfin l'infrastructure de distribution du combustible.

L'hydrogène, comme nous l'avons montré dès le premier chapitre, serait évidemment le combustible privilégié et théoriquement le plus approprié pour l'alimentation des piles à combustible. Son stockage dans les piles miniatures étant difficilement envisageable à l'état gazeux ou liquide (à  $-253^{\circ}\text{C}$ ), nous verrons dans la suite les méthodes de stockage disponibles actuellement.

Si l'hydrogène possède le plus grand potentiel en termes de densité de puissance, le méthanol, avec sa grande densité d'énergie et la possibilité d'oxydation directe sans reformage à moins de  $100^{\circ}\text{C}$ , est une alternative qui séduit beaucoup de laboratoires et d'industriels à travers les DMFC. Il est en effet facile à transporter, miscible dans l'eau et peut être fabriqué à partir d'une grande variété de sources telles que le gaz naturel, le charbon ou la biomasse. Il est de plus disponible en pharmacie à bas prix. Il est par contre toxique. Son utilisation requiert des catalyseurs spéciaux pour améliorer la cinétique de réaction (Pt et Ru). La densité de puissance d'une pile au méthanol à température ambiante est inférieure à celle d'une pile équivalente alimentée à l'hydrogène, les fuites de méthanol vers la cathode à travers la membrane (cross over) venant se rajouter dans la perte de puissance et de rendement [2]. Ce dernier inconvénient peut être réduit en diluant le méthanol (déjà dilué pour que la réaction se produise) ce qui dilue

aussi la densité énergétique. Le plus efficace, et ce vers lequel tendent actuellement les recherches, serait de créer une membrane électrolytique imperméable au méthanol.

## E.2 Les moyens de stockage de l'hydrogène

Si l'hydrogène est évidemment envisagé, sous quelle forme le stocker pour que cette alimentation soit compatible avec une application portable ?

Plusieurs solutions sont proposées ([2], [3] et [1]) :

### – les hydrures chimiques

Les hydrures chimiques, comme le  $\text{CaH}_2$ , peuvent libérer de l'hydrogène par addition avec de l'eau. Ils sont souvent légers mais coûteux dûs à des procédures de synthèse complexes. De plus, et c'est là leur gros problème, ils sont non rechargeables et ne peuvent être utilisés qu'une fois. Lorsque la réaction est démarrée par ajout d'eau, celle-ci ne s'arrête plus tant que l'eau n'est pas consommée. Cette réaction a aussi l'inconvénient de générer des résidus corrosifs dont il faut se débarrasser. ce type d'hydrure est donc peu propice à une utilisation dans un appareil portable.

Pourtant, une des solutions les prometteuses pour l'alimentation en hydrogène est l'utilisation du borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$  en solution aqueuse qui libère de l'hydrogène en présence de catalyseur à base de ruthenium (voir par exemple [4]) ou de cobalt (ce dernier nécessite cependant une température de réaction plus élevée que l'ambiante). Quand on a besoin d'hydrogène, on pompe la solution pour qu'elle entre en contact avec la catalyseur. Ce procédé permet l'utilisation d'un fluide non toxique, non inflammable, facilement manipulable et qui peut être stocké dans des réservoirs traditionnels. Il offre aussi l'avantage d'être à température ambiante et faible pression et surtout de produire un hydrogène totalement pur de CO et autres impuretés. Il reste malgré tout quelques problèmes technologiques à surmonter pour qu'il soit totalement fiable : éviter la production spontanée d'hydrogène, trouver un catalyseur moins cher que le ruthenium et se débarrasser des résidus de  $\text{NaBO}_2$  générés par la réaction.

### – les hydrures métalliques

Les hydrures métalliques sont des composés ayant la particularité d'adsorber et de désorber l'hydrogène par simple variation de température et de pression. La composition de l'hydrure détermine les valeurs de température et de pression pour l'adsorption et la désorption. Pour les applications portables, ces paramètres doivent être proches de des conditions ambiantes. Parmi ces composés, le palladium est le plus connu mais est aussi l'un des plus coûteux. Des alliages bon marché de type  $\text{AB}_5$  où A est principalement le lanthane et B le nickel sont aussi utilisables. Le remplacement partiel de A et B par un autre élément détermine les propriétés de l'hydrure.

La densité de stockage d'hydrogène est de 1,3 % à 1,5 % en masse d'hydrogène ce qui équivaut à environ 150 l d'hydrogène par kg d'hydrure. Le système de stockage complet inclut un réservoir, un filtre et une valve : le poids et la taille de l'ensemble ne sont donc pas négligeables.

Ces hydrures sont considérés comme le moyen le plus sûr de stocker l'hydrogène. De plus, ils peuvent être théoriquement chargés et déchargés des milliers de fois, ceci dépend de la pureté du gaz utilisé pour recharger l'hydrure.

– **le méthanol**

Le méthanol, utilisable directement comme dit précédemment, est aussi une bonne source d'hydrogène dont les avantages ont été recensés plus haut. Cependant, obtenir de l'hydrogène par reformage du méthanol produit aussi du CO<sub>2</sub> et du CO. Le CO, bien que produit en petites quantités, doit être éliminé car il se fixe sur le platine et bloque son action catalytique. Le reformage augmente alors la complexité et donc le coût du système complet.

– **les hydrocarbures**

L'obtention d'hydrogène par reformage d'hydrocarbures s'effectue à haute température (>700°C) ce qui pose déjà un problème. De plus, là aussi, des produits annexes sont formés comme le CO, qui apporte les mêmes problèmes que ceux sus cités. Un souci supplémentaire réside dans la pureté des gaz reformés car ils peuvent contenir un taux substantiel de soufre qui est un poison pour le catalyseur.

– **les nanotubes de carbone**

Le stockage dans les nanotubes de carbone repose sur le principe suivant [3] : un gaz peut être adsorbé en surface d'un solide, où il est alors retenu par les forces de Van der Waals. Les nanotubes de carbone, très en vogue depuis leur découverte en 1991, ont montré des propriétés intéressantes d'adsorption.

Il existe deux types de nanotubes : les nanotubes à paroi simple et ceux à parois multiples. Pour les fabriquer, on utilise une décharge électrique entre deux électrodes de charbon, ou de pyrolyse catalysée d'hydrocarbures dans le cas des nanotubes à parois multiples. Dans les deux cas, il faut purifier des nanotubes obtenus des impuretés présentes. Cette adsorption est efficace lorsque le gaz est à haute pression et à basse température. Malgré des premiers résultats prometteurs mais semble-t-il non reproductibles, le pouvoir de stockage est plutôt proche de 2 à 3 % massique dans des conditions de température et de pression normales. Pour avoir des pourcentages plus importants, il faudrait fonctionner sous des conditions de pression ou de température plus contraignantes ce qui est peu adapté à des conditions de fonctionnement en appareil portable.

Pour les lecteurs désireux d'en savoir plus, un complément d'informations à ce qui a été écrit ici pourra être trouvé dans un article de 1997 toujours d'actualité [5].

## Bibliographie

- [1] C. Hebling. Portable fuel cell systems. *Fuel Cells Bulletin*, 46 :8–12, juillet 2002.
- [2] C. Dyer. Des piles à combustible pour les portables. *Pour La Science*, 263, septembre 1999.
- [3] A.S. Corbeau. Les piles à combustible. site internet <http://annso.freesurf.fr/>, 2003.
- [4] S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. Saleem Janjua, N. C. Spencer, M. T. Kelly, P. J. Petillo, and M. Binder. A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and Ru catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 :969–975, 2000.
- [5] D. Browning, P. Jones, and K. Packer. An investigation of hydrogen storage methods for fuel cell operation with man-portable equipment. *Journal of Power Sources*, 65 :187–195, 1997.

## Annexe F

# Solution «backup»

### F.1 Introduction

Durant cette thèse, une autre architecture a été développée parallèlement pour Sagem, sans pour autant donner lieu, jusqu'à présent, à des essais en pile. Il s'agissait de réaliser une structure plus classique de pile à membrane bipolaire dans le cas où nos membranes ne permettraient pas d'atteindre des performances raisonnables (d'où le terme de «backup» qui peut se traduire par solution de rechange).

Le principe est le suivant : utiliser une membrane ionomère solide de type Nafion® et l'entourer sur chaque face d'une structure silicium avec des ouvertures dotées de silicium poreux. Le catalyseur serait déposé entre le silicium poreux et le polymère (soit sur la couche poreuse, soit sur le polymère) ou, comme dans le cas de Neah, à l'intérieur des porosités. Le silicium poreux sert donc ici non pas de membrane mais de couche de diffusion des gaz et d'éventuel support de catalyse. La structure silicium, quant à elle, est là encore un support favorable à l'intégration.

### F.2 Procédé

Pour cette structure, nous avons réalisé par des procédés toujours issus de la micro électronique (développés en figure F.1) une membrane gravée simple face de 1 cm de côté et d'épaisseur 40  $\mu\text{m}$ . Le masquage pour la gravure humide par une solution de KOH est obtenu par simple oxydation thermique (couche de 1,2  $\mu\text{m}$  d'oxyde de silicium pour la première oxydation puis 0,5  $\mu\text{m}$  pour la seconde oxydation). 7 membranes sont réalisées par plaquette 4 pouces.

Les dimensions peuvent paraître hasardeuses, compte tenu des remarques faites dans le chapitre 3 concernant la surface de membrane vis-à-vis de l'épaisseur. Si la membrane a effectivement ici une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$  pour une surface de 1  $\text{cm}^2$ , la couche poreuse est ici très peu épaisse (10  $\mu\text{m}$ ) ce qui permet de conserver une certaine rigidité de la membrane. Une matrice d'ouvertures carrées de 50  $\mu\text{m}$  de côté et espacées de la même distance est usinée par gravure KOH sur la partie membrane. Ces ouvertures sont non débouchantes sans la couche de silicium poreux

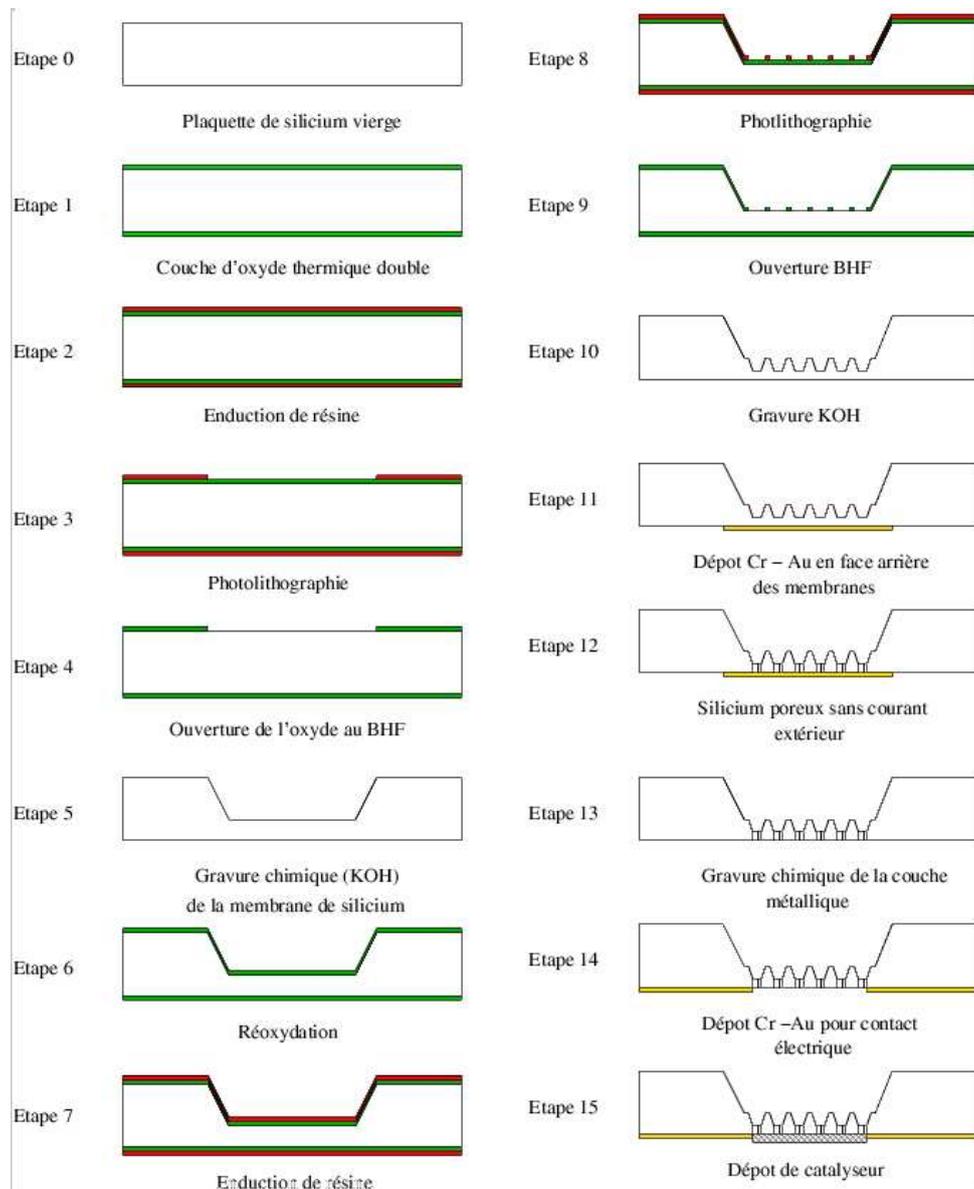


FIG. F.1: Procédé de fabrication «backup».

(figure F.2).

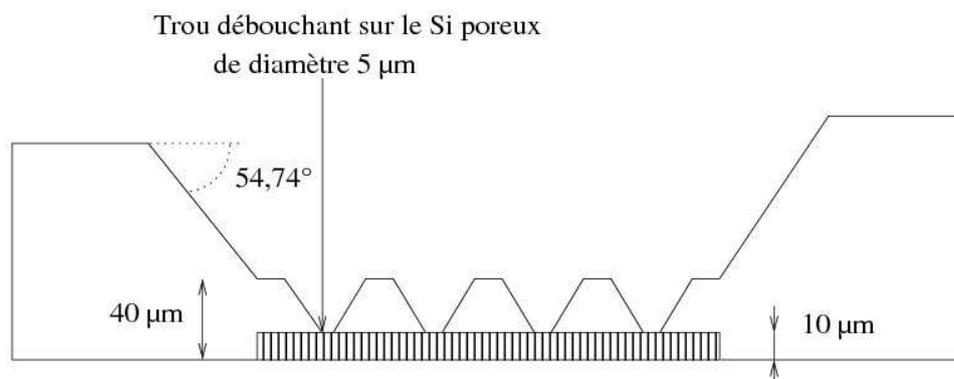


FIG. F.2: Schéma d'une membrane «backup».

Nous avons utilisé ici des plaquettes de silicium de 4 pouces de diamètre et peu dopées :

- type P de résistivité  $\rho = 1 - 3 \Omega.cm$
- type N de résistivité  $\rho = 5 - 6 \Omega.cm$

Lors de l'élaboration du procédé, nous ne maîtrisons pas alors l'anodisation classique pour fabriquer le silicium poreux. Aussi nous avons pratiqué des anodisations sans courant (voir technique au chapitre 3 et en annexe 2). Comme le diamètre des pores n'est pas un paramètre influent et que la couche de silicium poreux à fabriquer est peu épaisse (quelques  $\mu m$ ), c'était à ce moment une technique séduisante et rapide nous permettant d'utiliser des plaquettes de silicium aux dopages peu importants ce qui donne donc des pores de diamètres micrométriques.

Le procédé de fabrication complet (figure F.1) est particulièrement lourd en terme d'étapes de fabrication et reste incertain, notamment au niveau de la prise de contact à la fin. Nous avons cependant mené ce projet jusqu'à la réalisation de membranes mais aucun assemblage n'a été effectué, ce projet ayant été pour le moment abandonné. Nous pouvons cependant montrer quelques images des réalisations, qui sont restées au stade d'ébauches (figures F.3, F.4, F.5, F.6 et F.7).

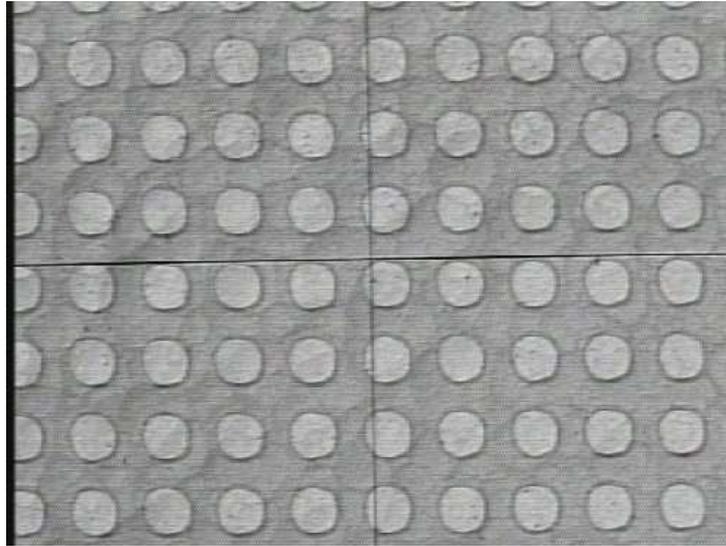


FIG. F.3: Image de la matrice d'ouvertures carrées réalisée en fond de membrane après photolithographie et développement. Les ouvertures sont arrondies : ceci est dû à la distance entre le masque et les motifs insolés (330 à 480 nm selon l'épaisseur de plaquette employée) donc à la diffraction par le masque de photolithographie.

### F.3 Conclusion

Cette méthode ne semble pas viable, au vu des résultats, avec la technique de silicium poreux sans courant. Il serait par contre peut-être intéressant de retravailler sur cette approche maintenant que nous maîtrisons l'anodisation. Il faudrait dans ce cas repenser le procédé.

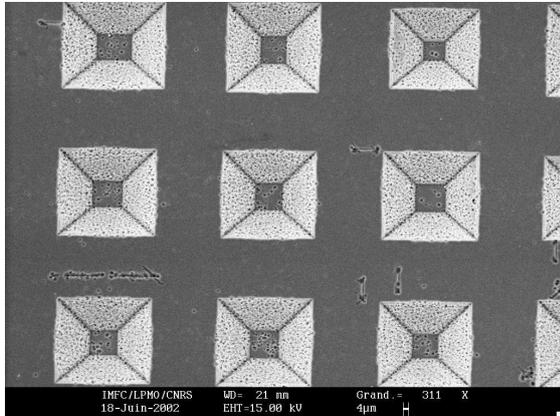


FIG. F.4: Image MEB de la face avant (face gravée) d'une membrane «backup» après la phase de gravure poreuse.

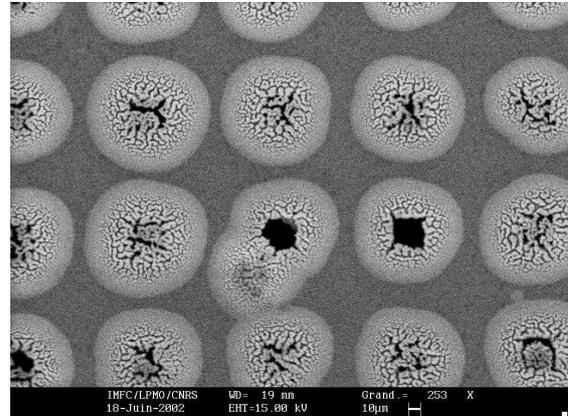


FIG. F.5: Image MEB de la face arrière d'une membrane «backup» après la phase de gravure poreuse et après retrait de la couche métallique Cr-Au.

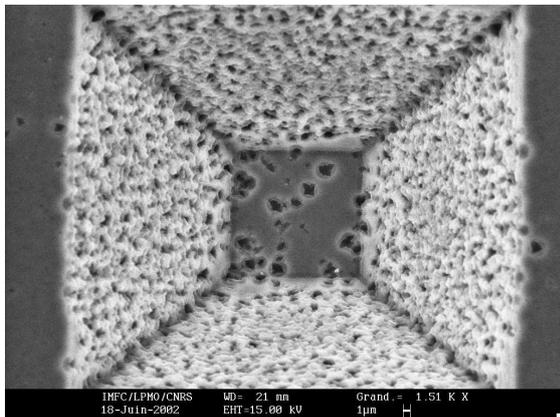


FIG. F.6: Image MEB de la face avant (face gravée) d'une membrane «backup» après la phase de gravure poreuse : zoom sur une seule ouverture. Nous voyons que la densité de pores semble très faible.

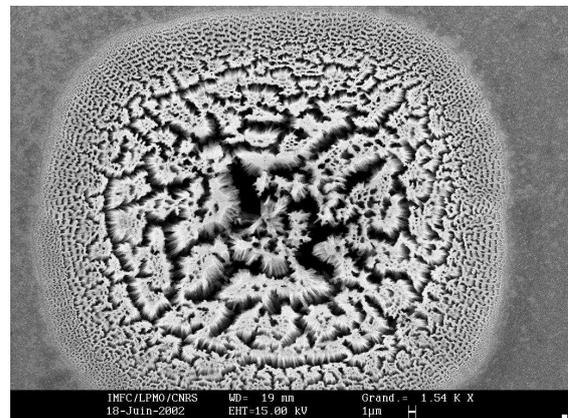


FIG. F.7: Image MEB de la face arrière d'une membrane «backup» après la phase de gravure poreuse et après retrait de la couche métallique Cr-Au : zoom sur seule ouverture. Les pores ressemblent sur cette face plus à des craquelures qu'à des ouvertures tubulaires.



## Annexe G

# Liste des publications et conférences effectuées durant la thèse

- **Brevet US**, numéro de dépôt 10/407 069, déposé le 4 avril 2003 ;
- **Brevet Fr**, numéro de dépôt 03-08541, déposé le 11 juillet 2003 ;
- **Publication sous presse dans la revue Chemical Engineering Journal**, *A new proton-conducting porous silicon membrane for small fuel cells*, co auteurs : Tristan PICHONAT et Bernard GAUTHIER-MANUEL ;
- **IMRET 7, présentation orale**, 7<sup>th</sup> International Conference on Microreaction Technology, 7-10 septembre 2003, EPFL Lausanne (Suisse) ;
- **Poster** *Pile à combustible miniaturisée pour électroniques portables de faible puissance*, auteur : Tristan PICHONAT, journées RMNT, 3-4 novembre 2003, Lille.



## Annexe H

**Plan de prévention concernant le  
stand d'acidage du L.P.M.O. :  
demande d'autorisation quant à la  
manipulation d'acide fluorhydrique  
par le salarié Sagem Tristan Pichonat**



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

*Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs (L.P.M.O.)*

**PLAN DE PRÉVENTION CONCERNANT  
LE STAND D'ACIDAGE DU L.P.M.O. :  
DEMANDE D'AUTORISATION QUANT  
A LA MANIPULATION DE L'ACIDE  
FLUORHYDRIQUE PAR LE SALARIÉ  
SAGEM TRISTAN PICHONAT**

*Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs (L.P.M.O.)*

32, AVENUE DE L'OBSERVATOIRE, F 25044 BESANÇON CEDEX – TÉL +33 (0)3 81 85 39 99 - FAX +33 (0)3 81 85 39 98  
e-mail [lpmo@lpmo.edu](mailto:lpmo@lpmo.edu)





CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

*Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs (L.P.M.O.)*

## **Application du décret n° 92-158 du 20 février 1992**

**Plan de prévention (opération d'une durée supérieure à 400 heures par an ou comportant des travaux dangereux mentionnés dans l'arrêté du 19 mars 1993)**

**Entreprise utilisatrice** : Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs (L.P.M.O.), C.N.R.S..  
Adresse : 32, avenue de l'observatoire, 25044 BESANÇON CEDEX  
Tél. : 03 81 85 39 99

**Entreprise intervenante** : SAGEM SA  
Adresse : 72-74, rue de la Tour Billy, 95101 ARGENTEUIL CEDEX  
Tél. : 01 34 26 38 00  
Représentée par : M. Xavier BOUTIN, responsable d'activité – Tél. : 01 34 26 38 01  
Responsable des travaux et de la sécurité sur le chantier : M. Tristan PICHONAT

### **Définition des travaux à effectuer** :

Désignation des travaux : USINAGE ELECTROCHIMIQUE DE PLAQUETTES DE SILICIUM  
Lieu des travaux : Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs (L.P.M.O.), 32, avenue de l'observatoire, 25044 BESANÇON CEDEX  
Date de début des travaux : 11 / 02 / 2002  
Durée des travaux : 2 ans  
Effectif en personnel prévu : 1

### **Organisation des secours – hygiène** : numéros de téléphone

Service sécurité : Mlle Blandine GUICHARDAZ, (03 81 85) 39 47  
Standard : Mme Berthelot, (03 81 85) 39 99  
Infirmier / Médecin : Dr VOIRIN, 03 81 66 61 30  
SAMU : (0)15  
Pompiers : (0)18

*Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs (L.P.M.O.)*

32, AVENUE DE L'OBSERVATOIRE, F 25044 BESANÇON CEDEX – TÉL +33 (0)3 81 85 39 99 - FAX +33 (0)3 81 85 39 98  
e-mail [lpmo@lpmo.edu](mailto:lpmo@lpmo.edu)

**Installations de chantier :**

Réfectoire : **prévu**  
Vestiaires : **prévus**  
Toilettes : **prévus**  
Douches : **prévues**

Autres équipements : non.

**Obligations pour l'entreprise intervenante :**

Permis de feu	:	oui	<b>non</b>	
Extincteurs	:	oui	<b>non</b>	(1)
Balisage, signalisation du chantier	:	oui	<b>non</b>	(2)
Vérification appareils de levage	:	oui	<b>non</b>	(3)
Vérification installations électriques	:	oui	<b>non</b>	(4)
Habilitations du personnel	:	<b>oui</b>	non	
Equipements protection collective	:	<b>oui</b>	non	(5)
Equipements protection individuelle	:	<b>oui</b>	non	(5)

**Remarques :**

- (1) Des extincteurs sont mis à disposition par le L.P.M.O..  
(2) Les consignes du plan de prévention sont affichées.  
(3) Sans objet.  
(4) Une vérification des installations électriques est effectuée périodiquement au L.P.M.O..  
(5) Les équipements de protection sont fournis par le L.P.M.O..

**Risques signalés :**

	Entreprise UTILISATRICE	Entreprise INTERVENANTE
Produits dangereux	<b>Acide fluorhydrique</b>	<b>Acide fluorhydrique</b>
Fluides sous pression	-	-
Manutention mécanisée	-	-
Installations, machines en fonctionnement	<b>Poste d'acidage</b>	-
Circulation	-	-
Travaux en hauteur	-	-
Travaux sur toitures	-	-
Engins de chantiers	-	-
Postes de soudages	-	-
Outillages portatifs	-	-
Installations sous tension	<b>Poste d'acidage</b>	<b>Poste d'acidage</b>
Stockages	*	*

**Remarque :** \* au niveau du stockage de l'acide fluorhydrique, 4 litres de solution à base d'acide fluorhydrique sont stockés à l'intérieur même du poste de travail et des proportions équivalentes sont conservées à l'extérieur du poste dans un endroit ventilé.

**Consignes et mesures de sécurité prises d'un commun accord pour prévenir les risques signalés :**

Ces consignes sont énoncées dans l'appendice au plan de prévention ainsi que dans les annexes constituant le dossier.

**Le représentant de l'entreprise intervenante accepte :**

- de se conformer et de faire respecter, par son personnel et par ses sous-traitants, les consignes ci-dessus ainsi que les règles générales d'hygiène et de sécurité imposées par la législation du travail en vigueur.
- toute observation les concernant faite par les représentants du L.P.M.O..

Date de rédaction du plan de prévention : 07 janvier 2002

Date de la visite de prévention : 01 mars 2002

Le directeur du L.P.M.O. :

Pour l'entreprise intervenante :

Nom et qualité :



Daniel HAUDEN

Xavier BOUTIN  
Responsable Service Physico-chimie



*Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs (L.P.M.O.)*

32, AVENUE DE L'OBSERVATOIRE, F 25044 BESANÇON CEDEX – TÉL +33 (0)3 81 85 39 99 - FAX +33 (0)3 81 85 39 98

e-mail [lpmo@lpmo.edu](mailto:lpmo@lpmo.edu)



## USINAGE ELECTROCHIMIQUE DE PLAQUETTES EN SILICIUM

### APPENDICE AU PLAN DE PREVENTION : CONSIGNES ET MESURES DE SECURITE

#### 1 Introduction

Afin de travailler en toute sécurité et de réagir efficacement face à tout incident ou accident pouvant éventuellement survenir un ensemble de mesures de prévention sont prises d'un commun accord pour prévenir les risques signalés (cf. analyse des risques [Annexe 1](#))

#### 1-1 Moyens de protection disponibles

##### 1-1-1 Laboratoire

La vocation du Laboratoire et une description des lieux sont données en [Annexe 2](#)

##### 1-1-2 Sorbonne

Un poste de travail est dédié et réservé aux manipulations d'attaque chimique du silicium avec de l'acide fluorhydrique. (dossier de description du poste en [Annexe 3](#))

##### 1-1-3 Vêtements de protection

Vêtements à porter pour toute manipulation de l'acide fluorhydrique (une recharge des vêtements est à disposition):

- bottes en caoutchouc
- combinaison anti-acide Dräger Protec plus TF
- écran facial (masque visière)
- gants anti-acide du type néoprène

cf. fiches techniques en [Annexe 4](#)

#### 1-2 Assistance extérieure vis à vis des opérateurs

- Un responsable du laboratoire est désigné. Il s'assure du bon fonctionnement du laboratoire au point de vue coordination et sécurité.
- Une infirmière est présente dans le centre et est à même d'intervenir en cas d'accident (elle dispose des consignes à appliquer vis à vis des

produits chimiques en cas d'incident ou d'accident. (cf. fiche en Annexe 5)

- Sécurité incendie (application des consignes générales du Centre ; cf. document en Annexe 6)
- Coupage générale d'électricité du labo (Un interrupteur de coupure générale du laboratoire est installé à proximité de la porte d'entrée du laboratoire) . (cf. plan en Annexe 2)

### 1-3 **Horaires de travail**

Les manipulations ne devront être effectuées que durant les plages horaires ou l'assistance extérieure est assurée ( *9 heures à 17 heures*).

### 1-4 **Maintenance des équipements.**

La vérification des installations sera effectuée régulièrement :

- Un contrôle quantitatif des flux d'air du poste de travail a été effectué en juin 2001 (cf. Rapport d'intervention n° 4H1BZ1151 du 12/06/01 de la société MEPAC)
- Contrôle qualitatif du bon fonctionnement du système de mise en dépression de la hotte de travail avant chaque manipulation (test fumigène)

### 1-5 **Formation des opérateurs**

L'opérateur Sagem, Tristan Pichonat a été formé le 24 octobre 2001 par un organisme agréé.. Dans cette formation sont incluses les informations spécifiques concernant l'acide fluorhydrique. (cf. Attestation de stage Apave du 30/11/01)

Une formation pratique sur le poste de travail sera donnée par le responsable habilité. Cette formation comprendra :

- Les informations sur les risques du poste de travail
- Les informations sur l'environnement de travail pour la santé et la sécurité de l'opérateur
- Les informations sur les risques liés à la circulation dans les zones où le salarié est appelé à travailler
- Les informations sur les risques à long terme des produits utilisés
- Les informations sur les problèmes spécifiques liés à l'emploi de l'acide fluorhydrique.
- Les informations pour une bonne utilisation des installations et des équipements

- La conduite à tenir en cas d'incident ou d'accident

#### **1-6 Procédure de manipulation**

Un document est à la disposition des opérateurs et dans lequel sont décrites en détail toutes les manipulations à effectuer. (cf. document en Annexe 7)

#### **1-7 Conduite à tenir en cas d'incident**

Note aux utilisateurs d'acide fluorhydrique concentré ou dilué, signée par le médecin du travail du Centre et les opérateurs et affichée dans le laboratoire.) (cf. document en Annexe 8)

#### **1-8 Surveillance médicale**

Une visite annuelle qui tiendra compte de l'utilisation de l'acide fluorhydrique est assurée par la Sagem pour le suivi du salarié.





**ANNEXE 1 :**

**Analyse des risques dans le laboratoire de chimie LPMO**

Liste des travaux effectués, risques potentiels, mesures de prévention à appliquer

N°	Travaux	Risques	Mesures de prévention à appliquer	Application
1	<b>Travailleur isolé</b>			
		Incident majeur (blessure, malaise,...)	<b>Travail en binôme</b>	Fiche d'instructions au niveau des étapes du procédé en appendice à l' <b>Annexe 7</b> , au niveau des consignes à suivre en cas d'accident en <b>Annexe 8</b>
2	<b>Usinage chimique acide fluorhydrique</b>			
	Remplissage et vidange HF  Usinage chimique avec de l'acide fluorhydrique	Manipulation en présence d'acide HF qui est un produit toxique  inhalation de vapeurs d'acide  contact cutané avec l'acide  fuite, déversement, enlèvement d'acide HF  remplissage, vidange, manutention	<b>Disposer de la procédures d'utilisation du poste d'acidage HF</b> En cas de première utilisation faire une démonstration  <b>Formation appropriée</b> (connaissances de base , communication des informations spécifique à l'usage de l'acide fluorhydrique)  <b>Disposer des fiches de données de sécurité</b>  <b>Travailler dans une sorbonne spécialement équipée et dédiée</b> uniquement au travaux HF (protection collective)  <b>Protection vestimentaire</b> (protection individuelle)  <b>Stockage approprié</b>  <b>Manipulation de l'acide</b> - Limitation des quantités d'acide manipulées - Consignes de manutention  <b>Mesures à prendre en cas d'incident et d'accident</b> - Consignes en cas d'incendie - Consignes en cas de projection sur le corps (yeux, peau)	Procédure mise à disposition du personnel (voir <b>Annexe 7</b> )  Habilitation des personnes  Livret des fiches dans le laboratoire (service sécurité)  Dossier d'installation à disposition du personnel  Description dans la procédure ( <b>Annexe 7</b> + notices et descriptions des protections)  Armoire de stockage spécifique à disposition  Indications dans la procédure ( <b>Annexe 7</b> )  Consignes éditées et affichées ( <b>Annexe 8</b> )
3	<b>Co-utilisation du laboratoire</b> (le labo est équipé de plusieurs postes de travail)			
		Surnombre dans le laboratoire	Règles d'utilisation du laboratoire	Règles à disposition du personnel

Usinage électrochimique de plaquettes de silicium

		<p>Manipulation de l'acide fluorhydrique en présence de personnel n'ayant pas suivi de formation renforcée</p>	<p>Travail en temps séparé pour éviter les risques</p>	<p>Affichage des consignes Edition d'un planning</p>
		<p>Intervention de personnes n'ayant pas suivi de formation renforcée sur le poste HF</p>	<p>Notifier au personnel non habilité l'interdiction d'intervention sur le poste HF (protection collective et individuelle)</p>	<p>Affichage des consignes</p>

## ANNEXE 2

### LE L.P.M.O. : VOCATION ET PLANS DU LABORATOIRE

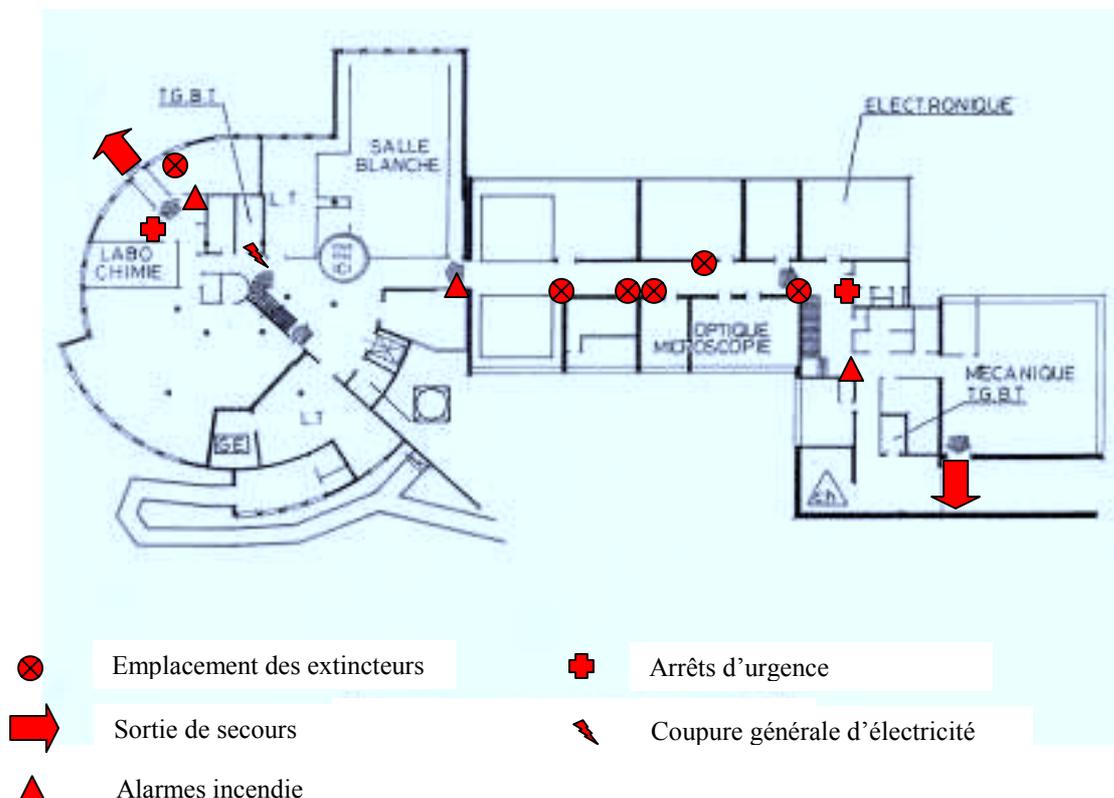
#### 1 GENERALITES :

Le Laboratoire de Physique et Métrologie des Oscillateurs (L.P.M.O.) est un des laboratoires du C.N.R.S. affiliés à l'Institut des Microtechniques de Franche-Comté. Ses principaux pôles de recherche se situent notamment dans les domaines des microtechniques (principalement les microtechnologies sur silicium), des hyper fréquences et de la microscopie champ proche.

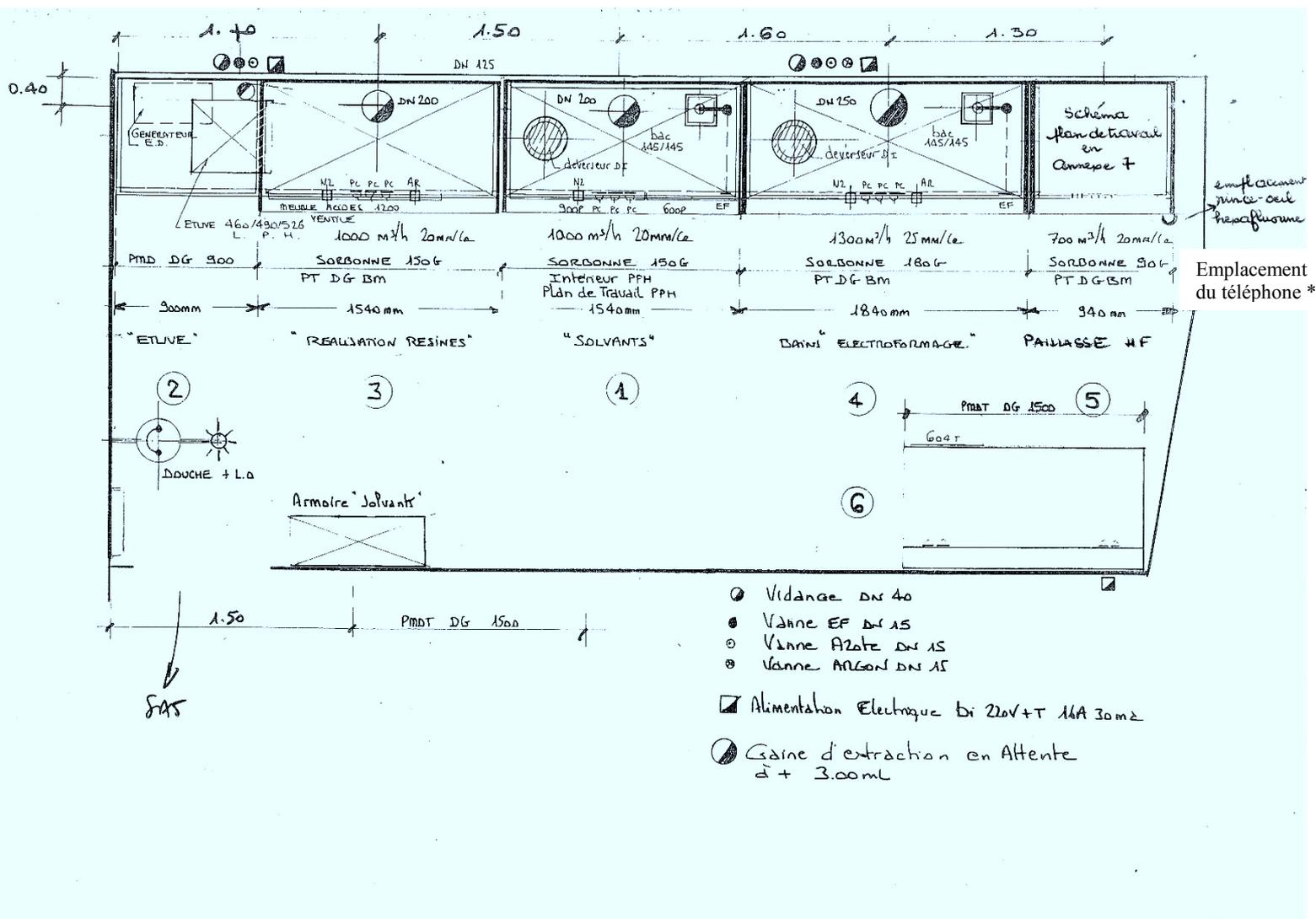
Balayant un large spectre de techniques, le laboratoire possède une salle blanche, un laboratoire de chimie, un atelier de mécanique et un atelier d'électronique.

#### 2 PLAN DU LABORATOIRE :

Le L.P.M.O. s'étend sur 3 étages, l'étage rez-de-chaussée et l'étage +1 étant principalement composé de bureaux. L'étage correspondant au laboratoire de chimie, où se trouve le stand d'acidage à l'acide fluorhydrique est l'étage -1 dont voici le plan (figure 2.1) :



Le laboratoire de chimie est composé de 4 paillasse de différentes tailles, la plus petite des 4 étant celle utilisée pour l'acidage à l'acide fluorhydrique. Voici le plan du laboratoire de chimie (figure 2.2) :



\* n° de téléphone de secours :

SAMU : 15

POMPIERS : 18

RESPONSABLE DE LA SECURITE : BLANDINE GUICHARDAZ : (03 81 85) 39 47

Les vestiaires n'ont pas d'emplacement précis : l'habillage s'effectue à l'entrée du laboratoire de chimie.

Un plan plus précis de la paillasse dédiée à l'acidage à l'acide fluorhydrique se trouve en annexe 7.



## ANNEXE 3 : DESCRIPTION DE LA SORBONNE

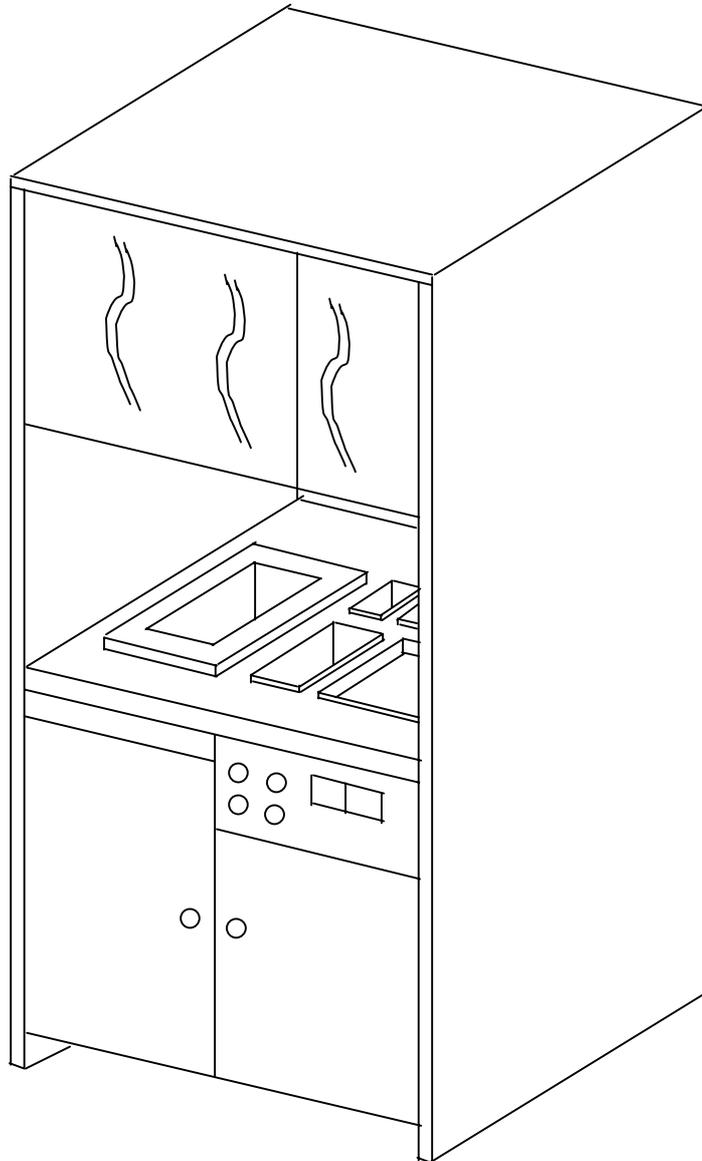
### 1 GENERALITES

#### 1-1 LES PIECES A TRAITER

Les pièces à traiter sont des WAFERS de dimensions  $\varnothing$  4 pouces placé individuellement dans un support spécifique fournis par le LPMO.

#### 1-2 CONCEPT GENERAL

Le plénum de rétention et le plan de travail sont intégrés dans une sorbonne dans le laboratoire de chimie du LPMO.



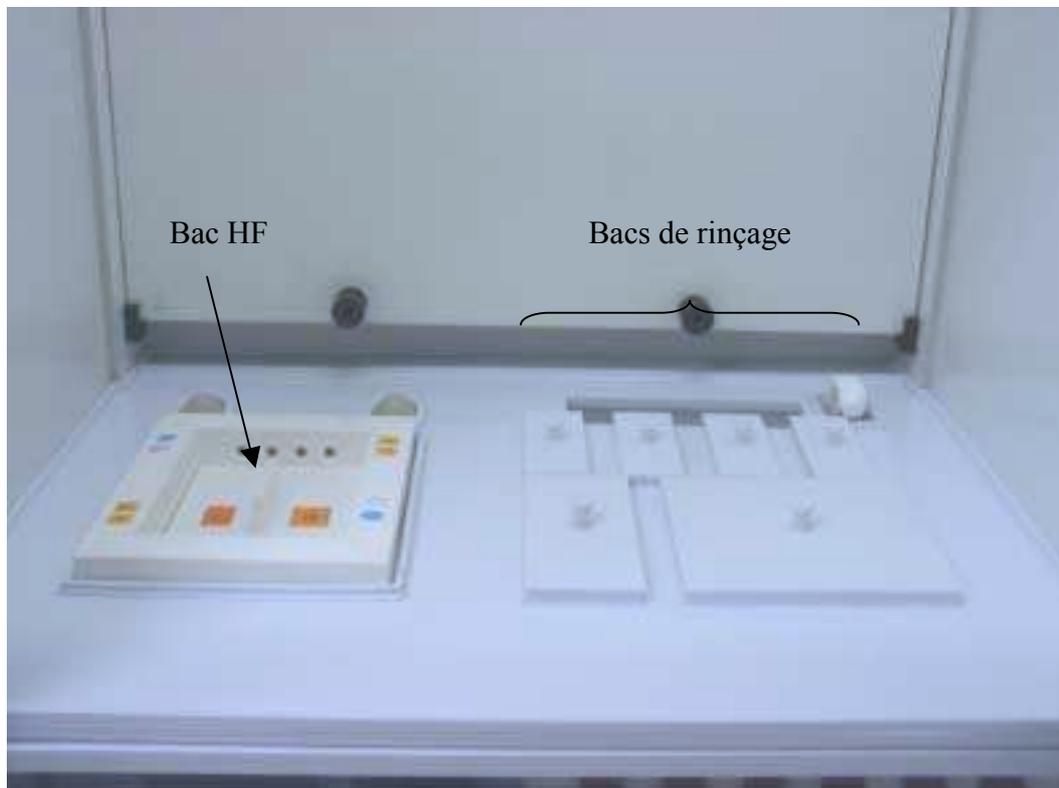
## 2 INTEGRATION FONCTION HF

STRUCTURE EN POLYPROPYLENE BLANC, POUR TRAVAIL EN MILIEU ACIDE, EQUIPEE DE :

- Un plénum de rétention acide.
- Un placard de rangement sous extraction.
- 1 bac évier et une douchette EDI
- 1 bac de traitement HF
- 1 bac vertical Eau + carbonate de calcium et un bac horizontal Eau + carbonate de calcium
- 1 bac acide acétique 5%
- 1 bac isopropanol
- 2 bacs de rinçage EDI + bullage N2

PLAN DE TRAVAIL :

- Plan de travail d'un seul tenant, réalisé en polypropylène.
- Le plan de travail est amovible pour permettre l'accès au plénum de rétention et aux bacs.
- Pour permettre son rinçage à la douchette, le plan de travail est équipé de réglettes anti-égouttore en périphérie et autour des bacs. L'écoulement des eaux de rinçage se fera par le bac évier.



*Figure 1* : vue de dessus du stand d'acidage

## Usinage électrochimique de plaquettes de silicium



*Figure 2* : vue de dessus et vue du panneau avant du stand d'acidage



*Figure 3* : vue du panneau avant du stand d'acidage

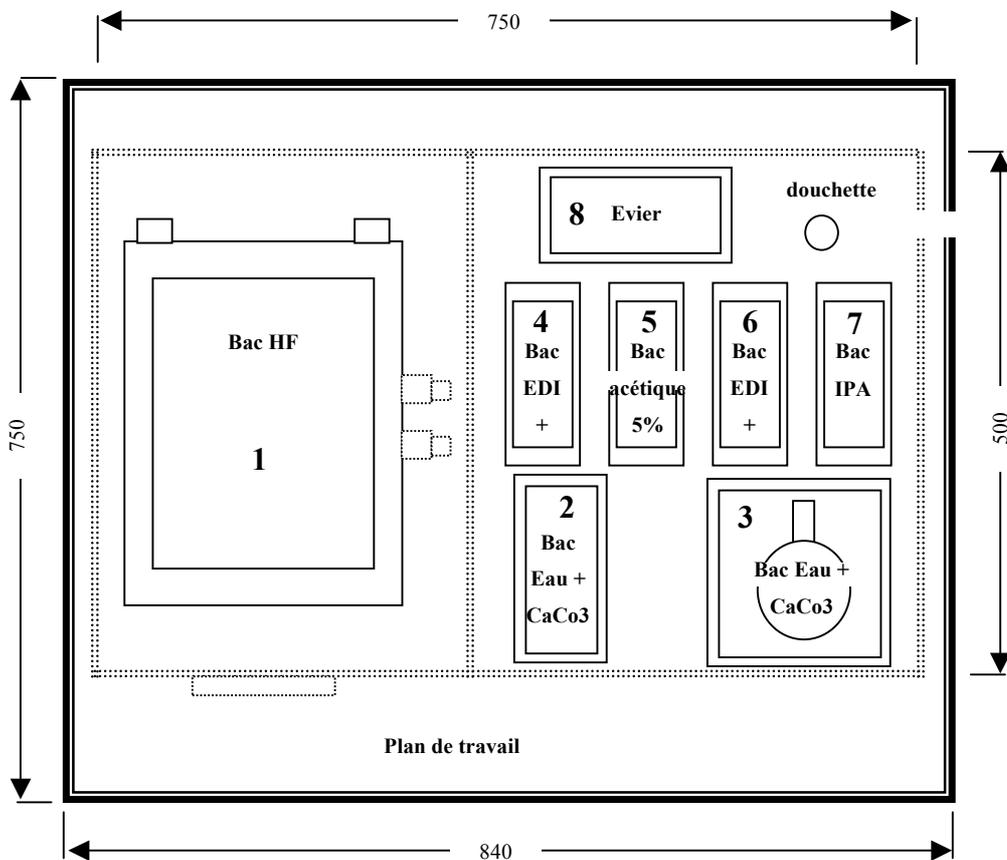
### 3 PRODUITS UTILISES

- Acide fluorhydrique (HF) (48 %)
- Ethanol
- Eau déionisée
- Acide acétique dilué (5 à 10 %)
- Isopropanol
- Carbonate de calcium

Au niveau du bac HF (voir figure), les produits utilisés (constituant l'électrolyte) sont le HF, l'éthanol et éventuellement l'eau déionisée. Le volume totale de liquide est de 4 litres, nécessaires pour noyer complètement le substrat dans l'électrolyte. En ce qui concerne les proportions, la quantité de HF utilisée ne dépasse pas les 3 litres (soit une concentration maximale de 36 % de HF pour l'électrolyte).

### 4 MISE EN ŒUVRE DU STAND D'ACIDAGE

#### 4-1 Principes d'utilisation du stand



Le stand est constitué de 8 bacs (voir figure) et d'une douchette d'eau déionisée. L'utilisation de ces bacs s'effectue dans l'ordre suivant :

1. Bac HF (1): anodisation du substrat silicium
2. Premier bac eau + carbonate de calcium (2) : neutralisation du HF restant sur le substrat et le porte substrat
3. Second bac eau + carbonate de calcium (3) : séparation entre substrat et porte-substrat
4. Premier bac d'eau déionisée (4) à débordement et à bullage azote pour le rinçage
5. Bac d'acide acétique dilué (5) pour retirer les particules de carbonate restant sur le substrat et le porte-substrat
6. Second bac d'eau déionisée (6) à débordement et bullage azote pour rincer après l'acide acétique
7. Bac d'isopropanol (7) : sert à minimiser les tensions de surface sur le substrat.

L'évier (8) sert à l'évacuation de l'eau déionisée de nettoyage de la paillasse, nettoyage effectué par la douchette d'eau déionisée.

### **4-2 Montage des bains**

Hormis les bains d'eau déionisée à débordement avec un remplissage à l'aide de boutons présents sur le panneau avant de la paillasse, tous les bains sont à remplissage manuel. Ainsi, le remplissage des différents bacs (HF + éthanol, eau + carbonate de calcium, acide acétique dilué, isopropanol) doit être effectué à l'aide de bouteilles.

La gestion des bains est ensuite simplifiée par des couvercles qui permettent aux différents produits de ne pas s'évaporer.

Le changement des bains est effectué au bout d'un nombre de manipulations encore à déterminer.

### **4-3 Vidange des bains**

Elle n'est pas effectuée systématiquement après chaque manipulation, les bains ne se polluent presque pas.

- Bain HF (1) : une trappe en plastique transparent est vissée sur le devant de la paillasse à l'aide de 8 vis en inox : ceci permet de ne pas vidanger accidentellement le bac HF. Il faut donc dévisser la trappe, passer le bras ganté à l'intérieur de la trappe et ouvrir les deux robinets de vidange du bac HF. Une fois l'électrolyte vidé, on nettoie

## Usinage électrochimique de plaquettes de silicium

le bac avec de l'eau déionisée jusqu'à ce que le pH à l'intérieur du bac revienne à 7, l'eau de nettoyage étant évacuée elle aussi dans le bidon de récupération du HF.

- Bains eau + carbonate de calcium (2 et 3) : les vidanges de ces deux bains s'effectuent par vannes pneumatiques déclenchées sur le panneau avant de la paillasse. Ces deux bains sont évacués dans le bidon de récupération du HF.
- Bains d'eau déionisée, d'acide acétique dilué (4 à 6) et évier (8): les bains 4 à 6 sont vidangés par vannes pneumatiques commandées par le panneau avant de la paillasse, l'évacuation se fait à l'égout ; même chose pour l'évier qui est évacué en permanence.
- Bain d'isopropanol : ce bain est vidangé par vanne pneumatique commandée par le panneau avant de la paillasse et l'évacuation se fait dans un bidon de récupération propre à l'isopropanol.



## ANNEXE 4

### DESCRIPTION DES VETEMENTS DE PROTECTION

#### 1 Combinaison :

Combinaison anti-acide Tyvek-Pro.tech « F » fabriquée par DuPont Nonwovens et distribuée par Dräger.

Caractéristiques : voir fiche produit

#### 2 Gants :

Gants latex AK distribués par PROLABO :

- certifiés CE
- protection des mains contre les acides et produits caustiques (ex : acide fluorhydrique à 48 %)
- matériau 100 % latex naturel exempt de poussière et de poudre
- grande résistance à la rupture et à la déchirure
- contrôlés et emballés en salle blanche
- épaisseur 0,51 mm

#### 3 Bottes :

Bottes en caoutchouc classique.

#### 4 Visière :

Ecran facial de protection en rhodoïd distribué par PROLABO, certifié CE par l'INRS.



## ANNEXE 5

Pour l'infirmier et le service de sécurité

### EN CAS D'ACCIDENT AVEC DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE CONCENTRE OU DILUE

#### **1 EN CAS DE PROJECTION DANS LES YEUX :**

S'assurer que le lavage de l'œil atteint durant 15 minutes à grande eau, paupières écartées a bien été fait.

Adresser le patient immédiatement à l'hôpital le plus proche ( urgences ou ophtalmologie ) en précisant la nature de l'agent chimique responsable de la brûlure.

#### **2 EN CAS DE PROJECTION SUR LA PEAU :**

Vérifier que le lavage à grande eau a bien été réalisé.

En cas d'atteinte corporelle jugée importante (plus de 20 cm<sup>2</sup>) on pourra pendant ce lavage prévenir l'hôpital le plus proche (SAMU) et donner des comprimés ou ampoules buvables au gluconate de calcium.

Si l'application de gel de gluconate de calcium à 2,5 % n'a pas été faite, on peut aussi faire un bain au chlorure de calcium ( 5 % ) pendant 15 à 20 minutes pour neutraliser le fluorure.

Le salarié sera adressé à une consultation hospitalière proche, même pour une brûlure indolore car la douleur n'apparaît qu'après 30 minutes à quelques heures parfois, selon la dilution de la solution.

Prévoir l'accompagnement par un secouriste et le transfert en ambulance si nécessaire. Préciser à l'accueil du salarié la nature de l'acide à l'origine de la brûlure.





## ANNEXE 6

### CONSIGNES GENERALES EN CAS D'INCENDIE

#### 1 NUMEROS DE TELEPHONE :

Centre de Secours Pompiers de Besançon : (0) 18

Responsable de la sécurité : Blandine Guichardaz : (03 81 85) 39 47

#### 2 PREVENTION :

- Ne pas fumer dans les endroits où l'interdiction est affichée.
- N'encombrez pas les abords des moyens de secours.
- Connaissez leurs emplacements et leur mode d'emploi.
- Ne garez pas votre véhicule devant les poteaux d'incendie.

#### 3 EN CAS D'INCENDIE :

- Dès la découverte d'un feu, gardez votre calme : prévenez le responsable qui alertera les pompiers.
- Attaquez le feu avec des extincteurs sans prendre de risques.
- Dans la chaleur et la fumée, baissez-vous, l'air frais est au sol.
- En cas d'accident ou de malaise, prévenir le responsable de la sécurité ou la direction.

#### 4 EVACUATION :

- Dès l'audition du signal sonore d'évacuation.
- Gardez votre sang-froid. Quittez l'endroit où vous vous trouvez sans précipitation en respectant les consignes du responsable de sécurité.
- Balisage d'évacuation : 
- Ne revenez pas en arrière sauf contre-ordre. N'utilisez pas les ascenseurs pour évacuer.





## ANNEXE 7 : PROCEDURE DE MANIPULATION

### 1 Généralités

#### 1-1 Hygiène et Sécurité

#### 1-2 But

Cette procédure a pour but l'usinage électrochimique du silicium dans des conditions optimales de sécurité.

#### 1-3 Références

- Fiche de sécurité

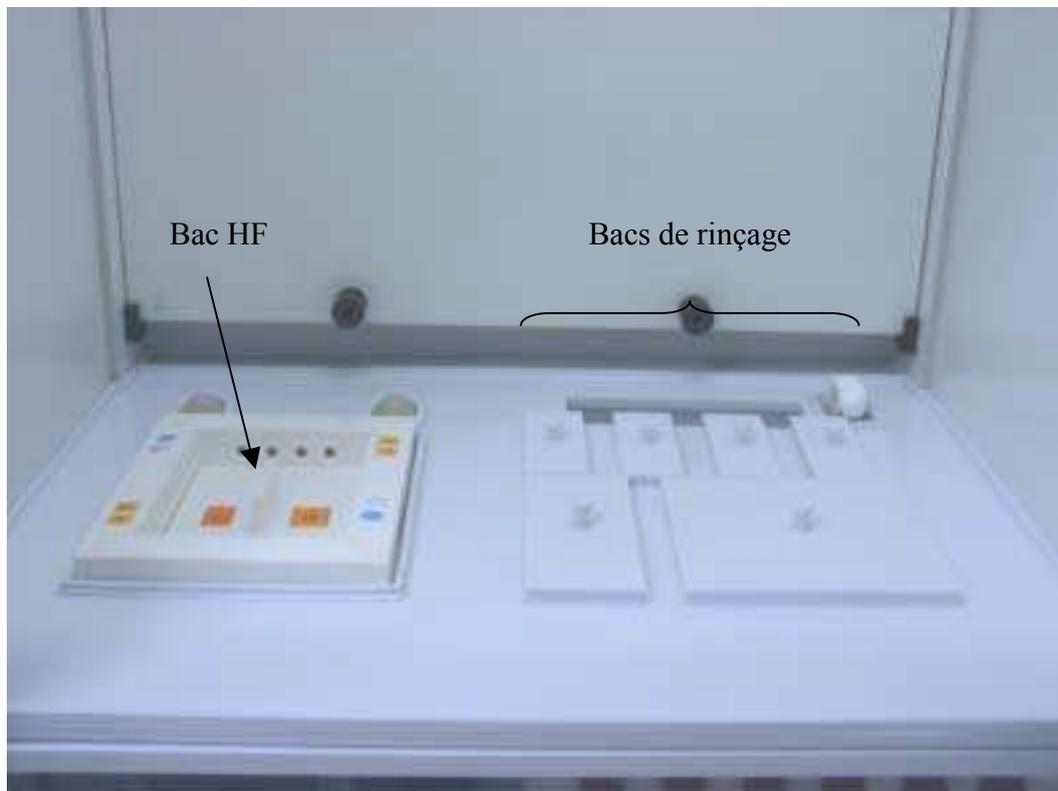
#### 1-4 Nature de l'acide fluorhydrique

(voir fiche de sécurité en annexe)

### 2 Matériel nécessaire

#### 2-1 Stand d'acidage

Description en images : figures 1 à 3



*Figure 1* : vue de dessus du stand d'acidage

## Usinage électrochimique de plaquettes de silicium



*Figure 2* : vue de dessus et vue du panneau avant du stand d'acidage



*Figure 3* : vue du panneau avant du stand d'acidage

### **3 Moyens de protections corporelles**

- Combinaison intégrale Draeger Protec plus TF (description en annexe)
- Gants Néoprène (référence et description en annexe)
- Visière de protection
- Bottes en caoutchouc

### **4 Produits nécessaires**

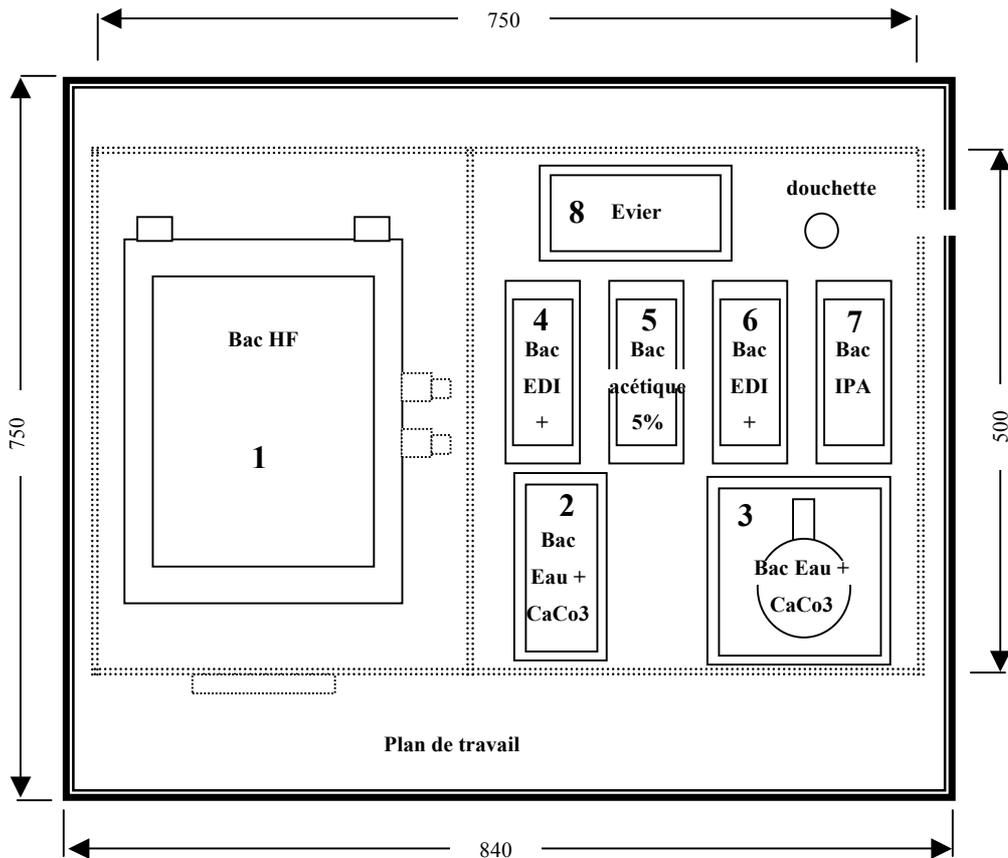
- Acide fluorhydrique (HF) (48 %)
- Ethanol
- Eau déionisée
- Acide acétique dilué (5 à 10 %)
- Isopropanol
- Carbonate de calcium

Au niveau du bac HF (voir figure), les produits utilisés (constituant l'électrolyte) sont le HF, l'éthanol et éventuellement l'eau déionisée. Le volume totale de liquide est de 4 litres, nécessaires pour noyer complètement le substrat dans l'électrolyte. En ce qui concerne les proportions, la quantité de HF utilisée ne dépasse pas les 3 litres (soit une concentration maximale de 36 % de HF pour l'électrolyte).

### **5 Mise en œuvre du stand d'acidage**

5-1 Principes d'utilisation du stand (figure en page suivante)

## Usinage électrochimique de plaquettes de silicium



Le stand est constitué de 8 bacs (voir figure) et d'une douchette d'eau déionisée. L'utilisation de ces bacs s'effectue dans l'ordre suivant :

1. Bac HF (1): anodisation du substrat silicium
2. Premier bac eau + carbonate de calcium (2) : neutralisation du HF restant sur le substrat et le porte substrat
3. Second bac eau + carbonate de calcium (3) : séparation entre substrat et porte-substrat
4. Premier bac d'eau déionisée (4) à débordement et à bullage azote pour le rinçage
5. Bac d'acide acétique dilué (5) pour retirer les particules de carbonate restant sur le substrat et le porte-substrat
6. Second bac d'eau déionisée (6) à débordement et bullage azote pour rincer après l'acide acétique
7. Bac d'isopropanol (7) : sert à minimiser les tensions de surface sur le substrat.

L'évier (8) sert à l'évacuation de l'eau déionisée de nettoyage de la paillasse, nettoyage effectué par la douchette d'eau déionisée.

### 5-2 Montage des bains

Hormis les bains d'eau déionisée à débordement avec un remplissage à l'aide de boutons présents sur le panneau avant de la paillasse, tous les bains sont à remplissage manuel. Ainsi, le remplissage des différents bacs (HF + éthanol, eau + carbonate de calcium, acide acétique dilué, isopropanol) doit être effectué à l'aide de bouteilles.

La gestion des bains est ensuite simplifiée par des couvercles qui permettent aux différents produits de ne pas s'évaporer.

Le changement des bains est effectué au bout d'un nombre de manipulations encore à déterminer.

### 5-3 Montage des pièces

Le substrat est installé et bloqué par 8 vis dans un porte-substrat en polypropylène adapté au bac HF.

### 5-4 Acidage

Afin de réaliser l'acidage, deux personnes sont nécessaires : en effet, l'anodisation du silicium est effectuée par l'apport d'un courant dans un électrolyte au HF. Une personne doit donc commander le courant (galvanostat et ordinateur) une fois le substrat installé dans le bac HF, l'autre personne se chargeant de toutes les manipulations chimiques.

L'acidage est effectué de la sorte : une fois le substrat bloqué dans son porte-substrat, l'ensemble est posé verticalement à l'intérieur du bac HF et bloqué à l'aide d'une manette prévue à cet effet. Après s'être assuré que l'ensemble est bien bloqué, le couvercle du bac HF est reposé sur le bac et le courant peut être enclenché.

La fin de l'acidage correspond à la remise à zéro du courant traversant le bac HF.

### 5-5 Rinçages

Ils sont effectués après l'acidage dans l'ordre croissant de numérotation des bacs.

### 5-6 Vidange des bains

Elle n'est pas effectuée systématiquement après chaque manipulation, les bains ne se polluent presque pas.

- Bain HF (1) : une trappe en plastique transparent est vissée sur le devant de la paillasse à l'aide de 8 vis en inox : ceci permet de ne pas vidanger accidentellement le bac HF. Il faut donc dévisser la trappe, passer le bras ganté à l'intérieur de la trappe et ouvrir les deux robinets de vidange du bac HF. Une fois l'électrolyte vidé, on nettoie

## Usinage électrochimique de plaquettes de silicium

le bac avec de l'eau déionisée jusqu'à ce que le pH à l'intérieur du bac revienne à 7, l'eau de nettoyage étant évacuée elle aussi dans le bidon de récupération du HF.

- Bains eau + carbonate de calcium (2 et 3) : les vidanges de ces deux bains s'effectuent par vannes pneumatiques déclenchées sur le panneau avant de la paillasse. Ces deux bains sont évacués dans le bidon de récupération du HF. Les bidons étiquetés sont ensuite pris en charge par une société spécialisée dans le traitement des effluents
- Bains d'eau déionisée, d'acide acétique dilué (4 à 6) et évier (8): les bains 4 à 6 sont vidangés par vannes pneumatiques commandées par le panneau avant de la paillasse, l'évacuation se fait à l'égout ; même chose pour l'évier qui est évacué en permanence.
- Bain d'isopropanol : ce bain est vidangé par vanne pneumatique commandée par le panneau avant de la paillasse et l'évacuation se fait dans un bidon de récupération propre à l'isopropanol.

### 5-7 Arrêt du stand

L'arrêt du stand a lieu après la pose des couvercles sur chaque bain et le nettoyage de la paillasse à la douchette vers l'évier.

# Appendice à l'annexe 7 : Description du procédé complet d'usinage électrochimique du silicium

3 janvier 2002

Remarque : cette fabrication nécessite deux personnes, une pour le lancement du procédé sur l'ordinateur et l'autre pour toutes les autres manipulations.

1. Mettre des gants simples. Ouvrir le porte-wafer (dévisser les vis) et poser le wafer à l'intérieur en le centrant. Refermer le porte-wafer.
2. Mettre les protections contre l'acide fluorhydrique : combinaison intégrale Dräger, bottes, lunettes, visière, gants.
3. Vérifier que l'aspiration de la hotte est bien enclenchée (interrupteur à clef). Si le remplissage du bain avec l'électrolyte a été effectué précédemment, passer à l'étape suivante. Sinon procédure de remplissage du bac HF : mettre le porte-wafer sous la hotte ; mettre les bouteilles d'acide fluorhydrique dont on a besoin sous la hotte (ces bouteilles sont conservées dans une armoire ventilée) ; remplir les deux bacs de la machine avec l'électrolyte (les deux parties du bacs ne sont pas encore séparées par le porte-wafer, aussi les deux bacs se remplissent en même temps), 4 litres d'électrolyte (acide fluorhydrique, éthanol, éventuellement eau) sont suffisants en prenant soin de verser l'éthanol et/ou l'eau déionisée en premier. L'utilisation d'un entonnoir en polypropylène pour le remplissage est appropriée afin de minimiser les risques de projection et d'asperger les parties mécaniques de la machine.
4. Introduire doucement le porte-wafer dans la machine et le bloquer.
5. Fermer le couvercle de la machine.
6. Appliquer le courant entre les deux électrodes du bain (lancer le programme avec l'ordinateur).
7. En fin de gravure (= après arrêt du courant), ouvrir le couvercle, débloquer le porte-wafer, le retirer du bain, l'égoutter au-dessus du bain puis le déposer dans le premier bac vertical contenant un mélange d'eau et de carbonate de calcium pour neutraliser l'acide fluorhydrique.
8. Agiter quelques instants (environ 30 secondes) puis mettre le porte-wafer à plat dans le second bain d'eau et de carbonate de calcium (bac horizontal) : dévisser le porte-wafer.
9. Retirer le wafer du second bain et l'introduire dans le premier bain à débordement d'eau déionisée afin de retirer en partie les particules blanches de carbonate de calcium du wafer. Laisser tremper 1 minute environ après déclenchement du bullage azote.
10. Introduire ensuite le wafer dans le bac d'acide acétique dilué afin de retirer les particules blanches de carbonate de calcium restantes du wafer. Laisser tremper 1 minute.

11. Retirer le wafer de ce bain, le mettre dans un second bain à débordement d'eau déionisée et déclencher le bullage azote. Mettre les différentes parties du porte-wafer dans le premier bain à débordement d'eau déionisée puis les mettre dans le bain d'acide acétique dilué.
12. Après quelques minutes, retirer le wafer du bain d'eau et le plonger dans le bac d'isopropanol. Sécher ensuite le wafer à l'azote.
13. Agir de même pour les différentes parties du porte-wafer.
14. Eteindre les bullages azote.
15. Vidanger les bacs d'eau et d'acide acétique dilué. Nettoyer les éventuelles projections sur la paillasse avec la douchette.
16. Nettoyer les gants (premier bac d'eau + carbonate de calcium).
17. Essuyer les différentes parties du porte-wafer avec un papier propre.
18. Nettoyage des gants plus minutieux : neutralisation une seconde fois dans l'eau avec carbonate de calcium, rinçage à l'eau, les essuyer avec papier propre et sec.
19. Retirer ensemble de la combinaison.
20. Se laver abondamment les mains (on ne sait jamais...).

Remarques :

Vidange du bac HF : Nous avons, en cas de fuite du bac d'électrolyte, prévu un plénum de rétention en polypropylène sur lequel est fixé le bac HF. Afin d'effectuer la vidange, on doit dévisser une trappe du bac de rétention ou retirer la partie supérieure de la paillasse et tourner les robinets reliés au bidon de récupération. Ces tubes sont connectés en permanence au bac afin de pouvoir vidanger à tout moment.



## CONDUITE A TENIR EN CAS D'INCIDENT OU D'ACCIDENT LIÉ A L'EMPLOI DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

### **1 NUMEROS A APPELER EN CAS D'URGENCE :**

SAMU : (0) 15

Pompiers : (0) 18

Infirmierie : Dr. Voirin : 03 81 66 61 30

Service de sécurité : Blandine Guichardaz : (03 81 85) 39 47

Standard : (03 81 85) 39 99

### **2 EN CAS DE PROJECTION DANS LES YEUX :**

Lavage immédiat et abondant de l'œil atteint, paupières écartées, durant 10 à 15 minutes à l'eau courante.

Prévenir l'infirmierie.

Aller aux urgences ophtalmologiques les plus proches.

### **3 EN CAS DE PROJECTION SUR LA PEAU :**

Seul le gluconate de calcium a un rôle protecteur indéniable contre l'extension des lésions, et ce, de manière durable.

- Enlever les vêtements souillés s'il y a lieu.
- Laver à grande eau pendant 10 à 15 minutes.
- Appliquer ensuite sur la brûlure un gel au gluconate de calcium à 2,5 % jusqu'à disparition de la douleur.

Il est recommandé à chaque technicien concerné par ce risque d'avoir à son domicile un pot de gel de gluconate de calcium afin de traiter toute manifestation douloureuse cutanée survenant après les heures de travail ( la douleur peut n'apparaître qu'après plusieurs heures ).





Association loi 1901, fondée en 1874

13 à 17, rue Salneuve, 75854 PARIS CEDEX 17 - Tél. 01 40 54 58 00 - Fax 01 40 54 58 88 - Internet [www.appave.com](http://www.appave.com)  
N° Siret : 775690639 00015 - Code N.A.F. : 743 B - N° TVA intra-communautaire : FR 25 775 690 639  
Laboratoires : 97 à 103, boulevard Victor-Hugo, 93400 SAINT-OUEN - Tél. 01 40 54 58 00 - Fax 01 40 54 59 50  
Espace Formation APPAVE CENTRE DE FORMATION - 14, rue salneuve - 75017 PARIS  
Tél. 01.40.54.58.16 Fax. 01.40.54.57.10

## ATTESTATION DE STAGE

Délivrée à **M. PICHONAT Tristan**

de la Société : **SAGEM STE APPLICATIONS GENERALES  
D'ELECTRICITE ET DE MECANIQUE**

pour sa participation au stage :

**Règles de sécurité dans l'emploi des produits chimiques  
et acide fluorhydrique**

d'une durée de : **1,00 jour(s), soit 7h00**

Organisé à : **SAGEM STE APPLICATIONS GENERALES  
D'ELECTRICITE ET DE MECANIQUE  
74 RUE DE LA TOUR BILLY**

**95100 ARGENTEUIL**

Dates : **Du 24.10.2001 au 24.10.2001**

Fait à **PARIS**, le **30.11.2001**

L'Ingénieur chargé des  
actions de formation



Fiche de données de sécurité MERCK Eurolab, gamme PROLABO  
selon la Directive Européenne 91/155/CEE

---

## 1. Identification du produit et de la société

---

### \* Identification du produit

Code produit: 20319 FDS No. :  
Nom du produit: Acide fluorhydrique 48% RP NORMAPUR(R) pour analyses

### \* Identification du fabricant/distributeur

MERCK Eurolab S.A. - 201, rue Carnot - 94126 Fontenay-sous-Bois Cedex  
Téléphone : 01 45 14 85 00

Service à contacter : UDM Sécurité-Produits - Tél. : 01 45 14 85 94  
Fax : 01 45 14 85 18

No d'appel d'urgence : ORFILA - Téléphone : 01 45 42 59 59

---

Solution aqueuse.

Synonymes

acide fluorhydrique

Composants dangereux:

Nom selon les directives CEE

CAS-No.	Numéro CE	Index CE	Etiquetage selon les directives CEE	Teneur
Acide fluorhydrique				
7664-39-3	231-634-8	009-003-00-T+, C		48 %
		R 26/27/28-35		

---

## 3. Identification des dangers

---

Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion. Provoque  
de graves  
brûlures.

---

## 4. Premiers secours

---

Prendre immédiatement les mesures nécessaires! Premiers secouristes: pensez à  
votre protection! Après  
inhalation: air frais. Contactez un médecin. Garder les voies respiratoires  
libres. Arrêt  
respiratoire: utiliser un appareil respiratoire. Contact avec la peau: laver  
immédiatement avec  
beaucoup d'eau pendant 10 minutes. Enlevez immédiatement les vêtements  
contaminés. Appliquer du gel  
de calcium gluconate et masser la peau jusqu'à disparation de la douleur, rincer  
plusieurs fois avec  
de l'eau et remplacer par du gel frais. Continuer la thérapie de gel pendant 15  
minutes après  
disparation de la douleur. Si vous ne disposez pas de gel de calcium gluconate,

appliquer plusieurs fois une compresse bien humidifiée avec une solution de calcium gluconate à 20%.

NOM DU PRODUIT: ACIDE FLUORHYDRIQUE 48% RP NORMAPUR(R) POUR ANALYSES

REVISION: 17.10.2000 - VERSION:

PAGE 02/07

=====  
Consulter

impérativement un médecin. Contact avec les yeux: rincer avec beaucoup d'eau l'oeil atteint pendant 10 minutes en gardant la paupière ouverte . Protegez l'oeil non atteint! Contactez immédiatement un ophtalmologiste! Après absorption: faire boire immédiatement beaucoup d'eau additionnée de calcium (sous forme de calcium gluconate en solution. Laxatif : sodium sulfate (1cuillère/1/4 l d'eau). Consulter immédiatement un médecin. Personnes blessées : repos et protection contre tout refroidissement. Conseil pour le médecin: il est recommandé de consulter un spécialiste ayant l'expérience dans le traitement des blessures causées par l'acide fluorhydrique.

-----  
5. Mesures de lutte contre l'incendie  
-----

Adapter aux produits stockés à proximité directe.

Risques particuliers:

Non combustible. Risque de formation d'hydrogène en cas de contact avec des métaux légers (danger d'explosion !). Possibilité d'émanation de vapeurs dangereuses en cas d'incendie à proximité. En cas d'incendie, peut se former : acide fluorhydrique.

Equipements spéciaux de protection:

Ne pas rester dans une zone dangereuse sans vêtements de protection chimique et appareil respiratoire autonome.  
Indications annexes:  
Précipiter les vapeurs se dégageant avec de l'eau. Eviter la pénétration des eaux d'extinction dans les eaux superficielles ou la nappe phréatique.

-----  
6. Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle  
-----

Mesures de précaution des personnes :

Ne pas inhaler les vapeurs/aérosols. Eviter le contact avec la substance. Veiller à l'arrivée d'air frais dans les locaux fermés.

Mesures de protection de l'environnement :

Ne pas rejeter à l'égout.

Procédure de nettoyage / absorption :

Absorber avec prudence avec des produits d'absorption de liquides comme Chemisor (R). Eliminer les résidus. Nettoyer la zone.

Indications complémentaires :

Rendre inoffensif: traiter avec une suspension de chaux dans une solution de soude

(précipitation sous forme de calcium fluorure).

NOM DU PRODUIT: ACIDE FLUORHYDRIQUE 48% RP NORMAPUR(R) POUR ANALYSES

REVISION: 17.10.2000 - VERSION:

PAGE 03/07

---

## 7. Manipulation et stockage

---

### Manipulation:

Travailler sous une hotte. Ne pas inhaler la substance.

Dégagement de vapeur/éviter les aérosols.

### Stockage:

Bien fermé. Dans un endroit bien ventilé. A l'abri de la lumière. Dans de récipients en plastique.

Températures de stockages: sans limites. Accès réservé aux spécialistes.

---

## 8. Contrôle de l'exposition/protection individuelle

---

### CE

Nom Acide fluorhydrique

Valeurs 1.8 ml/m<sup>3</sup>

1.5 mg/m<sup>3</sup>

### Règlementations allemandes

MAK (Allemagne)

Nom Acide fluorhydrique

Valeurs 3 ml/m<sup>3</sup>

2.5 mg/m<sup>3</sup>

Limite maximale I Substance provoquant une irritation locale

### Equipements de protection individuelle:

Choisir les moyens de protection individuelle en raison de la concentration et de la

quantité des substances dangereuses et du lieu de travail. S'informer auprès du fournisseur sur la

résistance chimique des moyens de protection.

Protection respiratoire: nécessaire en cas d'apparition de vapeurs/aérosols.

Filtre B.

Protection des yeux: nécessaire

Protection des mains: nécessaire

Autres équipement de

protection:

Vêtements de protection résistants aux acides. Bottes en caoutchouc.

### Mesures d'hygiène:

Enlever immédiatement tout vêtement souillé. Protection préventive de la peau.

Se laver les mains et

le visage après le travail. Ne pas manger et ne pas boire sur le lieu de travail.

---

## 9. Propriétés physiques et chimiques

---

Forme: liquide

Couleur: incolore

Odeur: piquante

pH non disponible

Point de fusion env. -35 °C

NOM DU PRODUIT: ACIDE FLUORHYDRIQUE 48% RP NORMAPUR(R) POUR ANALYSES

REVISION: 17.10.2000 - VERSION:

PAGE 04/07

=====  
Point d'ébullition env. 106 °C

Température d'inflammation non disponible

Point d'éclair non disponible

Limites d'explosivité inférieure non disponible  
supérieure non disponible

Densité (20 °C) 1.16 g/cm<sup>3</sup>

Solubilité dans

eau (20 °C) soluble

Log P(o/w) -1.14 (substance anhydre)

-----  
10. Stabilité et réactivité  
-----

Chauffage.

Matières à éviter

métaux, métaux alcalins, bases fortes, composés du silicium, fluor, permanganate

de potassium,

phosphore oxydes, acide bismuthique.

Produits de décomposition dangereux

en cas d'incendie: voir paragraphe 5.

Autres données

matériaux non appropriés : métaux, verre, quartz/céramique au silicate.

-----  
11. Informations toxicologiques  
-----

Toxicité aigue

CL 50 (par inhalation, rat): 1610 ppm(V) /1 h (substance anhydre).

CLLo (par inhalation, homme): 50 ppm(V) /30 min (substance anhydre).

DTLo (oral(e), homme): 143 mg/kg (substance anhydre).

Les données bibliographiques dont nous disposons concordent avec  
l'identification prescrite

par la CEE. La CEE dispose de dossiers qui ne sont pas publiés.

Test d'irritation cutanée (lapin): brulures.

Test d'irritation des yeux (lapin): brulures.

Toxicité chronique

Les indications suivantes se rapportent aux composants toxicologiquement  
déterminants de la préparation:

Nous ne disposons pas encore d'indications pour une activité cancérigène.

Nous ne disposons pas d'indications concernant les propriétés tératogènes.

Action mutagène bactérienne:

Test d'Ames: négatif.

Autres informations toxicologiques

En cas d'inhalation de vapeurs: fortement corrosif. lésion des voies  
respiratoires.

Les lésions provoquées peuvent avoir comme résultat: bronchite, pneumonie,  
oedème pulmonaire.

En cas de contact avec la peau: brulures. Conséquences possibles: nécroses. En cas de contact avec des plaies, tendance à mauvaise cicatrisation.  
NOM DU PRODUIT: ACIDE FLUORHYDRIQUE 48% RP NORMAPUR(R) POUR ANALYSES  
REVISION: 17.10.2000 - VERSION: PAGE 05/07  
=====

En cas de contact avec les yeux: brulures, danger de perte de la vue!

En cas d'ingestion: Brulures de l'oesophage et de l'estomac. Symptômes possibles: fortes douleurs (danger de perforation!), vomissements sanglants, spasmes.  
Effets systémiques: collapsus. En cas de résorption effet létal. Phase de latence jusqu'à l'effet.  
Prendre immédiatement des contre-mesures.

Autres données

D'autres propriétés dangereuses ne peuvent être exclues.  
Manipuler la substance avec grande précaution.

---

## 12. Informations écologiques

---

Comportement dans les compartiments de l'environnement:  
log P(o/w): -1.14 (substance anhydre).  
Bioaccumulation pas à prévoir (log P(o/w) <1).

Effets écotoxiques:

Nous ne disposons pas de données quantitatives concernant l'effet écologique de ce produit.  
Effets biologiques: Effet nocif dans les organismes aquatiques. Danger pour l'eau potable en cas de pénétration dans le sol ou dans les eaux. Effet nocif par modification du pH.

Malgré la dilution, formation de mélanges toxiques et corrosifs avec l'eau. Effet toxique pour poissons et plancton.

Autres indications concernant l'écologie :

Constante d'Henry: 1.96 Pa\*m<sup>3</sup> /mol (substance anhydre) (volatil).  
Ne pas évacuer dans les eaux naturelles, les eaux d'égout ou le sol !

---

## 13. Considérations relatives à l'élimination

---

Produit:

Il n'y a pas de réglementation uniforme concernant l'élimination des produits chimiques et de leurs résidus au sein de l'Union Européenne. Les produits chimiques et leurs résidus doivent être considérés comme des déchets spéciaux. Leur élimination est réglementée par chaque état membre.  
Nous vous recommandons de contacter les autorités compétentes ou les sociétés spécialisées dans l'élimination des déchets qui sauront vous renseigner sur les moyens d'éliminer les déchets spéciaux.

Emballage:

Elimination conformément à la législation en vigueur. Les récipients contaminés doivent être

traités de la même façon que le produit chimique respectif. Sauf réglementation  
NOM DU PRODUIT: ACIDE FLUORHYDRIQUE 48% RP NORMAPUR(R) POUR ANALYSES

REVISION: 17.10.2000 - VERSION:

PAGE 06/07

=====  
spécifique les

récipients non contaminés peuvent être éliminés comme déchets ménagers ou bien être recyclés.

---

#### 14. Informations relatives au transport

---

Transport terrestre GGVS, GGVE, ADR, RID

Classification 8/7b

Désignation 1790 FLUORWASSERSTOFFSAEURE

Transport fluvial ADN, ADNR

Classification non testé

Transport maritime IMDG, GGVSee

Classification 8/UN 1790/PG II

FS: 8-03

GSMU: 750

Désignation HYDROFLUORIC ACID, 48%

Transport aérien ICAO, IATA

Classification 8/6.1/UN 1790/PG II

Désignation HYDROFLUORIC ACID

Les prescriptions concernant le transport sont citées conformément aux accords internationaux

et dans la forme utilisée en Allemagne (GGVS/GGVE). Ne sont pas prises en considération les

différences en vigueur dans les autres pays.

---

#### 15. Informations réglementaires

---

Symboles: T+ Très toxique

C Corrosif

Phrases R: 26/27/28-35 Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion. Provoque de graves brûlures.

Phrases S: 7/9-26-28-36/37/39-45

Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit bien ventilé. En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste. Après contact avec la peau, se laver immédiatement et abondamment avec de l'eau. Porter un vêtement de protection approprié, des gants et un appareil de protection des yeux/du visage. En cas d'accident ou de malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

---

#### 16. Autres informations

-----  
Motif de modification  
Modification au chapitre premiers secours.  
Remaniement général.

NOM DU PRODUIT: ACIDE FLUORHYDRIQUE 48% RP NORMAPUR(R) POUR ANALYSES  
REVISION: 17.10.2000 - VERSION: PAGE 07/07  
=====

Représentation régionale:

Merck Eurolab S.A. \* 201, rue Carnot \* F-94126 Fontenay sous Bois  
UDM Sécurité Produits \* Tél.: +33 (0) 1 45 14 85 94 \* Fax: +33 (0) 1 45 14 85 18  
Merck S.A. \* 201, rue Carnot \* F-94126 Fontenay sous Bois  
UDM Sécurité Produits \* Tél.: +33 (0) 1 45 14 85 94 \* Fax: +33 (0) 1 45 14 85 18

Les indications données ici sont basées sur l'état actuel de nos connaissances.  
Elles décrivent les dispositions de sécurité à prendre vis à vis du produit concerné.  
Elles ne représentent pas une garantie sur les propriétés du produit.