



**HAL**  
open science

# Résistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations

Thomas Gaumont

► **To cite this version:**

Thomas Gaumont. Résistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations. Matériaux. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0002 . tel-01546366

**HAL Id: tel-01546366**

**<https://theses.hal.science/tel-01546366>**

Submitted on 23 Jun 2017

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Résistance protonique d'électrodes de  
piles à combustible à membrane  
(PEMFC) :  
*effets de l'humidité et des  
dégradations*

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 8 février 2017

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine

(Spécialité Mécanique et Énergétique)

par

Thomas Gaumont

Composition du jury

<i>Rapporteurs :</i>	Elena R. SAVINOVA Yann BULTEL	Professeur, Université de Strasbourg, ICPEES, Strasbourg Professeur, Grenoble INP, LEPMI, Grenoble
<i>Examineurs :</i>	Lætitia DUBAU Laure GUÉTAZ	Docteur ingénieur, CNRS, LEPMI, Grenoble Docteur ingénieur, CEA LITEN, Grenoble
<i>Invités :</i>	Jérôme DILLET Joël PAUCHET Arnaud MORIN	Docteur ingénieur, CNRS, LEMTA, Nancy Docteur ingénieur, CEA LITEN, Grenoble Docteur ingénieur, CEA LITEN, Grenoble
<i>Encadrants :</i>	Gaël MARANZANA Olivier LOTTIN	Professeur, Université de Lorraine, Nancy Professeur, Université de Lorraine, Nancy

Mis en page avec la classe thesul.

## Remerciements

Le moment est venu de clore cette période de ma vie d'adulte qui aura marqué la gestation de ma vie de scientifique. Ces trois années inoubliables, je les dois en grande partie à tous ceux que j'ai eu la chance et le plaisir de côtoyer : collègues, amis, famille, colocs...

J'exprime ma gratitude envers tous ceux qui ont fait naître ce projet : mes encadrants du CEA Joël et Laure, un grand merci pour toutes ces discussions, votre implication et votre passion, ainsi que mes encadrants au LEMTA : Jérôme, Olivier, Gaël. Vous m'aurez démontré par votre façon de travailler que le métier de chercheur peut être exercé avec passion, liberté, rigueur, créativité, efficacité mais aussi dans une bonne ambiance et dans le respect des vos valeurs humaines.

Je remercie également Marian Châtenet pour m'avoir recommandé cette thèse et cette équipe.

Je tiens à sincèrement remercier les membres du jury, en commençant par les rapporteurs Elena Savinova et Yann Bultel qui ont accepté d'évaluer mon travail. Merci à Laetitia Dubau et à Arnaud Morin pour l'intérêt que vous avez porté à mes travaux et pour ces riches échanges que nous avons pu avoir durant la thèse ou lors de la soutenance.

J'exprime ma reconnaissance envers Fabrice Lemoine, directeur de laboratoire qui m'a accueilli au LEMTA.

Je tiens à remercier l'équipe pile pour les échanges et discussions (pas uniquement scientifiques et sérieuses) : Sophie Didierjean pour sa bonne humeur, Jean-Christophe Perrin (continue à venir en vélo!), Feina Xu, Assma El Kaddouri, chère collègue ionomériste, et par extension Christian Moyne, Julia Mainka, et Alain Chenu.

Une ovation pour les différents membres du bureau 012V, la bonne ambiance et les fous-rires mémorables resteront gravés dans mon esprit : Mathieu, Rémy et ton sens de l'humour inégalable (je te souhaite le meilleur pour la suite!), et Sofyane mon inestimable mentor (tu es tel un phare qui guide les navires). A cet instant impossible de ne pas verser une larme pour Momo le basilic, qui a succombé à la canicule d'août 2016. Et la nouvelle génération qui ne manque pas de talent : Mathilde et Florian! Je suis sûr que vous soutiendrez avec brio et que vous saurez profiter de ce bureau.

Comment ne pas remercier les actuels, ex et futurs doctorants du LEMTA : Saïd tu es le digne fils spirituel de Sofyane, continue à leur inculquer les bonnes manières, Thomas L mon collègue, cycliste et squash player avant tout, Ahmad et ton sens de l'humour si...exotique, Waseem mon tuteur L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X, Farhad Bô Goss, Miloud, Juan-David & Julian, Thomas V (faudra que tu me le rendes ce manteau!), Naïma & Max.

Mais également les anciens Caroline, Jing & Zak, Lionel, Mondher, Mathilde B, Blandine, Mohammed et Sebastian.

Sans oublier le très ancien Anthony Thomas pour ces nombreux échanges à La Haye et à Orléans.

Merci aux stagiaires de passage d'avoir adopté l'ambiance LEMTA : Nathan, Manuel, Thomas S et Mylène.

Mes remerciements vont aussi à Yvan, Julien et Benjamin toujours aussi motivés par la petite mousse qui vient après le squash.

Merci à l'atelier mécanique : Jérémy B. et Christophe G. qui ont grandement participé à la fabrication des cellules segmentées.

Du côté du CEA Grenoble, un grand merci à Denis pour avoir eu la patience de m'enseigner l'art du polissage.

Je remercie toute la plateforme CEA Tech Lorraine. En particulier Maxime, Alexys pour s'être déplacé le jour de la soutenance. Daphné si indispensable et disponible pour quelque problème que ce soit. Mais également Damien Valet et Patrick Chaton.

Merci à l'équipe des secrétaires, Fatiha pour sa bonne humeur contagieuse, Edith, Valérie et pour leur sympathie, Irène qui a toujours pris soin des doctorants.

Merci à Ludovic, Mr service informatique, pour son efficacité et sa bonne humeur !

A mes amis et colocs de Nancy qui ont définitivement marqué mon passage en Lorraine : tout le 50 et la Choulette, Yann, Saunier, Bichon, Jansen, Pingu, Jade, Boubou, PB (merci d'avoir fait le déplacement jusqu'à la soutenance), et le coach Clémentine, merci de m'avoir motivé la première fois à monter à Brabois en vélo! Marie et Thibaud pour m'avoir supporté lors de ma dernière année de thèse.

Je remercie enfin ma famille, mes parents pour tout ce que je vous dois. Et bien sûr à celle que j'aime, Lucile, mille mercis pour tout ce que tu m'as apporté.

*« La science a-t-elle promis le bonheur ? Je ne le crois pas. Elle a promis la vérité, et la question est de savoir si l'on fera jamais du bonheur avec la vérité. »*

*Émile Zola*



# Sommaire

Préambule xi

<b>Chapitre 1</b>	
<b>PEMFC et mécanismes de dégradation</b>	<b>1</b>

1.1	Généralités sur les PEMFC . . . . .	2
1.1.1	Un peu d'histoire . . . . .	2
1.1.2	Comparaison des différentes technologies de pile à combustible et de leurs applications . . . . .	3
1.2	Principes et non-idéalités . . . . .	6
1.2.1	Principe de fonctionnement . . . . .	6
1.2.2	Aspects thermochimiques . . . . .	8
1.2.3	Aspects électrochimiques - hors équilibre . . . . .	11
1.2.4	Résumé des différentes pertes de tension - rendement et courbe de polarisation . . . . .	22
1.3	Composants du cœur de pile . . . . .	24
1.3.1	Membrane . . . . .	24
1.3.2	Électrodes . . . . .	26
1.3.3	Couches de diffusion . . . . .	31
1.3.4	Plaques distributrices . . . . .	32
1.4	Gestion de l'eau . . . . .	34
1.4.1	Les flux en présence . . . . .	34
1.4.2	Le noyage . . . . .	37
1.4.3	L'assèchement . . . . .	39
1.4.4	Le système et les différentes stratégies de gestion de l'eau . . . . .	39
1.5	Dégradations des matériaux . . . . .	42
1.5.1	Dégradation du catalyseur . . . . .	42

1.5.2	Dégradation du support carboné . . . . .	46
1.5.3	Dégradation du ionomère de la membrane . . . . .	47
1.5.4	Dégradation du ionomère de l'électrode . . . . .	51
1.5.5	Dégradation des autres composants . . . . .	54
1.5.6	Dégradations réversibles . . . . .	55
1.5.7	Conditions de dégradation et hétérogénéités de fonctionnement . . .	55
1.5.8	Protocoles de vieillissement accéléré . . . . .	59

<b>Résumé</b>	<b>61</b>
---------------	-----------

<b>Chapitre 2</b>
-------------------

<b>Outils de diagnostic</b>
-----------------------------

2.1	Caractérisations électrochimiques . . . . .	63
2.1.1	Courbe de polarisation . . . . .	64
2.1.2	Mesure du courant de perméation . . . . .	64
2.1.3	Voltampérométrie cyclique . . . . .	65
2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .	68
2.2.1	Principe . . . . .	68
2.2.2	Les modèles d'impédance classiques de PEMFC . . . . .	71
2.2.3	Limites de la technique . . . . .	73
2.3	Cellule segmentée et caractérisations locales . . . . .	74
2.3.1	Cellule segmentée linéaire . . . . .	74
2.3.2	Cellule segmentée 2D à canaux en serpentin . . . . .	77
2.3.3	Spécificités propres aux caractérisations locales . . . . .	79
2.4	Banc d'essai . . . . .	80
2.4.1	Lignes de gaz . . . . .	80
2.4.2	Contrôle, acquisition et traitements des données . . . . .	82
2.5	Microscopie électronique . . . . .	83
2.5.1	Microscopie électronique à balayage (SEM) . . . . .	83
2.5.2	Microscopie électronique en transmission (TEM) et microscope à balayage en transmission (STEM) . . . . .	85
2.5.3	Préparation des échantillons . . . . .	86

<b>Résumé</b>	<b>89</b>
---------------	-----------

---

**Chapitre 3****Mesure de la résistance protonique d'électrode**

3.1	Revue bibliographique . . . . .	92
3.1.1	Mesures ex-situ . . . . .	92
3.1.2	Mesures in-situ . . . . .	94
3.1.3	Résumé des différentes mesures . . . . .	95
3.2	Matériaux utilisés . . . . .	96
3.3	Modèles d'électrode volumique . . . . .	98
3.3.1	Modèle de performance (fonctionnement $H_2/O_2$ ) . . . . .	98
3.3.2	Modèle d'impédance $H_2/O_2$ . . . . .	101
3.3.3	Modèle d'impédance $H_2/N_2$ . . . . .	104
3.3.4	Équivalence modèle physique – ligne de transmission . . . . .	104
3.4	Biais du modèle de spectroscopie $H_2/N_2$ . . . . .	105
3.4.1	Prise en compte de la résistance électronique du support carboné . . . . .	105
3.4.2	Hétérogénéité des propriétés de l'électrode . . . . .	106
3.5	Problèmes inverses . . . . .	112
3.6	Mesure de $R_p$ . . . . .	116
3.7	Mesure de $R_p$ par spectroscopie d'impédance $H_2/N_2$ . . . . .	118
3.7.1	Étude de sensibilité . . . . .	118
3.7.2	Modèle d'électrode poreuse . . . . .	125
3.8	Mesure à l'aide d'un montage de pompe à hydrogène . . . . .	128
3.9	Mesure de $R_p$ par spectroscopie d'impédance $H_2/O_2$ en conditions humides . . . . .	131

**Bilan****133****Chapitre 4****Étude du régime sec**

4.1	Cas de référence : performances en conditions automobiles . . . . .	136
4.2	Étude de sensibilité sur les performances en régime sec . . . . .	137
4.2.1	Impact des stœchiométries et de l'humidité de l'hydrogène entrant, pour une cathode alimentée en oxygène sec . . . . .	137
4.2.2	Impact des stœchiométries et de l'humidité de l'hydrogène entrant pour une cathode alimentée en air sec . . . . .	138
4.2.3	Comparaison des modes d'alimentation en contre-flux et en co-flux . . . . .	140

4.2.4	Impact du courant . . . . .	141
4.2.5	Impact de la teneur en ionomère à la cathode . . . . .	142
4.2.6	Impact de la pression . . . . .	142
4.2.7	Impact de la géométrie des canaux . . . . .	144
4.2.8	Résumé de l'étude de sensibilité en régime sec . . . . .	146
4.3	Estimation des paramètres d'impédance en conditions de fonctionnement .	147
4.3.1	Modèle d'impédance $H_2/O_2$ aux forts régimes de courant . . . . .	147
4.3.2	Équivalence avec une ligne de transmission . . . . .	149
4.3.3	Mesures locales par spectroscopie d'impédance $H_2/O_2$ . . . . .	150

<b>Résumé</b>	<b>165</b>
---------------	------------

<b>Chapitre 5</b>
-------------------

<b>Étude des dégradations lors de tests de vieillissement accéléré</b>
--

5.1	Vieillissement en fonctionnement à courant constant . . . . .	168
5.2	Protocole de vieillissement accéléré de la membrane . . . . .	170
5.3	Protocole de vieillissement accéléré du support carboné . . . . .	177
5.4	Protocole de démarrage . . . . .	182
5.5	Protocole de vieillissement en régime sec et en cyclage en courant . . . . .	187

<b>Conclusion générale</b>	<b>197</b>
----------------------------	------------

<b>Annexe 1 : Modélisation de l'électro-sorption de l'hydrogène UPD lors d'une voltamétrie.</b>	<b>199</b>
---	------------

<b>Annexe 2 : Réglage de l'humidité relative</b>	<b>201</b>
--	------------

<b>Annexe 3 : Résistances électriques de la cellule</b>	<b>203</b>
---	------------

<b>Annexe 4 : Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann : profils de potentiel dans l'électrode</b>	<b>205</b>
---	------------

<b>Annexe 5 : Relation entre stœchiométrie d'hydrogène et humidité relative en entrée anode</b>	<b>211</b>
---	------------

<b>Annexe 7 : Spectres d'impédance et profils d'humidité en régime sec</b>	<b>213</b>
--	------------

---

**Bibliographie**



# Préambule

Depuis l'ère pré-industrielle, l'atmosphère et les océans se sont réchauffés, les masses des calottes glaciaires de l'Antarctique et du Groenland ainsi que l'étendue des glaciers ont diminué, et le niveau de la mer a monté. La concentration de  $\text{CO}_2$  a atteint des valeurs sans précédents depuis des centaines de millénaires. À partir de ces constats, le 5<sup>e</sup> rapport du groupe intergouvernemental d'experts sur le climat (GIEC) établit sans ambiguïté l'origine anthropique du réchauffement climatique : les émissions de gaz à effet de serre (GES) dues aux activités humaines en sont la cause principale. Les accords de Paris sur le climat, signés en décembre 2015, prévoient de contenir le réchauffement climatique « bien en dessous des  $2^\circ\text{C}$  par rapport aux niveaux pré-industriels ». Pour parvenir à ces objectifs et impulser la transition énergétique vers un paysage énergétique sobre en carbone, des politiques volontaristes doivent être menées par les gouvernements. La France s'est engagée à diviser par 4 d'ici 2050 ses émissions de gaz à effets de serre lors du Grenelle de l'environnement en 2007. Cet objectif est désigné par l'expression « facteur 4 ». Les difficultés auxquelles nous devons faire face pour parvenir à un tel résultat sont mises en perspective par l'équation de Kaya [1]. Les émissions de  $\text{CO}_2$  ( $F_{\text{CO}_2}$ ), sont proportionnelles à la population  $Pop$ , au PIB par habitant ( $g$  en  $\$/\text{hab}$ ), à l'intensité énergétique de l'économie ( $e$  en  $\text{MJ}/\text{\$}$ ), et au contenu en carbone de l'énergie primaire consommée ( $e$  en  $t_{\text{CO}_2}/\text{MJ}$ ) :

$$F_{\text{CO}_2} = Pop \left( \frac{G_{DP}}{Pop} \right) \left( \frac{E}{G_{DP}} \right) \left( \frac{F_{\text{CO}_2}}{E} \right) = Pop \times g \times e \times f \quad (1)$$

Avec  $G_{DP}$  le produit intérieur brut,  $E$  la consommation d'énergie primaire annuelle.

Les leviers d'action pour diminuer les émissions anthropiques de  $\text{CO}_2$  sont donc la diminution de la population, la diminution du PIB par habitant ( $g$ ), la diminution de l'intensité énergétique de l'économie mondiale ( $e$ ), ou la diminution de l'intensité carbone du mix énergétique mondial ( $f$ ). La réduction de l'intensité énergétique de l'économie passe entre autres par les circuits-courts, par l'efficacité énergétique du bâtiment, et par l'efficacité énergétique des machines en général. La diminution du contenu en carbone de l'énergie passe nécessairement par une transition énergétique pour diminuer la part des énergies fossiles dans le mix énergétique en les remplaçant par des énergies renouvelables.

Dans ce contexte, l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique offre plusieurs avantages. La production d'électricité à partir du solaire ou de l'éolien est par nature intermittente. L'hydrogène peut être produit par électrolyse de l'eau à partir d'une électricité

d'origine renouvelable et offrir ainsi de la flexibilité au réseau. Il peut également être produit à partir de biomasse ou à partir de biogaz. Il peut ensuite être réinjecté dans le réseau de gaz naturel déjà existant, c'est le *power to gas*, ou bien alimenter des véhicules à hydrogène. Ainsi, l'utilisation de l'hydrogène dans le mix énergétique répond à l'enjeu de diversification énergétique et permet de décarboner l'énergie.

Dans la filière hydrogène, la pile à combustible est le système qui transforme l'hydrogène en électricité. Les véhicules équipés d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) permettent d'exploiter les avantages du vecteur hydrogène si sa production est décarbonée, et disposent d'un meilleur rendement que les véhicules thermiques à moteur. Toutefois, l'absence ou le très faible nombre de stations à hydrogène, le prix et la durée de vie des PEMFC freinent le déploiement de cette technologie.

À travers une approche principalement expérimentale, la thèse s'articule autour de la mesure de la résistance protonique de l'électrode. L'impact de ce paramètre sur les performances et son évolution lors des dégradations sont étudiés. Un des objectifs est de mieux connaître l'évolution du ionomère présent dans l'électrode lors du vieillissement de l'assemblage membrane-électrode. Ce point est peu renseigné dans la littérature. D'autre part, le lien entre conditions locales de fonctionnement et dégradations est étudié.

Ce document est composé de 5 chapitres.

Le 1<sup>er</sup> chapitre est une synthèse bibliographique présentant la technologie PEMFC, les mécanismes de dégradation des matériaux du cœur de pile ainsi que la problématique de gestion de l'eau.

Le 2<sup>e</sup> chapitre présente les méthodes de caractérisation mises en œuvre pour suivre localement les performances, ainsi que les paramètres électrochimiques de l'assemblage membrane-électrode au cours du vieillissement. Les méthodes de caractérisation par microscopie électronique sont également exposées.

Le 3<sup>e</sup> chapitre est consacré à la mesure de la résistance protonique de l'électrode. Un modèle macro-homogène d'électrode volumique est développé. Il permet d'analyser le rôle de ce paramètre sur les performances de la cellule, et de calculer les spectres d'impédance électrochimique. Des mesures de résistance protonique de l'électrode sont ensuite réalisées sur plusieurs matériaux. Des méthodes stationnaires et des méthodes d'impédance sont également comparées entre elles. La mesure par spectroscopie d'impédance en configuration  $H_2/N_2$  est particulièrement développée dans ce chapitre.

Le 4<sup>e</sup> chapitre s'intéresse au régime de fonctionnement particulier où la cathode est alimentée en air sec. Une étude paramétrique est présentée. Elle vise à déterminer les conditions optimales de fonctionnement pour ce régime. Dans un deuxième temps, les résistances protoniques de l'électrode et de la membrane sont mesurées localement, par spectroscopie impédance  $H_2/O_2$ . Pour cela un modèle d'impédance valable à tous les régimes de courant, pour une cathode alimentée en oxygène pur et non limitée par le

---

transport de matière est présenté. L'impact de chacune des résistances protoniques sur les performances sont présentées et les humidités effectives de l'électrode et de la membranes sont estimées.

Enfin, le chapitre V est dédié à l'étude des dégradations. Cinq tests de vieillissement sont présentés. Le suivi des paramètres électrochimiques et les caractérisations microscopiques *post mortem* permettent de conclure sur les mécanismes de vieillissement.



# Chapitre 1

## PEMFC et mécanismes de dégradation

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Généralités sur les PEMFC</b>	<b>2</b>
1.1.1	Un peu d'histoire	2
1.1.2	Comparaison des différentes technologies de pile à combustible et de leurs applications	3
<b>1.2</b>	<b>Principes et non-idéalités</b>	<b>6</b>
1.2.1	Principe de fonctionnement	6
1.2.2	Aspects thermochimiques	8
1.2.3	Aspects électrochimiques - hors équilibre	11
1.2.4	Résumé des différentes pertes de tension - rendement et courbe de polarisation	22
<b>1.3</b>	<b>Composants du cœur de pile</b>	<b>24</b>
1.3.1	Membrane	24
1.3.2	Électrodes	26
1.3.3	Couches de diffusion	31
1.3.4	Plaques distributrices	32
<b>1.4</b>	<b>Gestion de l'eau</b>	<b>34</b>
1.4.1	Les flux en présence	34
1.4.2	Le noyage	37
1.4.3	L'assèchement	39
1.4.4	Le système et les différentes stratégies de gestion de l'eau	39
<b>1.5</b>	<b>Dégradations des matériaux</b>	<b>42</b>
1.5.1	Dégradation du catalyseur	42
1.5.2	Dégradation du support carboné	46
1.5.3	Dégradation du ionomère de la membrane	47
1.5.4	Dégradation du ionomère de l'électrode	51
1.5.5	Dégradation des autres composants	54
1.5.6	Dégradations réversibles	55
1.5.7	Conditions de dégradation et hétérogénéités de fonctionnement	55
1.5.8	Protocoles de vieillissement accéléré	59

---

## 1.1 Généralités sur les PEMFC

### 1.1.1 Un peu d'histoire

Lavoisier et Cavendish ont été les premiers à isoler l'hydrogène en dissolvant du fer ou du zinc dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique. C'est en 1785 à Paris que Lavoisier expose sa célèbre expérience devant un public de scientifiques et de personnalités de l'époque [2]. Cette expérience met en évidence à la fois la décomposition de l'eau (par chauffage), et sa recombinaison avec l'oxygène pour former de l'eau après déclenchement d'une étincelle électrique [2]. L'expérience est conduite avec rigueur : Lavoisier pèse les gaz produits par l'électrolyse et en conclut que « 100 parties d'eau en poids sont composées de 85 d'oxygène et de 15 d'hydrogène » [3]. Les principales caractéristiques de l'hydrogène et de l'oxygène sont alors connues. On sait faire la synthèse de l'eau à partir de ces gaz, on sait décomposer l'eau.

L'invention de la première pile à combustible est en général attribuée à Sir William Grove, qui en 1839 conçoit la « batterie au gaz » (voir figure 1.1). Son montage permettait de démontrer la réversibilité de la réaction d'électrolyse [4]. Il associe en série 50 cellules  $H_2/O_2$  faites d'électrodes de platine baignant dans de l'acide sulfurique dilué. Ces cellules sont reliées à une cellule d'électrolyse identique mais ne contenant initialement pas de gaz. Il observe alors la dissociation de l'eau présente dans la cellule d'électrolyse en oxygène et hydrogène. Les recherches sur les piles à combustible et sur l'électrolyse continuent à intéresser les savants tout au long du XIX<sup>e</sup> siècle. Mais le coût du platine utilisé pour les électrodes empêche de trouver une application pour remplacer les seuls générateurs électriques de l'époque que sont les piles électrochimiques comme la pile Volta ou la pile Daniell.

A la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les premières génératrices à courant continu supplantent vite les générateurs électrochimiques existants, à la fois sur le plan des performances électriques et sur le plan économique. A cette période le charbon est une ressource très disponible en Europe. On voit alors apparaître les premières centrales thermo-électriques dans lesquelles l'énergie thermique de combustion du charbon entraîne un moteur thermique qui à son tour entraîne une génératrice [5]. Certains scientifiques, dont Ostwald [6], sont conscients des faibles rendements de la machine à vapeur. Pour eux l'électrochimie semble promettre un meilleur rendement de conversion, en supprimant une étape dans la chaîne de transformation de l'énergie. La recherche sur les piles à combustible s'oriente donc vers l'utilisation directe ou indirecte du charbon comme combustible. Lord, Rayleigh (1882) puis William Jacques (1896), suivi par Haber et Bruner (1904) puis Baur et Ehrenberg (1912) ont par exemple développé des piles utilisant le charbon comme combustible [4].

Au début du XX<sup>e</sup> siècle on assiste à une diversification des types de pile à combustible. Grâce notamment aux travaux de Nernst sur les conducteurs solides à haute température (1899), les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) voient le jour avec une première mention de l'utilisation d'un électrolyte solide par Baur et Preis (1937 [4]), puis dès la fin de la seconde guerre mondiale se développent les piles à carbonate fondu (MCFC) qui sont peu sensibles aux impuretés du combustible et se passent de métaux nobles, et les piles à combustible à électrolyte alcalin (AFC), telles que les modèles développés par Francis T. Bacon qui offrent de bonnes densités de puissance. C'est cette technologie qui a

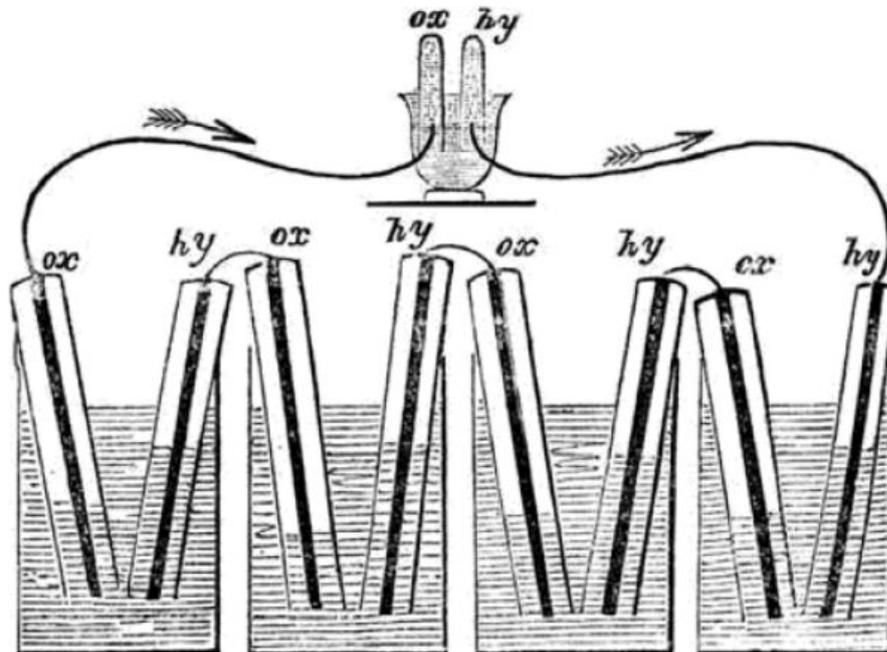


FIGURE 1.1 – Schéma de la batterie au gaz de Sir William Grove - 1839  
- extrait de [4]

été retenue pour les premières missions Apollo en 1965 [4]. Les PAFC sont développées à partir de la fin des années 1960 afin d'utiliser du gaz naturel réformé en remplacement de l'hydrogène. Les premières piles à combustible à membrane polymère également appelées piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) apparaissent en 1960 avec l'utilisation par Grubb et Niedrach d'une membrane constituée de polystyrène réticulé avec des groupements d'acide sulfonique. Ces piles évitent les difficultés rencontrées avec les problèmes d'étanchéités et de court-circuits dus aux électrolytes liquides. Contrairement aux électrolytes alcalins elles sont insensibles à la présence de dioxyde de carbone dans l'air. En revanche elles requièrent une stratégie délicate de gestion de l'eau. Et c'est une PEMFC développée depuis 1962 qui équipe le vaisseau spatial du programme Gemini [7]. Une des étapes majeures qui ont amené aux PEMFC telles qu'on les connaît de nos jours a été la découverte de la membrane Nafion™ en 1972 par Grot, ingénieur chimiste chez DuPont de Nemours. Cette membrane possède un squelette de PTFE et assure une meilleure résistance chimique que les membranes hydrocarbonées utilisées jusqu'alors.

### 1.1.2 Comparaison des différentes technologies de pile à combustible et de leurs applications

Le tableau 1.1 établit une comparaison des principales technologies de pile à combustible. Ces technologies diffèrent par leur électrolyte principalement, et par leur degré de maturité.

TABLE 1.1 – Les principales technologies de piles à combustible, [10]

Fuel Cell type	Fuel	Electrolyte	Charge carrier	Operating temperature	Catalyst
PEMFC	pure H <sub>2</sub>	proton conducting polymer	H <sup>+</sup>	50-100°C	Pt
DMFC	methanol, water	proton conducting polymer	H <sup>+</sup>	20-90°C	Pt
PAFC	pure H <sub>2</sub>	Phosphoric acid solution	H <sup>+</sup>	150-200°C	Pt
AFC	pure H <sub>2</sub>	Potash or anion conducting polymer	OH <sup>-</sup>	90-100°C	Pt or non noble metals
SOFC	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	Solid oxide electrolyte	O <sup>2-</sup>	600-700°C	non noble metals
MCFC	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>	Lithium or Potassium carbonate soaked in a matrix	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	700-1000°C	non noble metals

**Les piles haute température.** Les MCFC et les SOFC possèdent de bons rendements. Le fonctionnement à haute température leur permet de se passer de catalyseurs onéreux de type platine. Elles sont également moins enclines à la pollution du catalyseur par le monoxyde de carbone. La qualité de la chaleur haute température leur permettent d'envisager la cogénération (*Combine Heat and Power CHP*) autorisant des rendements qui atteignent 80 à 90% [8]. Rokin *et al.* ont également valorisé la chaleur d'une SOFC en la couplant avec un moteur Stirling pour atteindre un rendement électrique total de 60% [9]. Cependant ces deux technologies souffrent de temps démarrages longs, et d'une mauvaise gestion des phases transitoires. C'est pourquoi elles se limitent en général à des applications stationnaires de forte puissance. Sur ce point, Nissan fait figure d'exception en développant en ce moment une voiture alimentée par une SOFC avec reformeur, fonctionnant au bioéthanol. Les PAFC fonctionnent à des températures intermédiaires autour de 200°C, malgré cela elles ne peuvent se passer de platine comme catalyseur et demeurent sensibles à l'adsorption du CO sur le catalyseur. Elles possèdent en revanche une longue durée de vie et une bonne fiabilité. Leurs applications se cantonnent à des utilisations en stationnaire, notamment du fait de l'impossibilité de les démarrer à froid, puisque en dessous de 42°C l'acide phosphorique se solidifie.

**Les piles basses températures.** Il s'agit des PEMFC et des AFC. Ces piles ont l'avantage de démarrer rapidement, et offrent une bonne densité surfacique de puissance, ainsi qu'une bonne densité volumique de puissance (tableau 1.2). Elles sont donc plus adaptées aux applications mobiles. Les AFC nécessitent une alimentation oxygène pur sous peine de polluer l'électrolyte par le CO<sub>2</sub> naturellement présent dans l'air. Malgré l'utilisation de matériaux bon marché, cela constitue un obstacle rédhibitoire à l'usage de cette techno-

TABLE 1.2 – Comparaison technico-économique des différentes technologies de piles à combustible

Fuel Cell type	Power Range (kW)	Surfacic Power density (mW/cm <sup>2</sup> )	Projected Price per kWe (\$/kWe)	Electrical Efficiency LHV (%)	Amount of PGM (g/kW)
PEMFC	0.001-1000 [11]	300-1000	51[12]	40-50%	0.5
DMFC		50-200 [13]	–	15-25% [13]	–
PAFC	50 - 1000 [11]	150-300	4500[14]	40-50%[14]	2.5 [14]
AFC	1-100 [11]	150-400	>200 [15]	50%	0
SOFC	10 - 100 000 [11]	250-350 [11] 2000 [12]	175[12]	50-60% [16] [11]	0
MCFC	100 - 100 000 [11]	100 - 300	1000 [15]	45-55%	5 [14]

logie pour des applications automobiles. La technologie PEMFC demeure pour beaucoup la seule adaptée à l'application automobile. Elle offre la meilleure densité de puissance volumique et surfacique de toutes les technologies disponibles. Un des principaux avantages de la technologie réside dans l'emploi de membranes fines qui offrent un chemin ionique court pour le passage des protons d'une électrode à l'autre. Cela limite la résistance de la cellule, et permet de gagner en compacité. L'électrolyte solide supprime également les problèmes de fuites, ou de consommation de l'électrolyte. La nécessité d'employer de l'hydrogène pur est pénalisante dans le cas où l'hydrogène proviendrait du vaporeformage de gaz naturel ou du reformage des hydrocarbures, comme c'est le cas à l'heure actuelle. Les problématiques de vieillissement et de coût des matériaux sont également déterminantes pour le développement de la technologie. Les DMFC (pour *Direct Methanol Fuel Cell*) constituent une sous-catégorie des PEMFC mais possèdent leurs problématiques et applications à part entière. Ces systèmes bénéficient d'une très bonne densité volumique d'énergie grâce à l'utilisation de méthanol liquide au lieu d'hydrogène gazeux sous pression stocké dans un réservoir. Cela les rend aptes à l'utilisation dans des applications portables de faible puissance. Malgré cela leur densité surfacique de puissance reste un ordre de grandeur en deçà des PEMFC. Deux problèmes en sont la cause principale : la perméation de méthanol à travers la membrane, et la lente cinétique d'oxydation du méthanol à l'anode.

**Principales applications des PEMFC.** Ces dernières années, les ventes de PEMFC au niveau mondial ont augmenté en proportion des autres technologies<sup>1</sup>, preuve de la plus grande maturité de la technologie [17].

Une volonté politique de développer l'hydrogène mobilité éclot dans certaines parties

1. La part de marché des PEMFC a augmenté par rapport aux autres technologies.

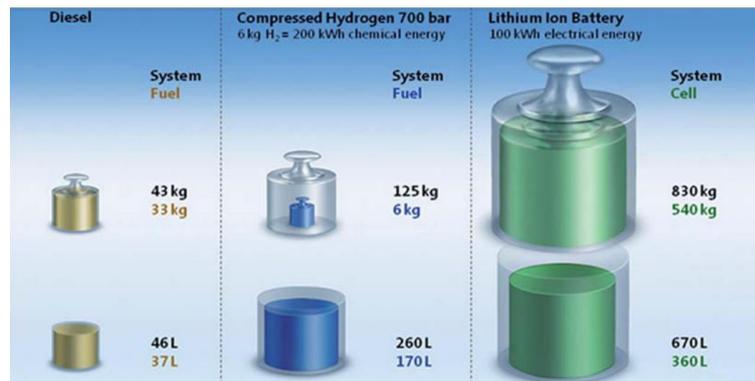


FIGURE 1.2 – Volume et masse des systèmes de stockage d'énergie pour différents convertisseurs d'énergie. La comparaison est basée sur une autonomie de 500km. Extrait de [18].

du monde telles que la Californie, l'Allemagne, le Japon. En 2014, 88 stations commerciales d'hydrogène ont été créées ou prévues [19]. A l'heure actuelle, les principales applications utilisant les PEMFC sont le transport à hydrogène (bus, véhicules de type berline routière), ainsi que les chariots élévateurs, les systèmes d'alimentation de secours, les chaudières (CHP pour *combined heat and power*), l'alimentation électrique sur site isolé, ou encore l'aéronautique et l'aérospatial. Pour ce qui est de la mobilité électrique, Toyota fait figure de leader mondial dans le secteur du véhicule à hydrogène, avec le lancement en 2015 de sa *Mirai*, qui constitue le premier véhicule à hydrogène produit en série (voir figure 1.3). La principale technologie concurrente est la batterie Li-ion qui possède davantage de maturité technologique, mais dont l'inconvénient principal est l'autonomie limitée. Une synthèse intéressante comparant ces différentes technologies en termes d'encombrement et de poids est réalisée par Heberle et Von Helmsolt [18] (voir figure 1.2). On trouve par ordre de compacité, pour des véhicules conçus pour une autonomie de 500 km le diesel, suivi par l'hydrogène pénalisé par des réservoir peu compacts malgré la faible masse d'hydrogène embarquée nécessaire. En dernière position viennent les batteries Li-ion dont l'encombrement à l'heure actuel limite l'autonomie.

## 1.2 Principes et non-idéalités

### 1.2.1 Principe de fonctionnement

Le cœur de pile qui constitue l'objet de ce travail est appelé assemblage-membrane-électrode (noté par la suite *AME*) puisqu'il est constitué de deux électrodes - anode et cathode - séparées par une membrane polymère. Dans chacune des deux électrodes a lieu une demi réaction électrochimique. Les électrodes sont alimentées en gaz réactifs via les plaques distributrices. Les protons migrent de l'anode à la cathode au travers de la membrane, tandis que les électrons sont transmis d'une électrode à l'autre via le circuit extérieur pour alimenter une charge électrique (voir figure 1.5).

- à l'anode a lieu l'oxydation de l'hydrogène gazeux (HOR) pour donner des protons

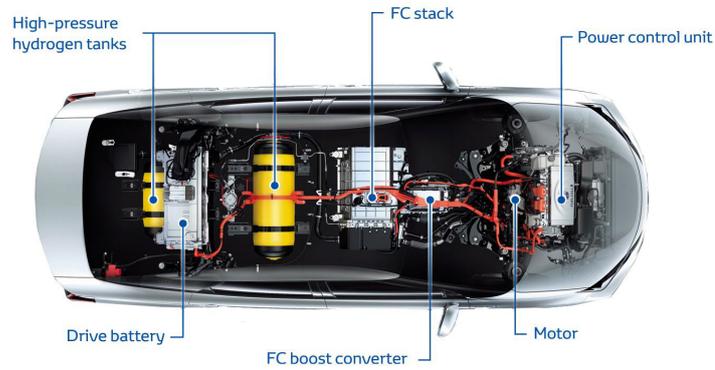


FIGURE 1.3 – Toyota Mirai. Premier véhicule à hydrogène commercial produit en série.

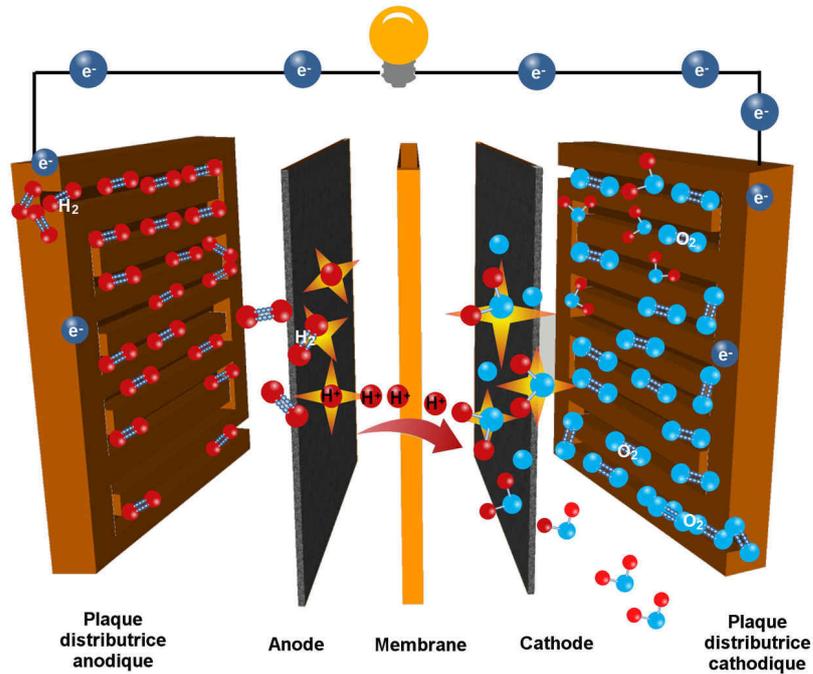
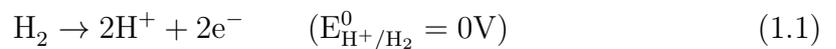


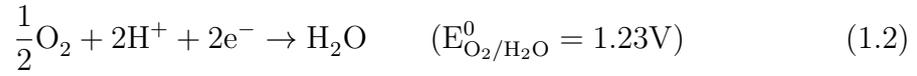
FIGURE 1.4 – Schéma de principe d'une PEMFC

et des électrons selon la réaction suivante :

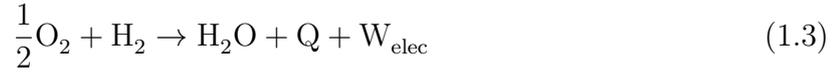


- à la cathode a lieu la réaction de réduction de l'oxygène gazeux (ORR) selon la

demi-réaction suivante :



La réaction globale s'accompagne d'une production d'eau, d'électricité et de chaleur :



Une cellule délivre donc une tension théorique d'environ 1.2V (voir section ci-après). Afin d'augmenter la tension de sortie, les constructeurs empilent en série plusieurs cellules afin de former un *stack*. Le courant délivré dépend alors de la surface des monocellules. L'alimentation en gaz des cellules est réalisée en général en parallèle.

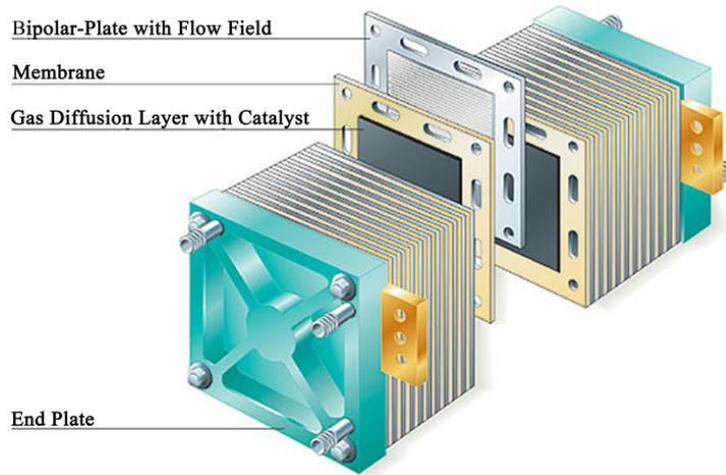


FIGURE 1.5 – Schéma d'un stack de PEMFC

## 1.2.2 Aspects thermochimiques

La réaction de combustion de l'hydrogène par l'oxygène (1.3) libère de l'électricité et de la chaleur selon le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U = W_{\text{elec}} + Q \quad (1.4)$$

Cette variation d'énergie libérée par le système  $\Delta U$  est assimilable à la variation d'enthalpie  $\Delta H$ , en considérant que la réaction est isobare. On peut alors calculer la quantité totale d'énergie libérée lors de la réaction à partir des enthalpies de formation  $\Delta_f H_i$  des espèces mises en jeu :

$$\Delta U(T, P) \approx \Delta_r H(T, P) = \Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta_f H_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}\Delta_f H_{\text{O}_2} \quad (1.5)$$

**Conditions standards** Dans cette partie, nous commençons par travailler dans les conditions standards ( $T = 25^\circ\text{C}$  et  $P = 1\text{bar}$ ), avant d'envisager la dépendance à la pression et à la température. Dans ces conditions, les espèces  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$  sont à l'état gazeux, et par convention leur enthalpie de formation est nulle. L'enthalpie de la réaction est donc égale à l'enthalpie de formation de l'eau, qui dépend de l'état considéré (gazeux ou liquide) [20] :

$$\Delta_r H_{liq}^0 = -285.83 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2} \quad 25^\circ\text{C et 1bar} \quad (1.6)$$

$$\Delta_r H_{vap}^0 = -241.82 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2} \quad 25^\circ\text{C et 1bar} \quad (1.7)$$

Cette différence correspond à la chaleur latente de vaporisation. On comprend bien que lorsqu'on produit de l'eau sous forme vapeur, on se prive de la possibilité de récupérer la chaleur latente de vaporisation : la quantité d'énergie disponible pour l'utilisateur est plus faible. Dans la littérature, on distingue ces deux enthalpies en les désignant par les termes de *higher heating value (HHV)* dans le cas où l'on considère la production d'eau sous forme liquide et *lower heating value (LHV)* dans le cas où l'on considère la production d'eau sous forme vapeur.

Le second principe de la thermodynamique nous renseigne sur la possibilité ou pas, de récupérer la totalité de l'énergie libérée lors de la réaction sous forme de travail électrique  $W_{elec}$ . Le travail maximal récupérable sous forme électrique est donné par la fonction d'état appelée énergie libre de Gibbs et notée  $\Delta G$ . Elle s'exprime en fonction de  $\Delta H$ , et de l'entropie  $\Delta S$  :

$$\Delta G(T, P) = \Delta H(T, P) - T\Delta S(T, P) \quad (1.8)$$

De la même façon qu'avec l'enthalpie de réaction, l'entropie de réaction peut également s'écrire en fonction des entropies standard de réaction.

$$\Delta_r S(T, P) = \Delta_r S_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta_r S_{\text{H}_2} - \frac{1}{2}\Delta_r S_{\text{O}_2} \quad (1.9)$$

Pour le calcul de l'entropie de réaction, il faut également prendre en compte l'état de l'eau produite, et se ramener à la pression de vapeur saturante à la température de travail :

$$\Delta_r S_{vap}^0 = -16.0 \text{ J/K/mol}_{\text{H}_2} \quad 25^\circ\text{C et 1bar} \quad (1.10)$$

$$\Delta_r S_{liq}^0 = -163.3 \text{ J/K/mol}_{\text{H}_2} \quad 25^\circ\text{C et } P_{\text{sat}} \quad (1.11)$$

On peut alors calculer le travail maximal récupérable dans le cas où l'eau est produite sous forme vapeur à une pression partielle donnée, inférieure à la pression de saturation  $P < P_{\text{sat}}(T)$ , et à  $T = 25^\circ\text{C}$  :

$$\Delta_r G_{vap}^0 = -237.1 \text{ J/mol}_{\text{H}_2} \quad 25^\circ\text{C et 1bar} \quad (1.12)$$

$$\Delta_r G_{liq}^0 = -237.1 \text{ J/mol}_{\text{H}_2} \quad 25^\circ\text{C et 1bar} \quad (1.13)$$

On retrouve les mêmes valeurs d'enthalpie libre que l'eau soit produite sous forme vapeur à  $P_{sat}$ , ou sous forme liquide. Cela signifie que la même quantité d'énergie est disponible à la conversion. Cette valeur indique l'énergie maximale récupérable sous forme électrique lors de la réaction. On peut alors remonter à la définition du potentiel standard  $E^0$  de la réaction, défini comme le potentiel d'équilibre dans les conditions standards. On considère pour cela que l'énergie électrique s'exprime sous la forme du produit de la charge d'une mole d'électrons  $Q$  par le potentiel standard. Autrement dit :

$$W_{el} = -\Delta_r G_{vap}^0 = QE^0 \quad (1.14)$$

Et comme une mole d'hydrogène libère 2 moles d'électrons cela correspond à une charge :

$$Q = 2F \quad \text{avec la constante de Faraday : } F = 96485 \text{ C/mol} \quad (1.15)$$

$$E^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{2F} = 1.23\text{V} \quad T = 25^\circ\text{C et } P = 1 \text{ bar} \quad (1.16)$$

**Conditions de travail (T=80°C et P=1.5bar)** Par sa construction même, l'enthalpie ne dépend pas de la pression pour des gaz parfaits. Elle dépend en revanche de la température, pour un gaz de capacité calorifique molaire  $C_p$  qui passe d'une température  $T$  à une température  $T_0$  on a :

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT \approx \Delta H(T_0) + C_p \Delta T \quad (1.17)$$

A partir des équations 1.6 et 1.7, on obtient les enthalpies des réactions à 80°C dans le cas d'une production d'eau liquide ou vapeur respectivement. On en déduit les potentiels fictifs  $E^{th}$ , appelés « potentiels thermoneutres » et qui correspondent aux valeurs que l'on pourrait obtenir s'il était possible de violer le second principe (équation 1.8) :

$$E_{liq}^{th} = -\frac{\Delta_r H_{liq}}{2F} = 1.47\text{V} \quad T = 80^\circ\text{C} \quad (1.18)$$

$$E_{vap}^{th} = -\frac{\Delta_r H_{vap}}{2F} = 1.25\text{V} \quad T = 80^\circ\text{C} \quad (1.19)$$

L'entropie dépend à la fois de la température et de la pression. Dans le cas d'une augmentation de pression, comme d'une augmentation de température, le désordre augmente.

Lors d'une transformation isobare de  $T$  à  $T_0$ , la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S(T) = \Delta S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} \approx \Delta S(T_0) + C_p \ln \frac{T}{T_0} \quad (1.20)$$

Lors d'une transformation isotherme, d'une pression  $P$  à une pression  $P_0$  on montre que la variation d'entropie se calcule ainsi :

$$\Delta S(P) = \Delta S(P_0) + R \ln \frac{P}{P_0} \quad (1.21)$$

Sachant cela, on peut alors calculer l'entropie de la réaction ainsi que l'enthalpie de la réaction à 80°C et 1.5 bar qui sont nos conditions de travail. Les valeurs sont résumées dans le tableau 1.3.

C'est à partir de ces valeurs qu'on peut calculer le potentiel réversible de la réaction aux pressions partielles et à la température considérées :

$$E_{rev}(T, P_i) = \frac{-\Delta_r G(T, P)}{2F} \quad (1.22)$$

$$E_{rev}(T, P_i) = -\frac{\Delta_r G^0}{2F} - \frac{C_p \Delta T}{2F} + \frac{C_p T \ln \frac{T}{T_0}}{2F} + \frac{RT \ln \left( \prod \left( \frac{P_i}{P_0} \right)^{\nu_i} \right)}{2F} \quad (1.23)$$

C'est la loi de Nernst appliquées aux PEMFC, si l'on assimile les pressions partielles aux activités :

$$E_{rev}(T, P_i) = E^0(T) + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{O_2}^{1/2} P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (1.24)$$

En particulier, en prenant en compte la température de travail, les pressions de travail, et le fait que la cathode est alimentée en air, ( $P_{O_2} \approx 0.21 \times 1.5$ ), et en considérant aussi que l'eau est produite à saturation (dans ce cas son activité vaut 1), on obtient :

$$E^{rev} = 1.182V \quad T = 80^\circ C \text{ et } P = 1.5 \text{ bar} \quad (1.25)$$

Ce potentiel correspond au potentiel en circuit ouvert (*OCV*) théorique. On verra plus tard pourquoi le potentiel mesuré est en réalité plus faible que cela. On peut alors calculer le rendement réversible de la réaction dans ces conditions suivant le produit considéré lors de la transformation :

$$\eta_{HHV} = \frac{E^{rev}}{E_{liq}^{th}} = 0.803 \quad T = 80^\circ C \text{ et } P = 1.5 \text{ bar} \quad (1.26)$$

$$\eta_{LHV} = \frac{E^{rev}}{E_{vap}^{th}} = 0.941 \quad T = 80^\circ C \text{ et } P = 1.5 \text{ bar} \quad (1.27)$$

Toutes ces données sont récapitulées dans le tableau 1.3.

### 1.2.3 Aspects électrochimiques - hors équilibre

#### Différence de potentiel à l'interface électrolyte-électrode et chute ohmique

Nous avons vu dans la partie précédente quel est le potentiel réversible auquel on peut s'attendre en circuit ouvert, c'est-à-dire en l'absence de courant. Lorsque la pile débite du courant, la tension de cellule va diminuer du fait de différentes contributions que nous présentons ici.

Avant cela il semble nécessaire de préciser la notion de potentiel d'électrode, afin de clarifier les notations. Jusqu'ici nous avons évoqué le potentiel réversible, déterminé en considérant la réaction globale de combustion (1.3). Ce potentiel réversible correspond

TABLE 1.3 – Résumé des grandeurs thermodynamiques calculées - et rendements réversibles associés

	T=25°C P=1 bar H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	T=80°C P=1 bar H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	T=80°C P=1,5 bar H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	T=80°C P=1,5 bar H <sub>2</sub> /air
$\Delta_r H_{liq}$ (kJ/mol)	-285,8	-284,1	-284,1	-284,1
$\Delta_r H_{vap}$ (kJ/mol)	-241,8	-242,3	-242,3	-242,3
$\Delta_r S_{liq}$ (J/mol/K)	-163,3	-158	-155,8	-158,6
$\Delta_r S_{vap}$ (J/mol/K)	-16	-39,7	-37,50	-40,32
$T \Delta_r S_{liq}$ (kJ/mol)	-48,66	-55,77	-54,99	-55,99
$T \Delta_r S_{vap}$ (kJ/mol)	-4,768	-14,0141	-13,24	-14,23
$\Delta_r H_{liq}$ (kJ/mol)	-237,1	-228,3	-229,1	-228,1
$\Delta_r H_{vap}$ (kJ/mol)	-237,0	-228,3	-229,1	-228,1
$E_{liq}^{th}$ (V)	1,481	1,472	1,472	1,472
$E_{vap}^{th}$ (V)	1,253	1,256	1,256	1,256
$E^{rev}$ (V)	1,229	1,183	1,187	1,182
$\eta_{HHV}$	0,830	0,804	0,806	0,803
$\eta_{LHV}$	0,980	0,942	0,945	0,941

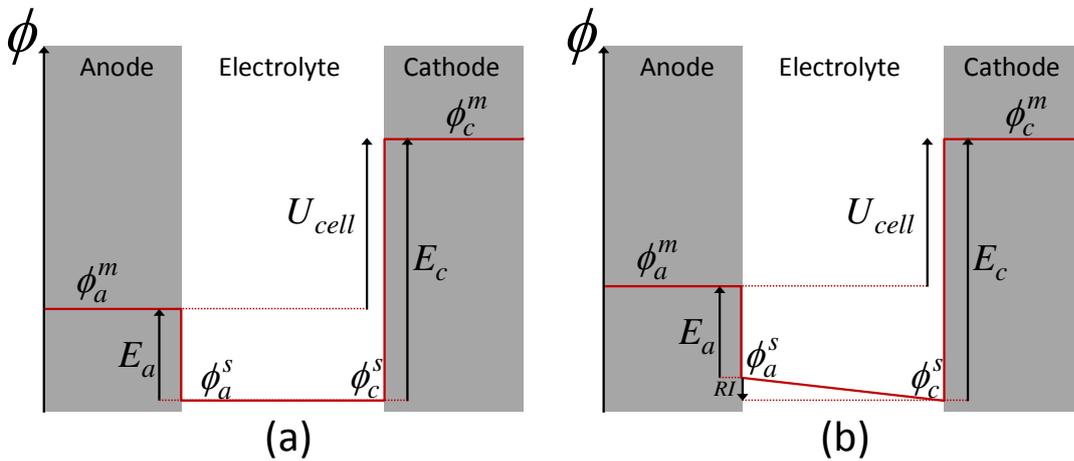


FIGURE 1.6 – Schéma des potentiels anodique et cathodique en fonction des potentiels de la phase métallique et de la phase ionique : en l'absence de courant (a) et en présence de courant (b).

donc à la tension à vide de la cellule, qu'on note  $U_{cell}$ . Il s'agit bien d'une tension, définie comme la différence entre le potentiel de la cathode  $E_c$  associé à la demi réaction cathodique (1.2) et le potentiel  $E_a$  associé à la demi-réaction anodique (1.1). On voit sur le

schéma de la figure (1.6) l'expression de ces différentes tensions :

$$E_a = \phi_a^m - \phi_a^s \quad (1.28)$$

$$E_c = \phi_c^m - \phi_c^s \quad (1.29)$$

En l'absence de courant on a l'égalité des potentiels de l'électrolyte  $\phi_a^s = \phi_c^s$ , d'où :

$$U_{cell} = E_c - E_a = \phi_c^m - \phi_a^m \quad (1.30)$$

En présence de courant les protons migrent dans la membrane de l'anode vers la cathode, il faut pour cela que le gradient de potentiel dans l'électrolyte soit négatif dans la direction de la cathode, c'est-à-dire  $\phi_a^s > \phi_c^s$ . Ce gradient de potentiel obéit à la loi d'Ohm, on a alors :

$$U_{cell} = E_c - E_a = \phi_c^m - \phi_a^m - R_\Omega I \quad (1.31)$$

La présence de cette chute ohmique est liée au transport de charges à travers la cellule, les matériaux conducteurs n'étant pas idéaux. Dans une PEMFC, le passage des protons à travers la membrane est plus limitant que le passage des électrons dans les autres composants. On peut donc en première approximation assimiler la résistance interne de la cellule  $R_\Omega$  à la résistance de la membrane. Et comme la conductivité de la membrane dépend fortement de son état d'hydratation, la contribution de la chute ohmique dépend grandement des conditions opératoires.

Dans les faits, les choses sont plus complexes, notamment parce que les électrodes sont volumiques. Ceci sera discuté dans les chapitres 3 et 4.

## Électrocinétique et surtensions d'activation

Dans le cas des PEMFC, la réaction engendre une surtension appelée surtension d'activation ou de polarisation. Il s'agit de la principale contribution aux faibles courants. Elle dépend en grande partie du catalyseur utilisé, de la température, et du courant mais également de l'humidité relative et des concentrations des espèces réactives. Nous tentons ici d'expliquer l'origine de la présence de cette surtension, dont l'expression analytique sera nécessaire au développement des modèles des chapitres 3 et 4.

De façon générale, toute réaction chimique peut se décomposer en plusieurs étapes élémentaires impliquant au plus deux éléments. Une réaction impliquant plus de 2 éléments est considérée comme statistiquement improbable et ne peut constituer une étape élémentaire.

A la manière des réactions activées en température dont la cinétique suit une loi d'Arrhénius, nous verrons que l'éloignement du potentiel d'électrode de son potentiel d'équilibre dans un sens donné va favoriser la réaction soit dans le sens direct soit dans le sens indirect.

D'après la théorie du complexe activé, également appelée théorie de l'état de transition [4, 21, 22], il existe des intermédiaires réactionnels qui atteignent un état de transition en acquérant de l'énergie cinétique après un choc moléculaire par exemple. Une fois dans

cet état, le complexe activé peut aléatoirement évoluer soit vers un produit soit vers un réactif (1.32). On parle de quasi-équilibre (voir schéma 1.7). Le flux net est nul à l'équilibre. Considérons la réaction élémentaire de réduction suivante :



En appliquant une loi cinétique du premier ordre aux complexes activés on en déduit les vitesses de réaction dans le sens direct  $v_r$ (réduction) et dans le sens indirect  $v_{ox}$ (oxydation) :

$$v_r = -\frac{d[\text{Ox}]}{dt} = k_r[\text{Ox}] \quad (1.33)$$

$$v_{ox} = \frac{d[\text{Ox}]}{dt} = k_{ox}[\text{Red}] \quad (1.34)$$

En soustrayant ces deux expressions on obtient la vitesse globale de réaction  $v$  :

$$v = -\frac{d[\text{Ox}]}{dt} = \frac{1}{2}(v_r - v_{ox}) \quad (1.35)$$

ou encore :

$$v = -\frac{d[\text{Ox}]}{dt} = \frac{1}{2}(k_r[\text{Ox}] - k_{ox}[\text{Red}]) \quad (1.36)$$

La constante cinétique  $k$  de l'équation 1.34 dépend de la température (qui va déterminer l'énergie cinétique nécessaire aux réactifs pour atteindre l'état de transition), et de la hauteur de la barrière de potentiel (ou énergie d'activation)  $E_a$  à franchir. La loi d'Arrhénius permet de décrire la constante cinétique d'une réaction en la reliant à son énergie d'activation et à la température :

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.37)$$

Le facteur  $A$  est un facteur déterminé empiriquement à l'origine. Aujourd'hui, la théorie de l'état de transition nous permet de le calculer [23], et de faire le lien entre l'énergie d'activation et l'enthalpie libre du complexe activé  $\Delta G^*$  :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{RT}\right) \quad (1.38)$$

Les réactions électrochimiquement activées sont celles dont l'étape limitante est une étape électrochimique, c'est-à-dire un étape impliquant la libération ou la consommation d'un électron [24]. Une telle réaction est favorisée dans le sens de la réduction lorsqu'on abaisse la tension d'électrode en dessous du potentiel d'équilibre, et dans le sens de l'oxydation lorsqu'on augmente la tension d'électrode. En effet l'énergie libre de Gibbs en présence d'un champ électrique est modifiée.

Pour comprendre cela, on peut faire appel à la théorie de Marcus. Un oscillateur harmonique permet de modéliser notre système oscillant entre son état de repos et son état activé. C'est ce qu'illustre le schéma de la figure 1.7. On y représente la courbes

d'enthalpie libre de l'ensemble {oxydant + électron} et celle de l'espèce réduite en fonction de la coordonnée réactionnelle, c'est-à-dire l'avancement de la réaction. Ces deux courbes se croisent à l'état de transition. On remarque que selon que l'on applique (pointillés) ou non (traits continu) une surtension, la barrière de potentiel à franchir  $\Delta_r G(E)$  pour atteindre l'état de transition diffère. Cela permet d'écrire pour une étape élémentaire :

$$\Delta G_r^*(E) - nF(E - E_{eq}) = \Delta G_{ox}^*(E_{eq}) - \beta_{ox} nF(E - E_{eq}) \quad (1.39)$$

$\beta_{ox}$  est le coefficient de symétrie.

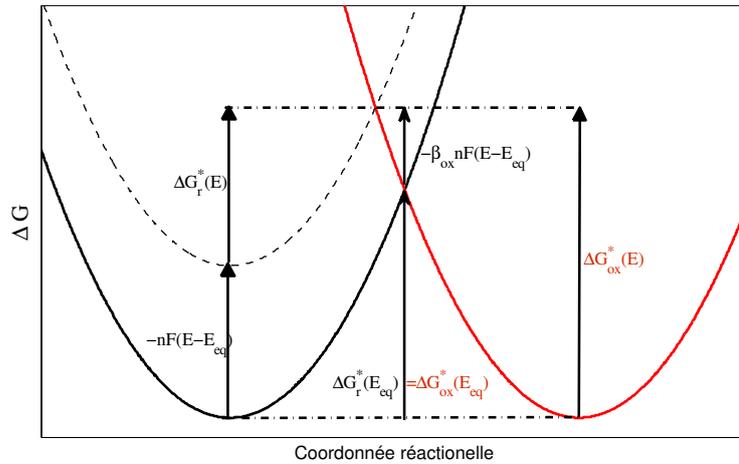


FIGURE 1.7 – Représentation de l'énergie libre du complexe activé en fonction de la coordonnée réactionnelle pour une réaction de réduction de la gauche vers la droite : en noir l'enthalpie libre de l'oxydant et de l'électron, et en rouge l'enthalpie libre du réducteur. On peut déduire de ces courbes les équations 1.40 et 1.41

L'égalité des énergies libres à l'équilibre  $\Delta G_r^*(E_{eq}) = \Delta G_{ox}^*(E_{eq})$  conduit à l'expression :

$$\Delta G_r^*(E) = \Delta G_r^*(E_{eq}) + (1 - \beta_{ox})nF(E - E_{eq}) \quad (1.40)$$

On pourrait montrer de la même manière que, symétriquement :

$$\Delta G_{ox}^*(E) = \Delta G_{ox}^*(E_{eq}) - \beta_{ox}nF(E - E_{eq}) \quad (1.41)$$

**N.B. :** On remarque graphiquement que lorsqu'on augmente l'énergie libre de  $-nF(E - E_{eq})$ , la nouvelle barrière de potentiel n'est pas diminuée d'autant, mais d'un facteur  $1 - \beta_{ox}$ . Cela signifie que les réactions de transfert électronique requièrent d'autant moins d'énergie thermique d'activation, que la surtension  $\eta$  est élevée en valeur absolue. La valeur de  $\beta$  dépend des formes respectives des courbes d'enthalpie libre. Si les courbes sont asymétriques, on a alors une valeur de  $\beta_{ox}$  différente de 0.5. Mais dans toutes les configurations  $\beta_{ox}$  est compris entre 0 et 1.

A partir de ces considérations, on peut détailler l'expression des constantes cinétiques  $k_r$  et  $k_{ox}$  :

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_r^*(E_{eq}) - (1 - \beta_{ox})nF(E - E_{eq})}{RT}\right) \quad (1.42)$$

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_r^*(E_{eq})}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1 - \beta_{ox})nF E_{eq}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-(1 - \beta_{ox})nF E}{RT}\right) \quad (1.43)$$

Notons  $\eta = E - E_{eq}$  la surtension d'électrode et regroupons tous les termes de gauche pour exprimer la constante cinétique à l'équilibre  $k^0$  :

L'expression de  $k_r$  se simplifie alors en :

$$k_r = k^0 \exp\left(\frac{-(1 - \beta_{ox})nF}{RT}\eta\right) \quad (1.44)$$

De même on obtient  $k_{ox}$  :

$$k_{ox} = k^0 \exp\left(\frac{\beta_{ox}nF}{RT}\eta\right) \quad (1.45)$$

L'expression des vitesses de réaction est directement liée à la densité de courant par la constante de Faraday  $F$  et le nombre d'électrons échangés  $n$  :

$$i = nFv \quad (1.46)$$

Ainsi, en remplaçant les vitesses de réaction par l'expression des courants dans 1.36 on obtient l'expression de la densité de courant de la réaction :

$$i = \frac{1}{2}nF \left( k^0 \exp\left(\frac{\beta_{ox}nF}{RT}\eta\right) [\text{Red}] - k^0 \exp\left(\frac{-(1 - \beta_{ox})nF}{RT}\eta\right) [\text{Ox}] \right) \quad (1.47)$$

En on aboutit à l'expression de la densité de courant globale :

$$i = \frac{1}{2}nF (k_{ox}[\text{Red}] - k_{red}[\text{Ox}]) \quad (1.48)$$

Par définition, au potentiel d'équilibre (quand  $E = E_{eq}$ ), les courants de réduction et d'oxydation se compensent. On définit cette valeur comme la densité de courant d'échange, notée  $i^0$  :

$$i^0 = \frac{1}{2}nF \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_r^*(E_{eq})} [\text{Ox}] = \frac{1}{2}nF \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_{ox}^*(E_{eq})} [\text{Red}] \quad (1.49)$$

Finalement on aboutit à l'équation de Butler-Volmer qui exprime la densité de courant en fonction de la surtension d'électrode  $\eta$  :

$$i = i^0 \left( \exp\frac{\beta_{ox}nF}{RT}\eta - \exp\frac{-(1 - \beta_{ox})nF}{RT}\eta \right) \quad (1.50)$$

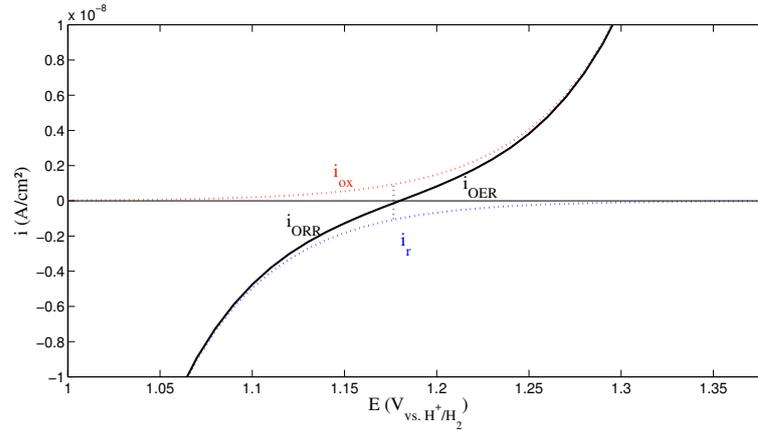


FIGURE 1.8 – Représentation de la densité de courant en fonction du potentiel avec l'équation de Butler-Volmer 1.50 pour le couple  $O_2/H_2O$ .  $i^0 = 10^{-10} A/cm^2$ ;  $\beta_{ox} = \beta_r = 0.5$

Cette expression du courant se simplifie pour les fortes surtensions d'électrodes, on obtient alors, dans le cas d'une surtension fortement négative :

$$i = i^0 \left( \exp \frac{(1 - \beta_{ox})nF}{RT} \eta \right) \quad (1.51)$$

Ce qui amène à la relation de Tafel dans le cas d'un surtension fortement négative :

$$\eta_r = b_r \ln \left( \frac{i}{i^0} \right) \quad \text{avec} \quad b_r = \frac{RT}{(1 - \beta_{ox})nF} \quad (1.52)$$

Et dans le cas d'un surtension fortement positive :

$$\eta_{ox} = b_{ox} \ln \left( \frac{i}{i^0} \right) \quad \text{avec} \quad b_{ox} = \frac{RT}{\beta_{ox}nF} \quad (1.53)$$

La surtension d'électrode augmente donc de façon logarithmique avec le courant. L'étude a été faite pour une demi-réaction impliquant une étape de transfert de charge limitante. Dans le cas des PEMFC, l'électrode cathode admet une surtension négative. On peut donc exprimer cette surtension avec l'équation de Tafel 1.52, et les paramètres déterminés pour l'ORR  $b_{r,ORR}$  et  $i^0_{ORR}$ . Dans le cas de la réaction anodique, la surtension est positive et fait intervenir la pente de Tafel  $b_{ox,HOR}$  et densité de courant d'échange  $i^0_{HOR}$  pour l'HOR (figure 1.8).

**N.B. :** Les expressions des pentes de Tafel données en 1.53 et 1.52 sont valables quand on utilise un logarithme Népérien. Dans ce cas  $b$  est exprimé en Volt. Il est assez usuel par ailleurs d'employer un logarithme base 10, et dans ce cas la pente de Tafel que l'on note  $b_{10}$  doit s'exprimer en V/décade.

$$b_{10} = b \ln 10 = \frac{2.303RT}{nF\beta_{ox}} \quad (1.54)$$

On a typiquement des valeurs de 60 à 120 mV/décade pour l'ORR, et pour l'HOR à 25°C, en solution acide, sur du platine [25].

**N.B.2 :** Pour aboutir à la relation de Butler-Volmer 1.50, on a fait l'hypothèse d'une seule étape cinétiquement déterminante, et impliquant  $n$  électrons. Fletcher a pu recalculer *ab initio* l'expression de Butler-Volmer dans le cas plus général de réactions multi-étapes [26]. Si l'on considère le cas suivant où :

- $n_p$  étapes à un électron précèdent l'étape cinétiquement déterminante
- $n_q$  électrons sont mis en jeu lors de l'étape cinétiquement déterminante
- $n_r$  étapes à un électron lui succèdent

L'équation de Butler-Volmer se réécrit alors sous cette forme :

$$i = i^0 \left( \exp \left( (n_p + n_q\beta_{ox}) \frac{F}{RT} \eta \right) - \exp \left( -(n_r + n_q\beta_r) \frac{F}{RT} \eta \right) \right) \quad (1.55)$$

ou encore :

$$i = i^0 \left( \exp \left( \frac{\alpha_{ox}F}{RT} \eta \right) - \exp \left( -\frac{\alpha_rF}{RT} \eta \right) \right) \quad (1.56)$$

Avec  $\alpha_{ox}$  et  $\alpha_r$  les coefficients de transfert de charge définis de la façon suivante :

$$\alpha_{ox} = n_p + n_q\beta_{ox} \quad (1.57)$$

$$\alpha_r = n_r + n_q\beta_r \quad (1.58)$$

On retrouve l'équation de Butler-Volmer 1.50 dans le cas simplifié où aucune étape ne précède ni ne succède la réaction ( $n_p = n_r = 0$ ).

Les coefficients de symétrie  $\beta_{ox}$  et  $\beta_r$  sont toujours compris entre 0 et 1 et vérifient :

$$\beta_{ox} + \beta_r = 1 \quad (1.59)$$

La somme des coefficients de transfert de charge vaut alors :

$$\alpha_r + \alpha_{ox} = n_p + n_q + n_r \quad (1.60)$$

## Problèmes de transport de matière et surtensions de concentration

Il existe plusieurs méthodes pour calculer les surtensions dues au transport de matière et leur contribution dans les performances électriques de la cellule. Des approches empiriques ainsi que des modèles plus ou moins complexes existent.

Dans ce paragraphe, nous ne prétendons pas donner une formule exacte de la perte par concentration, mais au moins approcher les phénomènes apparaissant à fort courant, lorsque les concentrations de réactifs près de l'interface électrode-électrolyte s'épuisent.

Dans le cas des PEMFC alimentées en air, les surtensions de concentration proviennent surtout de la cathode. L'hydrogène alimentant l'anode n'est pas dilué et sa diffusivité est bien plus grande que celle de l'oxygène. Les pertes par concentrations interviennent à plusieurs niveaux : elles affectent la cinétique, et le potentiel réversible.

En pratique ces surtensions dépendent beaucoup des conditions de fonctionnement :

- sur-stœchiométrie d'air (c'est-à-dire surplus d'air envoyé par rapport à la quantité minimum nécessaire à la réaction)
- présence de noyage, dans ce cas les pores permettant le passage de l'air jusqu'aux particules de platine sont partiellement ou totalement bouchés
- géométrie des canaux d'alimentation.

**Impact sur la cinétique** L'équation de Butler-Volmer 1.50 est valable en l'absence de gradients de concentration, c'est à dire lorsque les concentrations à l'interface  $[\text{Ox}]_0$  et  $[\text{Red}]_0$ , à priori inconnues, sont égales aux concentrations « loin de l'électrode » notées  $[\text{Ox}]_\infty$  et  $[\text{Red}]_\infty$ , qui elles sont connues. En présence de gradients de concentration, on doit modifier l'expression des courants de réduction et d'oxydation et on remplace les concentrations de l'expression 1.47 par leur valeur à l'interface, on obtient :

$$i = \frac{1}{2}nF(k_{ox}[\text{Red}]_0 - k_r[\text{Ox}]_0) \quad (1.61)$$

d'où l'expression de Butler-Volmer modifiée :

$$i = i^0 \left( \frac{[\text{Red}]_0}{[\text{Red}]_\infty} \exp\left(\frac{\beta_{ox}nF}{RT}\eta\right) - \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Ox}]_\infty} \exp\left(\frac{-(1-\beta_{ox})nF}{RT}\eta\right) \right) \quad (1.62)$$

Comme les surtensions de concentration apparaissent loin du potentiel d'équilibre, on peut faire l'approximation de Tafel pour une réduction. L'expression se simplifie alors pour donner :

$$i = i^0 \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Ox}]_\infty} \exp\left(-\frac{\beta_{red}nF}{RT}\eta\right) \quad (1.63)$$

On constate donc que pour obtenir un même courant, la présence de gradients de concentration va augmenter la surtension nécessaire.

Il est possible de donner une expression du courant limite en simplifiant le problème. On considère ici une électrode plane, pour laquelle le chemin critique de diffusion est l'épaisseur de la couche de diffusion. La densité de courant est reliée au flux molaire par l'expression suivante :

$$i = -nFD_{eff} \frac{[\text{Ox}]_\infty - [\text{Ox}]_0}{\delta_{GDL}} \quad (1.64)$$

Lorsque la concentration de réactif (pour nous l'oxygène) devient nulle à l'interface électrode-GDL on atteint une valeur maximale de courant appelée courant limite et noté

$i_L$ . Il dépend de l'épaisseur de la couche de diffusion  $\delta_{GDL}$ , et de la diffusivité effective de l'oxygène dans ce milieu poreux, notée  $D_{eff}$ , on peut écrire :

$$i_L = -\frac{nFD_{eff}}{\delta_{GDL}}[\text{Ox}]_\infty \quad (1.65)$$

Et en soustrayant les deux équations précédentes :

$$i_L - i = \frac{nFD_{eff}}{\delta_{GDL}}[\text{Ox}]_0 \quad (1.66)$$

d'où :

$$i = \left(\frac{i_L - i}{i_L}\right) i^0 \exp\left(-\frac{\beta_{red}nF}{RT}\eta\right) \quad (1.67)$$

L'expression de la composante cinétique de la surtension de concentration s'écrit alors :

$$\eta_{conc}^{cin} = \eta(i_L \rightarrow \infty) - \eta(i_L) = -\frac{RT}{\beta_{red}nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (1.68)$$

Le deuxième effet de l'appauvrissement en réactifs et de l'enrichissement en produits proche de l'interface électrode-électrolyte est le changement du potentiel réversible. Ici on ne considère que les surtension de concentration à la cathode. On peut faire l'hypothèse que l'électrode est saturée en eau dans toutes les conditions. Dans ce cas, seul l'impact de la diminution de l'oxygène intervient dans le potentiel réversible. En le recalculant avec la loi de Nernst on obtient :

$$\eta_{conc}^{Nernst} = E_{rev}([\text{O}_2]_\infty) - E_{rev}([\text{O}_2]_0) = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{[\text{O}_2]_\infty}{[\text{O}_2]_0}\right) = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (1.69)$$

Et finalement on peut exprimer la surtension totale due aux gradients de concentration comme suit :

$$\eta_{conc} = \eta_{conc}^{cin} + \eta_{conc}^{Nernst} = b_{red}(1 + \beta_{red}) \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (1.70)$$

### Potentiel mixte : effet du *crossover* des gaz à travers la membrane .

Lorsque une espèce est présente en solution à la fois sous forme réduite et sous forme oxydée, la loi de Nernst nous donne le potentiel d'équilibre d'une électrode plongée dedans (voir figure 1.8 et équation 1.24). Quand plusieurs espèces existent en solution, l'électrode va se stabiliser à une valeur de potentiel appelée potentiel mixte ou bien potentiel d'abandon, de façon à ce que les courants de réduction et d'oxydation se compensent en circuit ouvert. C'est le cas par exemple lorsque de l'hydrogène gazeux traverse la membrane pour atteindre la cathode. Dans ce cas, la présence de l'hydrogène à la cathode, qui est une espèce bien plus réductrice que l'eau, va abaisser le potentiel d'abandon de l'électrode en dessous du potentiel d'équilibre de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (figure 1.9). On peut faire l'hypothèse que la diffusion de l'hydrogène à travers la membrane contrôle le processus plutôt que sa

cinétique. La diffusion des gaz à travers la membrane a pour origine un fort gradient de pression partielle. En pratique, les gaz se dissolvent dans l'eau et traversent la membrane, censée être imperméable aux gaz. Cette diffusion, souvent appelée perméation dépend donc principalement de l'épaisseur de la membrane, de sa composition, de son état d'hydratation, de la température, des pressions partielles d'hydrogène de part et d'autre, ainsi que du différentiel de pression entre l'anode et la cathode [27, 28, 29]. Ceci constitue une surtension supplémentaire à prendre en compte. Le phénomène de crossover est particulièrement préjudiciable au fonctionnement des DMFC ou DEFC. En effet, lorsque le combustible est introduit sous forme aqueuse, la perméation de la membrane augmente. On observe pour les DMFC des courants de perméation autour de  $30\text{mA}/\text{cm}^2$  à plus de  $200\text{mA}/\text{cm}^2$  selon les conditions ([29, 30]). Pour les PEMFC alimentées en hydrogène pur, cette valeur est plus d'un ordre de grandeur en dessous : on mesure des valeurs de courant de perméation entre  $1$  et  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  dans les conditions de fonctionnement classiques.

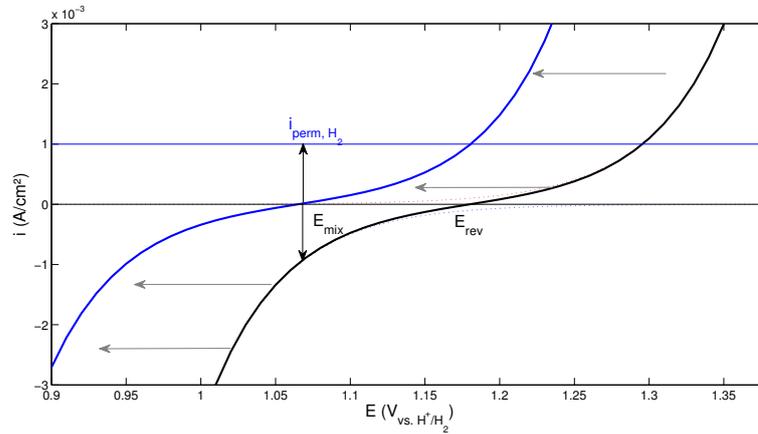


FIGURE 1.9 – Représentation graphique de l'effet d'un courant de perméation d'hydrogène traversant la membrane. Un potentiel mixte apparaît à la cathode de façon à compenser le courant d'oxydation. On a pris un courant de perméation de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  avec l'hypothèse d'un contrôle par la diffusion à travers la membrane (équation 1.50).  $i^0 = 10^{-10}\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $i_{\text{cross}} = 1\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Notons que la perméation de l'oxygène passant de la cathode vers l'anode est également un phénomène à prendre en compte. Celui-ci est en revanche plus difficile à mesurer (voir section diagnostics de mesure). L'effet de ce crossover d'oxygène sur le potentiel mixte de l'anode plus faible puisque l'HOR a une réaction bien plus rapide que l'ORR, et compenser le courant de perméation d'oxygène par l'oxydation de l'hydrogène n'engendre qu'une faible surtension.

Enfin, il est à noter que la présence d'autres espèces comme le platine et ses formes oxydées PtOH et PtO pourraient théoriquement jouer un rôle et agir sur le potentiel mixte.

## 1.2.4 Résumé des différentes pertes de tension - rendement et courbe de polarisation

Dans cette sous-section, nous nous intéressons à la façon de caractériser les performances de la pile à combustible à membrane. Il en existe plusieurs, mais la plus utile du point de vue de l'utilisateur est la courbe de polarisation qui donne la tension de cellule en fonction du courant débité (ou de la densité de courant). La figure 1.10 donne une telle courbe pour une mono-cellule. On a simplement récapitulé sur ce graph les différentes contributions énoncées dans la sous-section précédente. Le modèle est donc concentré dans l'équation suivante :

$$U_{cell} = E_{HHV} - \frac{T\Delta_r S}{nF} - \eta_{mix} - \eta_{act} - \eta_{\Omega, memb} - \eta_{\Omega, elec} - \eta_{conc} \quad (1.71)$$

$$U_{cell} = E_{HHV} - \frac{T\Delta_r S}{nF} - b_r \ln\left(\frac{i_{cross}}{i^0}\right) - b_r \ln\left(\frac{i}{i^0}\right) - iR_{HF} - iR_p^{eff} - b_r(1+\alpha) \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (1.72)$$

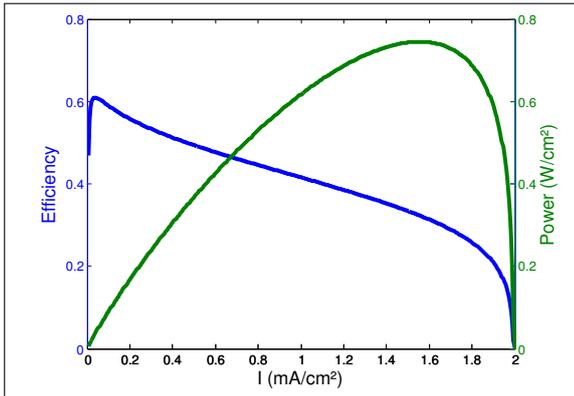


FIGURE 1.10 – Rendement ( $\eta_{HHV}$ ) et densité de puissance en fonction de la densité de courant. L'efficacité est donnée par l'expression 1.75  $E_{rev} = 1.18V$ ;  $E_{mix} = 1.05V$ ;  $i^0 = 10^{-3}A/cm^2_{geo}$ ;  $b = 0.05V$ ;  $i_L = 2A/cm^2_{geo}$ ;  $\alpha_{r,O_2} = 0.5$ ;  $R_p = 0.1\Omega/cm^2$ ;  $R_{HF} = 0.05\Omega/cm^2$ .

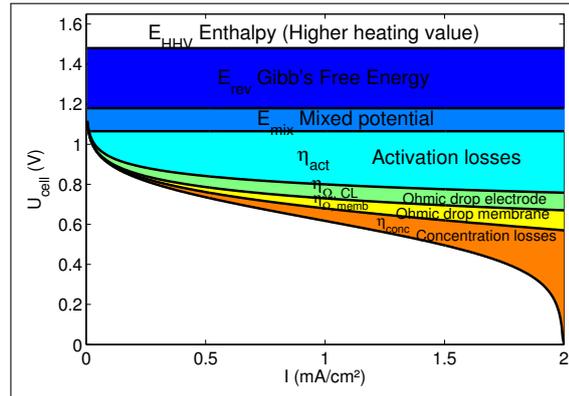


FIGURE 1.11 – Contribution des différentes surtensions sur les performances finales de la pile. La courbe de polarisation du bas est calculée d'après l'équation 1.72, après prise en compte de toutes les non-idéalités. Les paramètres utilisés sont les mêmes que ci-contre.

Une courbe de polarisation de PEMFC peut être découpée en 3 domaines :

- Un domaine aux faibles courants, pour lequel les résistances d'activation dominent
- Un domaine aux courants intermédiaires, pour lequel la résistance ohmique domine
- Un domaine aux forts courants, dominé par la résistance au transport de matière.

Il est également intéressant d'évaluer les performances d'une cellule en termes de rendement exergetique, ou en termes de densité de puissance.

**N.B. :** La notion de rendement a l'avantage de permettre de comparer entre eux des systèmes de conversion énergétique très différents comme par exemple une cellule photovoltaïque, une batterie Li-ion, un barrage hydraulique, une centrale nucléaire, un électrolyseur ou une pile à combustible. Mais utiliser le rendement comme seul critère de choix d'une technologie n'est pas pertinent du point de vue de l'économiste. En effet, la ressource transformée peut être rare, chère et non renouvelable dans un cas, et abondante, gratuite et renouvelable dans l'autre. Les études technico-économiques utilisent souvent le rendement du puits à la roue (« well-to-wheel ») pour comparer entre elles les différentes technologies automobiles (diesel, essence, GPL, PEMFC, biocarburants...). Dans le cas qui nous intéresse, pour comparer un véhicule à hydrogène et un véhicule diesel, il faudrait au moins analyser le rendement de la pompe à la roue - incluant le rendement du moteur électrique.

Le rendement d'une cellule peut se définir comme le produit des rendement faradique  $\eta_i$  et du rendement en tension  $\eta_U$ . Pour un stack, on pourrait également définir un rendement système  $\eta_{sys}$  en prenant en considération la puissance consommée par les auxiliaires (pompe de recirculation, compresseur, échangeurs, carte électronique de commande). Dans un souci de simplification, ce dernier rendement n'est pas calculé.

Le rendement faradique s'écrit dans le cas d'une PEMFC si l'on néglige l'hydrogène perdu lors des purges :

$$\eta_i = \frac{i}{i + i_{cross}} \quad (1.73)$$

Le rendement est calculé en prenant en considération le pouvoir calorifique supérieur :

$$\eta_u = \frac{U_{cell}}{E_{HHV}} \quad (1.74)$$

D'où le rendement total pour la cellule :

$$\eta_{cell} = \eta_u \eta_i \quad (1.75)$$

Ces valeurs dépendent bien entendu du point de fonctionnement. Mais on remarque que l'optimum de rendement se trouve à faible courant, alors que l'optimum de puissance se trouve plutôt à fort courant (voir figure 1.10). La courbe de polarisation est souvent représentée avec la courbe de densité surfacique de puissance. Cette donnée intéresse particulièrement l'utilisateur final. Pour un constructeur automobile, la densité de puissance maximale d'une mono-cellule détermine le dimensionnement de son système. Plus elle est élevée, plus le coût par kW des autres composants est bas. Le département de l'énergie américain a par exemple fixé des objectifs de coûts à l'horizon 2017, et projetés pour une fabrication à grande échelle (production annuelle de 500 000 stacks) : l'objectif affiché est de parvenir à 40\$/kW[31]. Le choix du point de fonctionnement constitue donc un compromis entre rendement élevé (coût variable pour le client qui passe à la pompe) et puissance élevée (coût fixe pour le client, lors de l'achat). Pour les applications automobiles, le point de fonctionnement nominal d'une pile est choisi assez nettement en dessous de la densité de courant offrant la meilleure densité de puissance. Cela donne un

fonctionnement nominal autour de 0.6V par cellule. Pour les applications stationnaires, le rendement est en général privilégié par rapport à la puissance et les tensions de cellule peuvent être plus élevées.

## 1.3 Composants du cœur de pile

### 1.3.1 Membrane

La membrane est un des composants essentiels du cœur de pile, comme pour les électrodes, ses propriétés vont jouer un rôle tant sur les performances que sur la durabilité de la cellule. Elle joue le rôle de séparateur, en formant une barrière imperméable aux gaz et un isolant électronique. Elle joue également le rôle d'électrolyte pour permettre aux protons produits à l'anode de migrer vers la cathode. Elle doit donc posséder la meilleure conduction protonique possible. Enfin, elle doit résister aux fortes contraintes mécaniques induites par la pression des dents des plaques bipolaires. Les cyclages en humidité induisent également de fortes contraintes internes [32] [33] [34]. Elle doit également résister aux attaques chimiques (voir section dégradations).

Les membranes sont faites de différents polymères. Les plus utilisées sont les membranes de type acides perfluorosulfonées (PFSA), développées par exemple par les sociétés DuPont, Dow Chemical, Solvay et Gore. Parmi ces matériaux le Nafion™ est le nom de marque du ionomère le plus utilisé, commercialisé par DuPont depuis les années 1960, cette membrane a marqué un tournant majeur dans le développement des PEMFC, notamment en termes de durée de vie [35]. Il s'agit d'un polymère composé d'un squelette hydrophobe de polytétrafluoroéthylène (PTFE), sur lequel sont greffées des chaînes pendantes terminées par des groupements sulfonates ( $\text{SO}_3^-$ ) hydrophiles (voir figure 1.12). Les membranes utilisées aujourd'hui ont une épaisseur comprise entre 25 et 50  $\mu\text{m}$ , qui constitue un compromis entre la faible résistance protonique et la forte perméabilité aux gaz. En outre, une membrane fine améliore la gestion de l'eau mais diminue la durée de vie [36].

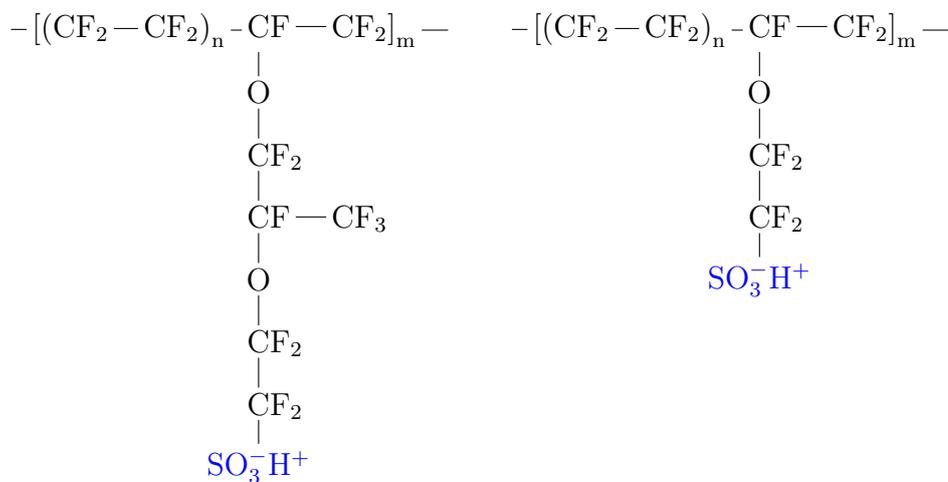


FIGURE 1.12 – Structure chimique du Nafion™ (à gauche) et de l'Aquivion™ (à droite)

Les différentes membranes perfluorées se distinguent entre autres par la longueur de la chaîne pendante. Ainsi, le Nafion™ compte parmi les acides perfluorés à chaînes longues, alors que l'Aquivion™ ou encore la membrane Dow Chemical™ comptent parmi les acides perfluorés à chaînes courtes. La longueur de la chaîne pendante va jouer sur la quantité de sites acides disponibles pour un gramme de matériau. Cette quantité correspond à la capacité d'échange ionique (*IEC* pour *Ionic Exchange Capacity*), qui est l'inverse du poids équivalent (*EW* pour *Equivalent Weight*) :

$$EW = \frac{1000}{IEC} = \frac{\text{masse de polymère à sec}}{\text{nombre de moles de } SO_3^-} \quad (1.76)$$

Le Nafion™ a un poids équivalent de 1100 g/mol. L'Aquivion™ a un poids équivalent de 875 g/mol. Pour ces différents matériaux, la principale propriété qui nous intéresse dans le cas de la pile à combustible est la conductivité protonique. Elle dépend fortement de la teneur en eau de la membrane. La teneur en eau du ionomère se définit comme la quantité de molécules d'eau par site ionique  $SO_3^-$ , on la note  $\lambda$ . Le graph 1.13 est appelé isotherme de sorption. Il décrit la relation à l'équilibre entre la teneur en eau et l'humidité relative [37]. Notons que la teneur en eau de la membrane à 100% HR est plus faible qu'en présence d'eau liquide. Ce phénomène est désigné sous le nom de paradoxe de Shroeder.

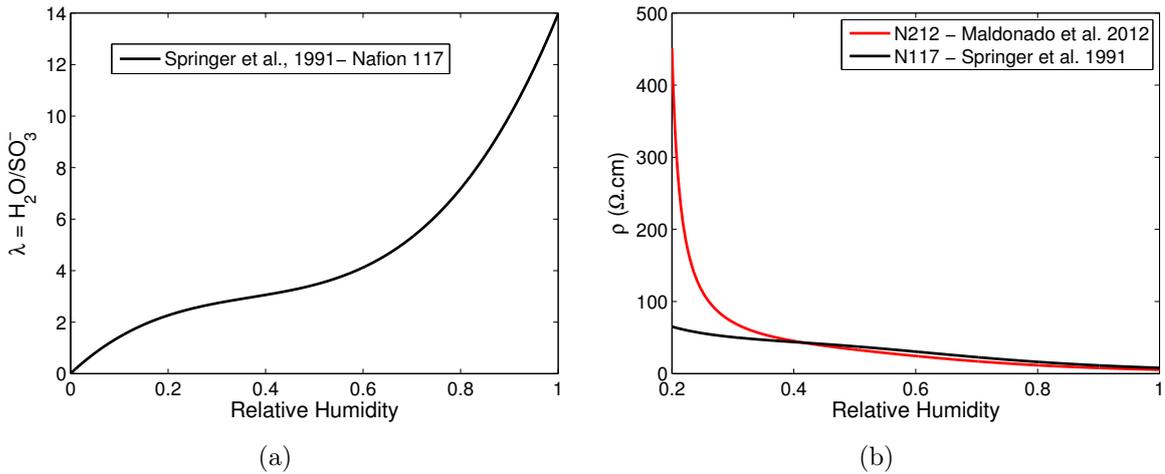


FIGURE 1.13 – Isotherme de sorption à 80°C pour du Nafion 117 (a) et résistivité protonique (b) suivant l'humidité relative selon [37]

Il existe deux mécanismes pour le transport des proton à travers la membrane : le mécanisme véhiculaire et le mécanisme de Grothus. Selon le mécanisme de Grothus, le transport des protons se fait par « saut de protons » d'une chaîne pendante à l'autre, alors que selon le mécanisme véhiculaire, les protons voyagent toujours hydratés, c'est-à-dire à bord d'un « véhicule » que constitue l'eau. Le mécanisme véhiculaire explique l'importance de la présence d'eau libre dans la membrane pour favoriser la conduction protonique, et donc l'importance de la teneur en eau de la membrane. De nombreuses études ont été réalisées sur la conductivité des différents ionomères commerciaux [38, 35, 39, 40, 41] Pour du Nafion™117 cette conductivité va de 0.1 S/cm dans des conditions de saturation, à  $10^{-7}$  S/cm pour des membranes très peu hydratées [42, 38, 37].

Il est également à noter que la conductivité de la membrane augmente avec la température pour une humidité fixée. Cette relation est souvent décrite dans la littérature par une loi d'Arrhenius :

$$\sigma_T = \sigma_{T_0} \exp\left(\frac{E_a}{RT_0} - \frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.77)$$

Ces dernières années, on a vu apparaître les membranes renforcées comme la Gore Select™ ou encore la membrane Nafion™XL. Ces membranes sont composées d'une matrice de PTFE tissé, enduite de PFSA. Le renfort offre une meilleure tenue mécanique, ce qui permet de diminuer l'épaisseur de la membrane sans la fragiliser.

Malgré leurs nombreux avantages, le coût élevé des ionomères perfluorosulfonés, leur limitation en température (environ 100°C) ainsi que les problèmes de pollution liés à la chimie du fluor, incitent à rechercher des matériaux alternatifs. Les membranes hydrocarbonées permettraient par exemple d'utiliser des monomères bons marchés, recyclables [43].

Les membranes à base de polybenzimidazole (PBI) donnent de bonnes performances en conditions sèches et à haute température, leur conductivité est presque indépendante de leur état d'hydratation. Pour autant, jusqu'à présent elles n'atteignent pas les mêmes conductivités ioniques que les membranes PFSA en conditions humides [44, 45, 46, 47].

### 1.3.2 Électrodes

Le mot « électrode » vient du grec ancien «  $\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho\upsilon\nu$  » (qui a donné électricité, puis électron) et «  $\omicron\delta\omicron\varsigma$  » (le chemin). Les électrodes sont également appelées couches catalytiques ou couches actives et sont les sièges des réactions électrochimiques. Leur structure composite leur permet d'assurer leurs 4 fonctions principales :

- Supporter le catalyseur avec une dispersion maximale
- Conduire les électrons sur les sites réactifs via le support carboné
- Conduire les protons sur les sites réactifs via le ionomère
- Transporter les gaz réactifs et évacuer l'eau produite via les pores débouchants de la structure

Les AME commerciaux d'aujourd'hui possèdent une couche active d'épaisseur comprise entre 5 et 15  $\mu\text{m}$  environ. On parle de point de triple contact pour évoquer le lieu de la réaction dans l'électrode, c'est à dire le point géométrique où le platine, le ionomère et l'oxygène sont en contact (voir figure 1.14). Ce concept théorique permet de bien comprendre que les particules de platine doivent être à la fois connectées au réseau de pore, au réseau de carbone et au réseau de ionomère. Chacun de ces trois réseaux doit être connexe, c'est-à-dire « fait d'un seul morceau ». O'Hayre *et al.* ont modélisé la zone de triple contact non pas comme un point singulier à l'interface entre les trois réseaux, mais comme une surface continue d'épaisseur effective déterminée par les paramètres du problème [48]. Ils ont considéré la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène à l'interface platine-électrolyte, ayant une vitesse déterminée, et une diffusion de l'oxygène dans le ionomère. Leur modèle met en évidence le fait que les atomes de platine, même

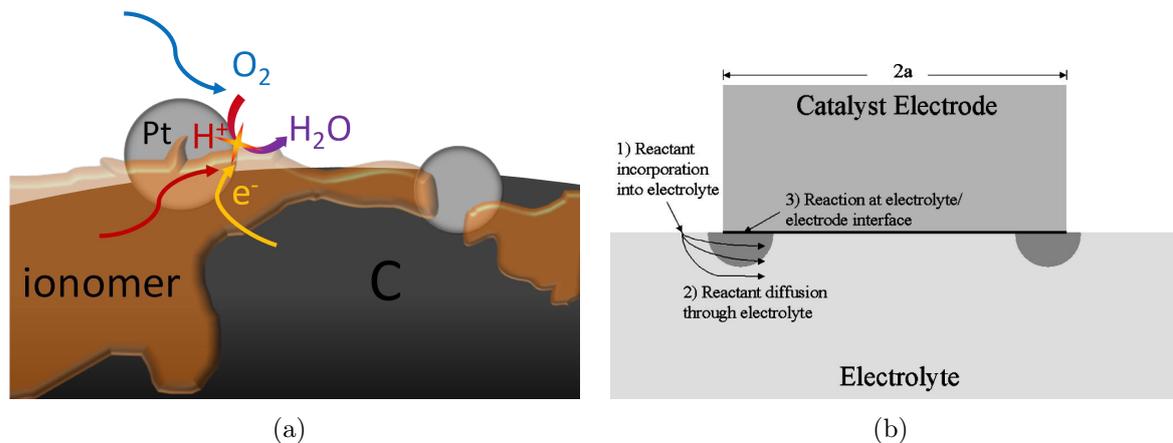


FIGURE 1.14 – (a) Schéma représentatif du point triple et (b) modèle utilisé par O’Hayre *et al.* [48] pour calculer une épaisseur effective du « point triple »

éloignés de l’interface gaz-électrolyte sont disponibles à la réaction à condition que la diffusion se fasse vite, ou plus précisément qu’elle se fasse vite devant le taux de consommation de l’oxygène déterminé par la valeur de la constante cinétique. Enfin ils en concluent que la taille des particules de platine peut être optimisée de sorte que leur rayon soit proche ou inférieur à l’épaisseur effective du point triple (figure 1.14b).

**Le support carboné :** A l’origine, on utilisait du noir de platine pur pour fabriquer les électrodes [4], plus tard, afin de limiter le chargement en platine des électrodes, on a introduit le noir de carbone comme support de catalyseur, dans le but de disperser les particules de platine devenues de plus en plus petites. Le choix d’un tel support offre l’avantage d’un faible coût, d’une grande disponibilité, d’une grande surface développée et d’une grande conductivité électronique. Les noirs de carbone (comme le Vulcan XC-72<sup>TM</sup>) sont les plus utilisés dans la fabrication des AME commerciales ainsi que dans la plupart des études. Ce matériau est constitué d’un mélange de particules quasi-sphériques polycristallines, d’un diamètre inférieur à 50nm. Lors du procédé de fabrication, ces particules coalescent pour former des agrégats.

Bien que largement répandu, ce matériau souffre d’inconvénients majeurs qui justifient une recherche active pour trouver des alternatives. Parmi ses défauts on compte la présence d’une microporosité dans les agglomérats de carbone. [49]. Les particules de platine peuvent se trouver piégées dans ces micro-pores et les micelles de Nafion<sup>®</sup> peuvent être bloquées. [50]. Afin de se figurer les dimensions caractéristiques et la microstructure, des clichés de microscopie électronique aux différentes échelles sont représentés sur la figure 1.17).

Le deuxième défaut majeur est l’instabilité thermo-chimique du carbone dans les conditions d’utilisation en pile. Les recherches s’orientent par exemple vers les carbones mésoporeux qui permettent un meilleur taux d’utilisation du catalyseur, une amélioration du transport de matière grâce à la porosité contrôlée et à leur grande surface développée[51]

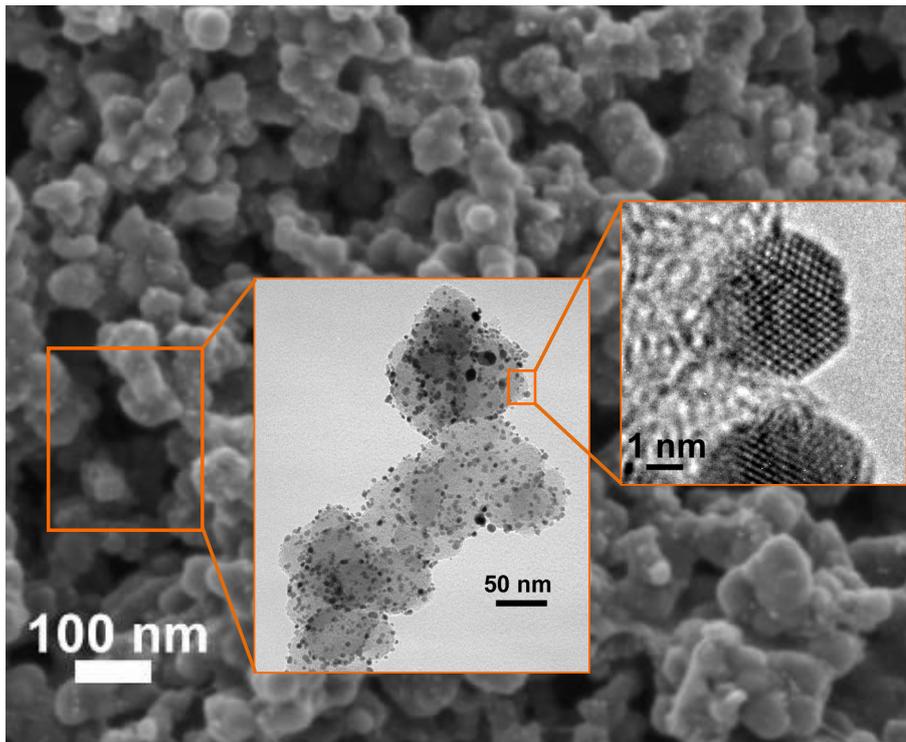


FIGURE 1.15 – Cliché de microscopie électronique à balayage et en transmission d'un catalyseur Pt/C à plusieurs grossissements (Laure Guétaz).

[50], mais une moins bonne résistance à la corrosion à cause du plus faible taux de graphitisation. Les nanotubes de carbones sont également étudiés [52]. Ils offrent une meilleure durabilité et une meilleure dispersion du catalyseur, tout comme les nanofibres de carbone ou le graphène. Toutefois ces matériaux sont élaborés en laboratoire et demeurent très chers pour un usage industriel. Enfin, certains se penchent sur les oxydes inorganiques dopés, qui sont très stables chimiquement même dans les conditions acides et à haut potentiel où fonctionne la cathode. De plus certains oxydes comme l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  sont conducteurs mixtes électronique et protonique [53]. En revanche, ils possèdent une moins bonne conduction électronique, et une plus faible surface spécifique [50] que le carbone.

**Le catalyseur** On utilise en général du platine. Ce métal est très onéreux et les ressources disponibles sont limitées. Une importante activité de recherche est menée pour son remplacement, ou tout du moins pour en diminuer la quantité utilisée dans les électrodes, à performances et durée de vie équivalentes. Le *Department of Energy* américain porte à 0.2g/kW l'objectif de chargement en platine des systèmes à l'horizon 2017. L'issue de ces recherches déterminera l'ampleur du développement de la technologie PEMFC : car outre le coût que cela représente, les ressources connues en platine ne sont pas à même de permettre un remplacement du parc automobile mondial. Pire, on peut calculer que même à 0.2 g/kW (soit 20 g par véhicule pour une puissance de 100kW), 100 millions de véhicules nécessiteraient 2000 tonnes de platine, ce qui représente environ 10 fois la

production annuelle mondiale, estimée à 160t en 2014 [54]. Un raisonnement basé sur les réserves mondiales extractibles nuance ce propos puisque ces dernières sont estimées par l'US Geological Survey à 66 000 tonnes (platine+palladium, estimation de 2014).

D'importants progrès pour diminuer le chargement en platine ont déjà été réalisés depuis les premières PEMFC. Les efforts se concentrent principalement sur la cathode car la cinétique de l'ORR est bien plus lente que celle de l'HOR et requiert de fait plus de platine. Les AME commerciaux atteignent un chargement global compris entre 0.3 et 0.8mg/cm<sup>2</sup>. Les axes de recherche visant à limiter la quantité de platine (principalement à la cathode) consistent à :

- **Jouer sur la structure des nano-particules.** Le but de cette approche est d'augmenter la surface spécifique du platine en maximisant le rapport surface/volume. Une première approche consiste à diminuer la tailles des particules. Mais les particules de faible diamètres sont instables thermodynamiquement (voir partie dégradations). Elles tendent à se stabiliser en de plus grosses particules de 5nm environ. Aujourd'hui, les fabricants privilégient la stabilité de leurs catalyseurs par rapport à l'activité de départ. Un traitement thermique permet de stabiliser les particules de platine autour de 5nm. Il est également possible de synthétiser des particules creuses [55], ou des nanotubes de platine [56].
- **Jouer sur la composition du catalyseur.** Le platine peut être allié à des métaux moins nobles, tout en ayant une activité catalytique équivalente voire meilleure. On peut citer les alliages binaires à base de Co, Ni ou Cr [57], ou à base de Fe, Cu, Mn, Y [58, 59]. Il existe également des alliages ternaires. La bonne activité catalytique du platine est due à l'énergie de liaison optimale entre l'adatom d'oxygène et le platine. Une force d'interaction trop faible ne permet pas aux atomes d'oxygène de s'adsorber sur le platine, alors qu'une force d'interaction trop élevée empêche les adatoms d'évoluer vers les étapes suivantes de l'ORR. C'est le principe de Sabatier, qui peut être interprété graphiquement en traçant l'activité spécifique du catalyseur en fonction de l'énergie de liaison Pt-O. Ces courbes sont appelées courbes en Volcan à cause de leur forme. Le platine constitue le métal pur ayant l'énergie de liaison offrant la meilleure activité. L'idée d'allier le platine à un autre métal se justifie par la volonté d'augmenter légèrement l'énergie de liaison (voir figure 1.16). Il existe une deuxième raison pour laquelle on s'intéresse à ces alliages. Les nanoparticules faites de composés intermétalliques peuvent évoluer vers des structures avec une couche de platine en surface. Les modèles basés sur la DFT (*Density Functional Theory*) prévoient que de telles particules ont des propriétés catalytiques différentes du platine massif, à cause des interactions électroniques entre voisins [59, 60]. Expérimentalement de meilleures activités spécifiques ont été obtenues pour des alliages binaires : les alliages de type Pt<sub>3</sub>Co atteignent des activités 2 à 5 fois supérieures que le platine, et les alliages de type Pt<sub>3</sub>Ni offrent des activités 2 à 10 fois supérieures au platine non allié [61, 62, 63]. Il semble que ces alliages se dégradent moins vite également [64]. La dissolution des métaux moins nobles pourrait en revanche poser des problèmes de pollution dans la membrane et à la cathode.

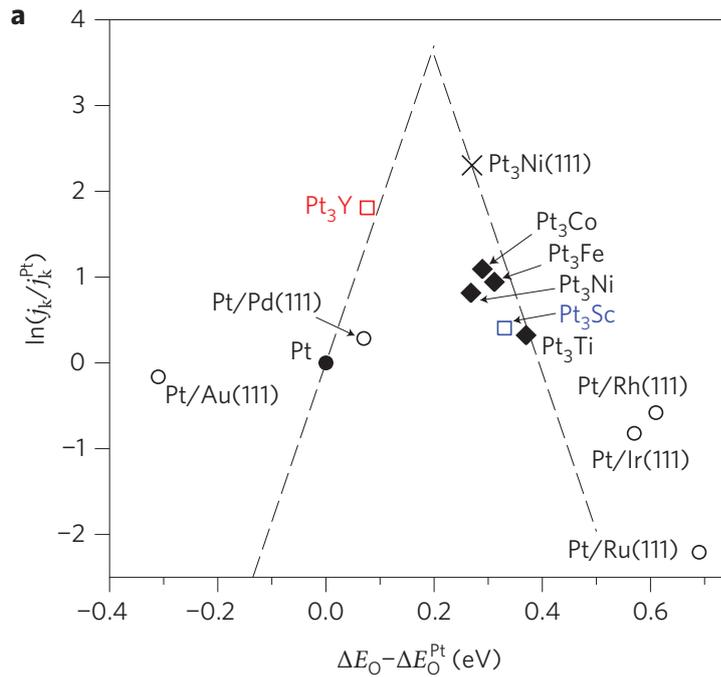


FIGURE 1.16 – Courbe en volcan représentant le logarithme l’activité spécifique (en référence au platine) en fonction de l’énergie de liaison Pt-O pour différents alliages de platine, extrait de [59].

- Jouer sur la texture du catalyseur.** L’idée étant de réaliser un dépôt de couche mince (bicouche ou monocouche de platine) sur un substrat. Le substrat peut être du carbone, du palladium, du cuivre, ou un oxyde. Il peut être plat ou en dents de scie et peut également consister en des particules sphériques de métal moins noble. Dans ce dernier cas on parle de particules cœur-coquille, qui peuvent se former à partir de particules de métaux alliés, et rejoignent donc le point précédent.

Enfin, des recherches existent sur le remplacement du platine par des catalyseurs non nobles. On peut citer les alliages à base de fer (FeNi, FeCo, FeMn) [65, 66]. Les activités annoncées restent toutefois loin derrière celle du platine. Malgré cela, l’argument du coût dérisoire que pourraient offrir ces catalyseurs par rapport au platine est parfois avancé. C’est sans compter sur le fait qu’utiliser ces catalyseurs sans platine obligent à travailler à faible densité de puissance, ce qui augmente le coût relatif par kW de l’ensemble du stack, à prix des autres composants supposé constant [64].

**Le ionomère dans l’électrode.** En 1986, Raistrick est le premier à avoir introduit du Nafion™ dans les couches actives. [67]. C’est ce qui a permis d’exploiter l’avantage procuré par le platine déposé sur carbone (Pt/C) par rapport au noir de platine. En effet l’utilisation du Pt/C a été importée des PAFC dans lesquelles la couche active évolue en phase liquide. Mais lors des tests en PEMFC ce matériau ne procurait pas le même avantage

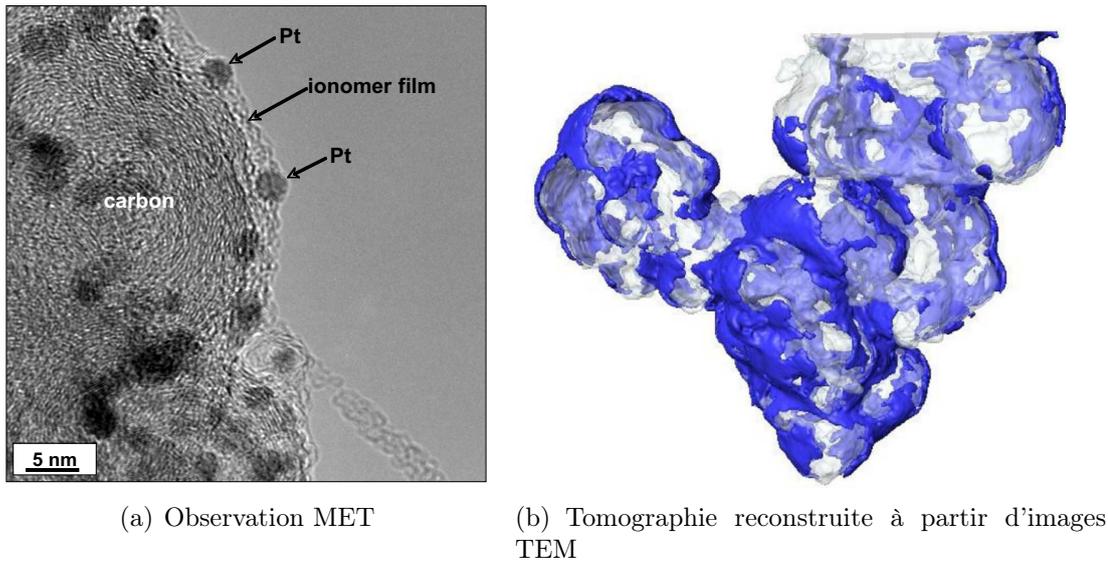


FIGURE 1.17 – (a) Cliché de microscopie électronique en transmission d'un catalyseur Pt/C (Karren More [69]) et (b) tomographie obtenue par microscopie électronique en transmission réalisée sur un échantillon de noir de carbone enduit de Nafion<sup>®</sup> [70].

qu'en PAFC. Ce n'est qu'après avoir remplacé le liant PTFE par du Nafion<sup>™</sup> que Raistrick obtient des performances équivalentes avec un chargement en platine de  $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$  au lieu de  $4\text{mg}/\text{cm}^2$  [67, 68]. Le ionomère dans les électrodes remplit essentiellement deux fonctions : (i) assurer le transport des protons jusqu'aux sites réactionnels, et (ii) assurer la cohésion mécanique de la couche active.

Le chargement en Nafion<sup>™</sup> doit être optimisé afin de minimiser la résistance protonique et de maximiser le transport d'oxygène. En effet, un chargement trop important en Nafion<sup>™</sup> conduit à une diminution du volume de pore, et donc à une augmentation de la résistance au transport d'oxygène à travers la couche active [70, 71]. En général on exprime le chargement en Nafion en utilisant le rapport massique ionomère sur carbone (I/C). Aujourd'hui les couches actives sont élaborées avec une fraction massique de ionomère comprise entre 0.6 et 1 [72, 73, 74]. On estime que le film de Nafion<sup>™</sup> recouvrant les particules de carbone a une épaisseur comprise entre 5 et 20nm [70, 75].

### 1.3.3 Couches de diffusion

Les couches de diffusion sont souvent un assemblage de deux couches : une couche macro-poreuse et une couche microporeuse.

#### Les GDL

Les couches macroporeuses (GDL, pour *Gas Diffusion Layer*) ont pour fonction d'assurer une distribution homogène des gaz réactifs à la surfaces des électrodes et de favoriser l'évacuation de l'eau. Ce sont des milieux fibreux constitués de fibres de carbone enduites de PTFE (entre 5 et 40% en masse [76, 77]). Elles ont une épaisseur après compression

comprise entre 100 et 500 $\mu\text{m}$  [76].

## Les MPL

Les MPL (pour *Micro Porous Layer*) sont des couches microporeuses introduites entre la couche active et la GDL. Elles sont constituées d'un mélange de noir de carbone et de PTFE qui leur confère des propriétés de superhydrophobicité [76]. Leur épaisseur est d'environ 50  $\mu\text{m}$ . Leur apport bénéfique dans la gestion de l'eau fait aujourd'hui l'unanimité, bien que la raison de cette amélioration est toujours questionnée. La MPL pourrait avoir comme principal effet d'empêcher un flux d'eau liquide de la GDL vers l'électrode [78, 79]. Il est également envisagé que la MPL agisse comme une barrière diffusives qui force l'eau à diffuser de la cathode à l'anode, plutôt que de la cathode à la GDL [80, 81, 82]. Les preuves expérimentales qui pourraient valider ces conclusions sont contradictoires : Atiyeh *et al.* n'ont pas mesuré de différence sensible sur le flux de rétro-diffusion avec ou sans MPL à la cathode [83], alors que Ge et Wang, ainsi que Spornjak *et al.* ont visualisé la formation d'eau liquide dans les canaux anodiques uniquement en présence de MPL à la cathode [84, 85].

Une propriété secondaire moins souvent étudiée des GDL est leur résistance thermique effective. Elle joue un rôle important car elle conditionne l'écart de température entre l'AME et les plaques bipolaires, et donc la gestion de l'eau (voir sous-section effets thermiques). La valeur de la résistance thermique de l'ensemble GDL+MPL doit donc être prise en compte dans la conception du refroidissement et le choix de la température de fonctionnement. Une deuxième propriété importante de la couche micro-poreuse est sa perméabilité puisqu'elle conditionne le transport des gaz réactifs et la diffusion de l'eau de l'électrode vers le canal.

### 1.3.4 Plaques distributrices

Les plaques distributrices assurent la double fonction de collecte des électrons et de distribution des gaz. Elles doivent également séparer les gaz de chacune des cellules qu'elles séparent et réguler la température de la cellule. Pour répondre à ces exigences, le matériau les constituant doit posséder une bonne conduction électronique et thermique, ainsi qu'une faible perméabilité aux gaz, une bonne tenue mécanique et une bonne résistance à la corrosion. L'architecture des canaux des plaques distributrices joue un rôle primordial dans le fonctionnement du cœur de pile car elle conditionne l'homogénéité de la distribution des gaz [86]. Pour des canaux linéaires parallèles, les pertes de charges sont minimisées, ce qui constitue un avantage pour le dimensionnement du compresseur. Cependant si un des canaux vient à être bouché par de l'eau liquide, il le restera. Cela peut conduire à des pertes de performances à cause d'un fonctionnement hétérogène, mais surtout à des dégradations sévères (voir section Conditions de dégradation). Pour un monocanal en serpentin, un bouchon sera immanquablement évacué par l'augmentation de pression en amont, du moins en mono-cellule lorsqu'on fonctionne à débit imposé. En revanche les pertes de charge engendrées par cette géométrie sont importantes (voir 1.18 (a)). Enfin, l'utilisation de canaux interdigités permet de forcer le flux d'air à passer par convection dans la GDL, ce qui engendre de grosses pertes de charge mais favorise le transport de

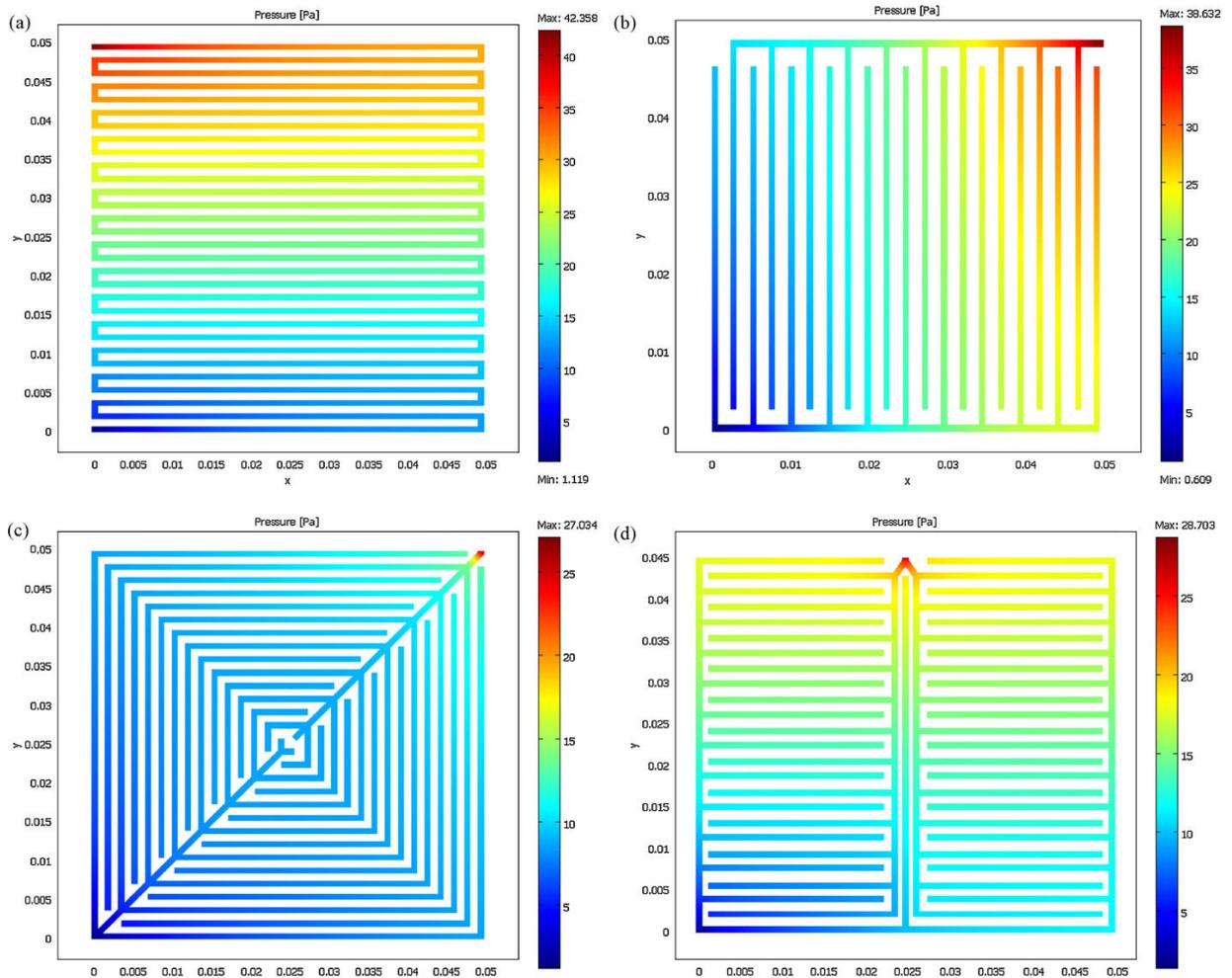


FIGURE 1.18 – Pertes de charges calculées pour 4 architectures différentes de plaques distributrices : (a) mono-serpentin ; (b) canaux interdigités ; (c) motifs bio-inspiré d'une feuille et (d) motifs bioinspiré d'un poumon [88].

l'oxygène. On observe également dans une moindre mesure un phénomène de convection sous la dent située entre deux passes de canaux en serpentin à cause des pertes de charge élevées le long de la conduite. Le ratio entre l'épaisseur de la dent et celle du canal joue également un rôle important dans l'alimentation en oxygène à la cathode et dans la gestion de l'eau. Lorsque les canaux sont plus épais, le transport d'oxygène est facilité, et les performances sont améliorées aux forts courants, alors que dans le cas contraire, les performances sont meilleures aux faibles courants à cause d'une résistance de la membrane plus faible d'après Reum *et al.* [87].

Deux principaux matériaux sont utilisés pour la fabrication des plaques distributrices : l'acier inoxydable ou bien des polymères chargés en graphite. Les matériaux à base de polymères chargés en graphite possèdent l'avantage d'être légers, et facilement moulables. Ils sont aussi très résistants à la corrosion. Ils sont en revanche plus cassants, ce qui impose de dimensionner des plaques épaisses, et fait perdre en compacité. Ce sont également de moins bons conducteurs électriques et thermiques. L'acier inoxydable traité en surface

permettrait d'atteindre les objectifs de coûts totaux de 10\$/kW affiché par le Department of Energy américain [89]. Les avantages de l'acier sont un faible coût, d'excellentes caractéristiques mécaniques, une bonne conductivité électronique et la possibilité de l'emboutir. Il présente par contre une résistance à la corrosion moindre que le graphite et peut libérer des ions métalliques qui risquent de polluer la membrane. Enfin, dans les conditions humides et très oxydantes de la pile, il se forme en surface de l'acier inoxydable une couche d'oxyde non conductrice qui participe grandement à augmenter la résistance de contact entre la GDL et la plaque bipolaire. Pour palier ce problème, les plaques sont traitées en surface avec des métaux nobles, des nitrures métalliques, des carbures métalliques ou encore du graphite [89, 90].

## 1.4 Gestion de l'eau

Cette section ne prétend pas faire une revue exhaustive sur le vaste sujet de la gestion de l'eau, mais vise plutôt à donner des clefs de compréhension des différents phénomènes physiques pour aborder ce sujet dans les prochains chapitres. Il n'est question ici que de matériaux et de conditions de fonctionnement « classiques » (membranes perfluorosulfonées et température de fonctionnement en dessous de 100°C). Travailler autour de 60°C à 90°C donne aux PEMFC l'avantage de démarrer rapidement à température ambiante. La gestion de l'eau n'en est que plus délicate comparée aux technologies haute température, puisqu'à cette température, l'eau peut être présente à la fois sous forme liquide et vapeur. La problématique de gestion de l'eau pour les constructeurs de stacks se pose à la fois en termes de performances électriques, de durabilité, et de coûts. Elle peut se résumer en deux points : la membrane ainsi que les couches actives doivent être assez humides pour assurer une bonne conductivité de l'ionomère, et les canaux, les GDL et les électrodes doivent être le plus possible exemptes d'eau liquide afin d'éviter le phénomène de noyage, qui entrave le transport des gaz réactifs, et pose des problèmes de dégradation. Avant de présenter les conséquences et les conditions favorisant le noyage et l'assèchement, il semble nécessaire de présenter les différents flux de transport de l'eau.

### 1.4.1 Les flux en présence

#### Production d'eau à la cathode

L'eau produite à la cathode est un terme source qui dépend du courant. Indépendamment des considérations de l'état dans lequel elle se trouve, cette eau produite doit être évacuée de l'électrode pour éviter le noyage et pour permettre le transport de l'oxygène. Pour une densité de courant locale  $I$ , le débit molaire d'eau produit par unité de surface est :

$$N_{H_2O}^{prod} = \frac{I}{2F} \quad (1.78)$$

Dans de nombreux modèles simplifiés en stationnaire, on suppose que le flux d'eau produit se sépare en un flux évacué à travers la GDL et les canaux  $N_{H_2O}^{ch}$ , et un flux évacué à travers

la membrane  $N_{H_2O}^{memb}$ , en déterminant un coefficient de partage noté  $\alpha$  [42, 37]

$$N_{H_2O}^{ch} = (1 - \alpha)N_{H_2O}^{prod} \quad (1.79)$$

$$N_{H_2O}^{memb} = \alpha N_{H_2O}^{prod} \quad (1.80)$$

La valeur de  $\alpha$  est déterminée soit de façon expérimentale en pesant l'eau évacuée dans le canal anodique et dans le canal cathodique [78, 91], soit en calculant tous les autres flux en présence, ce qui nécessite de les modéliser en détail.

### Flux convectif

En présence d'un mouvement macroscopique du fluide, on parle de convection. La convection de l'eau a lieu de façon évidente dans les canaux, mais selon les architectures des plaques bipolaires, il peut également y avoir de la convection dans la GDL, sous la dent entre deux canaux pour une géométrie de canaux en serpentins ou inter-digités (voir section composants ci-après). La convection comporte donc une composante de vitesse dans le plan et perpendiculaire au plan.

### Flux électro-osmotique

Lorsque des ions se déplacent sous l'effet d'un champ électrique dans une membrane, il y a un transport de solvant, soit dans la sphère d'hydratation des ions (dans une pile, les protons migrant à travers la membrane se déplacent au moins partiellement sous forme hydratée), soit par pompage hydro-statique sous l'effet du déplacement des ions [92]. C'est le phénomène d'électro-osmose. Le flux d'électro-osmose  $N_{H_2O}^{e-o}$  dépend donc du nombre moyen de molécules d'eau hydratant les protons appelé coefficient d'électro-osmose et noté  $\xi$  et du flux de protons, c'est à dire de la densité de courant de la cellule  $I$  :

$$N_{H_2O}^{e-o} = \xi \frac{I}{F} \quad (1.81)$$

D'après certains auteurs, le coefficient d'électro-osmose varie avec la teneur en eau de la membrane [42, 92, 93]. De récents travaux au LEMTA suggèrent que le coefficient d'électro-osmose dépend fortement du courant, avant d'atteindre un pallier à fort courant pour une valeur proche de 0.7. Il est indépendant de la teneur en eau de la membrane. D'autres équipes ont également mesuré des coefficients d'électro-osmose proches de l'unité et indépendants de la teneur en eau [94].

### Flux de rétro-diffusion

Le flux diffusif à travers la membrane s'oppose en général au flux d'électro-osmose, c'est pour cette raison qu'il est souvent appelé flux de rétro-diffusion. Notons qu'il peut théoriquement exister des situations où ce n'est pas le cas, par exemple lorsque la pile fonctionne sous air non humidifié à la cathode, sous hydrogène humidifié à l'anode et à faible courant. Le flux diffusif, compté positivement de la cathode vers l'anode, suit le

gradient des teneurs en eau de chaque côté de la membrane. Des coefficients de diffusion apparents à travers la membrane sont parfois calculés dans la littérature, mais le flux ne peut pas pour autant être modélisé par un loi de Fick, comme il a été mis en évidence par Mathieu Klein (LEMTA) lors de sa thèse : les profils de teneurs en eau observés par RMN ne sont pas linéaires [95]. De plus, les résistances d'interface entre les pores de l'électrode et la membrane influencent le processus de rétro-diffusion [96, 97, 98].

### Effets thermiques

Une partie de l'énergie produite par la pile est dégradée sous forme de chaleur. La chaleur produite augmente comme la carré de la densité de courant (en première approximation). En pratique l'électrode est donc plus chaude que le canal. Cet écart peut atteindre jusqu'à 7°C à 1.5A/cm<sup>2</sup> [78]. Les effets thermiques permettent d'expliquer l'évacuation de l'eau de l'électrode vers le canal. Il est donc nécessaire de les inclure dans les modèles de transport de l'eau [99]. Le flux diffusif en présence d'un gradient thermique négatif de l'électrode vers la GDL s'exprime :

$$N_{diff} = -D_{eff} \frac{\partial [P_{sat}(T)/RT]}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (1.82)$$

L'expression ci-dessus nous montre que le flux d'eau est dirigé de l'électrode vers le canal et augmente avec le gradient de température en présence. En effet,  $P_{sat}$  évolue en exponentielle de la température, la première dérivée partielle est donc toujours positive. Antony Thomas a montré lors de sa thèse qu'une différence de température de l'ordre de 2°C à travers la GDL suffit à évacuer sous forme vapeur toute l'eau produite vers le canal [78, 91]. Le gradient de température dans la couche de diffusion est conditionné par sa résistance thermique. Cette propriété de la GDL a donc de fortes conséquences sur la gestion de l'eau comme l'ont montré Owejan *et al.* [100]. Cet effet est également appelé effet caloduc (*heat pipe effect en anglais*), il est illustré sur la figure 1.19.

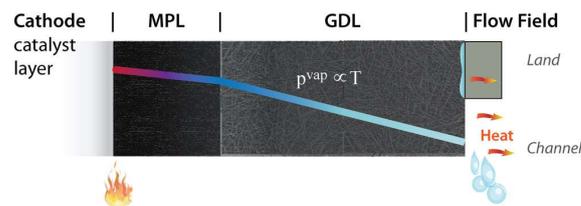


FIGURE 1.19 – Représentation schématique du flux induit par changement de phase. D'après Weber *et al.* [97].

### Flux d'eau liquide par capillarité

La présence d'eau à l'état liquide vient complexifier le problème du transport de l'eau en pile [101]. Le transport d'eau en phase liquide dans la GDL, et l'électrode est gouverné par les gradients de pression capillaire. A l'échelle des canaux, aux faibles débits et pour de faibles pertes de charge, la gravité peut également jouer un rôle dans l'écoulement de

l'eau liquide dans les canaux : la partie située en bas constitue souvent un volume mort [101, 102, 103].

### 1.4.2 Le noyage

Le phénomène de noyage peut se produire lorsqu'une couche donnée (GDL, électrode, ou canal) reçoit plus d'eau qu'elle n'en évacue. L'accès des réactifs aux particules de platine s'en trouve alors limité. Le phénomène d'engorgement peut se produire à l'anode comme à la cathode, mais dans la suite, le terme noyage évoque l'engorgement ayant lieu à la cathode (sauf mention explicite du contraire). Aux fortes densités de courant, la production d'eau est maximale et son évacuation peut être difficile.

En pratique ce phénomène n'est plus tellement observé dans des situations réelles de fonctionnement, pour des systèmes correctement dimensionnés. Depuis l'apparition des couches micro-poreuse super-hydrophobes entre l'électrode et le canal, les situations de noyage sont souvent évitées, mais pas exclues localement.

**Le noyage, oui mais où ?** Il est communément admis que **les canaux des plaques bipolaires** sont sujets à des séquences de bouchage/débouchage dans certaines conditions de travail. Ce phénomène a été observé en utilisant des plaques bipolaires transparentes [104, 105], en analysant la variation instantanée des pertes de charge [104, 106], ou encore à l'aide d'imagerie par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS pour « *Small Angle Neutrons Scattering* ») [107, 108]. La spectroscopie d'impédance a aussi permis d'observer empiriquement les situations de noyage et de faire du diagnostique à l'échelle du stack ou de la cellule [109, 110, 111]. Il a également été observé à la surface de la GDL la formation de gouttes d'eau, puis leur croissance (coalescence), toujours à l'aide de cellules transparentes [112].

Siegel *et al.* ont utilisé l'imagerie neutronique pour visualiser l'accumulation d'eau en sortie du canal anodique d'une cellule fonctionnant en mode bouché [113]. Toujours pour une cellule fonctionnant en mode bouché, Abbou *et al.* ont pu relier les hausses de potentiels locaux à l'anode et à la cathode, avec la chute des courants locaux dans la zone du bouchon d'eau liquide proche de la sortie hydrogène [114]. Chen *et al.* sont parvenus à distinguer le noyage ayant lieu à l'anode de celui ayant lieu à la cathode en décalant d'une largeur de canal les canaux anodiques par rapports au canaux cathodiques afin d'éviter la superposition des signaux en imagerie aux neutrons [107].

Cette méthode a également permis de mettre en évidence la présence d'eau liquide **dans la GDL**. Les auteurs ont en effet pu mesurer le signal absorbé par l'eau liquide présente dans la partie de la pile coïncée entre deux dents de plaques bipolaires. Rosén *et al.* ont utilisé la tomographie aux rayons X pour mesurer la saturation d'eau liquide dans la GDL [115]. Nam et Kaviani ont eux visualisé l'eau liquide dans la GDL à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental [116] et proposé un modèle de transport. On peut toutefois déplorer le fait que les images obtenues ne l'aient pas été dans des conditions de fonctionnement en pile. Plus récemment, l'imagerie in-situ, ainsi que différents modèles 2D s'accordent sur le fait que de l'eau liquide peut se former préférentiellement dans la GDL sous la dent (voir figures 1.21, 1.20 et 1.22). Julia Mainka [21] ainsi que Owejan *et al.* [100] soulignent le rôle important du taux de saturation d'eau

liquide dans la GDL quant à la valeur de la résistance de transport de matière. Owejan *et al.* ont mesuré le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène dans une GDL plus ou moins saturée en eau liquide.

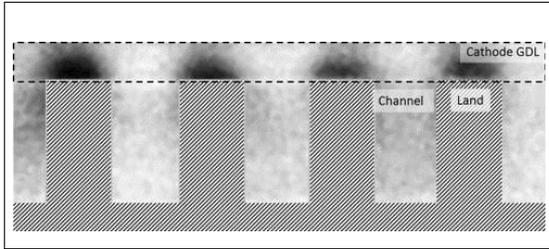


FIGURE 1.20 – Visualisation de l'eau liquide dans la GDL par imagerie neutronique aux petits angles. D'après [100].

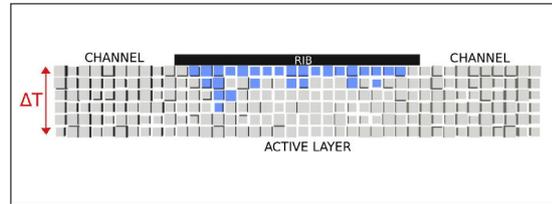


FIGURE 1.21 – Modèle de réseau de pores pour le transport de l'eau dans la GDL.  $I = 1.5 A/cm^2$ ;  $RH = 97\%$  et  $\Delta T = 3.25 K$ . Extrait de [117].

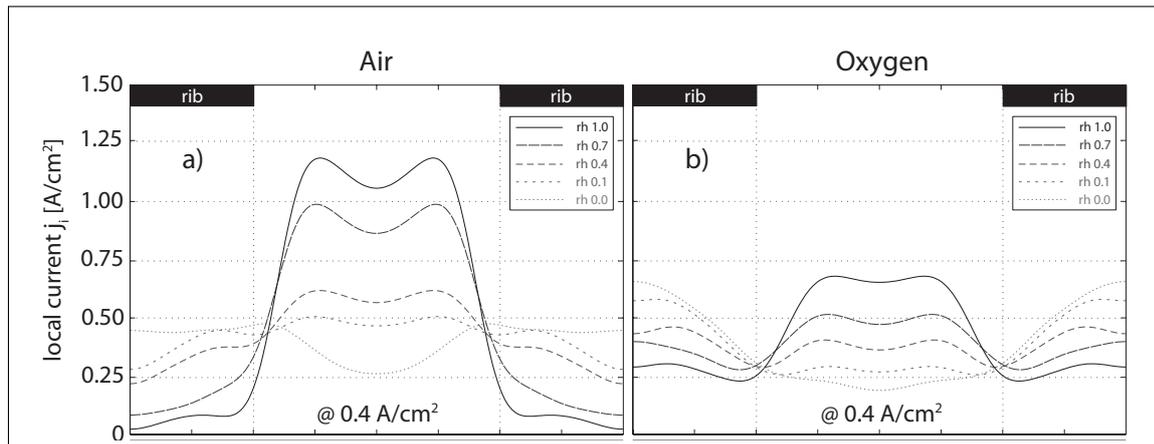


FIGURE 1.22 – Mesure des distributions de densité de courant à l'échelle dent-canal pour différentes humidités, sous air (a) et sous oxygène (b). Image extraite de [87].

Il n'est pas facile de pouvoir visualiser ou mesurer l'eau liquide présente **dans la couche active**. En effet, il est difficile de distinguer l'eau liquide présente dans la GDL de celle présente dans la couche active. L'analyse est rendue d'autant plus complexe par la présence de nombreuses interfaces entre les différents milieux poreux constituant la pile (couche active, micro-poreux, macro-poreux). Il existe donc des discontinuités dans les valeurs de pression capillaire, d'hydrophobicité, de diamètres de pore et de porosité... Il n'est donc pas rigoureux de supposer qu'il y ait une continuité dans les valeurs de saturation en eau liquide dans l'épaisseur de l'AME. La modélisation montre bien les conséquences néfastes d'une éventuelle présence d'eau liquide dans la couche active. Mais la prévision du taux de saturation en eau liquide, dans les conditions opératoires classiques ( $80^\circ C$ , gaz humidifiés autour de 50%) est plus discutable. Ling *et al.*, ainsi que Das *et al.*, ont par exemple utilisé un modèle 1D isotherme [118, 119] pour prédire la présence d'eau liquide dans la couche active aux forts courants. Or les modèles isothermes ne parviennent

par à décrire le transport de l'eau sous forme vapeur. La difficulté des modèles est donc de parvenir à coupler la thermique, l'électrochimie, et le transport de l'eau, tout en intégrant la géométrie en 2 dimensions, voire en 3 dimensions idéalement. Pour obtenir une bonne fiabilité des prédictions provenant des modèles, il est également nécessaire de prendre en compte des phénomènes souvent oubliés. Pour exemple : la présence de nanopores hydrophobes de l'ordre de 20 nm augmente la pression de vapeur saturante par rapport à une électrode plane [79], de même l'hydrophobicité de la couche active augmente la valeur de la pression de vapeur saturante. Au contraire, la présence de nanopores hydrophiles dans la couche active ou de défauts de surface de la GDL apparus en vieillissant par exemple font diminuer la pression de vapeur saturante, accélérant ainsi l'apparition de la première goutte de liquide.

### 1.4.3 L'assèchement

Dans les conditions de fonctionnement standards (RH=50%), la partie de la cathode située en entrée air connaît des problèmes d'assèchement. Au contraire du noyage, l'assèchement peut se produire lorsque la couche catalytique (anode ou cathode) ou bien la membrane n'est plus assez humidifiée pour assurer une bonne conduction protonique dans la membrane ou dans l'électrode. Une diminution de quelques % d'humidité relative peut conduire à augmenter significativement la résistivité du ionomère (voir section composants). Tout comme le noyage, l'assèchement peut provoquer des pertes de performances réversibles, comme des dégradations irréversibles dues aux contraintes induites dans la membrane à cause du cyclage en humidité.

Pour éviter ces situations les fabricants de stacks pré-humidifient les gaz, à l'aide d'humidificateurs. L'assèchement en absence d'humidificateurs sera étudié plus en détail dans le chapitre IV de ce manuscrit.

### 1.4.4 Le système et les différentes stratégies de gestion de l'eau

La pile à combustible a été présentée sous l'aspect d'une mono-cellule. Lors de la conception d'un système comprenant le stack et ses auxiliaires, s'ajoutent des problématiques supplémentaires concernant la gestion de l'eau, de l'énergie et de la chaleur.

#### **Le mode d'alimentation en hydrogène**

On trouve principalement deux façons d'alimenter le stack en hydrogène.

**Le mode bouché** C'est une des techniques les plus simples à mettre en œuvre, souvent utilisée pour les petits systèmes. Elle consiste à brancher directement la bouteille d'hydrogène à l'anode, en bouchant la sortie anodique de façon à ne pas perdre d'hydrogène. L'hydrogène est alors transporté par convection naturelle dans les canaux. Afin d'éviter l'accumulation d'eau en sortie anode, des purges sont effectuées à intervalles réguliers. Dans cette configuration, il est inutile d'ajouter un humidificateur pour l'hydrogène. Les faibles débits volumiques en jeu permettent de ne pas assécher la membrane : l'eau produite à la cathode suffit à l'humidifier.

Toutefois, ce fonctionnement nécessite une stratégie de purge bien maîtrisée pour éviter les chutes de tension dues à l’engorgement progressif de l’eau en sortie anodique (ainsi que de l’azote provenant de la cathode) et surtout pour éviter une dégradation causée par le déficit d’hydrogène. Dans notre laboratoire, Sofyane Abbou a pu montrer lors de sa thèse, que le déficit d’hydrogène en sortie anodique peut engendrer une hausse des potentiels locaux, à l’origine des sévères dégradations de la cathode située en vis-à-vis (voir figure 1.23 et [120]).

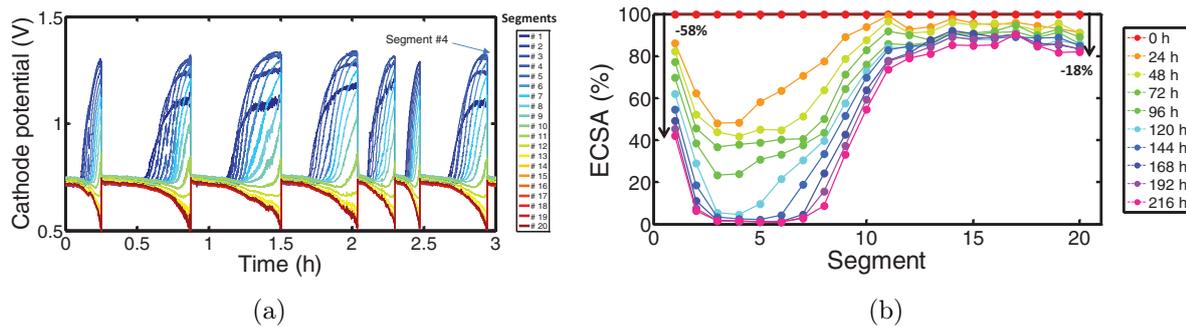


FIGURE 1.23 – Evolution des potentiels locaux mesurés sur cellule segmentée fonctionnant en mode bouché (a) et évolutions induites des surfaces actives (b) [120]

**La recirculation** La principale alternative au mode bouché est de fonctionner en recirculation d’hydrogène. L’hydrogène est injecté en sur-stœchiométrie, et l’excédent est réintroduit en entrée après être passé dans un séparateur de phase pour en retirer l’eau liquide. Cela nécessite en général une pompe de recirculation, même si certains systèmes fonctionnent de façon passive, avec des éjecteurs. Les éjecteurs fonctionnent sur le principe de l’effet venturi : le flux primaire constitué par l’hydrogène sortant du détendeur est accéléré dans un tube venturi, sa pression statique diminue alors jusqu’à être suffisamment basse pour entraîner le flux secondaire constitué par l’hydrogène de recirculation. Cela suppose de travailler à proximité du point de fonctionnement nominal, car les éjecteurs sont en général dimensionnés pour fonctionner dans une plage de débits restreinte.

La recirculation permet d’éviter le noyage en sortie anode, et limite les dégradations par rapport au mode bouché. D’un autre côté, le fait de faire recirculer l’hydrogène concentre les impuretés ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ) et des purges restent nécessaires.

En laboratoire, la pile fonctionne en mode ouvert par souci de simplicité. On simule alors un fonctionnement en recirculation sans en avoir les inconvénients.

## La gestion thermique

Dans un stack, bien dimensionner le système de refroidissement est critique pour rester à la température de fonctionnement choisie. Comme il a été expliqué dans la section sur la thermodynamique de la pile (1.2.2), la production de chaleur de la pile est à peu près de l’ordre de grandeur de la production d’énergie électrique. Or la température de travail

relativement basse des PEMFC complexifie l'évacuation de la chaleur. Le refroidissement peut se faire par un circuit d'eau spécifique, cela nécessite alors une pompe de refroidissement. Sur les petits systèmes, le refroidissement peut se faire par un ventilateur à air. Enfin, certains fabricants ont breveté des systèmes de refroidissement basés sur l'évaporation. De l'eau liquide est introduite dans l'air à la cathode pour permettre à la fois le refroidissement par évaporation et l'humidification de la membrane [105].

### **Le mode d'humidification**

Dans la plupart des systèmes pour application automobile, les gaz sont humidifiés à la cathode. Un humidificateur est alors nécessaire. Les stacks fonctionnant en mode bouché utilisent de l'hydrogène sec et de l'air humidifié par exemple. Les stacks fonctionnant en recirculation nécessitent un séparateur de phase côté hydrogène, et un humidificateur côté air. Il est également possible de fonctionner en recirculation sans humidificateur côté air. L'hydrogène est alors humidifié par l'eau produite à la cathode. Ce mode d'humidification est plus rare mais permet de faire l'économie d'un humidificateur : gain en compacité, en simplicité et en prix. Cela nécessite de bien choisir les composants et d'optimiser les conditions de fonctionnement du stack. Ce mode d'alimentation sera étudié plus en détails dans le chapitre V de ce manuscrit.

### **Consommation énergétique des auxiliaires**

Les auxiliaires, contribuent tous à faire diminuer le rendement du système<sup>2</sup>. La principale perte électrique vient de compresseur d'air [121, 122, 123]. Pour un stack donné, la puissance du compresseur d'air est dimensionnée principalement par la pression de travail, et par le coefficient de stœchiométrie choisi, et dans une moindre mesure par la géométrie des canaux, et par l'humidificateur, qui participent aux pertes de charge. Le compresseur est de loin l'auxiliaire qui consomme le plus d'énergie dans le système. A fort courant, sa consommation peut atteindre 30% de la puissance délivrée par le stack [121].

### **Principales différences entre les stacks et les mono-cellules**

Les stacks sont des assemblages de cellules connectées électriquement en série. L'alimentation en gaz se fait quant à elle en parallèle. La performance d'un stack est souvent inférieure à la somme des performances des  $n$  cellules qui le composent. Une cellule peut par exemple être bouchée par de l'eau liquide, et l'alimentation des gaz en parallèle rend improbable son débouchage. Suivant la conception du circuit de refroidissement, la gestion thermique du stack induit des hétérogénéités de température entre les différentes cellules, ou à l'échelle d'une cellule. Enfin, l'assemblage en série dans un stack revient à faire fonctionner la cellule à courant imposé. Cela peut conduire à un mécanisme de déficit en hydrogène différent de celui qui a lieu en cellule. Une cellule qui recevrait un débit d'hydrogène trop faible par rapport au courant qui la parcourt, verrait son potentiel anodique monter parfois même au delà du potentiel cathodique pour parvenir à produire une oxydation à l'anode. Dans ce cas la tension de la cellule peut être négative [124, 125, 126].

---

2. Par rapport au rendement d'une mono-cellule

Dans le cas d'une cellule seule, la tension ne peut chuter en dessous de 0V. Ce mécanisme peut également avoir lieu en stack dans le cas d'un déficit d'oxygène [126].

## 1.5 Dégradations des matériaux

Comme l'a énoncé Sadi Carnot, tout s'use, le désordre va en augmentant. Ce principe universel s'applique également pour les assemblages membrane-électrode : leur structure ordonnée aux différentes échelles se désordonne progressivement, engendrant hélas à chaque fois, une augmentation des irréversibilités, c'est-à-dire une chute de tension. La durabilité des composants de la pile est un verrou majeur à dépasser pour permettre le déploiement de la technologie. Pour les applications automobiles, on estime qu'une durée de fonctionnement de 5000 heures avec moins de 10% de pertes de performances est requise pour se mettre au niveau du standard actuel que représente le moteur thermique. Pour pouvoir proposer des solutions, il est nécessaire de comprendre les mécanismes à l'œuvre. Les principaux mécanismes de dégradation connus sont présentés composant par composant. Cette analyse est parfois rendue compliquée du fait de forts couplages entre ces différents mécanismes.

### 1.5.1 Dégradation du catalyseur

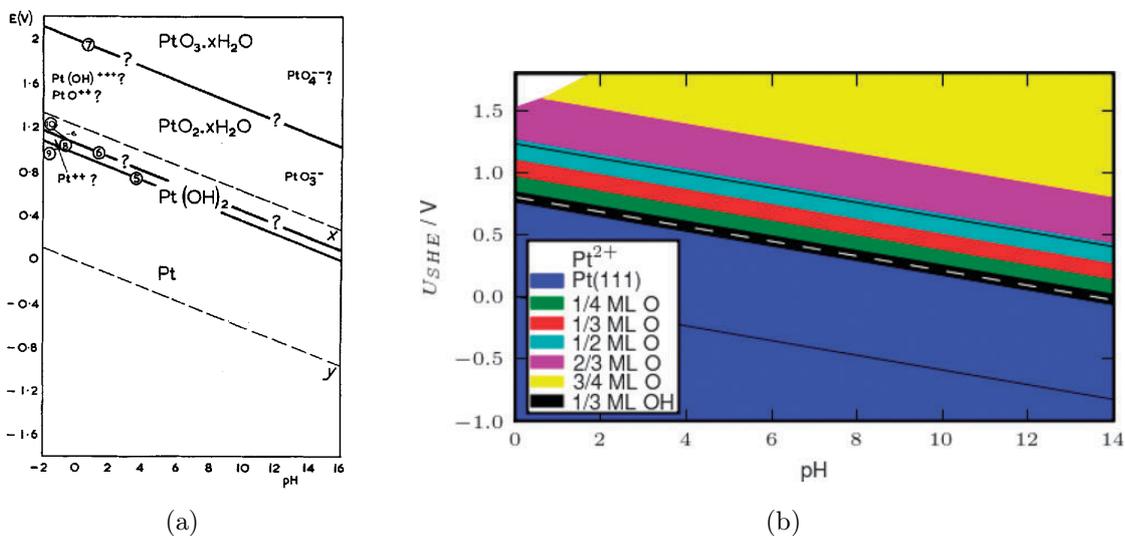
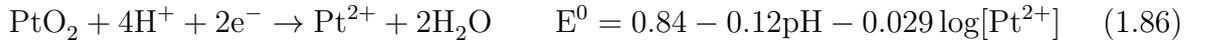
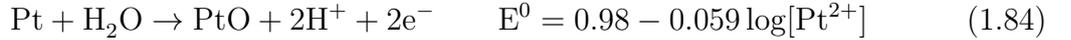
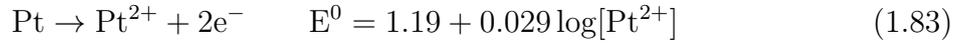


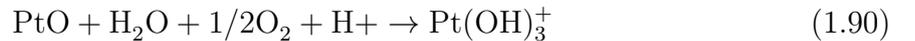
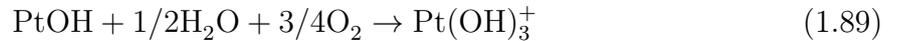
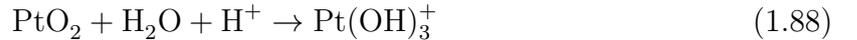
FIGURE 1.24 – (a) Diagramme de Pourbaix du platine - d'après [127] et (b) Diagramme de Pourbaix de surface pour le platine [111] : la couche de surface s'enrichit en oxygène avec l'augmentation du potentiel - calcul *ab initio* basé sur la DFT, d'après [128].

Une des principales causes des chutes de performance des PEMFC en fonctionnement provient de la perte de surface active à la cathode (voir Chapitre II section Voltamétries). Cette perte de surface active s'explique par plusieurs mécanismes résumés ci-après. La dissolution du platine - à l'origine de deux de ces mécanismes - dépend fortement

des conditions potentiel et de pH à la cathode. Une cathode en fonctionnement nominal évolue à des potentiels proches de 0.7V. Mais lors d'événements particuliers tels que le déficit d'hydrogène (*fuel starvation*) ou les démarrages-arrêts, le potentiel à la cathode peut localement monter jusqu'à 1.5V (voir section Conditions de dégradation). Les diagrammes de Pourbaix, ou diagrammes potentiel-pH (voir figure 1.24) nous renseignent sur les domaines d'existence ou de prédominance des différentes espèces de platine suivant les conditions de pH et de potentiel. Ils mettent en évidence l'instabilité thermodynamique du platine métal aux forts potentiels. Le chemin réactionnel de la dissolution du platine est encore sujet à débat. Il est difficile de déterminer si en conditions de fonctionnement en pile, cette dissolution se fait par voie électrochimique via l'oxydation des oxydes de surface PtO (équation 1.87), via la réduction des oxydes de surface PtO<sub>2</sub> (équation 1.86) ou par la dissolution électrochimique directe du platine métallique (1.83) [129] :



La dissolution du platine peut se faire également par voie chimique (sans transfert d'électron) via la dissolution des oxydes de surface [130] :



La thermodynamique ne permet pas de prédire pour autant la cinétique de dissolution du platine. Or c'est bien cette dernière qui permet d'expliquer (i) pourquoi la température augmente considérablement le taux de dissolution du platine [129] et (ii) pourquoi la formation d'une couche d'oxydes passivante permet d'inhiber la dissolution. C'est pour cette dernière raison que les dégradations sont bien plus sévères pour un catalyseur évoluant dans des conditions de cyclages en potentiel, présentant des séquences successives de passivation-dépassivation, que dans des conditions de fonctionnement en continu [131].

En pratique, les cyclages en potentiel avec des passages au delà de 1V et des passages en deça de 0.8V permettent de successivement former des oxydes  $\text{PtO}_2$  et de les réduire en  $\text{Pt}^{2+}$  (1.85 et 1.86).

Notons que ces valeurs de potentiel indiquées par les diagrammes de Pourbaix (pour les équations 1.83; 1.85 et 1.84) sont prises pour du platine massif. Dans le cas des nanoparticules de platine, plus le diamètre est petit, plus la tension de surface augmente. Il en résulte une diminution de la stabilité du platine en phase solide pour un matériau dispersé. Pour une particule de diamètre  $d$ , la relation de Gibbs-Thomson [132, 130] établit la différence d'énergie de surface comme :

$$\Delta G_{G-T} = \mu(d) - \mu(\infty) = \frac{4\gamma\Omega}{d} \quad (1.91)$$

Avec  $\gamma$  l'énergie de surface exprimée (en  $\text{eV}/\text{\AA}^2$ ) et  $\Omega$  le volume atomique (en  $\text{\AA}^3/\text{atome}$ ). Cela conduit à un potentiel de dissolution de 0.42 V plus bas pour des particules de 2nm par rapport à des particules de 5nm(voir figure 1.25).

Le potentiel réel de dissolution est alors à corriger suivant la relation donnée par Plieth [133] :

$$\Delta E = -\frac{\Delta G_{G-T}}{zF} = -\frac{4\gamma\Omega_m}{zFd} \quad (1.92)$$

Avec cette description,  $\Omega_m$  est cette fois un volume molaire, et E un potentiel redox (en V).

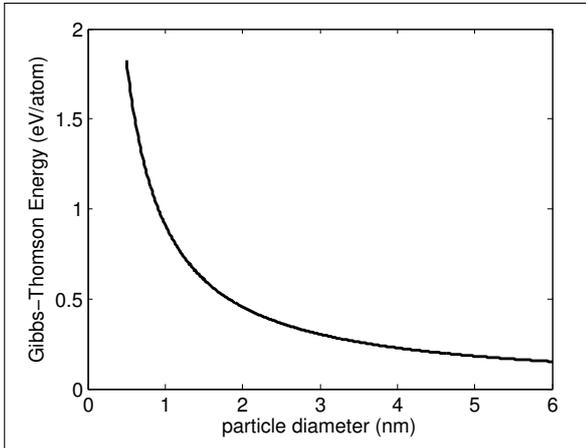


FIGURE 1.25 – Evolution du potentiel de Gibbs-Thomson en fonction du diamètre des particules(équation 1.91) - graph d'après [132]  $\gamma_{Pt} = 0.148\text{eV}/\text{\AA}^2$  et  $\Omega_{Pt} = 15.4\text{\AA}^3/\text{atome}$ .

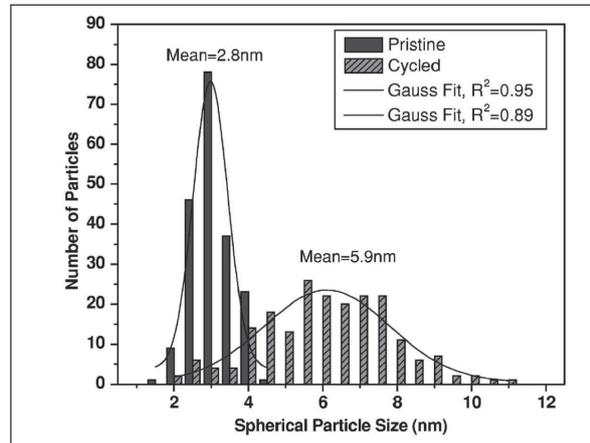


FIGURE 1.26 – Evolution des distributions de taille de particules pour du Pt/C Vulcan prélevé sur un AME neuf, et sur un AME ayant subi un cyclage entre 0.6V et 1V extrait de [134].

Cet effet de taille permet d'expliquer pourquoi la formation de couche d'oxyde sur des

catalyseurs de type Pt/C a lieu vers les plus bas potentiels que sur du platine massif [130]. La dégradation du catalyseur est souvent expliquée en 4 mécanismes de dégradations :

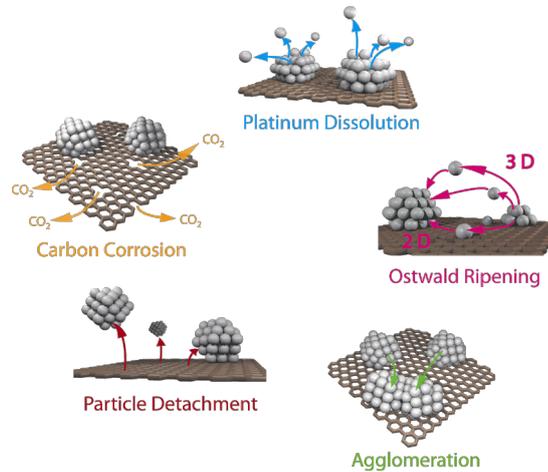


FIGURE 1.27 – Représentation schématique des mécanismes de dégradation des particules de platine proposée par Meier *et al.* extrait de [135].

**La dissolution-redéposition** a lieu lorsque les particules de platine se dissolvent en  $\text{Pt}^{z+}$  pour migrer via le ionomère sur de longues distances. Une fois dans la membrane, le potentiel diminuant en s'éloignant de la cathode, les particules sont réduites pour former de nouveaux cristallites. Ce mécanisme est à l'origine de la présence d'une bande de platine souvent observée dans la membrane lors des tests de vieillissement impliquant des montées à haut potentiel ( $E > 1\text{V}$  typiquement). Un re-déposition est possible dans l'électrode également, si les conditions le potentiel évoluent dans le temps par exemple. De tous les mécanismes présentés, c'est le seul qui peut aboutir à une perte de masse de platine dans l'électrode. Une des façons de le caractériser expérimentalement est d'utiliser une micro-balance à quartz [136].

**Le murissement d'Ostwald** nécessite également une étape de dissolution des particules de platine dans le ionomère, mais à la différence de la dissolution-redéposition, la migration se fait sur de courtes distances, les ions  $\text{Pt}^{z+}$  précipitent alors sur des particules préexistantes. Ce mécanisme est très sensible à la distance moyenne entre particules et peut aussi avoir lieu en dessous du potentiel de dissolution. La force motrice de ce mécanisme est la tension de surface : les particules les plus grosses croissent au dépens des plus petites de façon à minimiser l'énergie de surface totale (équation 1.91).

**La coalescence** a lieu lorsque deux particules voisines se déplacent sur la surface et viennent à se rejoindre, pour ne former qu'une seule et même particule. Ce mécanisme pourrait expliquer l'augmentation de la taille des particules bien en dessous des potentiels permettant la dissolution du platine ( $E < 0.8\text{V}$ ). Ruckenstein et Pulvermacher ont montré que la cinétique de ce procédé de coalescence dépend de la densité surfacique de particules de catalyseur sur le support, ainsi que de la mobilité des cristallites. Cette dernière augmente avec la température et dépend des propriétés d'adhésion des nanoparticules sur le support [137].

**Le détachement des particules de Pt** de leur support carboné résulte de la corrosion du carbone. Une fois détachées du carbone, les particules sont susceptibles de se retrouver isolées du support carbone, ou du ionomère. Cela conduit à une perte de surface active.

La coalescence et le mûrissement d'Ostwald contribuent à augmenter la tailles moyenne des particules, et donc à faire diminuer la surface active (voir figure 1.26).

Pour les catalyseurs plus récents, à base d'alliages de platine, comme le Pt<sub>3</sub>Co par exemple, le métal allié moins noble que le platine et souvent instable dans les conditions de la cathode se dissout. Cela donne lieu à une modification de la structure des particules ou même à une contamination du ionomère de l'électrode ou de la membrane [60]. Peu d'études sur l'effet d'une telle contamination sont disponibles, il semble néanmoins que la présence de ces contaminants métalliques provoque une baisse de l'activité du catalyseur pour l'ORR [138].

Le ionomère interagit également avec le platine. Anderson *et al.* ont comparé les évolutions de surfaces actives pour une poudre de Pt/C seule et pour un AME réel : ils ont observé une perte de surface active 5 fois plus élevée pour la poudre seule au bout de 1600 cycles en potentiel entre 0.4 et 1.6V, et en ont conclu que le détachement des particules de platine est freiné par la présence du film de ionomère [139]. Il existe également une interaction du support avec le catalyseur qui est évidente, à l'instar du mécanisme de détachement des particules de carbone dont la cause première est la corrosion du carbone. Ceci nous amène naturellement à la sous-section suivante.

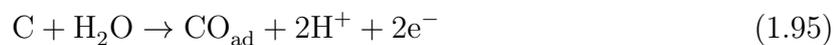
### 1.5.2 Dégradation du support carboné

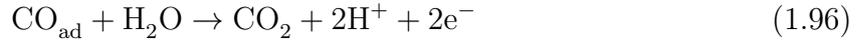
Le carbone est thermodynamiquement instable dans les conditions de fonctionnement de la cathode. En effet les réactions suivantes sont favorables :



En pratique, la cinétique d'oxydation du carbone dans les conditions de température des PEMFC est lente. Et on considère en général que la corrosion du carbone n'a lieu qu'à partir de 1V environ (figure 1.28), c'est-à-dire en conditions de circuit ouvert (OCV) ou dans les conditions de déficit d'hydrogène et de démarrage-arrêt. Expérimentalement on observe également que le taux de corrosion du carbone est sensible au cyclage en potentiel et se stabilise pour des temps caractéristiques inférieures à la demi-heure (figure 1.28). L'oxydation du carbone semble suivre une cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration d'eau (figure 1.29).

Kinoshita *et al.* proposent un mécanisme en deux étapes pour l'équation 1.93 : lors de la première étape, il y a formation d'un oxyde de surface CO<sub>ad</sub>, et lors de la deuxième étape cet oxyde de surface s'associe avec un oxygène pour donner du CO<sub>2</sub> [140] :





D'après ces auteurs la deuxième étape est catalysée par la présence de platine, via la formation d'oxyde de platine PtO qui permettrait l'apport du deuxième oxygène. D'autres études ont montré que la présence de platine catalyse l'oxydation du carbone [141]. Enfin comme dans la plupart des processus de dégradation, la température joue un rôle prépondérant : la cinétique de la réaction de corrosion du carbone semble suivre une loi d'Arrhénius. [142, 143, 144]. La présence d'oxygène à la place de l'azote parfois utilisé dans les tests de vieillissement augmente sensiblement la corrosion du carbone [142]. En réalité, ce n'est pas le dioxygène gazeux qui fournit directement les atomes d'oxygène au carbone pour former du  $\text{CO}_2$ . L'explication avancée par les auteurs est que l'oxygène fournit les électrons et consomme les protons en se réduisant.

La perte de carbone dans l'électrode peut engendrer un amincissement de l'électrode et modifier la structure des pores. Elle peut également conduire à une agglomération des particules de platine, ou à leur isolement (perte de percolation électronique ou ionique). Cela engendre une baisse de la surface active qui conduit naturellement à une baisse de performances.

Il existe une autre forme d'oxydation du carbone qui ne provoque pas de perte de masse mais altère les propriétés de surface du support. Le carbone utilisé dans les AME commerciaux est plus ou moins graphitisé et présente des zones amorphes. Ces zones amorphes ainsi que les défauts cristallins sont susceptibles de s'oxyder en premier, à des potentiels inférieurs à 1V pour former différentes espèces contenant des groupements oxygénés, comme ont pu le montrer Castanheira *et al.* par spectroscopie Raman. [145]. Les propriétés d'hydrophobicité du carbone sont alors altérées, pouvant même modifier la gestion de l'eau. Parmi les stratégies utilisées pour limiter la corrosion du carbone, on compte l'emploi de carbone plus graphitisé, comportant donc moins de défauts susceptibles d'être oxydés rapidement. On peut également citer les AME commerciaux de la société 3M dont les couches catalytiques ne comportent pas de carbone. Elles possèdent une structure en fibres de platine, et une épaisseur de l'ordre du micron.

### 1.5.3 Dégradation du ionomère de la membrane

#### Dégradation mécanique

Le fluage peut être à l'origine d'un amincissement des membranes. Ce phénomène consiste en une lente déformation du polymère sous l'effet de contraintes mécaniques (compression ou étirement). La pression induite par les serrage des plaques peut en être la cause. Les zones situées entre la dent et le canal sont soumises à des contraintes particulièrement élevées. Liu *et al.* citent également les défauts dans la couche catalytique, tel qu'un agglomérat compact, comme une cause pouvant provoquer une contrainte mécanique forte sur la membrane [146]. D'autre part, un AME fonctionnant en conditions réelles voit son taux d'humidité varier. Or une forte humidité est responsable du gonflement de la membrane, alors qu'une faible humidité entraîne sa contraction. Lors d'un cyclage en humidité, les membranes sont donc sollicitées en fatigue. L'augmentation de la température a d'autre part un impact négatif sur les propriétés mécaniques des membranes

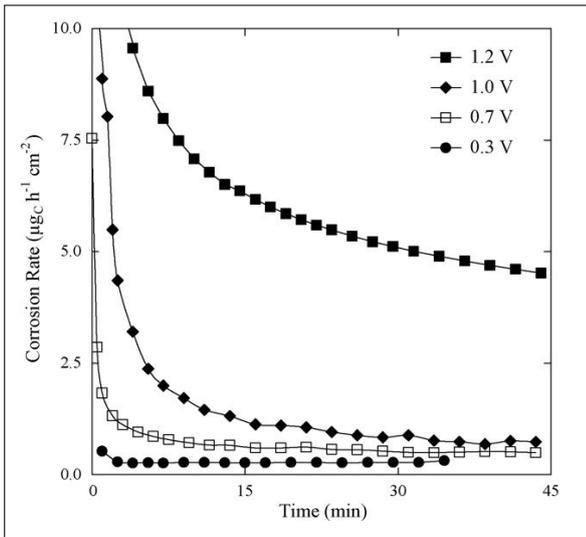


FIGURE 1.28 – Taux de corrosion en fonction du temps, pour différents potentiels d'électrode, mesuré par spectroscopie infrarouge sur un AME constitué de Pt/C 50% Tanaka. H<sub>2</sub>/air ; T=85°C ; HR=100% [143].

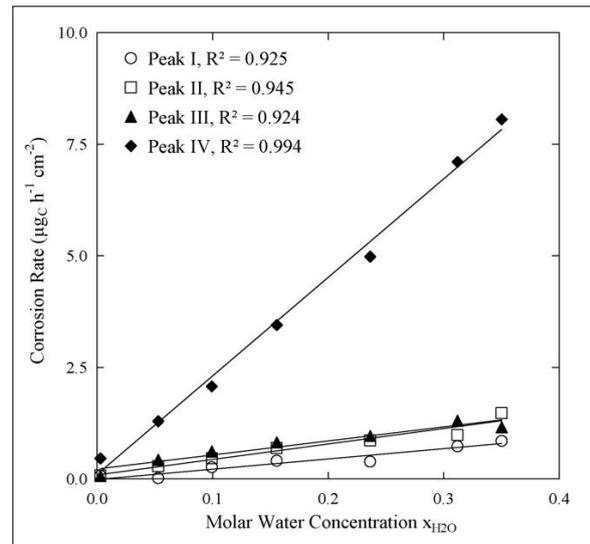


FIGURE 1.29 – Taux de corrosion en fonction de la concentration en eau, mesuré par spectroscopie infrarouge sur un AME constitué de Pt/C 50% Tanaka. T=85°C ; HR=100% (pression variable)[143].

PFSA dont la température de transition vitreuse est comprise entre 100°C et 150°C. Une telle augmentation de température diminue le module d'Young, ainsi que la contrainte à la rupture [147].

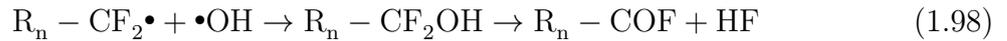
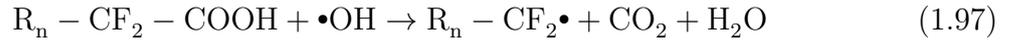
Qu'elles soient externes ou internes, les contraintes peuvent provoquer des fissures, des micro-trous, ou une délamination de l'AME, entraînant une perte de connexion entre la membrane et la couche active. Lors de dégradations aussi sévères, le rôle de barrière imperméable aux gaz de la membrane est mis en défaut, donnant lieu à une augmentation de la perméation des gaz. Ces dégradations sont souvent très localisées. Outre la chute de tension qu'elles engendrent, l'augmentation du *cross-over* des gaz accélère la dégradation chimique (voir §ci-dessous). L'utilisation récente de membranes tri-couches renforcées mécaniquement de type Nafion XL™ permet d'augmenter la durée de vie des membranes. La couche du milieu est composite : elle contient souvent du PTFE (e-PTFE enduit de ionomère par exemple).

## Dégradation chimique

La dégradation mécanique de la membrane peut être accélérée par une dégradation chimique du ionomère. Comprendre les mécanismes de dégradation chimique de la membrane est essentiel pour connaître les conditions favorisant cette dégradation, et pour proposer des innovations visant à améliorer leur durée de vie. Mais dans le cadre de cette thèse, les conditions et les mécanismes de dégradation de la membrane constituent surtout un point de départ pour comprendre les éventuelles dégradations du ionomère de l'électrode, étant donné qu'il s'agit en général du même matériau.

Assez tôt après l'apparition des premières membranes PFSA, un mécanisme a été pro-

posé basé sur l'attaque radicalaire de la chaîne principale par les radicaux hydroxyle HO• et peroxyde HOO• [148]. Il est appuyé par l'observation dans les eaux résiduelles des espèces H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, ainsi que par l'observation de radicaux libres par résonance paramagnétique électronique [149]. Le mécanisme proposé par Curtin *et al.* [150] commence par l'attaque d'un radical hydroxyl HO• sur un défaut contenant une terminaison carboxyle COOH :



La dernière étape finit par générer à nouveau une terminaison -COOH. Une fois le mécanisme amorcé, la chaîne principale finit par se dépolymériser pour donner de l'acide fluorhydrique et de l'eau, aboutissant à des polymères de plus faibles poids équivalent. Ce mécanisme est référencé dans la littérature sous le terme « *unzipping mechanism* ».

Récemment, d'autres mécanismes ont été proposés, car il est peu probable que ce seul mécanisme puisse expliquer les dégradations chimiques observées. Yu *et al.*, en se basant sur des calculs *ab initio* et l'analyse des produits de dégradation proposent plusieurs mécanismes qui ne sont pas basés sur l'attaque des défauts en bouts de chaîne créés lors du processus de polymérisation. On peut citer l'attaque de la liaison carbone-soufre par les radicaux •OH, l'attaque par des radicaux •H d'un carbone de la chaîne pendante ou du soufre [151]. Si les attaques radicalaires jouent un rôle essentiel dans la dégradation du ionomère, les mécanismes, les conditions et le lieu de formation de ces radicaux reste en débat. Il a été supposé que la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a lieu à l'anode, puis qu'il se décompose dans la membrane via des ions métalliques de type Fe<sup>2+</sup> pour former des radicaux hydroxyles •OH et peroxydes •OOH [152]. Mais les ions métalliques contaminant la membrane appelés réactifs de Fenton n'ont pas toujours été détectés dans la membrane. Malgré cela, les tests de Fenton, font toujours l'objet de test *ex-situ* de référence pour tester la durée de vie des membranes. Ils consistent à faire tremper les membranes dans une solution aqueuse contenant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et un faible taux d'agents de Fenton (ions métalliques de type Fe<sup>2+</sup> ou Cu<sup>+</sup>).

Plus récemment, Yu *et al.* [151], tout comme Atrazhev *et al.* [153], proposent un mécanisme de génération des radicaux hydroxyles à la surface de platine sans formation préalable de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Gubler et Koppenol ont modélisé des cinétiques de formation des différents radicaux libres à partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> provenant de l'anode et de la cathode [154]. Les radicaux sont supposés provenir de la réaction de Fenton impliquant les ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>. Les émissions de fluorures modélisées ainsi sont compatibles avec les valeurs mesurées en test de Fenton *ex-situ*, mais 2 à 3 ordres de grandeur en dessous des mesures faites *in-situ* en pile, même en présence de fortes concentrations de Fe. Ils en déduisent que le peroxyde d'hydrogène perméant depuis l'anode et/ou la cathode n'est pas la seule source de radicaux libres. C'est justement en se basant sur l'hypothèse d'une source de radicaux libres dans la membrane - rendue possible par la présence de

la bande de platine (voir section dégradation platine)- que Gummalla *et al.* ont pu réconcilier les nombreuses observations expérimentales avec la théorie. Ils considèrent une membrane contenant des particules de platine sphériques uniformément réparties et de diamètres identiques, avec de part et d'autres les deux couches actives - possédant une densité de particules platine bien plus élevée. Leur modèle permet de prédire les émissions de radicaux libres et d'acide fluorhydrique (FER *Fluoride Emission Rate*) en fonction des différentes données d'entrée géométriques, cinétiques, et de transport de matière ci-après :

- Diamètre et espacement des particules de Pt
- Épaisseur de la membrane
- Coefficients de diffusion
- Titre molaire des gaz oxygène et hydrogène de part et d'autre de la membrane
- Humidité relative
- Paramètres cinétiques des différentes réactions

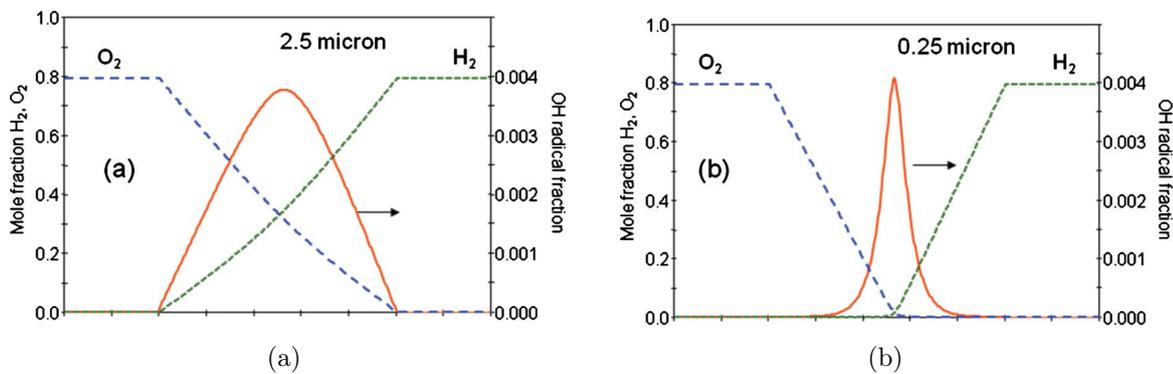


FIGURE 1.30 – Profils des titres molaires de radicaux peroxy, d'hydrogène et d'oxygène dans la membrane (a) pour une distribution peu dense de particule de Pt dans toute la membrane (espacement  $2.5\mu\text{m}$ ) et (b) pour une distribution dense de particules de Pt (espacement  $0.25\mu\text{m}$ ), d'après[155]. En présence d'une forte densité de particules de platine, les radicaux (formés sur les particules de Pt) peuvent voyager sur de moins longues distances avant d'être inhibés au contact du platine avoisinant, à cause de leur forte réactivité sur le platine.

Les résultats de ce modèle corroborent plusieurs observations expérimentales. Ohma *et al.* [156] ont étudié l'influence de la composition des gaz sur les émissions de fluor à l'anode et à la cathode. Lorsque le titre molaire d'oxygène baisse à la cathode, ils ont montré que les émissions de fluor augmentent à la cathode et diminuent à l'anode. De façon plus générale, il est reconnu que la membrane se dégrade plus côté cathode en présence d'air et d'oxygène [34, 157]. Kundu *et al.* l'expliquent par une source de peroxyde d'hydrogène localisée proche de la bande de platine, donc proche de la cathode. Liu et Zuckerbrod [158] ont mesuré le potentiel dans la membrane à l'aide de microélectrodes de platine, ils ont observé un potentiel proche de 0V dans plus de 75% de l'épaisseur de la membrane, côté anode, puis une hausse brutale du potentiel jusqu'à atteindre le potentiel de la cathode à l'OCV, proche de 1V côté cathode. Plus tard, Atrazhev *et al.* [159] ont pu valider leur modèle grâce aux mesures de potentiel de Liu et Zuckerbrod. La présence de

ce point caractéristique  $x_0$  dans la membrane où le potentiel change permet d'expliquer la localisation de la bande de platine en fonction des concentrations des gaz [156, 160], ou en fonction du régime de fonctionnement [161], mais également d'envisager la possibilité de former du peroxyde d'hydrogène à faible potentiel [158] :



Endoh *et al.* ont fabriqué une membrane contenant des particules de platine et ont également remarqué que la présence de platine dans membrane inhibe la dégradation du ionomère [162]. Le modèle de Gummalla *et al.* précise que seule une forte densité de platine permet de jouer le rôle de piègeur de radicaux (voir figure 1.30). Enfin il a été démontré expérimentalement qu'une faible humidité relative aggrave les dégradations et notamment le taux d'émission de fluor [163]. Gummala *et al.* l'expliquent par l'augmentation de la concentration molaire d'oxygène et d'hydrogène à faible humidité. C'est d'autant plus vrai que les tests accélérés utilisés pour étudier la dégradation des membranes sont souvent réalisés à 90°C.

La dégradation chimique de la membrane l'affaiblit et la rend plus vulnérable aux dégradations mécaniques. Ainsi il n'est pas rare de voir des membranes percées, ce qui cause des dégradations très sévères et irréversibles. Sans aller jusqu'à un tel point, la dégradation chimique de la membrane s'accompagne souvent d'une hausse du courant de perméation d'hydrogène (et d'oxygène, même si celui-ci n'est jamais mesuré) [34, 164, 32]. Cela conduit à une baisse du potentiel en circuit ouvert (voir figure 1.9) et une hausse des dégradations due à une production accrue de radicaux libres.

Notons enfin l'apparition récente des membranes stabilisées chimiquement : la concentration des terminaisons carboxyles est bien plus faible qu'auparavant. Sur ces membranes, on s'attend donc à voir augmenter en proportion les attaques sur la chaîne latérale.

#### 1.5.4 Dégradation du ionomère de l'électrode

Malgré le grand nombre de travaux sur la dégradation du ionomère de la membrane [161], très peu d'études sont publiées sur la dégradation du ionomère présent dans l'électrode. Deux premiers constats peuvent l'expliquer : le PFSA est présent en faible quantité dans des couches actives, et il fait partie d'un ensemble composite dont les éléments (platine et carbone) perturbent en général son observation.

D'un autre côté, la couche active subit d'importantes dégradations de ce composant. Sa structure est modifiée pouvant aller jusqu'à de forts amincissements. Le corrosion du carbone en est principalement responsable. Le platine subit également de fortes dégradations dont une partie avec perte de matière. La question qui se pose à nous est de **savoir si le liant ionomère subit également une perte de matière en vieillissant, et si sa structure évolue**. Enfin, il serait intéressant de relier ces éventuels changements avec la modification des propriétés de conduction, et d'estimer l'influence que cela peut avoir sur les performances de l'AME.

Les méthodes de mesure usuellement employées pour l'étude de la membrane ou pour l'étude de l'électrode se heurtent à certaines limites lorsqu'il s'agit d'observer les dégradations du ionomère. La mesure classique des émissions de fluorures reflète la dégradation

chimique de la membrane et on ne peut raisonnablement l'attribuer à la perte de masse du ionomère présent dans les électrodes, étant donnée la bien plus grande quantité de PFSA dans la membrane. En microscopie électronique, il est difficile de distinguer le carbone et le ionomère car un problème de contraste en Z se pose (C et F ont des masses atomiques très proches, et bien inférieures à celle du Pt, [70]). D'autres techniques de mesures et expériences on donc été envisagées.

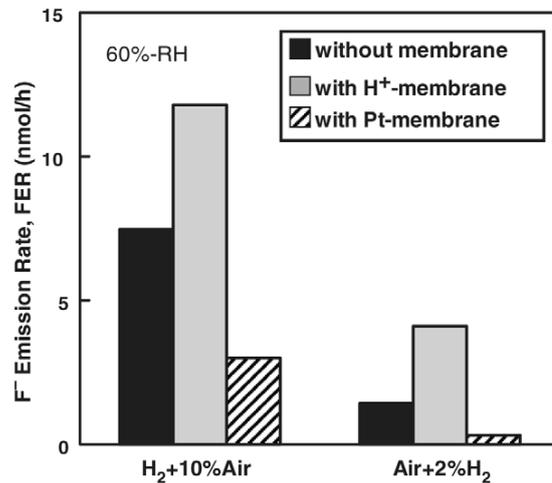


FIGURE 1.31 – Emissions de fluorures pour 3 configurations différentes : GDE; GDE+membrane et GDE+membrane contenant des particules de Pt. Extrait de [165].

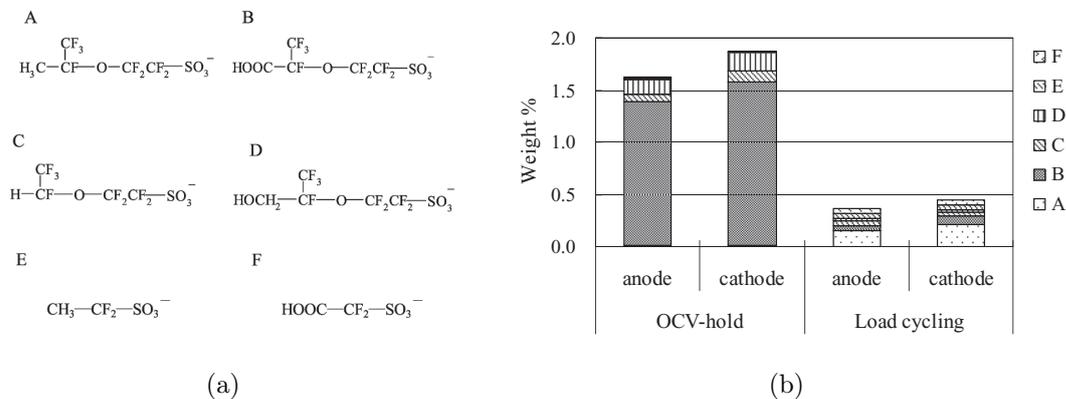


FIGURE 1.32 – Analyse RMN  $^{19}\text{F}$  qualitative (a) et quantitative (b) des produits de dégradation issus des couches actives d'AME ayant subi un test à l'OCV ou en cyclage en courant. Les quantités extraites à la fois à l'eau et au méthanol ont été additionnées [166].

Parry *et al.* ont étudié des AME ayant fonctionné en cyclage en courant avec une pollution de 5ppm de CO dans l'hydrogène. L'étude *post mortem* par XPS des AME après 630h a révélé une variation dans la composition des électrodes : le ratio ionomère/carbone (I/C) est passé de 2.3 à 1.6 environ. Cela suggère une perte de masse du Nafion<sup>®</sup> présent dans l'électrode. Silva *et al.* ont abouti à des conclusions proches en faisant vieillir un stack

en cyclage en courant [167]. Ils ont observé un amincissement des électrodes, d'environ 20 à 30% de leur taille d'origine suivant les cellules. Dans le même temps, ils ont observé par analyse EDSX du fluor une baisse de 30 à 60% de la masse de fluor dans l'électrode. Peu de détails sont donnés sur le protocole expérimental de l'analyse EDSX. On peut émettre une réserve sur la méthode : le faisceau d'électrons envoyé est reconnu comme destructif pour le ionomère. Zhang *et al.* ont mené une analyse XPS sur des AME neufs et vieillis. Ils ont mesuré une diminution de la concentration de surface d'espèces fluorées de 51% environ pour un AME neuf à 38% pour un AME vieilli 300h. Comme Silva *et al.*, Assma El Kaddouri a également observé lors de sa thèse un amincissement des couches actives de cathodes après 10000 h de fonctionnement en système. Dans ses travaux, des mesures par analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse n'ont en revanche pas permis de conclure à une baisse significative de la fraction massique de ionomère dans la couche active. Danerol *et al.* ont étudié les propriétés d'adhésion des couches actives anode et cathode, avec la membrane. Ils ont utilisé l'immersion dans un solvant à base d'éthanol et d'eau, et une mesure de résistance à l'arrachement. Dans tous les cas, les couches actives ayant vieilli ont révélé de meilleures propriétés d'adhésion avec la membrane. Les auteurs suggèrent un mécanisme de diffusion-cristallisation du ionomère à l'interface. Assma El Khadouri a aussi pu mettre en évidence, par déconvolution de spectres DRX issus de poudre de GDE, une augmentation du taux de cristallinité du ionomère présent dans les couches actives de cathodes ayant fonctionné 10000h en stack. Cette augmentation de l'ordonnement structural du ionomère à la cathode est attribuée en partie à une attaque chimique des chaînes latérales (baisse de l'IEC) et en partie à un changement structural. Enfin ses travaux ont pu mettre en évidence 3 produits de dégradation par extraction soxhlet. Il s'agit de l'acide 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy)ethanesulfonique, de l'acide triflique et de l'acide trifluoroacétique. La mise en évidence de ces produits de dégradation suggère une attaque radicalaire des chaînes latérales. Takasaki *et al.* ont étudié par RMN du  $^{19}\text{F}$  les produits de dégradation provenant de la cathode et de l'anode d'AME ayant fonctionné à l'OCV d'une part et en cyclage en courant d'autre part [166]. Les auteurs ont détecté des produits de dégradation différents de ceux observés par Assma El Kaddouri, mais concluent également sur une dégradation de la chaîne latérale. Ces produits représentent une quantité variable de l'ordre de 1% de la masse totale de l'électrode neuve (voir figure 1.32).

Aoki *et al.* ont réalisé une étude *ex-situ* de la dégradation du ionomère contenu dans des GDE soumises à un mélange d'air et d'hydrogène, ainsi qu'à une solution aqueuse contenant du peroxyde d'hydrogène [165]. Ils ont utilisé 4 configurations : (i) une GDE seule, faite de Pt/C (50% en masse), (ii) une GDE associée à une membrane (GDE+membrane), (iii) une GDE associée à une membrane dont 20% des sites ioniques  $\text{H}^+$  ont été échangés avec des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et (iv) une membrane contenant des particules de platine (GDE+Pt-membrane). Les auteurs ont mesuré les émissions de fluorures ainsi que les concentration en radicaux  $\text{HO}\bullet$ . Dans les conditions les plus proches d'un fonctionnement réel (GDE soumises à un mélange air +  $\text{H}_2$ ), comme en solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , les émissions de fluorures de l'ensemble GDE+Pt-membrane se sont révélées bien plus faibles que celles de l'ensemble GDE+membrane (voir figure 1.31). Ceci suggère un rôle de piège à radicaux joué par les particules de platine. On peut toutefois déplorer l'absence de donnée ou d'image MET renseignant sur la densité de particules de platine présentes dans la

membrane, pour pouvoir comparer avec le modèle de Gummalla *et al.*, cité dans la partie sur la dégradation chimique de la membrane [155] et qui prévoit un effet inhibiteur des particules de platine dans la membrane seulement lorsque celles-ci sont présentes en grande quantité. Enfin, cette étude révèle que la densité de platine dans l'électrode ne permet pas de supprimer toute dégradation du ionomère qui la compose.

Récemment, Morawietz *et al.* ont mesuré l'épaisseur du film de ionomère par microscopie à force atomique (AFM) sur des couches actives anodiques et cathodiques d'AME neufs, et d'AME ayant fonctionné 235h en continu en conditions automobiles classiques [75]. A l'anode, une diminution significative de l'épaisseur moyenne du film est observée (amincissement d'environ 30%). A la cathode aucune variation n'est observée sur un AME commercial possédant une membrane de 30µm, alors qu'un amincissement du film d'environ 30% est observé sur un AME maison possédant une membrane de 10µm. Selon les auteurs, l'augmentation de la perméation d'hydrogène à la cathode, à cause de la membrane plus fine utilisée conduit à une hausse de production de radicaux libres. La différence de tenue au vieillissement peut également provenir du liant ionomère utilisé. En effet, une dispersion de PFSA de type Aquivion<sup>®</sup> a été utilisée dans le cas des électrodes maison, alors que rien n'est précisé au sujet des électrodes commerciales (Johnson Matthey<sup>®</sup>, UK).

Pour conclure, le ionomère de l'électrode semble affecté par les dégradations. Ces dégradations semblent moins sévères dans l'électrode que dans la membrane, probablement à cause de la présence de particules de Pt qui jouent le rôle de piège à radicaux.

### 1.5.5 Dégradation des autres composants

Les joints, lorsqu'ils sont en silicone sont susceptibles de se dégrader et de contaminer la membrane et les deux électrodes [168].

Les plaques bipolaires sont également sujettes à dégradation. Si le graphite est très stable chimiquement, il n'en est pas de même pour les aciers inoxydables qui peuvent relarguer des cations métalliques dans l'AME. Ces cations métalliques sont à proscrire, notamment  $Fe^{2+}$  qui est un réactif de Fenton, susceptible d'accélérer la dégradation chimique de la membrane (voir §1.5.3). En vieillissant, une hausse de la résistance de contact entre la GDL et la plaque distributrice peut également être observée, avec le changement de la composition de couche de passivation [169]. Il est difficile de généraliser ce type de comportement à cause de la grande variété d'alliages et de traitements de surface possibles.

L'impact des GDL sur les performances de la pile sont indéniables. Peu d'études existent pourtant sur leur durabilité et les mécanismes de vieillissement. Une première explication tient à la complexité du découplage composant par composant des pertes de performances observées sur les courbes de polarisation. Une deuxième raison vient du fait qu'aucun changement morphologique du même ordre que ceux qui peuvent avoir lieu dans les électrodes ou les membranes (amincissement, perte de masse importante...) n'a pu être observé à ce jour. L'absence d'électrolyte dans la GDL exclut les mécanismes électrochimiques de corrosion du carbone comme ceux qui peuvent avoir lieu dans l'électrode. Une corrosion chimique peut toutefois avoir lieu, l'attaque par le peroxyde d'hydrogène est soupçonnée. La modélisation montre qu'une perte d'hydrophobicité de la GDL pour-

rait expliquer l'augmentation de la résistance au transport de matière après vieillissement [170]. La perte d'hydrophobicité des GDL est généralement acceptée [171, 172], ces dernières années, des tests in-situ et ex-situ (basés sur une exposition au peroxyde d'hydrogène) ont pu le démontrer [173, 174, 175, 176]. L'augmentation de la durée de vie des autres composants (notamment la membrane) pourrait à l'avenir amplifier la contribution de la GDL dans les dégradations.

### 1.5.6 Dégradations réversibles

Jusqu'à présent, il a été question de dégradations irréversibles. Il existe pourtant des dégradations réversibles qui engendrent une baisse de performance progressive de la pile jusqu'à ce qu'un arrêt complet ou un ensemble de caractérisations électrochimiques soit réalisé, après quoi la pile recouvre une partie des performances perdues. C'est le cas par exemple dans l'étude de Kundu *et al.* sur la dégradation en circuit ouvert [164]. Borup *et al.* dans leur revue sur la dégradation des PEMFC, identifient la contamination des électrodes et/ou de la membrane par des impuretés présentes dans l'hydrogène issu du reformage du méthane. Parmi ces impuretés on peut retenir CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, et certains hydrocarbures. La contamination de l'anode au monoxyde de carbone est la plus documentée. Ce dernier forme une liaison forte en s'adsorbant sur le platine. Un arrêt avec une purge à l'air suffit à oxyder complètement le CO en CO<sub>2</sub>, la pile retrouve alors ses performances initiales. Récemment il a été mis en évidence que même en fonctionnant en hydrogène pur, la corrosion du carbone à l'anode pouvait former du CO susceptible d'engendrer une chute de tension lente et réversible [177]. Le CO<sub>2</sub> issu de la cathode pourrait réagir pour donner du CO à l'anode par réaction de gaz à l'eau inverse (*reverse water gas shift reaction*). Une autre cause qui pourrait engendrer des pertes réversibles est la formation lente d'une monocouche d'oxydes de platine à des potentiels au delà de 0.75V. C'est l'explication souvent avancée pour expliquer la tension plus haute mesurée sur la courbe de polarisation au balayage retour, c'est-à-dire lorsqu'on commence par les forts courants (et donc les faibles potentiels) [178]. Il a été montré que 80% d'une monocouche d'oxygène de surface peut recouvrir le platine en 30min à 0.85V [179], et il est généralement admis qu'au delà de 0.95V, le taux de couverture du platine est de 1 [180].

### 1.5.7 Conditions de dégradation et hétérogénéités de fonctionnement

Les mécanismes de dégradations ont été présentés composant par composant. Du point de vue du fabricant comme du chercheur, il est intéressant d'analyser les conditions qui mènent à ces mécanismes.

#### Cyclage en courant

Le cyclage en courant provoque un cyclage en potentiel qui va favoriser la dégradation du platine (mûrissement d'Ostwald, dissolution-redéposition), ainsi que la corrosion du carbone. Il est souvent associé à un cyclage en humidité, soit à cause du temps de réponse

des humidificateurs pour les systèmes réels, soit à cause de la production d'eau qui cycle également. Il a été montré que le cyclage en courant induit des dégradations plus sévères qu'un fonctionnement à courant continu.

Liu et Case ont fait vieillir un AME avec un protocole de cyclage en courant. Ils ont obtenu des dégradations bien plus sévères que lors d'un fonctionnement à courant constant [181]. L'augmentation brutale du courant de perméation d'hydrogène après 500h, ainsi que la plus grandes pertes de fluorures mesurées pour l'AME ayant vieilli en cyclage leur permettent de conclure que la membrane a subi de fortes dégradations mécaniques lors de ce test.

Comme l'on montré Rong *et al.*, la membrane est en effet sujette à des dégradations mécaniques amplifiées lors d'un cyclage en courant, à cause du cyclage en humidité qui en découle [147].

En absence de défaillance de la membrane, ce sont les pertes de surface active à la cathode qui sont responsables de la plus grande part des pertes de performances [182]. Il a également été démontré que lors d'un cyclage en courant, le type de profil de courant imposé (créneaux ou triangles) ainsi que la période caractéristique de ces profils joue un rôle dans les dégradations observées à la cathode comme la chute de surface active et la chute d'activité massique [178]. Les créneaux conduisent à de plus fortes dégradations que les triangles, de même les courtes périodes caractéristiques contribuent à accélérer les dégradations. Cela s'explique par la formation d'une couche d'oxydes passivante à la surface du platine. Lors d'un cyclage rapide en potentiel, la couche d'oxyde n'a pas le temps de se former, le platine à nu n'est pas protégé et il se dissout (équation 1.83). Il en va de même pour le carbone. Les émissions de CO<sub>2</sub> mesurées s'atténuent fortement après une marche de potentiel. Pandey *et al.* ont tenté de modéliser les mécanismes en jeu [183]. Leur modèle implique la formation de différentes couches d'oxyde sur le platine et sur le carbone suivant les potentiels, et les interactions entre le carbone, le platine et leurs oxydes. Ceci permet d'expliquer qualitativement les émissions de CO<sub>2</sub> autour 0.8V mais seulement en dynamique.

## Déficit d'hydrogène

Le déficit d'hydrogène (*fuel starvation*) est un mécanisme largement documenté dans la littérature. D'une façon générale, il fait référence à un appauvrissement en hydrogène à l'anode. Le terme est parfois utilisé pour faire référence au phénomène de *cell reversal* (développé dans la section gestion de l'eau), qui résulte appauvrissement en oxygène ou en hydrogène au niveau global. Mais dans le cas d'une mono-cellule, l'appauvrissement en hydrogène se fait au niveau local. Il peut être lié à un problème de temps de réponse des débitmètres après une augmentation soudaine de la charge électrique, à une alimentation en sous-stœchiométrie, à la présence d'espèces spectatrices empêchant l'accès de l'hydrogène à une partie de l'anode. L'engorgement d'une partie de l'anode par de l'eau liquide ou par de l'azote ayant traversé la membrane a été mis en évidence lors du fonctionnement en mode bouché. Il peut également survenir lors des phases transitoires, comme lors des démarrages et des arrêts. Cette dernière situation sera développée dans le paragraphe suivant.

Lors du fonctionnement en mode bouché, une mauvaise stratégie de purge anodique

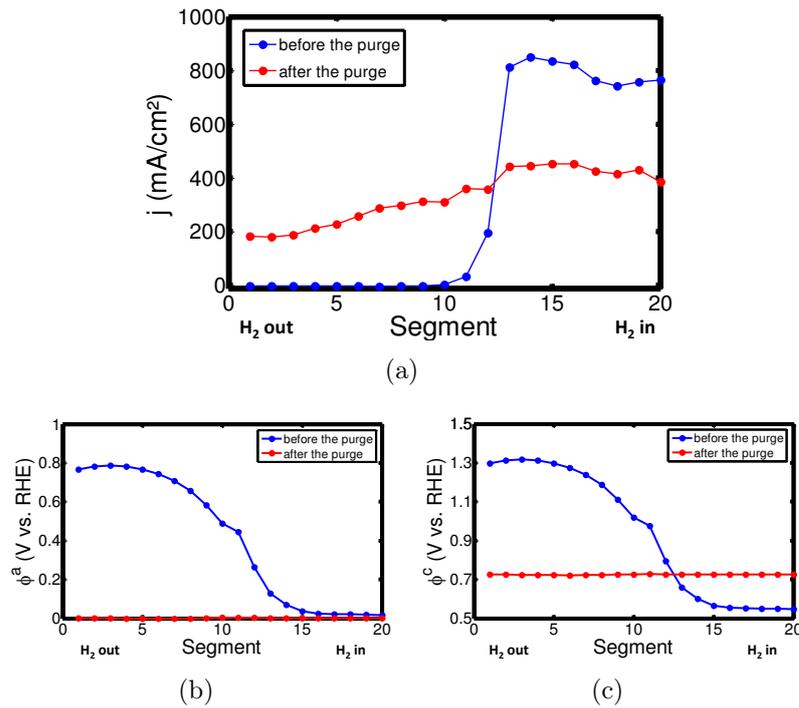


FIGURE 1.33 – Distribution des courants locaux (a), des potentiels anodiques locaux (b) et potentiels cathodiques locaux (c) observés sur une cellule segmentée fonctionnant en mode bouché avant et 5s après la phase de purge. Le déficit en hydrogène entraîne une hausse des potentiels locaux près de la sortie anode due à l’accumulation d’eau (et d’azote). Thèse de Sofyane Abbou (LEMETA) [10].

peut conduire à un déficit d’hydrogène proche de la sortie anode (voir figure 1.33). Ce phénomène engendre une hausse des potentiels locaux, qui peuvent dépasser les 1.3V à la cathode. Ces conditions favorisent la corrosion du carbone et du platine.

### Démarrages-arrêts

Les phases de démarrage et d’arrêt constituent un cas particulier du déficit d’hydrogène. Ces phases sont effectuées en circuit ouvert. Nous développons ici le mécanisme ayant lieu lors des démarrages. Les arrêts s’expliquent d’une façon identique en inversant les zones touchées par le déficit d’hydrogène.

**Lors des démarrages :** les deux compartiments sont remplis d’air, puis on injecte de l’hydrogène à l’anode. Cela provoque le déplacement d’un front hydrogène/air de l’entrée vers la sortie anode. Reiser *et al.* [184] ont donné une explication à ce mécanisme en élaborant un montage constitué de deux cellules en parallèle, l’une alimentée en hydrogène/air (partie active - région A) et l’autre en air/air (partie passive - région B) (voir figure 1.36). Dans la partie passive, les protons traversent la membrane en sens inverse : il y a réduction de l’oxygène côté anode et oxydation du carbone ou de l’eau côté cathode. On observe alors des courants inverses dans la partie touchée par le déficit d’hydrogène

(sortie anode). Les auteurs ont pu grâce à leur montage, prédire pour la première fois l'existence de courants inverses lors de démarrages et d'arrêts.

Siroma *et al.* [185], ainsi que Maranzana *et al.* [186, 187] ont quant à eux été les premiers à mesurer lors de phase de démarrage-arrêt en pile, les courants inverses prédits par Reiser *et al.*, en utilisant des cellules segmentées.

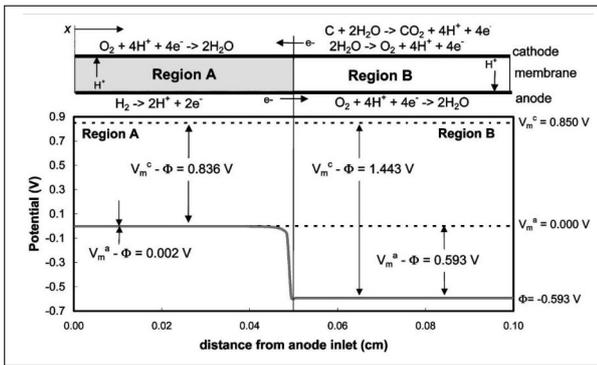


FIGURE 1.34 – Schéma explicatif de la distribution de potentiels et des courants inverses observables en présence d'un front  $H_2$ /air proposé par Reiser [184]. L'oxydation du carbone et l'oxydation de l'eau sont les deux réactions envisagées pour expliquer les courants internes.

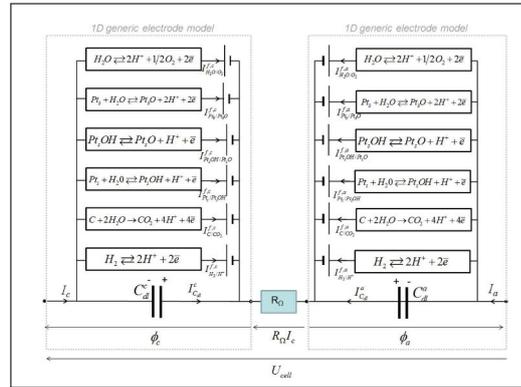


FIGURE 1.35 – Brique de modèle 1D utilisée par Maranzana *et al.* pour simuler les démarrages-arrêts. Le modèle prend en compte 6 équations d'oxydo-réduction et une capacité de double couche. 20 briques identiques sont connectées en parallèle lors de la simulation du passage d'un front  $H_2$ /air. Extrait de [188].

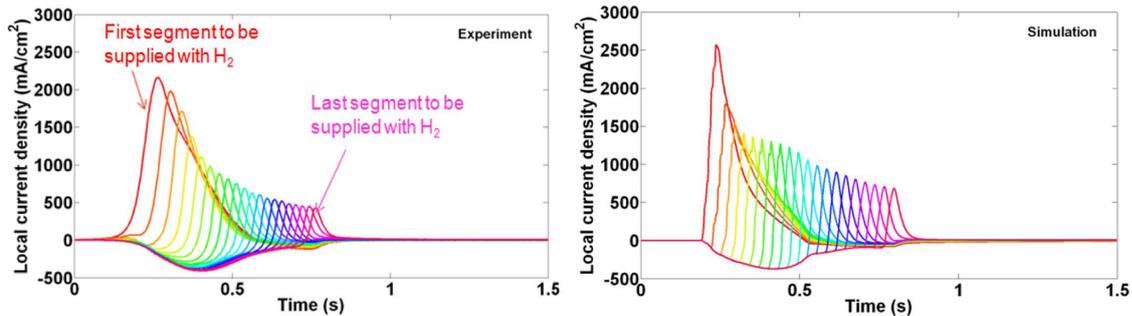


FIGURE 1.36 – Confrontation du modèle de Maranzana *et al.* donnant les courants internes pour chaque segment le long de l'entrée hydrogène, avec leurs résultats expérimentaux mesurés sur pile segmentée [188].

Un des résultats intéressants de Dillet *et al.* et Maranzana *et al.* [189, 188] est la quantification des différentes contributions aux courants internes mesurés, en confrontant la coulométrie (mesure de la charge échangée entre partie passive et active) et la mesure du  $CO_2$  à un modèle décrivant les principales cinétiques d'oxydo-réduction à la surface du platine, la réaction d'oxydation du carbone catalysée et non catalysée par le platine,

l'ORR, l'HOR, l'HER, ainsi que la diffusion des gaz (eau, oxygène, hydrogène) dans les différentes couches constituant l'AME (voir figure 1.35). Le modèle est pseudo 2-D et transitoire, ce qui permet de suivre les évolutions des cinétiques en fonction de la vitesse du front  $H_2$ /air (c'est-à-dire le débit d'entrée). Il conduit notamment à une estimation de la quantité de carbone corrodée par cycle de démarrage-arrêt en accord avec les observations expérimentales effectuées sur pile segmentée.

Les démarrages et arrêts s'effectuent en circuit ouvert pour la raison suivante. Lorsque un stack est démarré en débitant du courant, les différents cellules ne se remplissent pas simultanément en hydrogène, on assiste à un phénomène de *cell reversal* (description §1.4.4). Les cellules non alimentées en hydrogène sont passives et subissent de fortes dégradations.

### 1.5.8 Protocoles de vieillissement accéléré

Afin d'étudier les dégradations, il a été nécessaire de développer des protocoles de vieillissement accéléré. L'intérêt est triple. Cela permet d'observer des dégradations dans un temps acceptable à l'échelle de la R&D (typiquement 300h au lieu 5000h en fonctionnement réel). D'autre part, la standardisation permet la comparaison des résultats lorsque de nouveaux matériaux sont testés. Enfin, ces tests ont pour vocation de permettre le découplage des causes conduisant aux mécanismes de dégradations propres à chaque composant. Dans les faits, ce dernier point est loin d'être vérifié. Par exemple, la corrosion du catalyseur et de son support sont fortement corrélées. Parmi les tests les plus utilisés, on peut citer ceux du *DoE* américain (voir figure 1.37 et références [190, 31] pour plus de précisions.

Les protocoles de vieillissement accéléré ne sont pas représentatifs d'un fonctionnement en conditions réelles. En particulier, aucun de ces tests ne permet d'observer des hétérogénéités à l'échelle entrée/sortie, tels qu'ils peuvent exister en condition réelles. Ils ne permettent pas non plus d'étudier les mécanismes spécifiques associés à des situations réelles, tels que les démarrages/arrêts, ou les cycles de gel/dégel.

Des tests de vieillissement conçus pour simuler un fonctionnement réel de véhicule existent. On peut citer le cycle NEDC utilisé comme référence en Europe pour tester la consommation des véhicules, et leurs émissions de polluants. Ce test est également utilisé pour étudier les dégradations des PEMFC dans des conditions proches de la réalité.

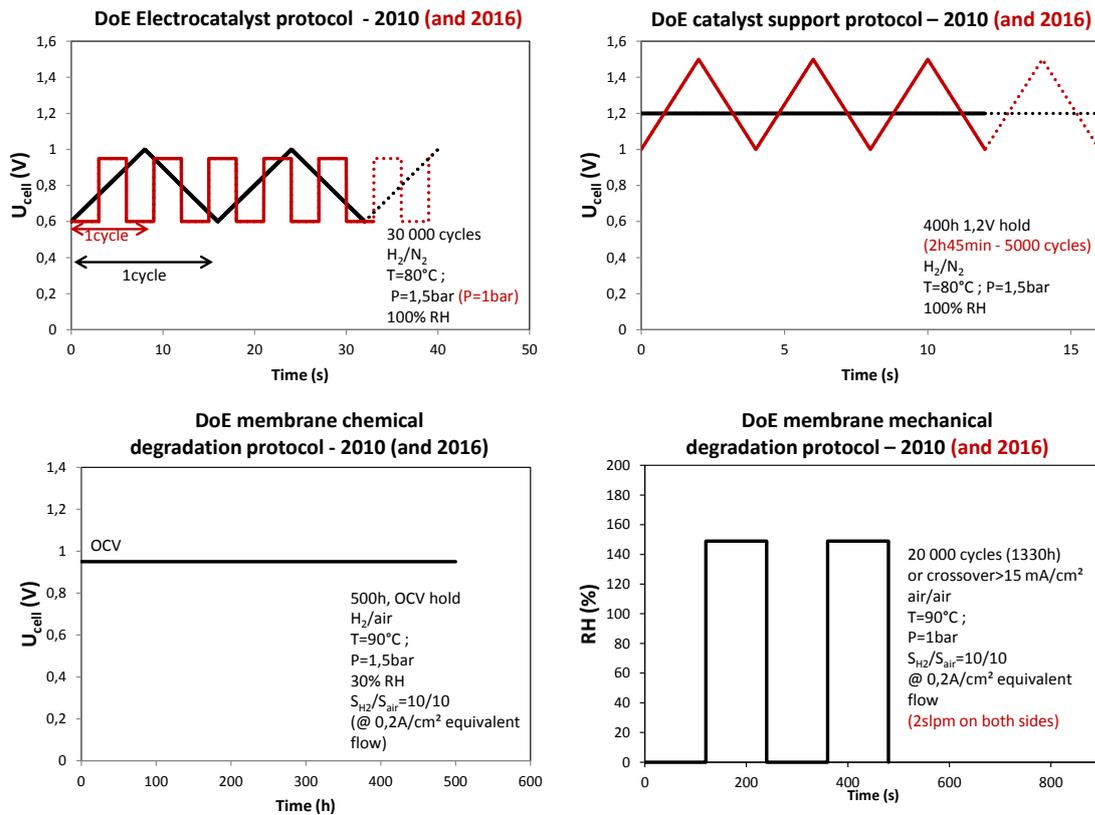


FIGURE 1.37 – Protocoles de vieillissement accéléré préconisés par le DoE américain pour des monocellules de 25 ou 50cm<sup>2</sup>. Les graphs en noir sont les protocoles utilisés avant 2016, en rouge, après 2016 (adaptés de [190] et [31] respectivement).

# Résumé

Riches d'une histoire de plus de près de 200 ans, les piles à combustible à hydrogène ont connu un fort développement ces dernières années. Parmi les technologies disponibles, la technologie PEMFC semble aujourd'hui la plus adaptée aux applications automobiles. Malgré sa bonne densité de puissance, de nombreuses irréversibilités limitent ses performances. La microstructure des électrodes et des GDL, tout comme les matériaux constituant le cœur de pile (ionomère, platine, carbone) ont été optimisés pour minimiser au maximum ces irréversibilités. La gestion de l'eau - qui peut être présente à la fois sous forme liquide et sous forme vapeur - est délicate. Une mauvaise gestion aura des impacts négatifs à la fois sur les performances et sur la durabilité. Aujourd'hui on peut considérer que les performances des PEMFC en début de vie atteignent le niveau requis pour leur utilisation dans l'automobile. Deux principaux points restent toutefois à améliorer pour atteindre les objectifs de mise sur le marché : le prix et la durée de vie. La membrane et les électrodes sont les deux composants les plus fragiles des PEMFC. Malgré les améliorations qu'ont connues les membranes ces dernières années, leur défaillance cause des dommages souvent fatals à la cellule. La dégradation des membranes a une origine à la fois chimique et mécanique. Le deuxième composant qui subit le plus de dégradations est l'électrode. Les dégradations de l'électrode résultent en une chute de performance plus continue que pour la membrane, mais qui a lieu dès les premières heures de fonctionnement. Le carbone présent dans les électrodes comme support du catalyseur s'oxyde à la cathode, en fonctionnement normal mais plus particulièrement lors des phases de démarrage-arrêt, ou lors d'épisodes de déficit en hydrogène. Les particules de platine de la cathode évoluent également en fonctionnement, donnant lieu à une perte de surface active qui se traduit directement par une baisse de performances. Enfin, peu d'études nous renseignent sur la dégradation du ionomère présent dans l'électrode. Il semble que ce matériau ne soit pas épargné par la dégradation chimique, bien que celle-ci soit moins prononcée que dans la membrane, et ait pour origine des mécanismes différents (attaque de la chaîne latérale). Aucune étude à notre connaissance n'a pu évaluer les pertes de tension directement induites par une dégradation du ionomère dans l'électrode. Enfin, la dégradation des matériaux de pile est par nature hétérogène. Cela s'explique par les conditions de fonctionnement, elles-mêmes hétérogènes : le bilan de matière conduit à des gradients de concentration en oxygène, en hydrogène et en eau entre l'entrée et la sortie. Nous utiliserons une pile segmentée développée au laboratoire pour effectuer un suivi local du vieillissement.

Lors de ce travail, en plus des caractérisations électrochimiques classiques, nous avons choisi de suivre l'évolution d'un marqueur électrochimique particulier : la résistance pro-

tonique de l'électrode. Dans le chapitre III de ce manuscrit, nous présentons les modèles d'électrode qui mettent lumière son rôle dans le bon fonctionnement de l'électrode. Ces modèles nous permettent ensuite de mesurer ce paramètre par spectroscopie d'impédance électrochimique. Le chapitre IV présente l'application de la mesure de la résistance protonique de l'électrode au cas d'une pile fonctionnant en régime sec (l'air alimentant la cathode n'est pas humidifié). Enfin, le chapitre V est consacré à l'étude du vieillissement d'assemblages membrane-électrode soumis à différents tests de vieillissement.

# Chapitre 2

## Outils de diagnostic

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Caractérisations électrochimiques . . . . .</b>	<b>63</b>
2.1.1	Courbe de polarisation . . . . .	64
2.1.2	Mesure du courant de perméation . . . . .	64
2.1.3	Voltampérométrie cyclique . . . . .	65
<b>2.2</b>	<b>Spectroscopie d'impédance électrochimique . . . . .</b>	<b>68</b>
2.2.1	Principe . . . . .	68
2.2.2	Les modèles d'impédance classiques de PEMFC . . . . .	71
2.2.3	Limites de la technique . . . . .	73
<b>2.3</b>	<b>Cellule segmentée et caractérisations locales . . . . .</b>	<b>74</b>
2.3.1	Cellule segmentée linéaire . . . . .	74
2.3.2	Cellule segmentée 2D à canaux en serpentins . . . . .	77
2.3.3	Spécificités propres aux caractérisations locales . . . . .	79
<b>2.4</b>	<b>Banc d'essai . . . . .</b>	<b>80</b>
2.4.1	Lignes de gaz . . . . .	80
2.4.2	Contrôle, acquisition et traitements des données . . . . .	82
<b>2.5</b>	<b>Microscopie électronique . . . . .</b>	<b>83</b>
2.5.1	Microscopie électronique à balayage (SEM) . . . . .	83
2.5.2	Microscopie électronique en transmission (TEM) et microscope à balayage en transmission (STEM) . . . . .	85
2.5.3	Préparation des échantillons . . . . .	86

---

## 2.1 Caractérisations électrochimiques

Ce chapitre traite des différentes caractérisations, d'électrochimie et de microscopie électronique, utilisées pour caractériser les assemblages membrane-électrode. Le principe de ces techniques, leurs limites et leur complémentarité est abordée. Les cellules segmentées employées dans ce travail, ainsi que le banc d'essai sont présentés.

### 2.1.1 Courbe de polarisation

La courbe de polarisation constitue la mesure de référence pour évaluer les performances globales d'une cellule. Pour nos études, des palliers de courants de 30s sont imposés par la charge et la tension de cellule est mesurée. La mesure se fait en balayant des plus petits courants vers les plus forts courants, puis en sens inverse 2.1. Cet effet est discuté dans la section dégradations réversibles du chapitre I de ce manuscrit. La courbe retenue est obtenue en moyennant les courbes obtenues au balayage aller et retour.

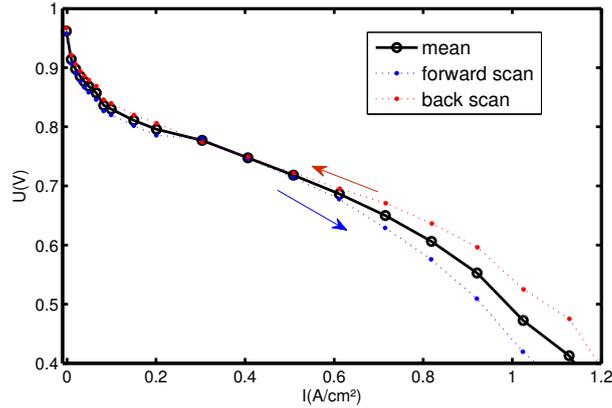


FIGURE 2.1 – Courbe de polarisation globale expérimentale. On observe une différence de performance entre le balayage aller et le balayage retour. Cellule segmentée linéaire  $30 \times 1\text{cm}^2$  - AME Solvicore -  $S_{\text{H}_2}/S_{\text{air}}=1.2/2$  - 50%RH - P=1.5bar.

### 2.1.2 Mesure du courant de perméation

Le courant de perméation est un paramètre utile pour caractériser le vieillissement de la membrane (voir section dégradation). Une membrane vieillie ou affinée peut laisser passer plus d'hydrogène qu'une membrane neuve. En cas de forte dégradation de la membrane allant jusqu'à la formation de micro-trous, le courant de perméation peut augmenter d'un ordre de grandeur (au niveau global). La mesure locale, sur cellule segmentée permet alors de repérer l'emplacement du trou.

La mesure s'effectue sous azote à la cathode et sous  $\text{H}_2$  à l'anode. Le principe consiste à mesurer le courant en circuit ouvert à 0.5V. On considère lors de cette mesure que la courbe intensité-potentiel est contrôlée par la diffusion de l'hydrogène à travers la membrane. Cela se vérifie expérimentalement : le courant d'oxydation mesurée est indépendant du potentiel choisi. On obtient des valeurs typiques de courant de perméation autour de 2 à 3mA/cm<sup>2</sup>. Le flux molaire d'hydrogène  $N_{\text{H}_2}^{\text{perm}}$  est alors proportionnel au courant de perméation  $i^{\text{perm}}$  mesuré :

$$N_{\text{H}_2}^{\text{perm}} = \frac{i^{\text{perm}}}{2F} \quad (2.1)$$

Il est intéressant de noter que sous azote, la perméation d'hydrogène à travers la membrane se traduit par un potentiel en circuit ouvert de 0.12V environ, ce qui permet

de mesurer la pression partielle d'hydrogène à la cathode, en supposant que  $H^+/H_2$  est le seul électro-actif, à l'aide de la loi de Nernst :

$$U_{cell} = E^c - E^a = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{H_2}^a}{P_{H_2}^c} \right) \quad (2.2)$$

En pratique, on mesure une tension en circuit ouvert de 0.12V (à 80°C et  $P_{H_2}^a = 1.5\text{bar}$ ), ce qui donne une pression partielle d'hydrogène de 48mbar à la cathode.

### 2.1.3 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique (CV) est la technique la plus utilisée en électrochimie pour caractériser les interfaces électrodes/électrolyte, déterminer des concentrations, etc. Le principe consiste à appliquer un balayage linéaire en potentiel (aller et retour) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et de mesurer la réponse en courant. Le platine constitue le matériau privilégié pour électrode de travail des électrochimistes, et la voltampérométrie du platine dans différentes solutions est bien connue [57].

En pile, cette technique est surtout utilisée pour caractériser les surfaces actives de platine. La mesure se fait à la cathode, ce qui d'une part permet d'étudier l'électrode la plus limitante, ainsi que celle qui se dégrade le plus rapidement, et d'autre part facilite la mesure puisqu'il n'y a pas de changement de gaz à l'anode : la mesure se fait sous azote à la cathode et sous hydrogène à l'anode. Le protocole expérimental pour une mono-cellule diffère de ceux utilisés classiquement par les électrochimistes par l'utilisation d'un montage deux-électrodes au lieu de 3. L'anode d'une PEMFC est considérée à la fois comme une électrode de référence (potentiel considéré fixe quel que soit le courant qui la traverse) et une contre-électrode (collecte du courant provenant de l'électrode de travail). La variation de courant en fonction du potentiel (et du temps) caractérise la surface de la cathode.

Dans ce travail, les voltamétries sont mesurées entre 0.1V et 1V à une vitesse de balayage  $v_b = 50\text{mV/s}$ . Le courant total est tracé pour obtenir la voltamétrie globale (voir figure 2.2 b), alors que le courant local correspondant à chaque segment est tracé pour obtenir les voltamétries locales.

Chaque voltamétrie est corrigée du courant de perméation calculé de la façon suivante : On considère que les processus en jeu autour de 0.5V sont purement capacitifs : chargement et déchargement de la capacité de double couche de l'électrode  $C_{dl}$ , dans ce cas les courants faradiques sont nuls dans les deux sens de balayage. En pratique on définit le courant capacitif comme le minimum de courant, en valeur absolue, dans la région située entre 0.3V et 0.6V. Le courant minimal au balayage aller s'exprime alors :

$$j_{min}^{for} = v_b C_{dl} + j_{perm} \quad (2.3)$$

Et le courant minimal (en valeur absolue) au balayage retour s'exprime :

$$j_{max}^{back} = -v_b C_{dl} + j_{perm} \quad (2.4)$$

Finalement :

$$j^{perm} \approx 1/2(j_{min}^{for} + j_{max}^{back}) \quad (2.5)$$

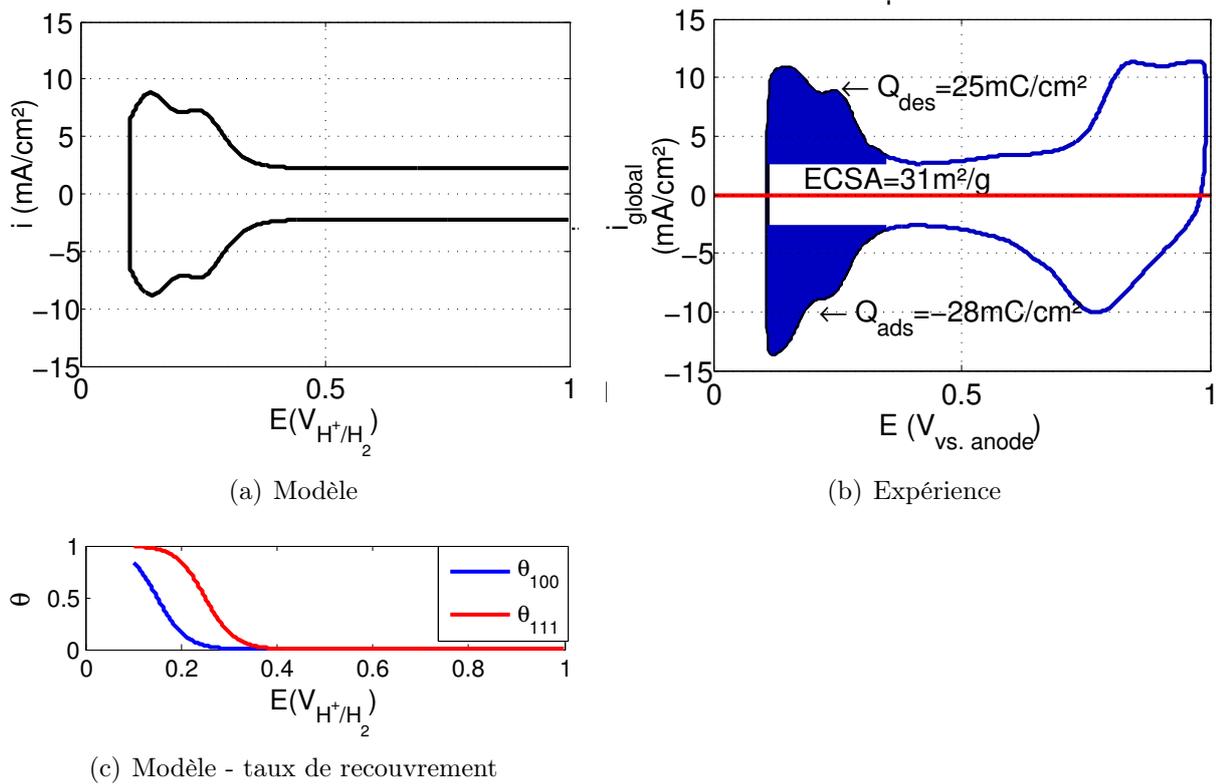


FIGURE 2.2 – a) Voltamétrie simulée, pour une électrode composée aux 2/3 de platine [100] et à 1/3 de platine [111], avec une cinétique d’adsorption réversible (isotherme de Langmuir, voir annexe 5.5). b) Voltampérométrie cyclique expérimentale mesurée à la cathode d’un AME Solvico<sup>TM</sup> à 50% RH - 80°C- P=1.5bar -  $v_b=50\text{mV/s}$  - mesure sur le deuxième cycle. c) Évolution des taux de recouvrement en fonction du potentiel lors de la simulation.

Cela permet également de s'affranchir des éventuelles erreurs d'offset des capteurs de courant (voir §2.3.3).

**La mesure de la surface active** se fait à partir des pics d'adsorption et de désorption de l'hydrogène situés entre 0.1 et 0.35V environ. On considère qu'une mono-couche d'hydrogène est adsorbée en surface du platine à raison de 1 adatome d'hydrogène par platine. Il est possible de connaître l'espacement entre deux atomes de platine (et donc entre deux sites d'adsorption) pour un plan cristallin donné (100, 110, ou 111). Ces données peuvent provenir de techniques expérimentales comme la DRX ou le MET par exemple. Dans le cas du platine polycristallin déposé sur carbone, une certaine proportion de chacun de ces 3 plans est généralement considérée pour calculer la distance moyenne entre deux atomes de platine, pour une distribution de particules sphériques de taille moyenne donnée. Cela permet de calculer la quantité théorique de sites d'adsorption disponibles. On peut la traduire en terme de charge électrique, puisque l'adsorption de l'hydrogène donne lieu à un transfert électronique :



Dans la littérature, la charge d'adsorption par unité de surface de platine est considérée égale à  $Q_{Pt} = 210\mu\text{C}/\text{cm}^2$  [191]. Finalement on calcule la surface active de platine (ou ECSA pour *ElectroChemical Surface Area*) à partir de la moyenne des charges d'hydrogène adsorbé et désorbé :

$$|Q_{ads}| = \frac{1}{v_b} \int_{0.3V}^{0.1V} (j^{back} + v_b C_{dl}) dE \quad (2.7)$$

$$Q_{des} = \frac{1}{v_b} \int_{0.1V}^{0.3V} (j^{for} - v_b C_{dl}) dE \quad (2.8)$$

On obtient alors le facteur de rugosité  $\gamma$  (en  $\text{cm}^2_{Pt}/\text{cm}^2_{geo}$ ) :

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{|Q_{ads}| + Q_{des}}{Q_{Pt}} \quad (2.9)$$

L'ECSA correspond au facteur de rugosité normé au chargement de platine, ce qui permet de comparer des surfaces actives d'électrodes de chargement en platine ( $L_{Pt}$ ) différents. Elle s'exprime en  $\text{m}^2/\text{g}$  :

$$ECSA = \frac{1}{2} \frac{|Q_{ads}| + Q_{des}}{Q_{Pt} L_{Pt}} \quad (2.10)$$

Cette façon de mesurer la surface active de platine connaît certaines limites :

- L'hypothèse principale de l'adsorption de l'hydrogène en une monocouche est à discuter. Il existe deux types d'hydrogène adsorbés sur le platine. Le premier s'adsorbe au dessus du potentiel réversible de  $\text{H}^+/\text{H}_2$ , il est désigné sous le terme  $\text{H}_{UPD}$  (pour *under potential deposition*. Il forme une monocouche complète [192]. Le second, l'hydrogène  $\text{H}_{OPD}$  (pour *over potential deposition* s'adsorbe sur des sites différents et à de plus bas potentiel (en dessous de 0.1V [193]). Ainsi, le choix de la limite inférieure du potentiel lors de la voltamétrie joue un rôle important : pour

une limite inférieure trop haute, une mono-couche complète de  $H_{UPD}$  n'a pas le temps de se former (voir figure 2.2c). Pour une limite inférieure trop basse, on sur-estime l'ECSPA en comptant à la fois  $H_{UPD}$  et  $H_{OPD}$ . Enfin, des anions contaminant l'électrolyte peuvent s'adsorber spécifiquement et bloquer les sites de platine.

- l'hypothèse d'une capacité de double couche constante sur toute la plage de potentiel balayée est également discutable
- Les voltamétries sont sensibles à l'hygrométrie et à la température.
- La vitesse de balayage joue également un rôle sur la mesure : l'hypothèse de stationnarité est discutable. Une vitesse de balayage classique de 50mV/s est choisie pour notre étude.

Dans le cadre de l'étude du vieillissement en pile, le caractère non-intrusif de cette technique est également discutable. L'oxydation du carbone comme du platine peut avoir lieu lors des passages aux potentiels élevés. Néanmoins, la mesure de l'ECSPA requiert deux balayages aller-retour uniquement, et dans le but de limiter les dégradations, on ne monte pas au dessus de 1V. Remarquons également que pour le suivi de l'ECSPA au cours du temps lors de nos protocoles de vieillissement, on ne réalise guère plus de 15 voltamétries, soit 30 cycles, ce qui est très peu comparé aux 30000 cycles réalisés lors d'un protocole de vieillissement accéléré du DoE pour le catalyseur (voir chapitre I figure 1.37 p.60).

## 2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique de caractérisation simple à implémenter, elle est non-intrusive et peut être réalisée sur des systèmes réels en fonctionnement sans grande modification. Elle fournit des informations supplémentaires par rapport aux méthodes stationnaires (courbe de polarisation), grâce à sa résolution en fréquence.

### 2.2.1 Principe

Le principe consiste à appliquer une petite perturbation sinusoïdale au système et à mesurer la réponse dynamique associée (figure 2.3). L'impédance du système est une fonction de transfert qu'on interprète en général à l'aide de circuits équivalents.

On différencie le mode potentiostatique du mode galvanostatique en fonction de la variable que l'on contrôle. En mode potentiostatique, on impose le potentiel et on mesure le courant. En mode galvanostatique, c'est l'inverse.

Pour appliquer la spectroscopie d'impédance sur un système électrochimique, les deux principales hypothèses sont :

- Sa linéarité. Ceci suppose de travailler avec des perturbations suffisamment faibles pour que, dans la plage de courant considérée, le système soit linéaire (voir figure 2.3).

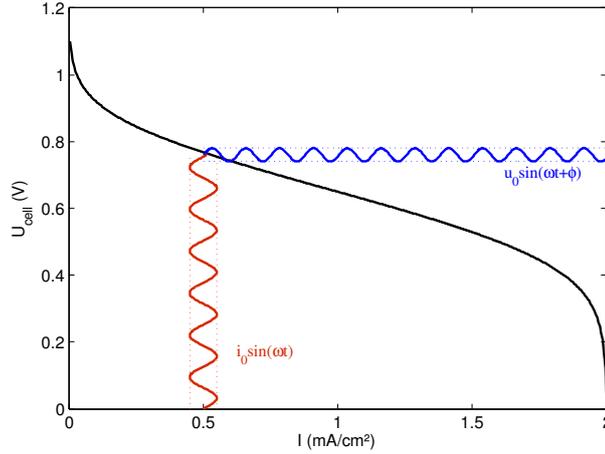


FIGURE 2.3 – Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour un point de fonctionnement donné de la courbe de polarisation, on applique une petite perturbation en courant ou en potentiel, et on mesure l'amplitude et le déphasage de la réponse induite. Si la perturbation est suffisamment petite, la courbe de polarisation est localement linéaire, on peut négliger les harmoniques d'ordre 2 et plus.

- Sa stationnarité. Le système doit être invariant dans le temps. C'est souvent le cas en pratique aux hautes fréquences, pourvu que l'amplitude de la perturbation soit supérieure au bruit de mesure. Aux basses fréquences, la non stationnarité du système pose plus de problèmes.

Pour un système vérifiant ces deux conditions auquel on applique une petite perturbation en potentiel :

$$U(t) = U_0 + \tilde{u}(t) = U_0 + u_0 \sin(\omega t) \quad (2.11)$$

La réponse associée est linéaire, on ne considère que la première harmonique :

$$I(t) = I_0 + \tilde{i}(t) = I_0 + i_0 \sin(\omega t + \phi(\omega)) \quad (2.12)$$

L'impédance s'exprime alors

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{u}}{\tilde{i}} = \frac{u_0}{i_0} e^{j\phi(\omega)} \quad (2.13)$$

Il est usuel d'exprimer les impédances dans le domaine fréquentiel. Les valeurs de l'impédance des éléments de base sont données dans le tableau 2.1 et sur les figures 2.4 et 2.5. On représente graphiquement les impédances dans le plan de Nyquist, c'est-à-dire en traçant l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance. Les diagrammes de Nyquist des éléments de base sont donnés en figure 2.4. En utilisant un nombre suffisant d'assemblages séries et parallèles des éléments du tableau 2.1, il est possible de trouver un circuit équivalent qui s'ajuste à n'importe quel spectre expérimental dans le premier cadran.

**La capacité** est toujours présente pour représenter un système électrochimique. Elle représente principalement la capacité de double couche présente à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte.

TABLE 2.1 – Valeurs d'impédance des différents éléments

Elément	Expression de l'impédance
Résistance	$Z_R = R$
Capacitance	$Z_C = \frac{1}{jC\omega}$
Inductance	$Z_L = jL\omega$
Elément à phase constante (CPE)	$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$
Warburg semi-infini	$Z_{W_\infty} = \frac{1}{(jQ\omega)^{0.5}}$
Warburg - électrode passante ou Warburg de convection-diffusion	$Z_{W_p} = \sqrt{\frac{a^2}{j\omega}} \tanh(\sqrt{\tau j\omega})$
Warburg - électrode bloquante ou Warburg de diffusion restreinte	$Z_{W_b} = \sqrt{\frac{a^2}{j\omega}} \coth(\sqrt{\tau j\omega})$

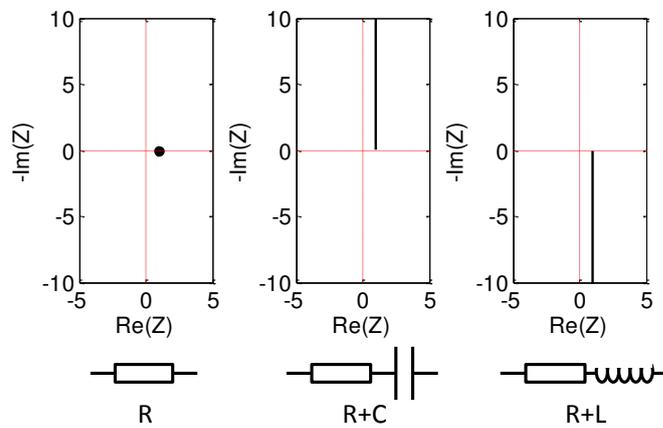


FIGURE 2.4 – Spectres d'impédance dans le plan de Nyquist des éléments de base R, L et C.

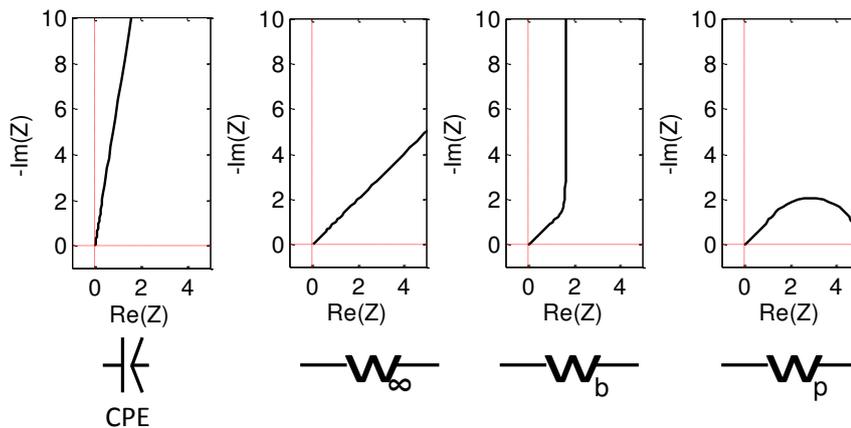


FIGURE 2.5 – Spectres d'impédance dans le plan de Nyquist d'un élément à phase constante ( $\alpha = 0.9$ ), et des 3 Warburg, suivant les conditions limites décrites dans le tableau 2.1.

Pour les surfaces non idéalement planes, il est parfois d'usage d'utiliser un **élément à phase constante (CPE)** au lieu d'une capacité pure. Cet élément permet de rendre compte d'une distribution spatiale de différentes constantes de temps dans une électrode inhomogène [194]. Cette distribution de constantes de temps peut avoir pour origine une distribution de capacités sur une surface rugueuse [195] ou dans une électrode poreuse [196], ou encore, à une distribution de la résistivité de l'électrolyte [197]. On trouve plusieurs expressions pour le CPE dans la littérature [198]. Celle qui a été retenue (tableau 2.1) a l'avantage d'être proportionnelle à la surface d'électrode. Le CPE est un élément très flexible pour ajuster un circuit équivalent à des mesures expérimentales. Suivant la valeur de  $\alpha$ , il peut être équivalent à une résistance pure, une capacité, une inductance ou un Warburg semi-infini (respectivement dans les cas  $\alpha = 0, 1, -1$ , ou  $1/2$ ). On le voit, il existe de nombreuses interprétations physiques qui peuvent justifier un comportement de type CPE. Mais il est difficile d'en déterminer expérimentalement la véritable origine.

**Le Warburg** modélise la diffusion pour différentes conditions limites. On distingue trois cas et donc trois expressions :

- Le cas semi-infini. L'espèce électroactive diffuse depuis le volume de l'électrolyte, considéré infini.
- Le cas où l'espèce électroactive diffuse dans une couche d'épaisseur finie, avec une condition réflexive aux limites de cette couche (au delà, le milieu est imperméable à l'espèce électroactive). L'électrode est bloquante.
- Le cas où l'espèce électroactive diffuse dans une couche d'épaisseur finie, avec une condition transmissive aux limites de cette couche (au delà, le milieu est perméable à l'espèce électroactive). L'électrode est passante.

## 2.2.2 Les modèles d'impédance classiques de PEMFC

De nombreux modèles plus ou moins complexes existent pour décrire le comportement électrique des PEMFC. Deux grandes catégories se distinguent : les modèles constitués d'assemblages série et parallèle des éléments R,L,C, CPE et W et les modèles basés sur les équations de conservation de la physique. Ces modèles ou circuits équivalents sont ajustés aux spectres d'impédances expérimentaux dans le but d'estimer les paramètres. Cette opération est en général réalisée à l'aide d'une méthode des moindres carrés non-linéaire.

Le circuit équivalent le plus simple pour représenter une électrode est une association en parallèle d'une résistance de transfert de charge et d'une capacité de double couche (figure 2.6). La résistance de transfert de charge détermine le diamètre du demi-cercle dans le plan de Nyquist. La capacité de double couche détermine la fréquence caractéristique à *l'apex*, c'est-à-dire au maximum de la partie imaginaire ( $f_c = \frac{1}{2\pi RC}$ ).

Lors de l'acquisition d'un spectre d'impédance sur une PEMFC, il est rare de disposer d'électrodes de références permettant de mesurer le potentiel de l'anode ou de la cathode séparément. Il faut alors avoir à l'esprit que la mesure tient compte à la fois de la cathode et de l'anode. Il est possible de représenter chacune des électrodes avec une association en série de circuits RC (voir figure 2.7). En fonction des valeurs relatives des capacités de

double couche de chaque électrode, on peut alors obtenir deux demi-cercles plus ou moins séparés ou bien un seul demi-cercle, de diamètre égal à la somme des deux résistances de transfert de charge.

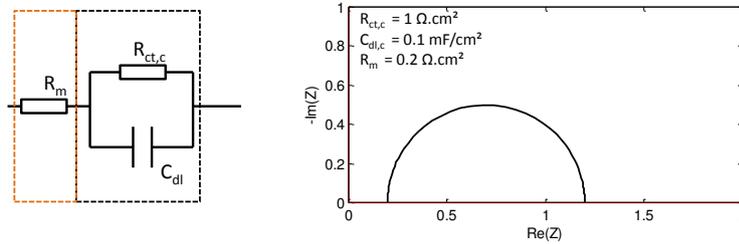


FIGURE 2.6 – Circuit équivalent simple représentant une électrode et son spectre d'impédance. La résistance au transport des protons dans la membrane est prise en compte par la résistance série  $R_m$ , la résistance de transfert de charge est représentée par  $R_{ct,c}$  et la capacité est représentée par  $C_{dl,c}$ .

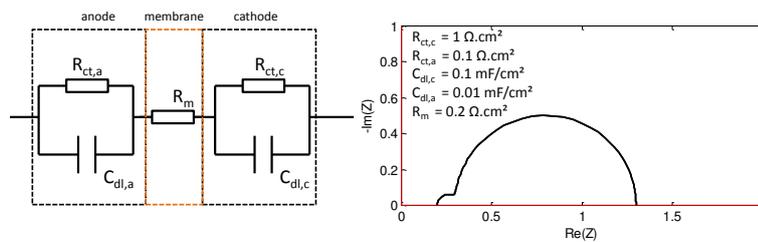


FIGURE 2.7 – Circuit équivalent représentant l'anode, la membrane et la cathode d'une PEMFC, et spectre d'impédance associé. La résistance au transport des protons dans la membrane est prise en compte par la résistance série  $R_m$ , les résistances de transfert de charge sont représentées par  $R_{ct,a}$  et  $R_{ct,c}$  et les capacités de double couche sont représentées par  $C_{dl,a}$  et  $C_{dl,c}$ .

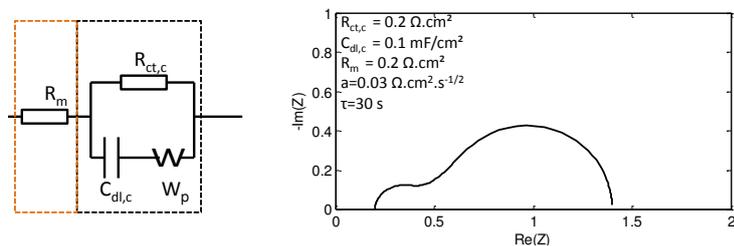


FIGURE 2.8 – Circuit équivalent et spectre d'impédance associé représentant la membrane et la cathode d'une PEMFC, ainsi que la GDL représentée par un Warburg de diffusion-convection. La résistance au transport des protons dans la membrane est prise en compte par la résistance série  $R_m$ .

En pratique l'anode n'est pas souvent modélisée, car on considère que la cinétique d'oxydation de l'hydrogène est très rapide devant la cinétique d'oxydation de l'oxygène.

Il en résulte une résistance de transfert de charge largement inférieure pour l'anode que pour la cathode. Mainka *et al.* ont pu démontrer par une étude de sensibilité en fréquence que l'estimation des paramètres de l'anode ne pouvait pas être réalisée dans les conditions classiques de mesure en pile, précisément du fait que la contribution de l'impédance de l'anode dans le spectre global est trop faible par rapport à la contribution de la cathode [199]. Kulikovskiy et Reshetenko ont eux réalisés des spectres en fonctionnement symétrique  $H_2/H_2$  [200]. Ils en ont conclu que l'impédance de l'anode peut raisonnablement être négligée devant celle de la cathode.

Pour décrire le transport de l'oxygène dans la GDL, un Warburg a été ajouté en série avec la résistance de transfert de charge de la cathode 2.8. Cet élément simule la diffusion 1D (dans la direction perpendiculaire à la membrane) dans une couche d'épaisseur finie avec une réaction d'interface [21]. La couche en question peut être la GDL ou bien le film mince de ionomère recouvrant la particule de platine [201]. Un tel circuit est appelé circuit de Randles, du nom de celui qui l'a introduit [202]. Il possède l'avantage d'être très flexible et s'ajuste très bien aux spectres expérimentaux. En revanche l'interprétation physique des paramètres  $a$  et  $\tau$  n'est pas immédiate.

### 2.2.3 Limites de la technique

Les erreurs associées à l'estimation paramétrique à partir de la spectroscopie d'impédance peuvent avoir diverses origines. Des hypothèses sont réalisées à diverses étapes (voir figure 2.9). Lors du calcul de l'impédance **les hypothèses de linéarité ou de stationnarité** peuvent être mises à défaut :

- Si le bruit de mesure est de l'ordre de l'amplitude de la perturbation imposée, le système risque fort de ne pas être linéaire. Si au contraire, la perturbation sinusoïdale appliquée a une amplitude trop élevée, l'hypothèse de linéarité locale de la courbe de polarisation n'est plus valide. Il faut choisir un compromis entre ces deux cas extrêmes. Dans ce travail, nous travaillons avec une amplitude de perturbation égale à 5% de la valeur du courant continu imposé (ou de la tension continue imposée).
- L'hypothèse de stationnarité du système peut être mise en défaut aux basses fréquences. Par exemple, si la pile vient de démarrer, ou de changer de régime, ou lors des séquences de bouchage/débouchage d'eau liquide dans les canaux.

Si l'une de ces deux hypothèses est fautive le spectre d'impédance est inexploitable.

Il existe également des artefacts de mesure qui ne relèvent pas de la non stationnarité du système. Les oscillations en courant imposées par le générateur de basses fréquences s'accompagnent d'oscillations de concentration en oxygène qui se propagent dans le canal. Ce phénomène apparaît aux basses fréquences, et impacte fortement l'allure du spectre pour des stœchiométries d'air faibles. Il permet notamment d'expliquer l'écart observé expérimentalement entre la résistance basse fréquence et celle mesurée en stationnaire sur la courbe de polarisation. Ce comportement a été observé, modélisé par différentes équipes [203, 204, 205]. Cette erreur rentre dans la catégorie des **biais de modèle**. Une fois le modèle validé, on peut à priori l'utiliser pour l'estimation paramétrique : le biais

est alors supprimé.

Les nombreux couplages multi-physique, les différentes échelles en jeu, ou encore l'hétérogénéité des matériaux employés dans un AME réel apportent beaucoup de complexité au problème à modéliser. Un modèle d'impédance inexact conduira nécessairement à des interprétations erronées quant aux valeurs des paramètres estimés, même s'il s'ajuste parfaitement aux données expérimentales.

Les erreurs peuvent également survenir à l'étape de l'estimation paramétrique. On se pose le problème de connaître l'existence et l'unicité de la solution des moindres carrés. Par exemple, lorsque le modèle possède de nombreux paramètres, il est facilement ajustable au spectre expérimental. En revanche, de paramètres risquent d'être corrélés entre eux, l'unicité de la solution n'est alors plus assurée.

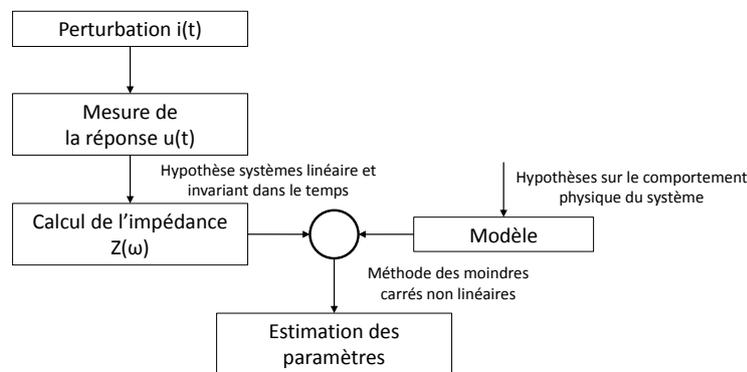


FIGURE 2.9 – Les différentes sources d'erreur possibles lors de l'estimation de paramètres à partir d'une mesure d'impédance.

## 2.3 Cellule segmentée et caractérisations locales

Le développement des cellules segmentées au LEMTA répond à une volonté de suivre le fonctionnement hétérogène des PEMFC. Le parti a été pris de développer en premier lieu des cellules linéaires qui permettent de suivre l'évolution de la densité de courant le long des canaux d'alimentation. Les cellules linéaires permettent de simplifier l'interprétation des résultats et la modélisation. parallèlement à cela, il a tout de même été développé des cellules segmentées carrées avec des canaux en serpentins, plus proches des systèmes réels.

### 2.3.1 Cellule segmentée linéaire

La cellule utilisée dans ce travail est la 4<sup>ème</sup> génération de cellule développée au laboratoire. Chacune de ces plaques d'alimentation est réalisée en laiton. Afin de les protéger de la corrosion, le laiton subit un dépôt de cuivre ( $1\mu\text{m}$ ) puis une étape de nickelage chimique (dépôt d'environ  $30\mu\text{m}$ ), et enfin une étape de dorure (dépôt de  $3.5\mu\text{m}$ ). Les plaques distributrices sont collées à des plaques de thermalisation en dural, dans lesquelles passe le circuit d'eau de refroidissement/chauffage.

### Compartiment anodique

La plaque distributrice anodique n'est pas segmentée. Elle est constituée de 5 canaux droits de 1 mm de large disposés en parallèles. Un canal indépendant et segmenté, constitué du même matériau mais isolé de la plaque adjacente, permet d'alimenter 20 électrodes de référence à hydrogène.

### Compartiment cathodique

La plaque bipolaire cathodique est segmentée en 20 segments de 1.5cm<sup>2</sup> chacun. Chaque segment est isolé électriquement de ses voisins par une feuille d'e-PTFE. Chaque segment est connecté à un collecteur de courant relié à une résistance de shunt de 5mΩ. La mesure du courant se fait par amplification des la mesure de tension aux bornes de la résistance de shunt.

### Assemblages membrane-électrode, joints et GDL

Plusieurs matériaux ont été testés lors de ce travail. Dans tous les cas, les couches actives ont une largeur de 1 cm et une longueur de 30cm. Le matériau de référence est un assemblage membrane-électrode commercial, dont le chargement en platine avoisine les 0.4 mg/cm<sup>2</sup> à la cathode et 0.1 mg/cm<sup>2</sup> à l'anode. Ces AME ont été élaborés avec un procédé CCM (*Catalyst Coated Membrane*) qui consiste à déposer la couche active directement sur la membrane. Des GDL Sigracet™ 24BC de 235 μm sont utilisées, elles sont découpées au format souhaité, soit 12 × 300mm<sup>2</sup>. Lors du montage de la cellule, les GDL sont compressées jusqu'à atteindre l'épaisseur des joints en PTFE (210 μm). Des AME fabriqués par le CEA ont également été testés. Ils ont été élaborés avec un procédé CCB (*Catalyst Coated Backing*), pour lequel c'est la GDL qui sert de substrat lors du dépôt de la couche catalytique.

### Mesure des potentiels locaux

Lors des démarrages-arrêts, comme lors des épisodes de fuel starvation, les potentiels cathodiques et anodiques sont susceptibles d'augmenter fortement. Dans le cadre de l'étude des dégradations, il est intéressant d'avoir accès à une mesure de ces potentiels, car c'est la force motrice de l'oxydation du carbone ou du platine. Les électrodes de référence sont des pastilles de GDE (*gas diffusion electrode*) de 7mm de diamètre, contenant un catalyseur Pt/C. Elles sont placées contre la membrane, le long du canal anodique à une distance d'environ 1 cm de la couche active anodique. Un canal indépendant les alimente en hydrogène humidifié et à pression atmosphérique. La figure 2.11 schématise la mesure des potentiels pour un segment  $k$ . Les lignes isopotentielles  $y$  sont représentées dans le cas où la membrane est traversée par un courant. La perméation d'hydrogène et d'oxygène n'est pas prise en compte.

Pour chaque segment  $k$ , le potentiel à l'anode s'écrit comme vu au chapitre I (équation 1.28) :

$$E^a(k) = \phi_m^a(k) - \phi_s^a(k) \quad (2.14)$$

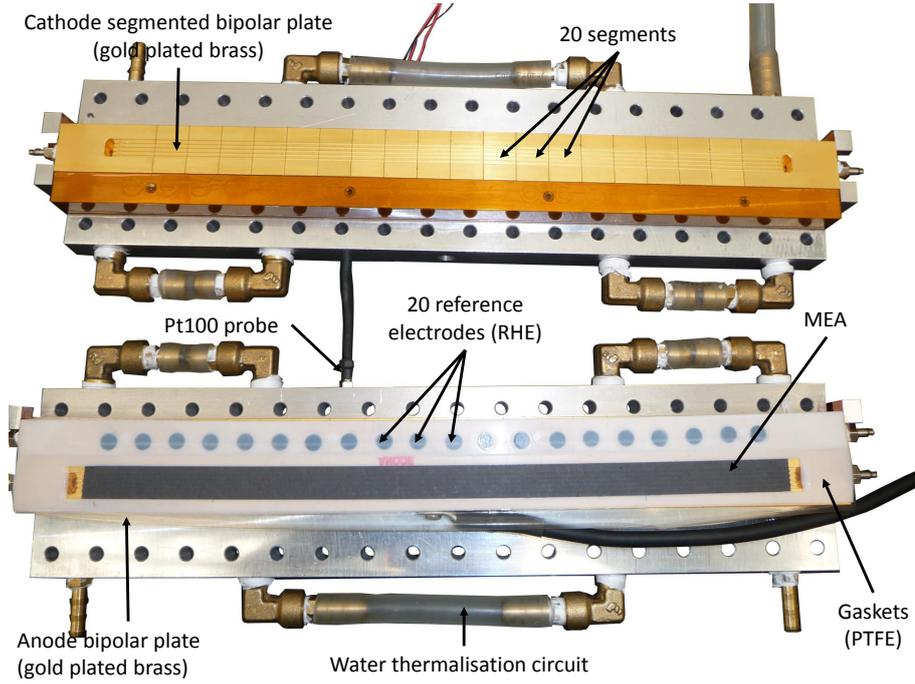


FIGURE 2.10 – Plaques distributrices et AME de la cellule segmentée 1D.

Le potentiel de l'électrode réversible à hydrogène s'écrit de la même façon, et vaut 0V par convention :

$$E^{RHE}(k) = \phi_m^{RHE}(k) - \phi_s^{RHE}(k) = 0V \quad (2.15)$$

Ce que l'on mesure d'après le schéma de la figure 2.11 est la différence de potentiel entre la phase métallique de notre RHE et celle de notre anode :

$$E_{mes}^a(k) = \phi_m^a(k) - \phi_m^{RHE}(k) \quad (2.16)$$

qui d'après 2.15 vaut également :

$$E_{mes}^a(k) = \phi_m^a(k) - \phi_s^{RHE}(k) \quad (2.17)$$

Toujours d'après le schéma de la figure 2.11, le potentiel de l'électrolyte  $\phi_s^{RHE}(k)$  au niveau de l'électrode de référence vaut  $\phi_s(L/2)$ , avec  $L$  l'épaisseur de la membrane, finalement le potentiel mesuré  $E_{mes}^a$  prend en compte la moitié de la chute ohmique :

$$E_{mes}^a = \phi_m^a(k) - \phi_s^a(k, L/2) = E^a(k) + \frac{1}{2}R_m i \quad (2.18)$$

Pour mesurer le potentiel local à la cathode, on ajoute la tension de cellule à  $E_{mes}^a$ , par la suite pour simplifier les notations, on supprime l'argument  $k$  :

$$E_{mes}^c = E_{mes}^a + U_{cell} \quad (2.19)$$

$$E_{mes}^c = E^a + \frac{1}{2}R_m i + \phi_m^c - \phi_m^a \quad (2.20)$$

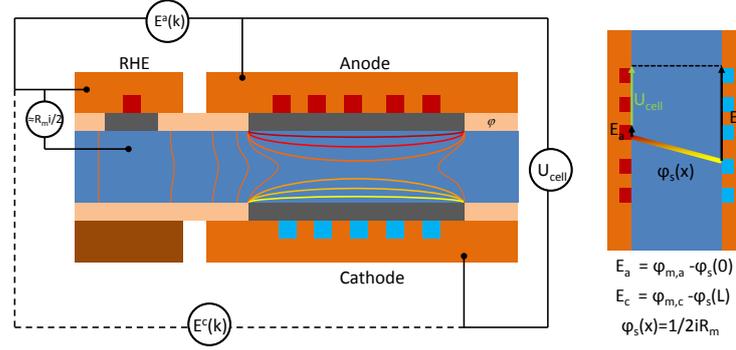


FIGURE 2.11 – Représentation schématique de la mesure des potentiels locaux. Expérimentalement, on mesure la tension de cellule (identique en tout point), et le potentiel local  $E^a(k)$  de chaque segment. Le potentiel à la cathode en est déduit des deux autres :  $E^c(k) = U_{cell} + E^a(k)$ . En présence d'un courant, le potentiel mesuré  $E^a$  inclut la moitié de la chute ohmique.

En ajoutant et en retirant des mêmes quantités il vient :

$$E_{mes}^c = E^a + \frac{1}{2}R_m i + \phi_m^c - \phi_s^c + \phi_s^c - \phi_s^a + \phi_s^a - \phi_m^a \quad (2.21)$$

Et finalement :

$$E_{mes}^c = E^c - \frac{1}{2}R_m i \quad (2.22)$$

Pour conclure, on surestime la valeur des potentiels locaux à l'anode de  $R_m i/2$ , et on sous-estime d'autant la valeur des potentiels locaux à la cathode.

## Mesures des courants locaux

La mesure des courants locaux se fait en mesurant la tension aux bornes des résistances de shunt après amplification par un montage amplificateur. Une des caractéristiques essentielles de ces cellules segmentées est que la GDL n'est pas segmentée, ni la couche active. Il a toutefois été vérifié que cela influe peu sur la mesure : la résistance électrique de la GDL entre deux segments est de l'ordre de  $200\text{m}\Omega$  alors que la somme des résistances séparant deux segments en passant par les résistances de shunt vaut environ  $15\text{m}\Omega$  (voir Annexe 5.5) .

### 2.3.2 Cellule segmentée 2D à canaux en serpentins

Dans le cadre de la collaboration LEMTA-CEA au cours de cette thèse, un prototype de cellule segmentée  $5 \times 5\text{cm}^2$  a été développé au LEMTA. La cellule doit permettre de caractériser localement des AME standards de  $25\text{cm}^2$  fabriqués par le CEA. Dans l'optique de l'étude des dégradations, ce format standard possède également l'avantage de rendre possible les tests de cellules ayant vieilli en stack. Afin de satisfaire au cahier des charges fourni par le CEA, la cellule doit notamment résister à de fortes pressions (4 à

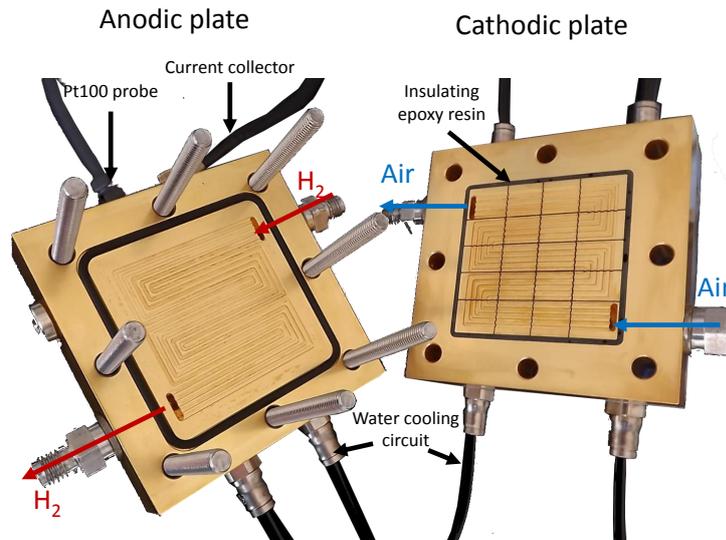


FIGURE 2.12 – Plaques distributrices anodique et cathodique de la cellule segmentée 2D de 25cm<sup>2</sup> développée au LEMTA.

5bar typiquement). Pour cela Jérôme Dillet (ingénieur de recherche au LEMTA) a conçu une nouvelle cellule. Rendre étanche une cellule segmentée soumise à de fortes pression impose de remplacer les joints en e-PTFE de la dernière génération. La solution choisie est de fixer entre eux les différents segments par de la résine époxy qui assure à la fois le maintien mécanique et l'isolation électrique entre les segments. L'étanchéité aux gaz est assurée par un joint torrique Viton<sup>®</sup>, situé entre la plaque support et les segments (côté opposé aux canaux). Un design en serpentin a été retenu pour la plaque cathodique : fait de 5 passes de 5 canaux en parallèles (voir figure 2.12). Ce choix provient de la volonté de simplifier l'interprétation des résultats : pour la géométrie choisie la segmentation se fait le long de l'écoulement du canal d'alimentation en air. Enfin, notons qu'il n'y a pas d'électrodes de référence dans cette cellule. Avec cette géométrie carrée, il n'était pas possible d'utiliser le même principe d'électrodes de référence que pour la cellule linéaire, tout en ayant une référence pour chaque segment.

Dans l'ordre les principales étapes de fabrication de la plaque bipolaire cathodique sont :

- usinage d'une plaque carrée en laiton, et d'un cadre pouvant la contenir
- usinage de fentes à l'aide d'une fraise scie sur une partie de l'épaisseur de la plaque pour séparer les segments
- nickelage pour protéger de la corrosion
- injection sous vide de la résine dans les interstices entre les segments, et entre la plaque et le cadre
- fraisage de l'épaisseur en surplus de la plaque en laiton. Les segments sont alors électriquement isolés après cette étape.
- perçage d'un trou non débouchant sur chaque segment pour brancher les collecteurs et perçage des orifices et trous d'alimentation.
- surfacage pour assurer la planéité de l'ensemble

- fraisage des canaux
- 2<sup>ème</sup> traitement nickelage + dorure
- collage d'une plaque en dural à l'ensemble cadre + plaque segmentée pour refermer le tout

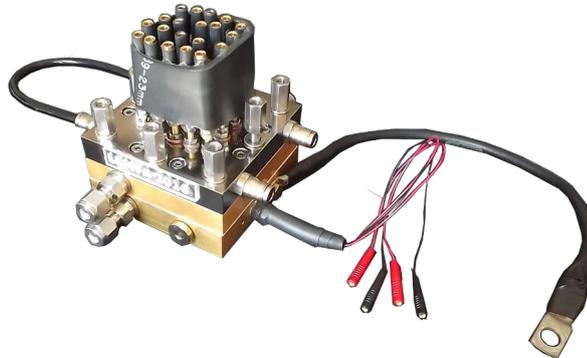


FIGURE 2.13 – Cellule segmentée de 25cm<sup>2</sup> une fois montée.

### 2.3.3 Spécificités propres aux caractérisations locales

Des amplificateurs opérationnels sont utilisés pour amplifier la très faible tension aux bornes de la résistance de shunt. Le gain de ces amplificateurs a été calibré lors du montage du banc. Toutefois, il est nécessaire d'appliquer une étape d'offset des amplificateurs avant chaque démarrage de pile, et même à chaque étape de caractérisation. Cette étape est réalisée en balayant la cathode à l'azote et l'anode à l'hydrogène. L'hypothèse faite est qu'il n'y a aucun gradient de potentiel dans la cellule à cette étape qui permettrait la circulation de courants internes entre les segments.

Sur une cellule segmentée, c'est le courant global que l'on contrôle. Les courbes de polarisation locales ne se lisent pas exactement de la même façon qu'une courbe de polarisation globale. Lors d'un vieillissement par exemple, lorsqu'on superpose des courbes de polarisation en utilisant toujours la même procédure, les points de mesure sont alignés sur l'axe des ordonnées puisqu'on contrôle le courant global. Ceci n'est pas vrai pour une courbe de polarisation locale. En particulier pour une dégradation hétérogène, le courant limite risque d'augmenter sur les segments subissant le moins de dégradation, afin de compenser la baisse de courant sur les segments fortement dégradés. Il peut parfois dépasser le courant limite initial. Ceci n'explique pas une amélioration des performances pour autant.

La mesure des courants locaux en circuit ouvert (OCV) permet de détecter un éventuel micro-trou dans un AME, ou un court-circuit électronique. Bien que le courant global - c'est à-dire la somme des courants locaux - soit nul à l'OCV, l'hydrogène présent au niveau du trou s'oxyde en donnant des électrons et des protons. Loin de la source, ces derniers vont éventuellement servir à réduire l'oxygène, provoquant un courant interne qui sera détecté seulement si l'échange d'électron se fait assez loin (minimum 1.5 cm, soit la longueur d'un segment).

En pratique, il est bien plus simple et plus précis de réaliser un test de courant de perméation classique (voir section 2.1). Dans ce cas, il est possible de déceler le lieu du micro-trou ou du court-circuit<sup>3</sup>.

La spectroscopie d'impédance électrochimique sur pile segmentée est à analyser avec prudence. Il a été précisé dans la section 2.2 que des biais de mesure existent, comme les oscillations de concentration d'oxygène le long du canal. Celles-ci se propagent et s'amplifient le long du canal cathodique. On observe alors sur les segments en sortie un spectre totalement biaisé aux basses fréquences. Il est possible de corriger les spectres d'impédance de ce biais en connaissant l'expression de l'impédance induite par les oscillations de concentration [205].

Malgré cela, un autre phénomène est à prendre en considération. En présence de profils de courant hétérogènes, c'est-à-dire dans la plupart des cas, il n'est pas possible de comparer deux spectres d'impédance locaux entre eux directement sans ajouter une information sur le courant. En effet l'impédance locale dépend en grande partie du courant local. En première approximation le diamètre du cercle est égal à  $b/I$ , avec  $b$  la pente de Tafel. Dans le cas du vieillissement qui nous intéresse plus particulièrement, une modification des profils de courant aura un impact direct sur les spectres d'impédance. Pour résumer, on ne peut pas comparer entre eux directement les spectres d'impédance provenant de segments différents, et on ne peut pas non plus comparer l'évolution au cours du vieillissement, de l'impédance d'un même segment.

Une astuce pour surmonter ce problème a été introduite par Jaouen *et al.* [206]. Au lieu de comparer les impédances  $Z$ , on compare les impédances dites de Tafel  $Z_T = IZ$ . Il est alors possible de comparer entre eux des spectres obtenus à différents courants, globaux ou locaux, même au cours du vieillissement.

Notons que ces problématiques ne concernent pas la spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$  qui sera développée dans les chapitres suivants, et qui est réalisée à courant nul.

## 2.4 Banc d'essai

### 2.4.1 Lignes de gaz

Le schéma de la figure 2.14 présente l'ensemble des lignes de gaz, et les principaux éléments du banc d'essai. La température de la cellule est contrôlée par un système de thermorégulation externe Julabo<sup>TM</sup>. Il est constitué d'un circuit d'eau de refroidissement et d'une sonde à résistance de platine Pt100 mesurant la température au niveau d'une des plaques support de la cellule.

La cathode peut être alimentée en air, en oxygène ou en azote selon le type de caractérisation. L'anode peut être alimentée en hydrogène, ou en air lors des phases d'arrêt. Le débit des gaz est contrôlé par 10 débitmètres Brook Instruments<sup>TM</sup>, adaptés aux différents gaz et aux différentes gammes de débit. La cellule est alimentée à contre courant. Les segments sont numérotés de 1 à 20 le long du canal d'alimentation en air : le segment 1 correspond à l'entrée air et la sortie hydrogène. La cellule fonctionne en mode ouvert.

---

3. Il est possible de distinguer avec une caméra thermique et en faisant passer un courant entre l'anode et la cathode en configuration air/air, s'il s'agit d'un micro-trou ou d'un court circuit électronique.

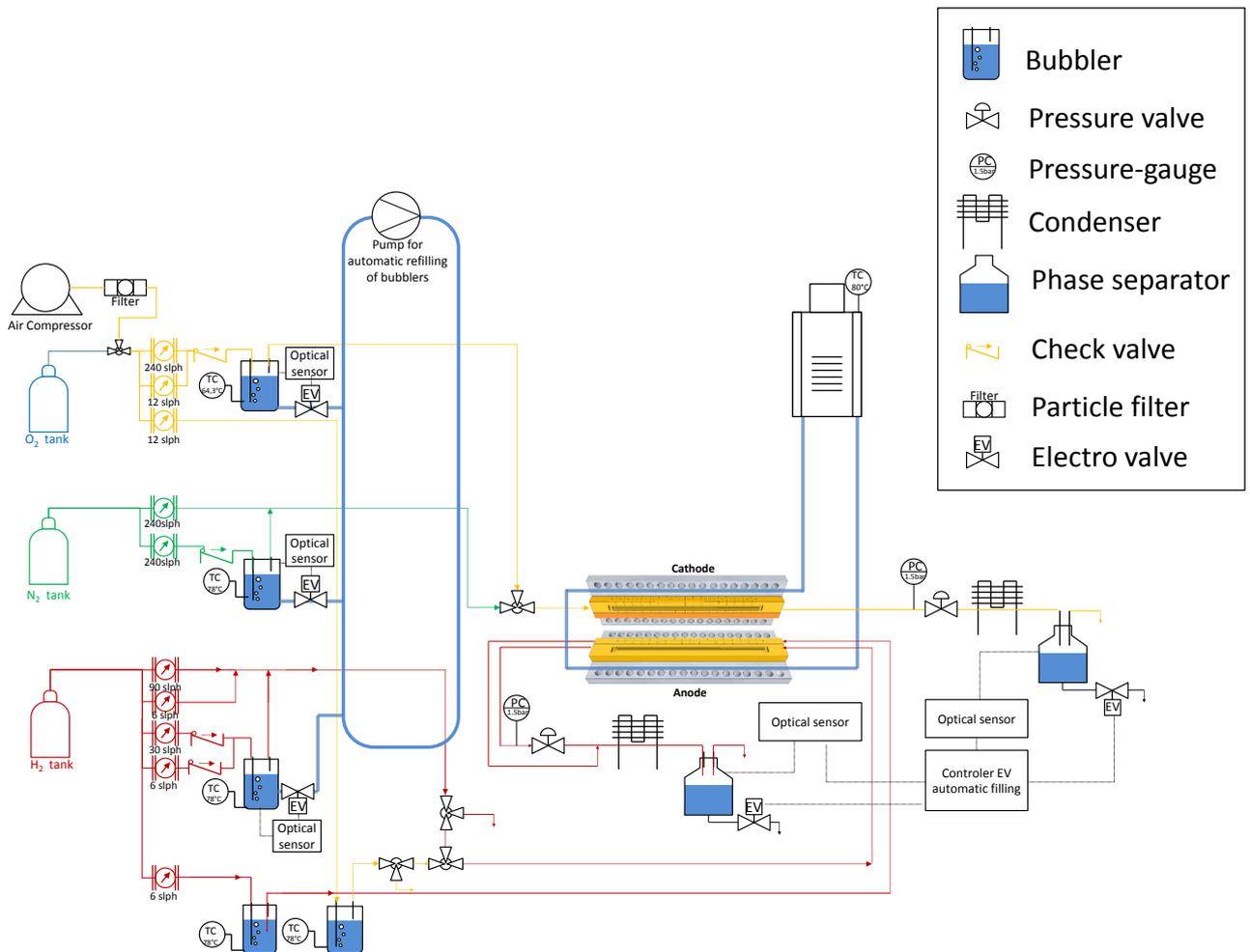


FIGURE 2.14 – Principaux éléments du banc de test, et lignes de gaz.

Contrairement au mode bouché, c'est le débit d'hydrogène qui est contrôlé et non la pression. Et contrairement au cas d'une recirculation, l'hydrogène en sortie n'est pas réinjecté en entrée. L'air sortant du compresseur est filtré et asséché à l'aide d'un déshumidificateur.

Des régulateurs de pression permettent de contrôler la pression en aval de l'anode et de la cathode. La pression est en général fixée à 1.5bar (absolu) de chaque côté. Les conditions standard de fonctionnement sont récapitulées dans le tableau 2.2. Elles correspondent aux conditions généralement utilisées en stack automobile : gaz en légère surpression et partiellement humidifiés. Le canal d'alimentation en hydrogène des électrodes de référence fonctionne en continu, à un débit constant de 3NL/h. L'hydrogène est humidifié à 90%.

Pour l'air et l'oxygène, l'humidité relative est contrôlée manuellement en réglant la température de consigne du bulleur. Pour l'azote, et l'hydrogène, l'humidité relative est contrôlée en réalisant un mélange de gaz sec et de gaz pré-humidifié dans un bulleur (HR=90%). Cela permet d'automatiser le réglage de l'humidité de ces gaz. Afin d'éviter la condensation d'eau dans les tuyaux d'arrivée de gaz, ils sont recouverts d'une mousse isolante et chauffés par des cordons réglés à 90°C soit 10°C au dessus de la température de

TABLE 2.2 – Conditions automobiles de référence utilisées dans ce travail

	Anode	Cathode
Gaz	H <sub>2</sub>	air
Pression (bar <sub>abs</sub> )	1.5	1.5
Température (°C)	80	80
Humidité Relative (%)	50	50
Stœchiométrie	1.2	2

fonctionnement de la pile. Lors du montage du banc d’essai, l’humidité relative obtenue par mélange de gaz sec et humide a été vérifiée à l’aide d’une sonde à miroir refroidi (voir 5.5). L’erreur par rapport à la consigne est de l’ordre du Kelvin sur la température de rosée mesurée.

### 2.4.2 Contrôle, acquisition et traitements des données

L’ensemble des acquisitions et du contrôle des instruments est géré par une interface Labview. Un boîtier d’acquisition National Instruments permet d’enregistrer les données provenant des différents instruments à une fréquence maximale de 500kHz par segment. Il est possible de piloter directement depuis Labview les débitmètres, les régulateurs de pression, le système de régulation thermique ainsi que la charge, l’alimentation et le générateur de basses fréquences (cf. figure 2.15). La mesure des courants locaux se fait en mesurant la tension aux bornes des résistances de shunt, préalablement amplifiée par un montage spécifique.

L’acquisition se fait segments par segment pour les hautes fréquences (de 25kHz à 300Hz), puis 5 par 5 de 300 à 0.1Hz. En mode galvano-statique (courant imposé), comme en mode potentiostatique (tension imposée), la perturbation sinusoïdale est imposée globalement par un générateur basse fréquence. Quel que soit le mode choisi, on mesure localement la perturbation imposée comme la perturbation induite. La tension locale pour chaque segment  $k$  se décompose en une tension de cellule et une tension dynamique locale :

$$u_k(t) = U_{cell} + \Delta u_k(t) \quad (2.23)$$

C’est la tension dynamique locale et le courant local qui sont utilisés pour le calcul de l’impédance :

$$\Delta u_k(t) = Z_k \Delta i_k(t) \quad (2.24)$$

Pour connaître la tension locale, on mesure la différence entre les potentiel des phases métalliques anodique et cathodique :

$$\Delta u_k(t) = \Delta \phi_{m,k}^c(t) - \Delta \phi_{m,k}^a(t) \quad (2.25)$$

Bien que l’anode ne soit pas segmentée, 20 mesures de potentiels sont faites le long de la plaque anodique, pour éviter tout déphasage du signal aux hautes fréquences.

Pour toutes les autres caractérisations électrochimiques, le potentiel de l’anode est mesuré de façon arbitraire sur le premier segment.

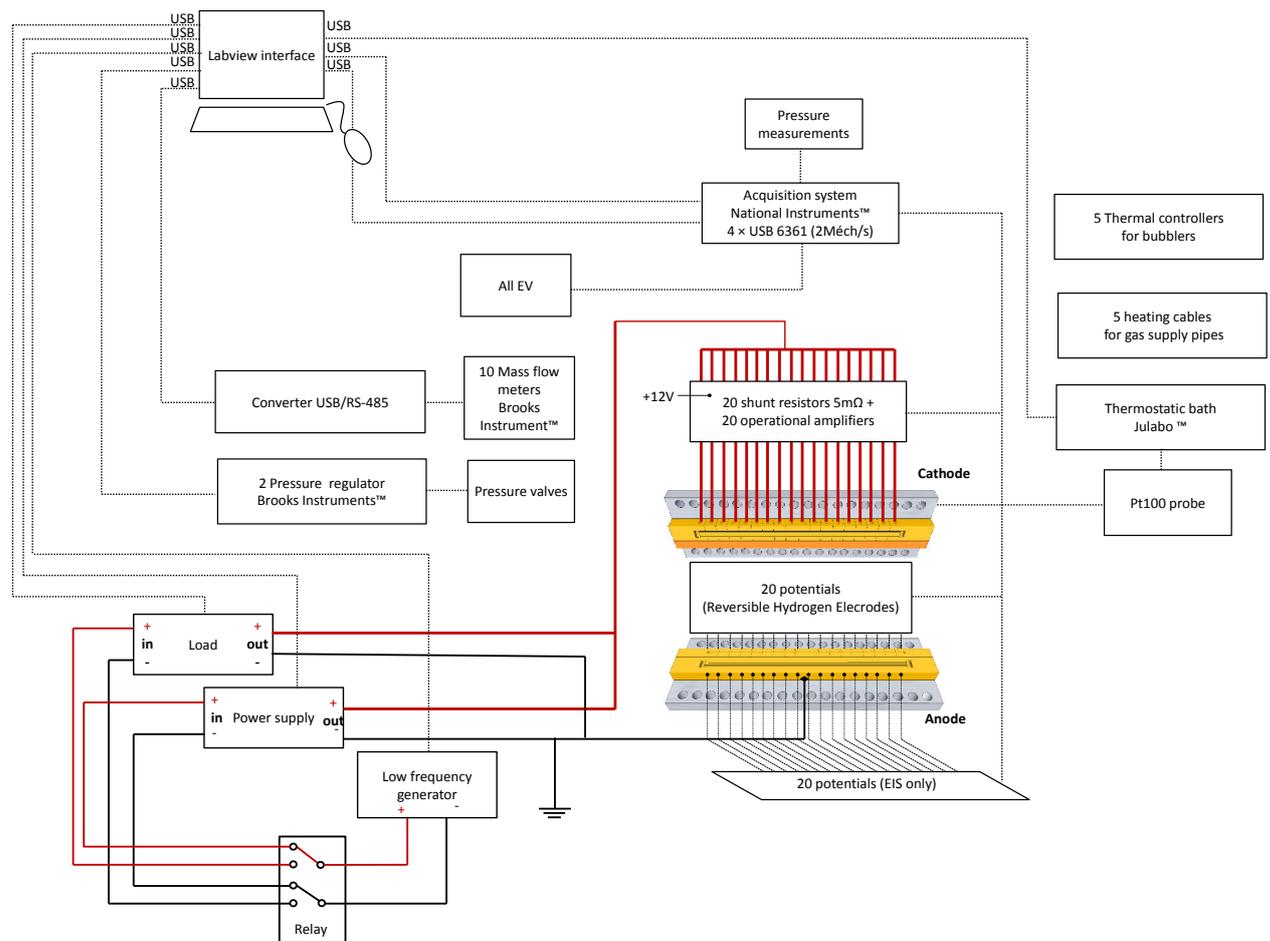


FIGURE 2.15 – Schéma des principales lignes d'acquisition et de contrôle du banc de test.

## 2.5 Microscopie électronique

Au cours de ce travail, des analyses *post mortem* d'AME ont été réalisées par microscopie électronique à balayage et en transmission sur la plateforme de nanocaractérisation du CEA Grenoble. Nous présentons ici le principe de fonctionnement de ces microscopes, ainsi que les méthodes de préparation d'échantillon.

### 2.5.1 Microscopie électronique à balayage (SEM)

En microscopie électronique, l'image dépend du signal observé qui résulte de l'interaction électrons-matière. Dans un microscope électronique à balayage (on garde l'acronyme anglais SEM pour *Scanning Electron Microscope*), le faisceau d'électrons émis par le canon, et focalisé par des lentilles électromagnétiques est dévié par un champ magnétique généré par des bobines pour créer un balayage en x et en y. On peut ainsi cartographier l'échantillon. Lorsque les électrons du faisceau primaire parviennent sur l'échantillon, ils interagissent avec les atomes de l'échantillon et génèrent différents rayonnements. Ces rayonnements, captés par des détecteurs sont de plusieurs natures [207] :

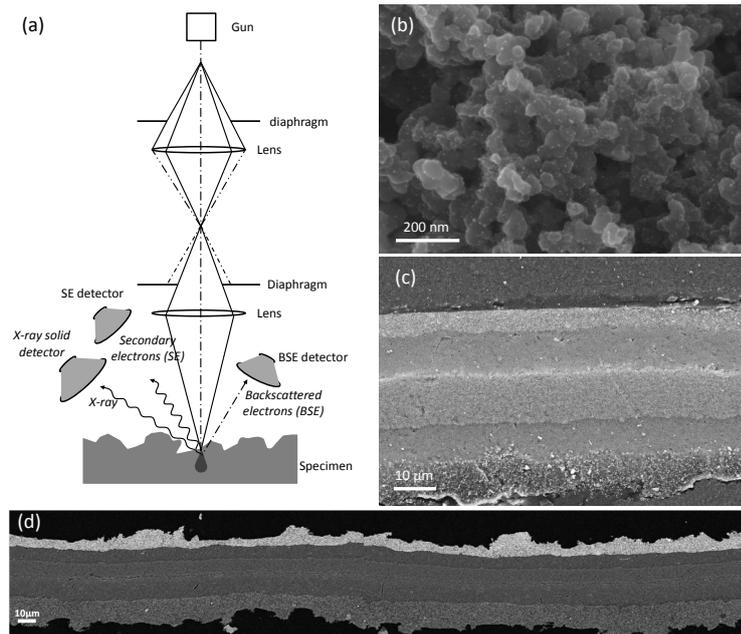


FIGURE 2.16 – (a) Schéma de principe du SEM, et images SEM d'un AME Ion Power neuf : (b) grossissement en électrons secondaire - détecteur proche de la lentille ; (c) image en électrons secondaires d'une coupe d'AME enrobé, et (d) image en électrons rétro-diffusés.

- **Les électrons rétro-diffusés** sont des électrons issus du faisceau primaire, ayant été déviés de leur trajectoire lors de l'interaction avec le nuage électronique de l'atome. Plus l'atome est lourd, plus les électrons primaires seront déviés . Ce rayonnement donne donc un contraste chimique sur l'échantillon. Il est surtout utilisé pour imager les coupes d'AME.
- Un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron situé sur la couche externe d'un atome de l'échantillon, et ioniser l'atome. Un **électron secondaire** est éjecté. Ces électrons possèdent une plus faible énergie que les électrons rétro-diffusés. Ils ne peuvent être émis qu'en surface de l'échantillon, proche du faisceau incident. Il en résulte une meilleure résolution et une information topographique avec une impression de relief. Ce type de signal peut être utilisé pour imager la porosité de l'électrode, ou la répartition des particules de platine sur leur support.
- L'électron primaire peut ioniser l'atome en éjectant un électron d'une couche interne. Dans ce cas, l'atome rentre dans un état excité, et sa dés-excitation s'accompagne de l'émission d'un **photon X**. En balayant tout l'échantillon et en détectant les photons X émis, on obtient un spectre pour chaque point balayé. L'analyse dispersive en énergie (EDX) permet de déterminer la nature chimique des éléments. On peut par exemple utiliser cette méthode pour cartographier le fluor, afin d'obtenir des informations sur la distribution du ionomère de la couche active.

Ces différents signaux sont détectés par des détecteurs spécifiques. Sur l'image de la figure 2.16 (d) effectuée en électrons rétro-diffusés sur une coupe polie d'AME, le contraste entre la cathode (couche supérieure apparaissant en clair) et l'anode (couche inférieure apparaissant plus sombre) nous indique que le catalyseur utilisé pour la cathode possède un ratio Pt/C supérieur par rapport à l'anode. Ceci apparaît moins nettement sur l'image de la figure 2.16(c) prise en électrons secondaires. La résolution des images prises en électrons secondaires sur une cryo-fracture permet de visualiser les particules de platine (b).

## 2.5.2 Microscopie électronique en transmission (TEM) et microscope à balayage en transmission (STEM)

Le microscope électronique en transmission peut fonctionner selon deux modes : le mode TEM qui est le mode d'utilisation conventionnel et le mode STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) où le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, qui est un mode de plus en plus utilisé. Dans ces deux modes, les électrons doivent traverser l'échantillon qui doit donc être très mince (d'une épaisseur inférieure à quelques centaines de nm). Ainsi, pour étudier les AME, on peut soit observer directement le catalyseur supportés sur le noir de carbone, en grattant la couche active et en déposant la poudre obtenue sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone à trous, soit, si l'on veut observer l'intégralité d'une coupe d'AME (cathode/membrane/anode), préparer des lames minces par ultramicrotomie comme décrit §2.5.3.

Dans le mode TEM, le principe du microscope est similaire à celui d'un microscope optique : un faisceau d'électrons le plus parallèle possible et relativement large illumine l'ensemble de la zone observée. Après son interaction avec l'échantillon, une image agrandie est formée par des lentilles électromagnétiques, puis enregistrée par une caméra. Dans ce mode, le contraste dépend à la fois de l'absorption des électrons par l'échantillon fournissant (contraste en masse), de l'épaisseur de la zone étudiée (contraste d'épaisseur) ainsi que de l'orientation des cristaux pour les matériaux cristallins (contraste de diffraction). La résolution dépend alors de la qualité des lentilles et notamment de leur aberration de sphéricité. Depuis la fin des années 1980, une résolution inférieure à 0.2nm a été atteinte ce qui a alors permis d'imager les colonnes atomiques de la plupart des matériaux cristallins. Dans ce cas, on dit que l'on a des images obtenues dans le mode HRTEM pour haute résolution TEM. Depuis le début des années 2000, des correcteurs d'aberration de sphéricité ont été commercialisés. Ainsi corrigées, les lentilles électromagnétiques ont permis d'atteindre des résolutions inférieures à 0.1nm.

L'apparition de ces correcteurs d'aberration de sphéricité des lentilles électromagnétiques a par ailleurs largement contribué au développement du mode « balayage », appelé mode STEM. En effet, en corrigeant les lentilles condenseurs, il est possible de former une sonde électronique d'une taille inférieure à 0.1nm. En balayant cette sonde sur l'échantillon, on peut alors aussi imager l'échantillon jusqu'à une échelle atomique. Ce mode est alors devenu concurrentiel du mode TEM classique. L'image formée par les électrons

récupérés sur un détecteur annulaire à grand angle (HAADF pour high annular dark field) a en effet peu d'artéfacts liés au système optique, et son contraste dépend directement du numéro atomique (contraste en  $Z$  qui peut correspondre à un contraste chimique) et de l'épaisseur de l'échantillon. De plus au cours du balayage du faisceau, il est possible de récupérer simultanément le signal EDX (ou le signal EELS pour *Electron Energy Loss Spectroscopy*) qui fournit alors des informations sur la composition chimique du matériau avec une résolution quasiment atomique. Ces dernières années, les importants progrès accomplis sur les détecteurs EDX ont rendu possible l'acquisition des cartographies chimiques des différents composants contenus dans les échantillons en seulement quelques minutes. Grâce à ces développements, en utilisant le mode HAADF/STEM couplé à la cartographie élémentaire du fluor, il a été possible d'imager pour la première fois la distribution du ionomère (dont le fluor est un composant principal) au sein des couches active.

Dans le cas de mon travail de thèse nous avons principalement utilisé le mode HAADF/STEM sur un microscope non corrigé possédant dans ce mode une résolution de l'ordre de 0,2 nm.

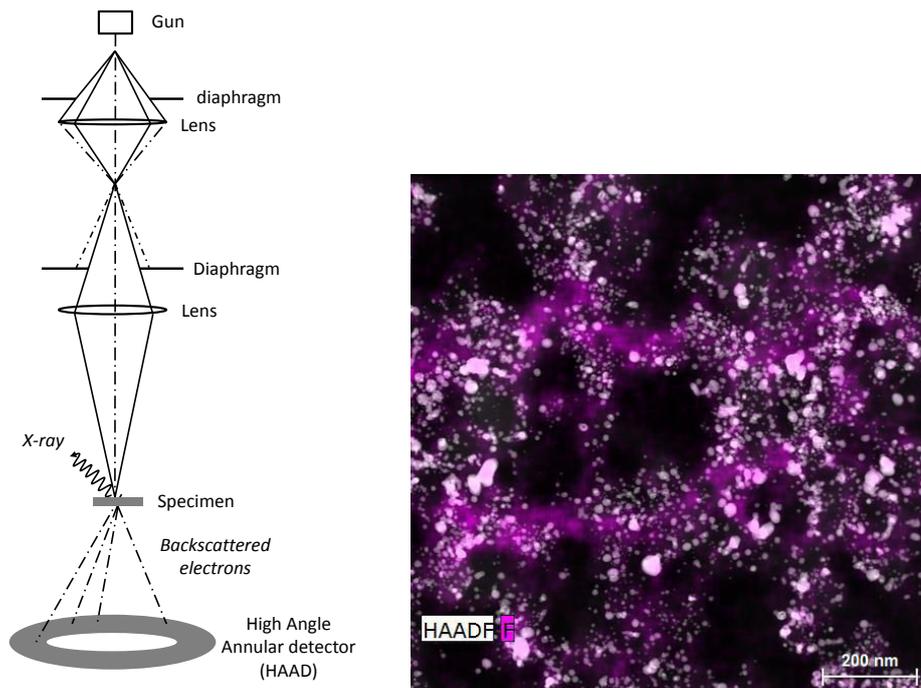


FIGURE 2.17 – Schéma de principe d'un TEM adapté de [207] et images obtenues en HAADF et en EDX (L. Guétaz).

### 2.5.3 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons représente une bonne partie du travail expérimental. Le type de préparation va dépendre de la technique de caractérisation.

**L'enrobage** de l'échantillon dans de la résine époxy permet de regarder des coupes d'AME, et de mesurer les épaisseurs des différentes couches avec une bonne précision. Après avoir enrobé les échantillons de résine, on attend 24h avant de les polir avec des papiers contenant des particules de carbure de silicium de plus en plus fines, puis une toile sur laquelle sont déposées des particules de diamant allant de 3 à 0.25 $\mu$ m. La résine n'étant pas conductrice, on pulvérise du carbone sur la surface polie en faisant passer un fort courant dans du fil de carbone. Cette dernière opération est réalisée sous vide primaire. **La cryo-fracture** consiste à plonger l'échantillon dans un bain d'azote liquide, à initier une fracture au scalpel sur un côté puis à tirer à l'aide d'un outil de traction. L'AME se fracture alors de façon nette, et on peut observer l'observer en coupe. L'avantage est la rapidité du procédé comparé aux enrobages. L'observation au SEM de tels échantillons procure un effet de relief. On peut avec cette méthode observer l'AME en coupe, la porosité de l'électrode, et même mes particules de platine. Les inconvénients de cette méthode sont qu'elle ne permet pas de mesurer avec précision les épaisseurs, et qu'on ne peut pas utiliser l'échantillon pour réaliser dessus une ultra-microtomie. **L'ultramicrotomie** est utilisée pour observer les échantillons au TEM. Elle nécessite un enrobage préalable de l'AME, puis la sélection de la zone à étudier au SEM. On obtient des échantillons d'une épaisseur inférieure à 100nm.



# Résumé

Les techniques expérimentales électrochimiques classiques permettent de connaître les performances de la pile, mais également la surface active de platine, ou encore le courant de perméation d'hydrogène. La spectroscopie d'impédance électrochimique est très classiquement utilisée pour connaître la résistance haute fréquence, et dans une moindre mesure pour analyser les spectres d'impédance en estimant la résistance de transfert de charge, et les paramètres associés au transport de matière. De nombreuses précautions doivent être prises en ajustant un spectre d'impédance à l'aide de ces modèles, souvent basés sur des circuits équivalents. Pour ces raisons, la spectroscopie d'impédance électrochimique doit être couplée à d'autres techniques pour établir la gamme de validité du modèle. Les techniques électrochimiques classiques ne permettent pas de connaître des informations sur le ionomère présent dans l'électrode. Dans le chapitre III, nous utilisons la spectroscopie d'impédance dans différentes configurations de fonctionnement de la pile afin de remonter à la valeur de la résistance protonique de l'électrode.

Des cellules segmentées ont été développées au LEMTA afin d'étudier les phénomènes de transport de matière au sein d'une cellule. Lors de cette thèse, nous avons principalement utilisé la cellule segmentée linéaire afin d'avoir une résolution spatiale sur les caractéristiques électrochimiques mesurées, y-compris en spectroscopie d'impédance. Ces caractérisations locales nous sont utiles non seulement pour vérifier les hypothèses faites sur l'homogénéité des conditions de fonctionnement (chapitre III), mais également pour étendre notre étude aux cas de fonctionnements hétérogènes tels que le régime sec (chapitre IV), et/ou de vieillissement hétérogène (chapitre V).

Enfin la microscopie électronique permet de visualiser les AME neufs ou vieillis afin d'en tirer des informations microstructurales. Elle permet de mesurer les épaisseurs d'électrode et de membrane.



# Chapitre 3

## Mesure de la résistance protonique d'électrode

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Revue bibliographique</b>	<b>92</b>
3.1.1	Mesures ex-situ	92
3.1.2	Mesures in-situ	94
3.1.3	Résumé des différentes mesures	95
<b>3.2</b>	<b>Matériaux utilisés</b>	<b>96</b>
<b>3.3</b>	<b>Modèles d'électrode volumique</b>	<b>98</b>
3.3.1	Modèle de performance (fonctionnement H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> )	98
3.3.2	Modèle d'impédance H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	101
3.3.3	Modèle d'impédance H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	104
3.3.4	Équivalence modèle physique – ligne de transmission	104
<b>3.4</b>	<b>Biais du modèle de spectroscopie H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></b>	<b>105</b>
3.4.1	Prise en compte de la résistance électronique du support carboné	105
3.4.2	Hétérogénéité des propriétés de l'électrode	106
<b>3.5</b>	<b>Problèmes inverses</b>	<b>112</b>
<b>3.6</b>	<b>Mesure de <math>R_p</math></b>	<b>116</b>
<b>3.7</b>	<b>Mesure de <math>R_p</math> par spectroscopie d'impédance H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></b>	<b>118</b>
3.7.1	Étude de sensibilité	118
3.7.2	Modèle d'électrode poreuse	125
<b>3.8</b>	<b>Mesure à l'aide d'un montage de pompe à hydrogène</b>	<b>128</b>
<b>3.9</b>	<b>Mesure de <math>R_p</math> par spectroscopie d'impédance H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en conditions humides</b>	<b>131</b>

---

Dans ce chapitre, nous présentons la méthodologie de mesure de la résistance protonique d'électrode par différentes méthodes. Cette mesure a fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années. La résistance protonique d'électrode, et plus précisément de la cathode est un paramètre déterminant pour la conception des couches actives (chargement en ionomère et épaisseur de la couche active), et pour la compréhension et la modélisation des performances de la pile.

### 3.1 Revue bibliographique

Depuis l'apparition des couches actives en platine supporté sur carbone, et le constat que celles-ci ne fonctionnent bien qu'en présence d'un liant ionomère en remplacement du liant PTFE, plusieurs équipes ont cherché à mesurer la résistance protonique effective du ionomère dans la cathode. La difficulté de la mesure tient au fort couplage entre les phénomènes physiques qui peuvent être à l'origine des surtensions observées lorsque la pile débite du courant : cinétique de l'ORR, transport des protons dans la membrane, ou encore, transport des protons, des électrons et des gaz dans la couche active. Plusieurs approches ont été utilisées, notamment des montages particuliers visant à caractériser une couche active parfois légèrement modifiée et isolée des autres composants. Une autre approche consiste à réaliser une estimation paramétrique *in situ* par spectroscopie d'impédance, à l'aide d'un modèle approprié. La résolution fréquentielle de cette technique permet dans certains cas de découpler les différents phénomènes physiques en jeu.

#### 3.1.1 Mesures ex-situ

Partant du fait qu'il est difficile de mesurer la résistance protonique d'un matériau composite comme les couches actives, qui possèdent à la fois une conduction ionique et électronique, Springer *et al.* ont mesuré la résistance protonique d'une « couche active », réalisée en remplaçant le Pt/C par de la silice. Ils obtiennent des valeurs de résistivité effectives comprises entre 10 et 1000  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  suivant l'humidité relative [208].

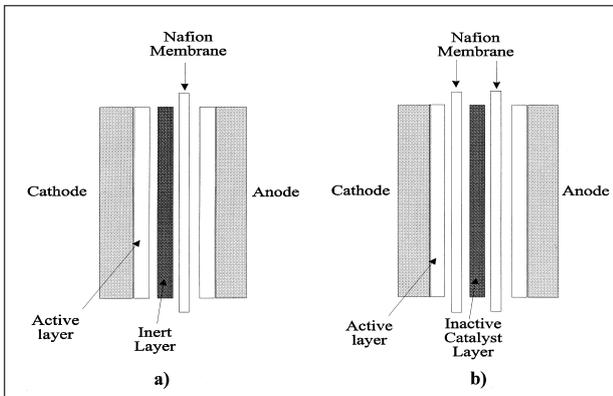


FIGURE 3.1 – Schéma des assemblages utilisés par Boyer *et al.* : (a) couche inerte sans platine contenant 33% de Nafion<sup>TM</sup> et 67% en masse de carbone - chargements variables ; (b) couche « inactive » avec ou sans platine. [209].

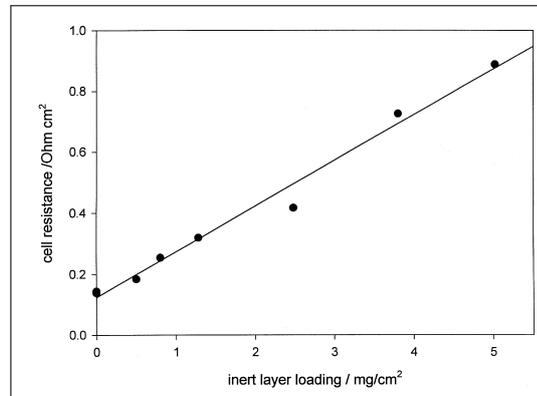


FIGURE 3.2 – Valeurs des résistances totales  $R_{\Omega}$  déduites des courbes de polarisation sous  $\text{O}_2$  corrigées des surtensions d'activation (loi de Tafel). Assemblages de type (a) à différents chargements, figure ci-contre. HR=100%.

Plus tard Boyer *et al.* [209] utilisent un assemblage membrane électrode modifié : une couche inerte, identique à une couche active classique, mais sans platine est placée entre la membrane et la couche active (figure 3.1). Avec cet assemblage, ils mesurent la courbe de polarisation sous oxygène. Celle-ci est ajustée à un modèle simple prenant en compte une

cinétique de Tafel et une chute ohmique donnant la valeur de la résistance  $R_{\Omega}$  (voir figure 3.2). En mesurant  $R_{\Omega}$  pour différents chargements de la couche inerte (donc différentes épaisseurs), les auteurs en déduisent une résistivité effective de  $55\Omega\cdot\text{cm}$ . En utilisant les deux types d'assemblages présentés en figure 3.1 et en variant les fractions volumique d'ionomère, les auteurs obtiennent une relation affine entre la conductivité spécifique et la fraction volumique de ionomère.

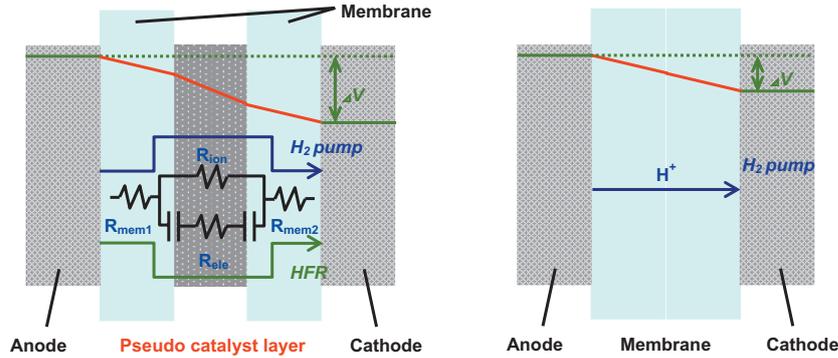


FIGURE 3.3 – Assemblages avec (gauche) et sans (droite) couche inerte utilisés en configuration de pompe à hydrogène ( $\text{H}_2/\text{H}_2$ ) par Iden *et al.* [210]. Le ratio I/C vaut 0.9.

Dans le même esprit, Iden *et al.* ont utilisé un assemblage similaire à celui de la figure 3.1 (b). Leur travail diffère du précédent par la méthode de mesure de la résistance de la couche inerte. Les courbes de polarisation sont tracées en configuration symétrique  $\text{H}_2/\text{H}_2$  : ce sont des droites dont la pente donne la valeur de la résistance ohmique totale  $R_{\Omega}$ . Comme précédemment  $R_{\Omega}$  est la somme des résistances protoniques des membranes  $R_m$  et de la couche inerte  $R_p$  :

$$R_{\Omega} = R_m + R_p \quad (3.1)$$

Deux possibilités s'offrent alors pour connaître la résistance de la membrane : la mesurer à l'aide d'un AME sans couche inerte, ou bien l'assimiler à la résistance haute fréquence (voir figure 3.3), ce qui aboutit sensiblement à la même valeur. Comparée à la méthode de Boyer *et al.* cette technique procure les avantages de ne pas faire d'hypothèse sur la cinétique, de contrôler plus facilement la teneur en eau du ionomère, et de n'utiliser qu'un seul assemblage pour connaître  $R_p$ . Cela a permis aux auteurs de systématiquement tester leurs assemblages pour différentes humidités relatives. En revanche, les auteurs précisent qu'il est nécessaire de travailler avec une couche inerte sans platine.

Siroma *et al.* ont réalisé un montage spécifique pour mesurer à la fois la résistance protonique et la résistance électronique dans le plan d'une couche active. Le schéma de leur montage est donné en figure 3.4. Le principe de la méthode consiste à mesurer le courant ionique et le courant électronique allant dans la direction opposée à un gradient de potentiel imposé dans une direction du plan de la couche active. Il faut pour cela s'assurer qu'aucun courant n'est transféré entre la phase solide et l'électrolyte. Cela est réalisé en maintenant une différence de potentiel égale à  $E_{OCV}$  entre les deux phases en tout point de plan. En pratique, 2 potentiostats écartés d'une certaine distance suffisent, à conditions que les résistivités électroniques et ioniques soient homogènes dans le plan.

Après cela, le courant ionique est mesuré par les ampèremètres A1 et A3 de la figure 3.4 et le courant électronique est mesuré par les ampèremètres A2 et A4. L'étude a été réalisée à différentes humidités relatives. Le dédoubleage des ampèremètres permet de vérifier l'égalité des courants mesurés à gauche et à droite, pour s'assurer qu'il n'y a pas de transfert de charge entre le carbone et l'électrolyte. La résistance mesurée est rapportée à la section traversée. C'est à notre connaissance la seule méthode mise en pratique pour mesurer à la fois les deux types de résistances sur une même couche active. Selon l'humidité relative, les auteurs obtiennent une résistance protonique 2 à 3 ordres de grandeur supérieure à la résistance électronique.

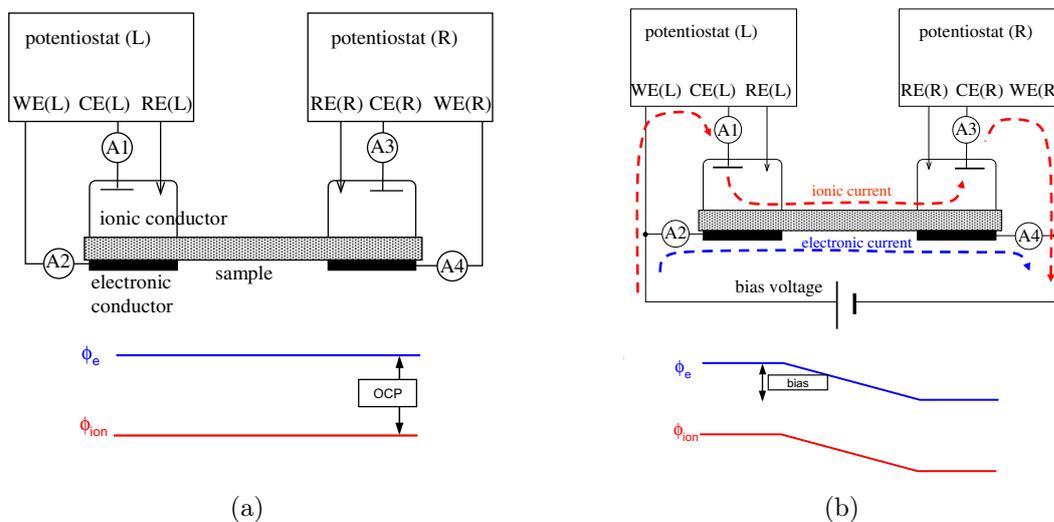


FIGURE 3.4 – Montage réalisé par Siroma *et al.* pour mesurer la résistance protonique et électronique dans le plan d'une couche active. (a) En circuit ouvert, aucun courant électronique ni ionique n'est mesuré par les ampèremètres A1, A2, A3 et A4. L'OCV  $E_{OCV}$  est mesuré entre l'électrode de référence RE et l'électrode de travail WE; (b) On applique une différence de potentiel entre la gauche et la droite, tout en imposant  $E_{OCV}$  entre WE et RE à droite comme à gauche afin qu'aucun courant ne soit transféré de la phase solide à l'électrolyte. Les ampèremètres A1 et A3 mesurent en principe le même courant ionique, et les ampèremètre A2 et A4 mesurent le même courant électronique. Extrait de [211].

Les mesures stationnaires présentées ici nécessitent des montages spécifiques. Elles sont parfois lourdes à mettre en œuvre et peu adaptées à une étude systématique lors de la caractérisation de nouveaux AME, ou lors d'un test de vieillissement.

### 3.1.2 Mesures in-situ

Une autre approche pour mesurer la résistance protonique d'électrode consiste à utiliser des AME tels quels et de les caractériser par spectroscopie d'impédance électrochimique. De nombreux travaux ont été publiés depuis Lefebvre *et al.* en 1999 en utilisant la spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$  [212, 213, 74, 214, 215, 216, 217, 218, 219]. Dans une

telle configuration le système est simplifié au maximum, la pile ne produit pas de courant. Les seuls phénomènes en jeu considérés dans ces travaux sont donc la chute ohmique dans l'électrolyte et le chargement/déchargement de la double couche électrochimique. Le modèle sera présenté plus en détail dans la section 3.3. Ce modèle ne décrit pas toujours idéalement les spectres expérimentaux, ce qui explique pourquoi les premiers travaux sur le sujet sont qualitatifs et ne présentent pas de valeurs de résistance protonique. Liu *et al.* ainsi que Young *et al.* ont eux réalisés des études quantitatives avec cette technique, en faisant par exemple varier le ratio I/C et l'humidité relative [216, 217, 218].

La mesure peut se faire également à partir de spectres d'impédances réalisés en configuration  $H_2/O_2$ . Les modèles décrivant l'électrode sont plus complexes. Springer *et al.* sont les premiers à appliquer aux cas des PEMFC un modèle d'électrode volumique pour prendre en considération l'effet de la résistance protonique d'électrode, d'abord sur la courbe de polarisation [208], puis sur les spectres d'impédances [220]. Eikerling et Kornyshev ont ensuite proposé un modèle d'impédance d'électrode dont les solutions sont analytiques ou numériques suivant les régimes de fonctionnement : notamment limitation par la migration des protons avec et sans limitation par la diffusion de l'oxygène [221]. Jaouen *et al.* ont également modélisé l'impédance d'une PEMFC pour ces différents régimes [222]. Makharia *et al.* ont abouti au même modèle pour une couche active en absence de limitation par le transport d'oxygène, et aux faibles courants [223]. Ils ont utilisé ce modèle pour estimer la résistance protonique d'électrode à différents courants, à 100%HR. Enfin, Kulikovsky a abouti à un modèle analytique proche des modèles [221, 222] en utilisant une équation de Butler-Volmer plutôt que l'approximation de Tafel. Kulikovsky et Reshetenko ont récemment utilisé ce modèle pour estimer ses paramètres, dont la conductivité protonique, à partir de spectres expérimentaux et pour les faibles courants [224].

Les modèles d'impédance pour des électrodes volumiques appliquées aux PEMFC sont donc bien connus dans la littérature. Ils sont applicables directement pour mesurer la résistance protonique d'électrode à la fois pour une électrode bloquante ( $H_2/N_2$ ) et pour une électrode débitant un faible courant, ( $H_2/O_2$ ). Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons ces modèles et leurs hypothèses en détail avant de les utiliser pour une estimation paramétrique.

### 3.1.3 Résumé des différentes mesures

Les valeurs de résistance mesurées dans la littérature par les différentes méthodes présentées ont été résumées et interprétées suivant les deux paramètres les plus sensibles que sont l'humidité relative et la proportion d'ionomère (voir figure 3.5). Pour cette dernière, les valeurs sont parfois présentées en terme (i) de chargement en ionomère, (ii) de fraction massique de ionomère dans l'électrode, (iii) de fraction volumique de ionomère dans l'électrode et (iv) de ratio I/C. Le ratio I/C, est indépendant du chargement en platine et du ratio Pt/C, c'est aussi le plus utilisé dans la littérature. Toutes les valeurs ont été rapportées à une résistivité protonique effective d'électrode notée  $\rho_p$ , et donc indépendante

de la géométrie de la couche active :

$$\rho_p = \frac{R_p}{L} \quad [\Omega.cm] \quad (3.2)$$

et

$$\rho_p = \frac{1}{\sigma_p} \quad (3.3)$$

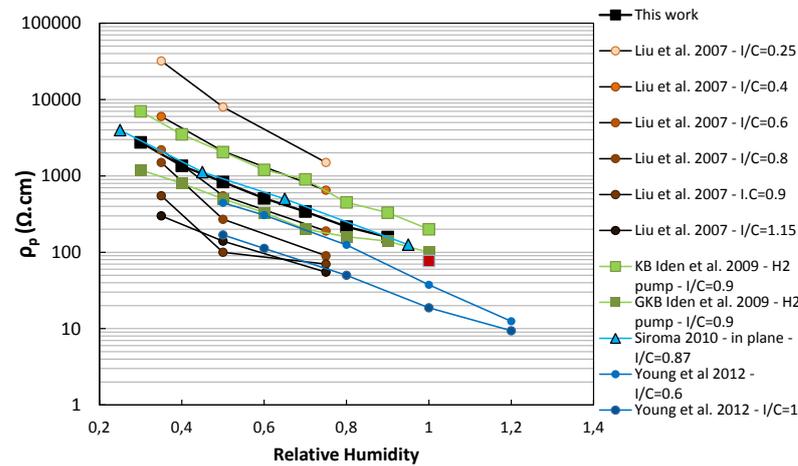
A ce jour, aucune équipe n'a pu valider les résultats avec le même matériau à la fois par spectroscopie d'impédance et par une méthode stationnaire. Toutefois les résultats de la littérature s'accordent sur les principaux paramètres influençant la conductivité protonique dans l'électrode : la décroissance de  $\rho_p$  avec l'humidité relative est exponentielle, de même que la décroissance  $\rho_p$  avec le ratio I/C. Certains paramètres ne sont que rarement étudiés. On remarque qu'avec leur montage de pompe à hydrogène, Iden *et al.* ont mesuré  $\rho_p$  pour deux types de carbones différents, à composition équivalente [210]. Les résultats révèlent une forte variation entre les deux types d'électrodes : l'électrode contenant du carbone Ketjen Black™ graphitisé possède une plus faible résistivité protonique (différence d'un facteur 2 à 5). La température peut également jouer un certain rôle sur la conductivité du ionomère.

## 3.2 Matériaux utilisés

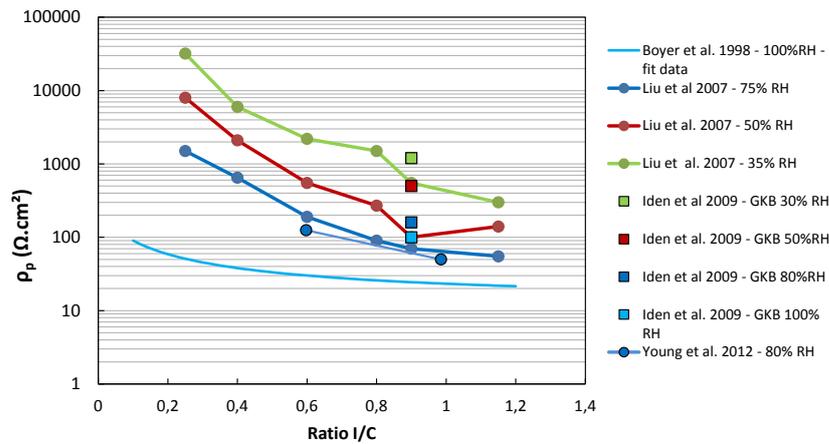
TABLE 3.1 – Caractéristiques des AME testés

Référence	Anode	Membrane	Cathode				
	Chargement Pt (mg/cm <sup>2</sup> )	Type	Chargement Pt (mg/cm <sup>2</sup> )	Type de Pt/C	Type de C	I/C	épaisseur (μm)
Solvicore® H400E	≈ 0.1	—	≈ 0.4	—	—	—	—
CEA 1	0.2	Nafion® XL	0.4	—	—	—	≈ 15 ± 20
CEA 2	0.2	—	0.4	—	—	—	—
IP-V-ref	0.09	Nafion® XL	0.2	40% Pt TEC10V40E	Vulcan 240m <sup>2</sup> /g	—	7.5 ± 2
IP-V-20	0.08	Nafion® XL	<b>0.4</b>	<b>20% Pt</b> <b>TEC10V20E</b>	Vulcan 240m <sup>2</sup> /g	—	38 ± 3
IP-E-woPt	0.1	Nafion® XL	<b>0</b>	—	<b>E-Type</b> <b>800m<sup>2</sup>/g</b>	—	—
IP-V-woPt	0.1	Nafion® XL	<b>0</b>	—	Vulcan 240 m <sup>2</sup> /g	—	—
IP20	0.1	Nafion® XL	0.2	TEC10V40E	Vulcan 240m <sup>2</sup> /g	<b>0.4</b>	7 ± 3
IP33	0.1	Nafion® XL	0.2	TEC10V40E	Vulcan 240m <sup>2</sup> /g	<b>0.8</b>	7 ± 2

Dans ce chapitre, ainsi que dans les chapitres suivants, les AME utilisés ont pour origine 2 fabricants commerciaux (Solvicore® et Ion Power®) et le CEA. Les spécification et caractéristiques sont données dans le tableau 3.1. Deux types d'AME constituent notre



(a)



(b)

FIGURE 3.5 – Confrontation des résultats de la littérature pour les différentes méthodes de mesures : (a) résistivité effective en fonction de l'humidité relative et (b) résistivité effective en fonction du ratio ionomère/carbone. La comparaison est rendue difficile par les différents procédés de fabrication, types de carbone utilisés, méthode de mesure et température de mesure. Tous les résultats ont été obtenus avec du Nafion™.

référence : les AME Solvicore<sup>®</sup> H400E, dont les caractéristiques ne sont pas divulguées par le fabricant, et les AME IP-V-ref dont les caractéristiques sont connues.

Pour les AME Ion-Power<sup>®</sup>, les différentes caractéristiques tels que le ratio ionomère/carbone (I/C), le ratio Pt/C, le chargement en platine à la cathode, ainsi que le type de carbone varient par rapport à la référence IP-V-ref ont pu être modifiées. L'avantage des AME Solvicore<sup>®</sup> est que leur performances sont très reproductibles, et que les spectres d'impédances H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> obtenus sont facilement ajustables au modèle.

### 3.3 Modèles d'électrode volumique

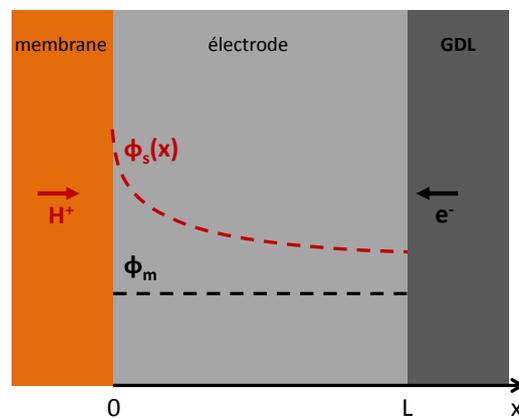


FIGURE 3.6 – Schéma de l'électrode, et des profils de potentiels de l'électrolyte ( $\phi_s$ ) et de la phase carbone ( $\phi_m$ ).

Nous présentons ici les modèles d'électrode volumique relatés dans la littérature avec leurs hypothèses. Contrairement aux modèles présentés dans le chapitre I qui sont de modèles 0D, les modèles d'électrode volumique sont des modèles 1D dans la direction perpendiculaire à l'électrode (voir figure 3.6). Ce sont des modèles macro-homogènes puisque les grandeurs caractéristiques considérées sont moyennées sur un volume caractéristique.

#### 3.3.1 Modèle de performance (fonctionnement H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>)

Ce modèle constitue notre point de départ. Le transport d'oxygène est supposé idéal : aucun gradient de concentration n'existe, que ce soit dans la couche active, ou dans la GDL. La résistivité électronique de la phase carbone est également négligée. L'électrode est alors caractérisée par sa résistivité protonique  $\rho_p$  et par sa capacité de double couche volumique  $c_{dl}$ . Ces deux paramètres sont des paramètres effectifs (moyennés sur un nombre représentatif d'agglomérats) considérés homogènes.

Soit  $\phi_s$  le potentiel de l'électrolyte, l'équation de conservation des charges s'écrit alors :

$$c_{dl} \frac{\partial \phi_s}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = -i_F(x, t) \quad (3.4)$$

$j$  est la densité surfacique de courant, dépendant de la position et  $i_F$  est un terme source qui représente la densité volumique de courant générée par l'ORR. Compté positivement, il peut être modélisé par une loi de Tafel, avec une densité volumique de courant d'échange  $i^0$  et une pente de Tafel  $b$  pour l'ORR et  $\eta$  la surtension d'électrode :

$$i_F(x, t) = i^0 \exp\left(-\frac{\eta(x, t)}{b}\right) \quad (3.5)$$

La loi d'Ohm locale s'écrit :

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial x} = -\rho_p j(x, t) \quad (3.6)$$

En combinant les équations, 3.4, 3.5 et 3.6, on aboutit à l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$-\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} + \rho_p c_{dl} \frac{\partial \phi_s}{\partial t} = -\rho_p i^0 \exp\left(-\frac{\eta(x, t)}{b}\right) \quad (3.7)$$

**N.B. :** Pour faire le lien entre la surtension  $\eta$  et le potentiel de l'électrolyte  $\phi_s$ , il faut faire appel au potentiel de la phase métallique  $\phi_m$ , considéré uniforme et invariant dans le temps :

$$\phi_m - \phi_s(x, t) = E_c(x, t) \quad (3.8)$$

Par définition de la surtension à la cathode :

$$\eta(x, t) = E^c(x, t) - E_c^0 \quad (3.9)$$

Cette valeur est négative et donc :

$$\eta(x, t) = \phi_m - \phi_s(x, t) - E_c^0 \quad (3.10)$$

En particulier :

$$\frac{\partial \phi_s}{\partial x} = -\frac{\partial \eta}{\partial x} \quad (3.11)$$

Pour modéliser la courbe de polarisation, le cas stationnaire est considéré, l'équation se simplifie en :

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} = \rho_p i^0 \exp\left(-\frac{\eta(x)}{b}\right) \quad (3.12)$$

Soit d'après et 3.11 :

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} = -\rho_p i^0 \exp\left(-\frac{\eta(x)}{b}\right) \quad (3.13)$$

Cette équation est proche de l'équation de Poisson-Boltzmann. Elle possède une solution analytique non explicite. Soit  $\theta$ , nombre adimensionnel solution de l'équation :

$$2\theta \tan \theta = \frac{IR_p}{b} = \frac{R_p}{R_{ct}} \quad (3.14)$$

où  $R_p$  est la résistance protonique d'électrode,  $R_{ct}$  la résistance de transfert de charge (en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), et  $I$  le courant global en  $\text{A}/\text{cm}^2$  ( $I = j(0)$ ).

On montre qu'alors, il est possible d'intégrer le potentiel sous la forme suivante :

$$\eta(x) = b \log \left( \frac{I}{i^0 L} \right) + b \log \left[ \frac{\theta}{\tan \theta} (1 + \tan^2 \theta (1 - x/L)) \right] \quad (3.15)$$

Les détails de la résolution sont présentés en annexe 5.5.

L'expression du profil de surtension 3.15 donne accès au profil de densité volumique de courant via la loi de Tafel 3.5 :

$$i_F(x) = \frac{I}{L} \frac{\theta}{\tan(\theta)} [1 + \tan^2 \theta (1 - x/L)] \quad (3.16)$$

La courbe de polarisation se déduit de l'expression de la surtension pour  $x=0$  (éq. 3.15) :

$$U_{cell} = E_c^0 - IR_{HF} - b \log \left( \frac{I}{i^0 L} \right) - b \log \left[ \frac{\theta}{\tan \theta} (1 + \tan^2 \theta) \right] \quad (3.17)$$

Le premier logarithme représente la surtension de Tafel dans le cas où l'électrode est plane, ou dans le cas d'une résistance protonique d'électrode nulle. Le deuxième logarithme représente la chute ohmique dans la couche active. L'effet de  $R_p$  sur les courbes de polarisation est analysé sur la figure 3.7a. Afin de faire apparaître une résistance effective, l'expression 3.18 s'exprime sous une forme légèrement différente à l'aide de 3.14 :

$$U_{cell} = E_c^0 - b \log \left( \frac{I}{i^0 L} \right) - IR_p^{eff} - IR_{HF} \quad (3.18)$$

avec :

$$R_p^{eff} = \frac{R_p}{2\theta \tan \theta} \log \left[ \frac{\theta}{\tan \theta} (1 + \tan^2 \theta) \right] \quad (3.19)$$

Cette résistance dépend du courant débité, de la résistivité effective de l'électrode, de l'épaisseur de l'électrode, et de la pente de Tafel. La valeur du nombre  $IR_p/b$  détermine le régime de fonctionnement de l'électrode. Et pour les régimes de faibles courants, on peut vérifier<sup>4</sup> que  $R_p^{eff}$  a une valeur proche de  $R_p/3$  :

$$\frac{IR_p}{b} \ll 1 \Leftrightarrow R_p^{eff} \approx R_p/3 \quad (3.20)$$

Lorsque cette condition (3.20) est vérifiée l'électrode fonctionne de façon homogène. Le profil de densité de courant est plat (voir figure 3.7b). Pour de valeurs proches de 1 ou supérieures, la densité volumique de courant est plus élevée proche de la membrane. Il est également possible de définir la profondeur de pénétration  $\delta$  comme ceci [225] :

$$\delta = \sqrt{\frac{b}{IR_p}} L \quad (3.21)$$

Cette profondeur de pénétration est comparée à l'épaisseur de l'électrode. Lorsque  $\delta \gg L$  l'électrode fonctionne de façon homogène.

---

4. Le graph reliant  $R_p^{eff}$  et  $R_p$  suivant le régime de courant est donné en annexe 5.5

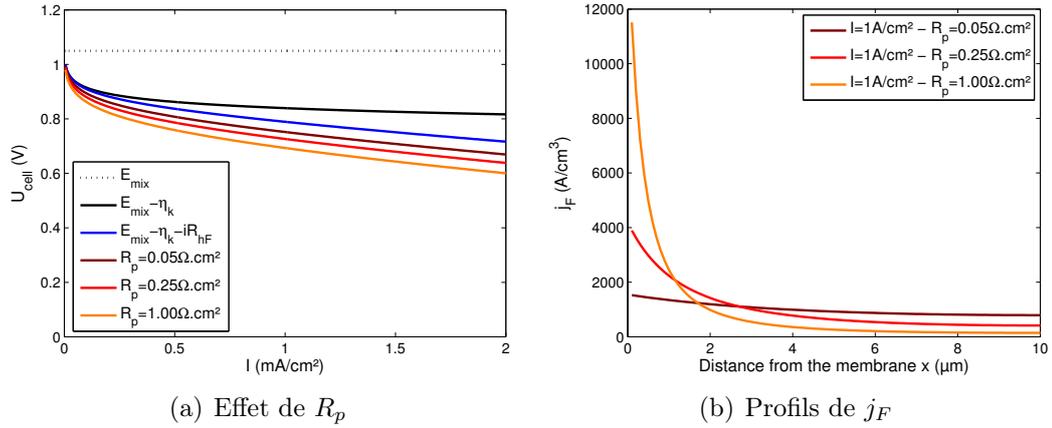


FIGURE 3.7 – (a) Courbes de polarisation simulées avec l'équation 3.18, en retirant successivement les contributions de la cinétique, de la chute ohmique dans la membrane, puis de chute ohmique dans l'électrode pour les différentes valeurs de  $R_p$  et (b) profils de densité volumique de courant associés, calculés à l'aide de l'équation 3.16, pour les paramètres suivants :  $L = 10\mu\text{m}$  ;  $b = 0.05\text{V}$  ;  $j^0 = 2.10^{-3}\text{mA/cm}_{\text{geo}}^2$  ;  $R_{HF} = 0.06\Omega.\text{cm}^2$ .

### 3.3.2 Modèle d'impédance $\text{H}_2/\text{O}_2$

Pour calculer l'impédance à partir d'un tel modèle d'électrode, il faut résoudre en régime transitoire l'équation aux dérivées partielles 3.22 :

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} - \rho_p c_{dl} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\rho_p i^0 \exp\left(-\frac{\eta(x, t)}{b}\right) \quad (3.22)$$

Les hypothèses de la spectroscopie d'impédance s'appliquent : le petit signal dynamique  $\Delta\eta$  se superpose à la surtension en régime permanent. On obtient :

$$\frac{\partial^2 (\eta(x, 0) + \Delta\eta)}{\partial x^2} - \rho_p c_{dl} \frac{\partial \Delta\eta}{\partial t} = -\rho_p i^0 \exp\left(-\frac{\eta(x, 0) + \Delta\eta}{b}\right) \quad (3.23)$$

L'amplitude de la perturbation étant petite devant la valeur de la surtension en régime permanent, il est encore possible de simplifier, en développant au premier ordre le terme de droite :

$$\frac{\partial^2 (\eta(x, 0) + \Delta\eta)}{\partial x^2} - \rho_p c_{dl} \frac{\partial \Delta\eta}{\partial t} = -\rho_p i^0 \exp\left(-\frac{\eta(x, 0)}{b}\right) \left(1 - \frac{\Delta\eta}{b}\right) \quad (3.24)$$

En ne gardant que les petits signaux et en passant dans le domaine de Fourier, on obtient l'équation différentielle à résoudre pour obtenir les impédances :

$$\frac{\partial^2 \tilde{\Delta\eta}}{\partial x^2} = \left[ i\omega \rho_p c_{dl} b + \rho_p i^0 \exp\left(-\frac{\eta(x, 0)}{b}\right) \right] \left( \frac{\tilde{\Delta\eta}}{b} \right) \quad (3.25)$$

Les signes «  $\sim$  » dénotent les transformées de Fourier et  $i$ , la solution de  $i^2 = -1$ . **Cette équation n'admet pas de solution analytique pour le cas général** à notre connaissance. Elle peut toutefois être résolue numériquement. **Pour les régimes de faibles**

**courant** et en régime permanent, la densité volumique de courant est pratiquement homogène dans l'épaisseur de l'électrode (voir figure 3.7). Cela équivaut à écrire :

$$i^0 \exp\left(-\frac{\eta(x)}{b}\right) \approx \frac{I}{L} \quad (\text{regime de faible courant}) \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{\Delta}\eta}{\partial x^2} + \left[-i\omega\rho_p c_{dl} b - \rho_p \frac{I}{L}\right] \left(\frac{\tilde{\Delta}\eta}{b}\right) = 0 \quad (3.27)$$

Il s'agit d'une équation différentielle du second ordre, à coefficients constants. Sa solution est donc de la forme :

$$\tilde{\Delta}\eta = A \cos \sqrt{-i\omega\rho_p c_{dl} - \frac{\rho_p I}{bL}} x + B \sin \sqrt{-i\omega\rho_p c_{dl} - \frac{\rho_p I}{bL}} x \quad (3.28)$$

Les coefficients A et B s'obtiennent en utilisant les conditions aux limites suivantes :

$$\frac{\partial \tilde{\Delta}\eta}{\partial x}(L) = 0 \Leftrightarrow A = -B \frac{\sin \sqrt{-i\omega\rho_p c_{dl} - \frac{\rho_p I}{bL}} L}{\cos \sqrt{-i\omega\rho_p c_{dl} - \frac{\rho_p I}{bL}}} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial \tilde{\Delta}\eta}{\partial x}(0) = -\rho_p \tilde{\Delta}I \Leftrightarrow A = -\frac{\rho_p \tilde{\Delta}I}{\sqrt{-i\omega\rho_p c_{dl} - \frac{\rho_p I}{bL}}} \quad (3.30)$$

D'où l'expression de  $\Delta\eta(x)$ , et finalement l'impédance pour le régime des faibles courants est définie ainsi :

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{\Delta}\eta(0)}{\tilde{\Delta}I} = \frac{\rho_p L}{\sqrt{-i\omega\rho_p c_{dl} - \frac{\rho_p I}{bL}}} \cotan \sqrt{-i\omega\rho_p c_{dl} - \frac{\rho_p I}{bL}} L \quad (3.31)$$

Cette expression s'exprime également avec des quantités surfaciques plutôt que volumiques :

$$Z(\omega) = \frac{R_p}{\sqrt{-i\omega R_p C_{dl} - \frac{R_p}{R_{ct}}}} \cotan \sqrt{-i\omega R_p C_{dl} - \frac{R_p}{R_{ct}}} \quad (3.32)$$

Il est également possible de résoudre l'équation 3.27 avec des fonctions hyperboliques au lieu des fonctions trigonométrique. L'expression de l'impédance devient alors :

$$Z(\omega) = \frac{R_p}{\sqrt{i\omega R_p C_{dl} + \frac{R_p}{R_{ct}}}} \coth \sqrt{i\omega R_p C_{dl} + \frac{R_p}{R_{ct}}} \quad (3.33)$$

Les spectres comportent une pente à 45° caractéristique de la propagation de la perturbation dynamique dans l'épaisseur de l'électrode. La figure 3.8 nous montre qu'en augmentant  $R_p$ , la longueur de la pente à 45° augmente. Pour ce modèle, le demi-cercle est simplement translaté vers la droite, son diamètre reste inchangé et vaut  $b/I$ . Dans le

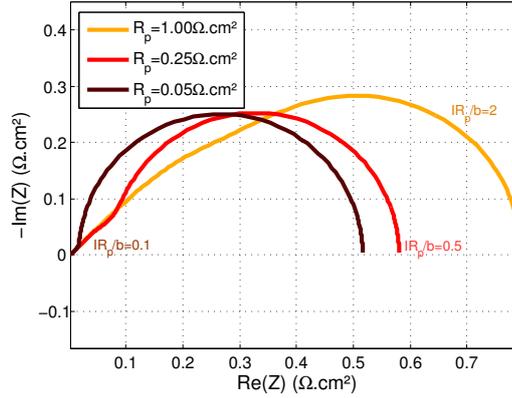


FIGURE 3.8 – Diagrammes de Nyquist pour différentes valeurs de  $R_p$ , pour une pile en configuration  $H_2/O_2$ . Modèle valable aux faibles courants, calculé avec l'équation 3.33 pour  $C_{dl} = 0.030F/cm^2$ ;  $b = 0.05V$ ;  $I = 0.1A/cm^2$ .

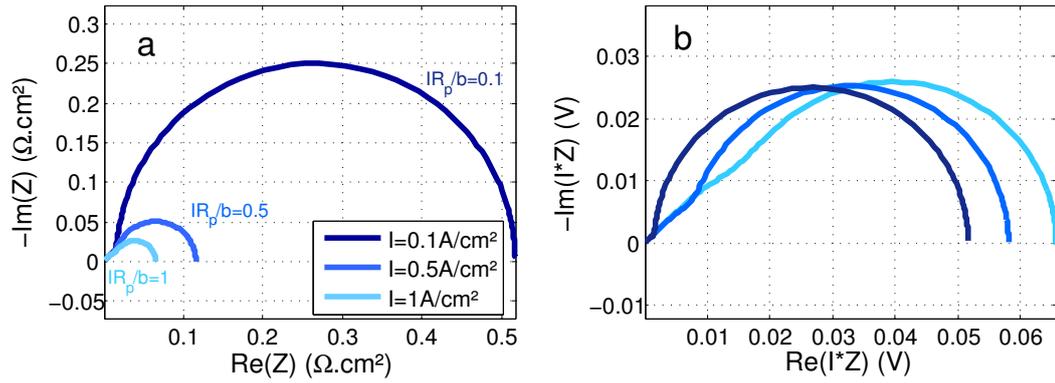


FIGURE 3.9 – Diagrammes de Nyquist (a) et de Tafel (b) pour différentes valeurs de  $I$ , pour une pile en configuration  $H_2/O_2$ . Modèle valable aux faibles courants, calculé suivant l'équation 3.33 et pour  $C_{dl} = 0.030F/cm^2$ ;  $b = 0.05V$ ;  $R_p = 0.05\Omega.cm^2$ .

domaine de validité du modèle, c'est-à-dire lorsque  $R_p/R_{ct} \ll 1$ , le spectre coupe l'axe des abscisses aux basses fréquences en  $b/I + R_p/3$ . Sur la figure 3.8, la courbe orange a été tracée pour  $IR_p/b = 2$ , soit en dehors de domaine de validité du modèle, il n'y a pas de point d'inflexion aux hautes fréquences.

Lorsque le courant augmente, la taille des spectres diminue. Pour plus de clarté, les impédances de Tafel sont tracées (figure 3.9b). Dans le domaine de validité du modèle, tous les spectres ont alors un diamètre identique, seule la forme change : aux plus forts courants, la proportion du spectre affecté par la pente à  $45^\circ$  augmente.

### 3.3.3 Modèle d'impédance $H_2/N_2$

Le modèle précédent peut être simplifié dans le cas où aucun transfert de charge n'est possible ( $R_{ct} \rightarrow \infty$ ). L'expression de l'impédance 3.33 devient alors :

$$Z(\omega) = \sqrt{\frac{R_p}{i\omega C_{dl}}} \coth \sqrt{i\omega R_p C_{dl}} \quad (3.34)$$

On retrouve l'équation d'un Warburg de diffusion-convection pour  $a = \sqrt{R_p/C_{dl}}$  et  $\tau = R_p C_{dl}$  (voir tableau 2.1 :  $Z_{W_b} = \sqrt{\frac{a^2}{i\omega}} \coth(\sqrt{i\omega\tau})$ ).

Ce modèle simplifié ne comporte plus que 2 paramètres. Il nous servira dans les mesures en configuration  $H_2/N_2$ . Le spectre présente une pente à  $45^\circ$  aux hautes fréquences, caractéristique d'une diffusion de potentiel et une pente verticale aux basses fréquences, caractéristique du comportement purement capacitif, (demi-cercle de diamètre infini). L'intersection entre la pente basse fréquences verticale et l'axe des abscisses vaut  $R/3$ , ce qui permet d'estimer graphiquement, sans faire d'ajustement, la résistance protonique d'électrode. Cela constitue le modèle de référence avec lequel les paramètres des spectres d'impédances  $H_2/N_2$  expérimentaux sont estimés dans la suite du chapitre.

### 3.3.4 Équivalence modèle physique – ligne de transmission

Les lignes de transmission 1D permettent de représenter de façon discrétisée et à l'aide de schémas électriques, les équations différentielles qui gouvernent le problème. La solution de l'impédance obtenue à l'aide d'une ligne de transmission converge avec la solution continue quand le nombre de boucles élémentaires tend vers l'infini. Ces représentations ont l'avantage de permettre le calcul d'impédance pour des électrodes dont les propriétés caractéristiques ( $\rho_p$  et  $c_{dl}$ ) ne seraient pas distribuées uniformément dans l'épaisseur. En pratique, pour calculer l'impédance d'une ligne de transmission, on établit une relation de récursivité de type :

$$Z_{k+1} = f(Z_k) \quad (3.35)$$

Il est simple de trouver une telle relation en l'absence de chute ohmique dans une des

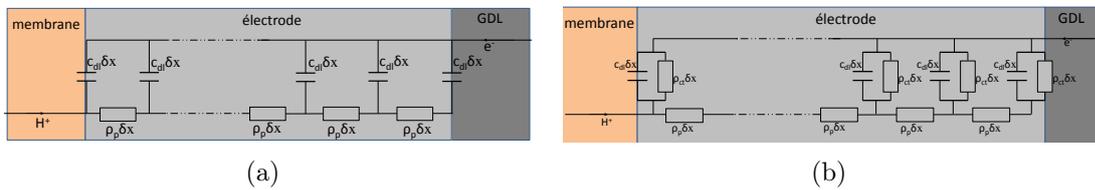


FIGURE 3.10 – Lignes de transmission pour une électrode bloquante, en configuration  $H_2/N_2$  (a) et pour une électrode passante, en configuration  $H_2/O_2$  (b).

deux branches. Ici, la résistivité de la branche électronique est considérée comme nulle. Soit  $z_{ct,k}$  l'impédance des branches verticales pour l'élément  $k$ , et  $\rho_{p,k}$  la résistivité protonique de l'élément  $k$ .  $z_{ct,k}$  correspond à l'impédance d'une capacité dans le cas de l'électrode bloquante (figure 3.10a) et à l'impédance de l'association en parallèle d'une capacité et

d'une résistance dans le cas de l'électrode passante (figure 3.10b). Le calcul de l'impédance est itératif, de la droite vers la gauche :

$$\begin{cases} Z_1 &= z_{ct,n} + \rho_{p,n} \\ Z_{k+1} &= (Z_k \parallel z_{ct,n-k+1}) + \rho_{p,n-k+1} \delta x \end{cases} \quad (3.36)$$

Lorsque la résistivité d'une des deux branches (celle de la phase carbone dans le cas des PEMFC) ne peut pas être négligée, il faut réaliser des transformations triangle-étoile pour parvenir à trouver une relation de récurrence. Siroma *et al.* ont réalisé ce travail, et ont pu ainsi calculer les impédances de lignes de transmissions pour différentes conditions [226].

### 3.4 Biais du modèle de spectroscopie H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

Comme relaté dans la littérature, un des freins à l'emploi systématique de la spectroscopie d'impédance H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> comme caractérisation électrochimique de routine est la non conformité des spectres expérimentaux par rapport aux prédictions des modèles de référence. En particulier, les origines de la pente basse fréquence non verticale observée sur les spectres expérimentaux, ainsi que la déviation des pentes haute fréquence expérimentales par rapport aux 45° théoriques, sont étudiées dans cette section.

#### 3.4.1 Prise en compte de la résistance électronique du support carboné

Il est possible d'affiner le modèle d'impédance calculé précédemment dans le cas d'une électrode bloquante (équation 3.34) mais pour une résistivité de la phase métallique non nulle. Le potentiel de la phase métallique  $\phi_m$  n'est plus constant ni dans le temps ni dans l'espace. Les lois d'Ohm locales dans chaque phase, et la conservation du courant conduisent au système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Delta\phi_s}{\partial x^2} &= -\rho_p c_{dl} (\Delta\phi_m - \Delta\phi_s) \\ \frac{\partial^2 \Delta\phi_m}{\partial x^2} &= \rho_e c_{dl} (\Delta\phi_m - \Delta\phi_s) \end{cases} \quad (3.37)$$

On montre que l'impédance de l'électrode a pour expression :

$$Z = \frac{\rho_p \rho_e}{\rho_p + \rho_e} L + \frac{2\rho_e \rho_p}{\rho_e + \rho_p} L \frac{1}{\alpha \sinh \alpha} + \frac{\rho_e^2 + \rho_p^2}{\alpha(\rho_e + \rho_p)} L \coth \alpha \quad \alpha = \sqrt{i(\rho_e + \rho_p) c_{dl} \omega L^2} \quad (3.38)$$

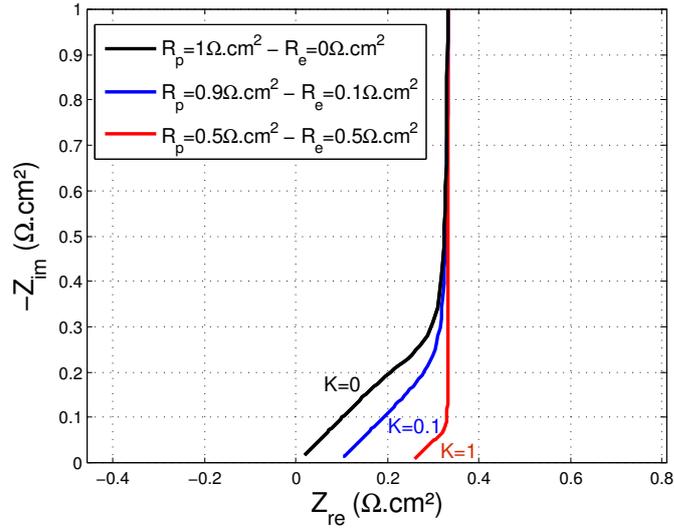


FIGURE 3.11 – Diagrammes de Nyquist obtenus avec 3.39 pour différentes valeurs du rapport  $K = R_e/R_p$ . La somme  $(R_p + R_e)$  est gardée constante.

Soit, en termes de grandeurs surfaciques :

$$Z = \frac{R_p R_e}{R_p + R_e} + \frac{2R_e R_p}{R_e + R_p} \frac{1}{\alpha \sinh \alpha} + \frac{R_e^2 + R_p^2}{\alpha(R_e + R_p)} \coth \alpha \quad \alpha = \sqrt{i(R_e + R_p)C_{dl}\omega} \quad (3.39)$$

Un terme haute fréquence apparaît : l'intersection de la pente à  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses se fait à  $R_p R_e / (R_p + R_e)$ . Ce terme contribue à la valeur mesurée de la résistance haute fréquence, classiquement attribuée à la résistance de la membrane. Cela pose des problèmes de corrélation de paramètres lors de leur estimation : pour estimer proprement à la fois  $R_p$  et  $R_e$ , il faudrait isoler les contributions de la membrane de celles de l'électrode. On retrouve bien sûr l'expression donnée en 3.34 dans le cas où  $R_e$  est nulle.

L'intersection pente à  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses se fait en  $(R_p + R_e)/3$  (voir figure 3.11).

Ce modèle ne sera pas utilisé pour calculer la résistance électronique  $R_e$  car dans le cas des supports carbonés classiques, cette valeur est inférieure à  $R_p$  de 2 à 3 ordres de grandeur suivant l'humidité relative [226]. Il faudrait donc un rapport signal/bruit infime pour pouvoir mesurer son effet sur l'impédance. Ce constat n'est sûrement pas valable dans le cas des électrodes élaborées avec des supports plus originaux visant à remplacer le carbone, comme les oxydes dopés, pour lesquelles la résistance électronique est bien plus élevée (de 1 à 10  $\Omega \cdot \text{cm}$  pour du  $\text{TiO}_2$  d'après [227], à comparer avec les 100 à 1000  $\Omega \cdot \text{cm}$  trouvées dans la littérature pour la résistivité protonique effective dans l'électrode).

### 3.4.2 Hétérogénéité des propriétés de l'électrode

Une des principales hypothèses qui est faite dans la littérature, ainsi que dans ce travail, est l'uniformité des distributions de résistivité et de capacité dans les 3 dimensions

de l'électrode. Il paraît donc intéressant de connaître l'effet d'une distribution hétérogène de ces deux paramètres sur l'impédance.

### Hétérogénéité dans l'épaisseur

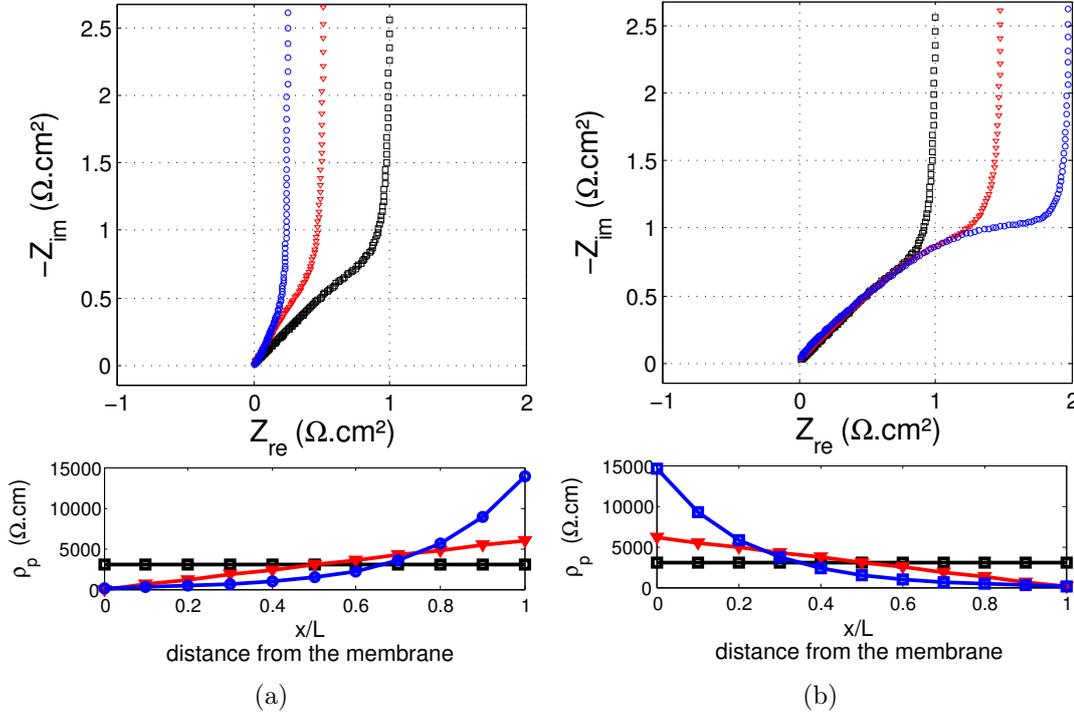


FIGURE 3.12 – Diagrammes de Nyquist obtenus pour différents profils de résistivité croissants (a) et décroissants (b) de la membrane vers l'électrode dans l'épaisseur de l'électrode. Les profils de résistivités vérifient tous  $\int_0^L \rho_p(x) dx = R_{p0} = 3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $L = 10 \mu\text{m}$ .

Une distribution hétérogène de ionomère dans l'électrode est souvent le résultat du procédé de fabrication. Pour les AME de type CCB (*catalyst coated backing*), les agglomérats de l'électrode peuvent pénétrer dans la membrane ionomère lors du passage à chaud par exemple. Dans ce cas, la fraction volumique de ionomère est plus élevée à proximité de la membrane : sa résistivité y est donc plus faible. Le cas inverse où la résistivité serait plus faible à proximité de la GDL est également envisageable. La capacité de double couche peut également évoluer. Si le taux de couverture des particules de carbone augmente avec la fraction volumique, il faut s'attendre à une augmentation de la capacité de double couche. Des simulations ont été réalisées pour différents profils de résistivité, à l'aide du modèle de ligne de transmission (3.36). Des profils croissants et décroissants de résistivité ou de capacité de double couche, permettent de rendre compte de plusieurs phénomènes.

Lorsque le profil de résistivité augmente vers la GDL, (figure 3.12 a) :

- La phase de la région haute fréquence vaut plus de  $45^\circ$ .

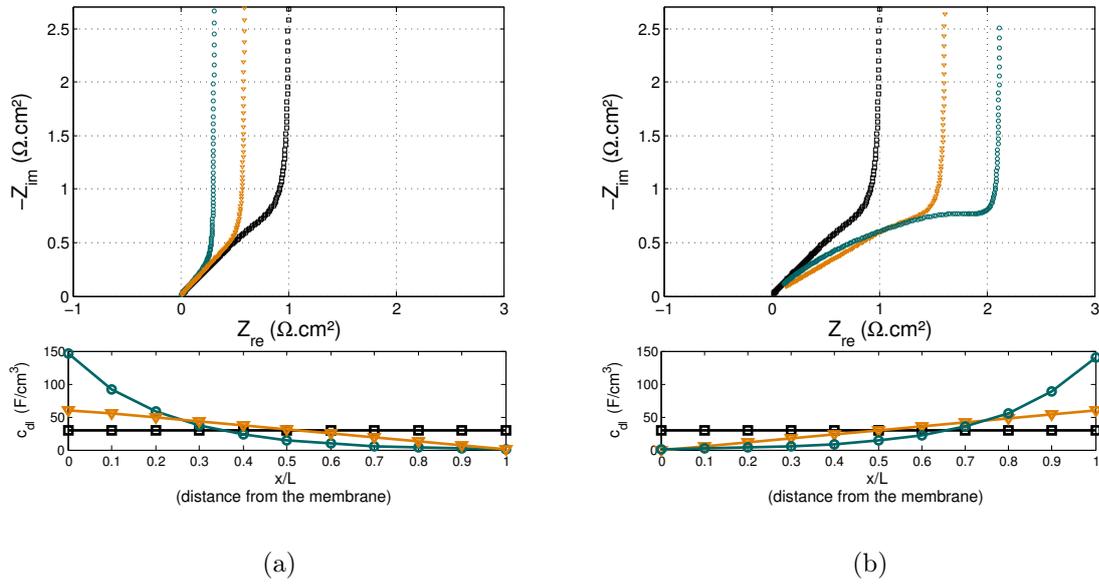


FIGURE 3.13 – Diagrammes de Nyquist obtenus pour différents profils de capacité croissants (a) et décroissants (b) de la membrane vers l'électrode dans l'épaisseur de l'électrode. Les profils de résistivités vérifient tous  $\int_0^L c_{dl}(x)dx = C_{dl0} = 30mF/cm^2 ; L = 10\mu m$ .

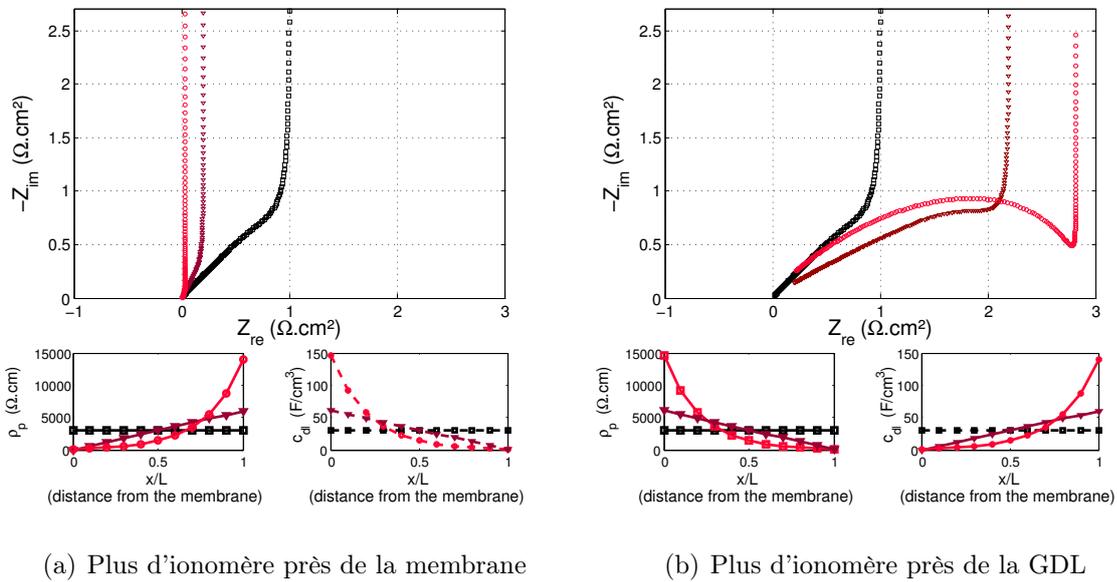


FIGURE 3.14 – Diagrammes de Nyquist obtenus pour différents profils de capacité croissants (a) et décroissants (b) de la membrane vers l'électrode dans l'épaisseur de l'électrode. Les profils de résistivités vérifient tous  $\int_0^L c_{dl}(x)dx = C_{dl0} = 30mF/cm^2 ; L = 10\mu m$ .

- L'intersection de la pente verticale avec l'axe des abscisses ne se fait plus à  $R_p/3$  mais en dessous. Dans ce cas, utiliser le modèle homogène pour estimer les paramètres d'un spectre conduit à sous-estimer la valeur de  $R_p$

Lorsque le profil de résistivité est décroissant vers la GDL, (fig. 3.12b) l'intersection de la pente verticale avec l'axe des abscisses ne se fait plus à  $R_p/3$  mais au dessus. Dans ce cas, utiliser le modèle homogène pour estimer les paramètres d'un spectre conduit à surestimer la valeur de  $R_p$ .

Sur la figure 3.13a, lorsque le profil de capacité de double couche est décroissant vers la GDL, la pente haute fréquence change peu par rapport au spectre de référence, mais l'intersection de la pente verticale basse fréquence avec l'axe des abscisses se fait en dessous de  $R_p/3$ .

Lorsque le profil de capacité augmente vers la GDL (fig. 3.13b), la pente haute fréquence est inférieure à 45°. Les spectres s'aplatissent.

Enfin, la figure 3.14 combine les deux effets, en ne montrant que les cas réalistes où une augmentation de capacité de double couche, synonyme d'augmentation de fraction volumique d'ionomère, est corrélée avec une baisse de la résistivité protonique. Les conclusions sont les mêmes que précédemment, mais lorsque les deux causes sont combinées, les effets sont plus marqués. Dans le cas le plus extrême, pour des distributions exponentielles de résistivité et de capacité, et dans le cas où la fraction volumique d'ionomère est plus importante près de la membrane, un début de boucle apparaît avant la pente basse fréquence (figure 3.14b).

Pour un AME de type CCB, une très faible quantité d'ionomère a pu s'immiscer lors du passage à chaud dans la MPL, la rendant faiblement conductrice de protons. Dans ce cas, la distribution en résistivités et capacité de double couche peut être du même type que celles simulées en figure 3.14a.

Toutes ces informations soulignent l'importance de l'homogénéité de la couche active testée lors d'une mesure de résistance protonique par spectroscopie d'impédance H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Elles peuvent appuyer l'interprétation des spectres, mais étant donnée la grande variété de distributions de ionomère possible sur des AME non-idéaux, il paraît illusoire de vouloir utiliser arbitrairement l'un de ces modèles pour estimer les paramètres d'impédance, notamment  $\rho_p(x)$ .

### Hétérogénéités dans le plan

Cette partie fait suite à des mesures d'impédances sur des AME dont l'épaisseur est irrégulière (voir figure 3.15). Les spectres d'impédance expérimentaux présentent deux principales caractéristiques (i) la pente de la zone haute fréquence augmente de façon continue, autrement dit, il n'y a pas de rupture de pente séparant la pente basse fréquence de pente haute fréquence, et (ii) la pente basse fréquence n'est pas verticale (comportement de CPE aux basses fréquences).

Après observation de l'AME au SEM, une épaisseur très hétérogène a été décelée sur

ces AME. Une meilleure compréhension de l'influence que peut avoir un tel profil d'épaisseur sur les spectres  $H_2/N_2$  est donc nécessaire.

Pour cela l'impédance est modélisée par un modèle pseudo-2D constitué de  $n$  lignes de transmissions en parallèle, possédant des épaisseurs variables  $L$ . Ici,  $\rho_p$  et  $c_{dl}$  sont considérés uniformes dans l'épaisseur. Notons  $L(y_k)$ , la valeur de l'épaisseur à la position  $y$  du plan. Chaque impédance se calcule alors de la façon suivante :

$$Z(y_k) = \sqrt{\frac{\rho_p}{i\omega c_{dl}}} \coth \sqrt{i\omega \rho_p c_{dl} L_k^2} \quad (3.40)$$

L'admittance de l'ensemble des  $n$  électrodes en parallèle vaut alors :

$$Y_{tot} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \frac{1}{Z(y_k)} \quad (3.41)$$

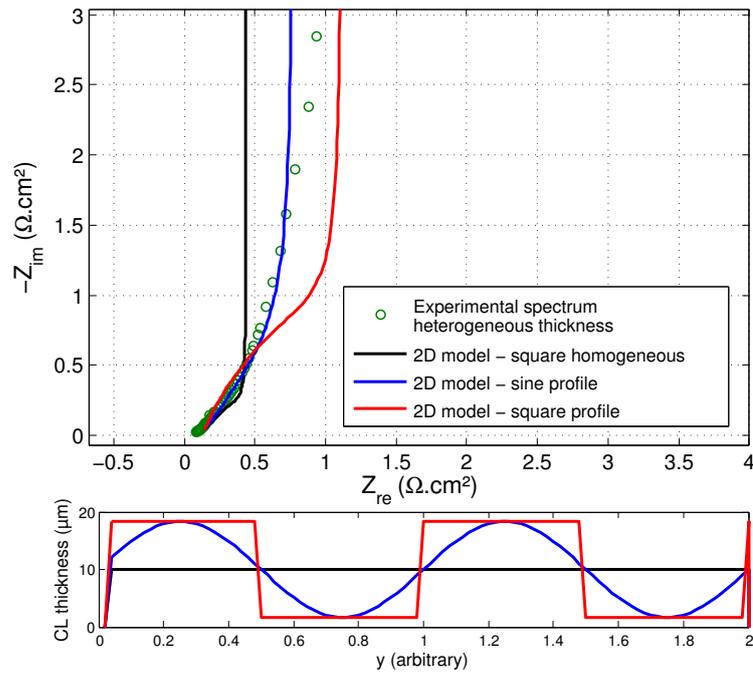
Notons que le facteur  $n$  sert à normer l'admittance à la surface. L'impédance totale se calcule comme l'inverse de l'admittance :

$$Z_{tot} = \frac{1}{Y_{tot}} \quad (3.42)$$

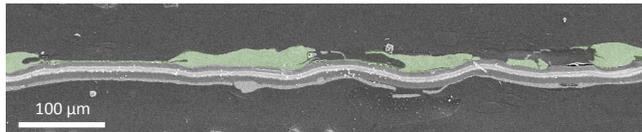
Ce modèle simplifié n'est pas un véritable modèle 2D : les effets de la « diffusion » du potentiel dans le plan ne sont pas pris en compte. Ce modèle est donc valide uniquement pour des périodes caractéristiques  $y_c$  largement supérieures à l'épaisseur moyenne  $L_m$ . Dans notre cas, les défauts de ces électrodes semblent avoir une longueur caractéristique de l'ordre de  $100\mu\text{m}$ , contre une épaisseur moyenne autour de  $15\mu\text{m}$ . Ce modèle permet donc de capter certains effets d'une telle distribution. Pour un profil en créneaux, il existe deux fréquences caractéristiques correspondant aux deux épaisseurs d'électrode possibles ( $f_c = \frac{1}{\rho_p c_{dl} L^2}$ ). Cela explique les deux ruptures de pente. Pour le profil sinusoïdal, la grande différence est qu'il existe une infinité de fréquences de caractéristiques différentes. Ce qui explique qu'il n'y ait pas de rupture de pente nette. Quel que soit le type de profil, le modèle prévoit une pente basse fréquence verticale. Or expérimentalement, dans le cas d'une électrode d'épaisseur irrégulière, la pente basse fréquence a plutôt un comportement de type CPE avec  $\alpha$  proche de  $0.9^5$ . De la même manière que précédemment, une distribution dans le plan des épaisseurs allant jusqu'à des valeurs très élevées peut être à l'origine de ce comportement. Une distribution de Gauss peut être générée comme profil d'épaisseur. Dans ce cas, elle simule bien un comportement de CPE aux basses fréquences. De la même manière que pour les hétérogénéités en une dimension, dès lors que l'épaisseur maximum est finie, il est possible de descendre suffisamment bas en fréquence pour observer une pente verticale. Un comportement de CPE est donc atteint pour une épaisseur maximale élevée devant l'épaisseur moyenne (voir figure 3.16).

---

5. La valeur de  $\alpha$  augmente avec l'humidité relative mais n'atteint jamais 1.



(a)



(b)

FIGURE 3.15 – (a) Diagrammes de Nyquist des impédances calculées avec le modèle pseudo-2D pour différents profils d'épaisseur  $L$  et spectre expérimental obtenu pour une couche active d'épaisseur irrégulière à 30% HR. (b) Image SEM de l'AME testé, la couche active cathodique apparaît en vert.

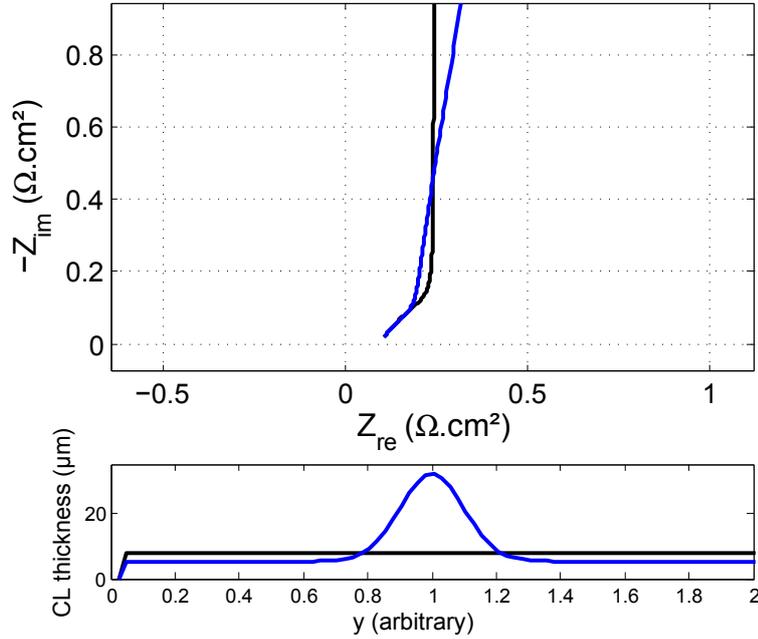


FIGURE 3.16 – Spectres d'impédance simulés pour une distribution homogène de l'épaisseur et pour une distribution normale donnée en bleu.

### 3.5 Problèmes inverses

L'estimation paramétrique à partir des spectres expérimentaux est réalisée par la méthode des moindres carrés non linéaires. D'un point de vue pratique le scalaire suivant pour les  $n_f$  fréquences choisies est minimisé :

$$\sigma(X) = \sum_{k=1}^{n_f} |Z_{mod}(X, k) - Z_{exp,k}| \quad (3.43)$$

La minimisation se fait avec l'algorithme de Levenberg-Maquardt proposé dans la fonction *fminsearch* de Matlab [228]. Des questions d'ordre mathématique se posent pour savoir s'il existe une unique solution à ce problème d'optimisation. Il faut au minimum un nombre de fréquences  $n_f$  égal au nombre de paramètres  $n_X$  pour résoudre le problème. En pratique, à cause du bruit de mesure, la solution au problème de minimisation dépend de la gamme de fréquence choisie. Plus le nombre de paramètres du modèle est grand, plus le risque de corrélation entre paramètres augmente. Plusieurs jeux de paramètres peuvent générer un même spectre. Il est par exemple impossible d'estimer l'épaisseur de l'électrode à partir du modèle  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , car d'après 3.34 :

$$Z(\rho_p, c_{dl}, L) = Z(2\rho_p, 2c_{dl}, L/2) = \sqrt{\frac{\rho_p}{i\omega c_{dl}}} \coth \sqrt{i\omega \rho_p c_{dl} L^2} \quad (3.44)$$

Les paramètres  $\rho_p$ ,  $c_{dl}$  et  $L$  sont corrélés. La mesure d'épaisseur doit provenir d'une autre technique (la microscopie électronique dans notre cas).

D'autre part, pour pouvoir estimer tous les paramètres d'un modèle, il est nécessaire

que chacune ait un impact significatif sur l'impédance mesurée. A titre d'illustration, l'estimation de la résistivité électronique de l'électrode n'est pas envisageable, à cause de sa trop faible contribution à l'impédance finale, étant donné les valeurs de résistivité du noir de carbone.

Il est également important de connaître la contribution des différents paramètres dans l'impédance finale, selon la fréquence.

Les spectres expérimentaux sont ajustés au modèle d'électrode auquel on ajoute la résistance haute fréquence  $R_{HF}$ . Le modèle de référence  $H_2/N_2$  comporte donc trois paramètres ( $R_{HF}$ ;  $R_p$ ;  $C_{dl}$ ) et avec en plus le paramètre  $b$ , le modèle  $H_2/O_2$  en comporte 4.

La sensibilité réduite  $S_\beta$  de chaque paramètre  $\beta$  ( $\beta$  dénotant soit  $R_{HF}$ ,  $R_p$ ,  $C_{dl}$  ou  $b$ ) est définie ainsi :

$$S_\beta = \frac{\beta}{|Z_0|} \frac{\partial |Z|}{\partial \beta} \quad (3.45)$$

Remarquons qu'il s'agit d'une sensibilité réduite donc adimensionnelle, permettant de comparer entre eux des paramètres ayant différentes unités. Elles ont été tracées en figure 3.17 pour les modèles de référence  $H_2/N_2$  et pour le modèle  $H_2/O_2$ .

Pour le modèle  $H_2/N_2$ , la figure 3.17a montre que le spectre est sensible à  $R_{HF}$  surtout aux hautes fréquences, alors qu'il n'est sensible à  $C_{dl}$  qu'aux basses fréquences. La sensibilité à  $R_p$  est optimale aux fréquences intermédiaires. Tout ceci est cohérent avec l'observation du spectre dans le plan de Nyquist : aux très hautes fréquences, l'électrode se comporte comme une résistance pure de valeur  $R_{HF}$ , aux très basses fréquences son comportement est celui d'une capacité pure et aux fréquences intermédiaires, celui d'un Warburg. Chacune de leur signature s'observe à une fréquence différente, ce qui permet de s'assurer que les paramètres ne sont pas corrélés. De plus il est généralement considéré que pour une sensibilité inférieure à 0.05, l'information relative au paramètre en question est noyée dans le bruit du signal. Dans notre cas, chacune des sensibilités est supérieure à cette valeur. Une autre façon de s'en convaincre est de visualiser la somme des moindres carrés obtenue dans le cas de l'ajustement d'un spectre expérimental et tracée en fonction de deux paramètres à estimer. C'est ce que montre la figure 3.18. Dans le cas où le modèle est peu sensible à un des deux paramètres, la courbe de surface présente un minimum peu marqué dans la direction de ce dernier, autrement dit, la tangente est faible. La présence de minima multiples est synonyme de corrélation, ou de biais de modèle.

Pour le modèle  $H_2/O_2$ , les points du spectres situés aux très hautes fréquences contiennent principalement de l'information relative à la résistance haute fréquence. Aux très basses fréquences en revanche, le spectre est sensible à la valeur de  $b$ , ainsi qu'à celle de  $R_p$  : contrairement au cas du modèle  $H_2/N_2$ , l'électrode se comporte comme une résistance pure aux basses fréquences, égale à  $R_p/3 + b/I + R_{HF}$ . Il est intéressant de noter qu'il devrait être possible d'estimer  $R_p$  à partir de la valeur de la résistance basse fréquence : pour ce modèle, aux faibles courants,  $R_p$  ne fait que décaler le demi-cercle vers la droite. De la même manière que l'allure du spectre évolue avec le courant, l'allure des sensibilités réduites varie également avec le courant. En descendant vers les faibles courants, le

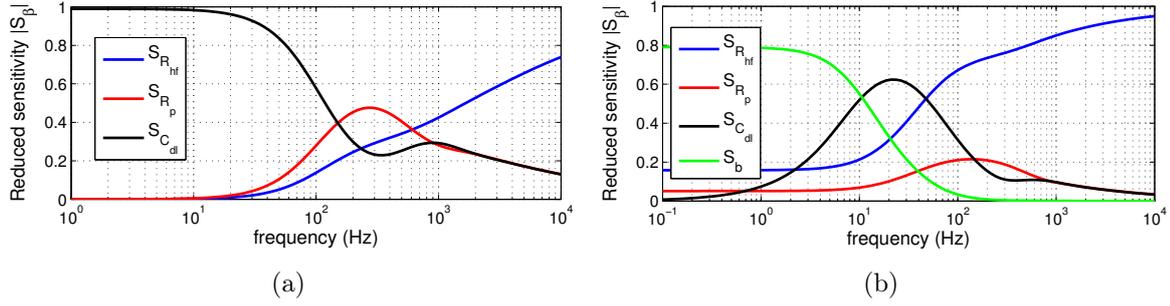


FIGURE 3.17 – (a) Sensibilités de chacun des 3 paramètres pour le modèle de référence  $H_2/N_2$  et (b) Sensibilité de chacun des 4 paramètres pour le modèle faibles courants  $H_2/O_2$ . Sensibilités tracées pour :  $R_p = 0.1\Omega.cm^2$ ;  $C_{dl} = 30mF/cm^2$ ;  $R_{HF} = 0.1\Omega.cm^2$  et pour (b)  $I = 0.1A/cm^2$ ;  $b = 0.05V$ .

graphique 3.17b se rapproche du graphique 3.17a.

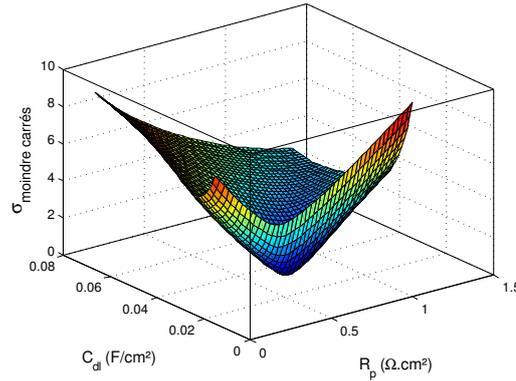


FIGURE 3.18 – Visualisation de la somme des moindres carrés en fonction de  $C_{dl}$  et  $R_p$ . Lorsque le minimum est bien défini dans les deux directions, le modèle est sensible aux deux paramètres.

La même méthodologie peut être utilisée pour juger de la possibilité d'estimer les paramètres à partir de la courbe de polarisation. La variable explicative n'est plus la fréquence mais le courant. La définition des vecteurs sensibilités devient :

$$S_\beta = \frac{\beta}{\eta} \frac{\partial \eta}{\partial \beta} \quad (3.46)$$

Avec  $\eta$  la somme de toutes les surtensions, et  $\beta$  représentant l'un des 4 paramètres du modèle ( $j_0$ ,  $b$ ,  $R_{HF}$  ou  $R_p$ ). Les sensibilités ont été tracées en figure 3.19. Aux faibles courants, la surtension est essentiellement due aux surtensions d'activation. Les contributions de  $R_{HF}$  et  $R_p$  augmentent avec le courant. Ces paramètres restent malgré tout très corrélés. Pour s'en convaincre, le nombre de conditionnement a été calculé. Soit S la

matrice de sensibilité, définie pour ce modèle comme :

$$S = \begin{bmatrix} S_{R_p,1} & S_{R_{HF},1} & S_{j_0,1} & S_{b,1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ S_{R_p,n} & S_{R_{HF},n} & S_{j_0,n} & S_{b,n} \end{bmatrix} \quad (3.47)$$

Si  $S$  est normale, le nombre de conditionnement s'écrit comme le rapport des valeurs propres minimales et maximales ( $\lambda_{min}$  et  $\lambda_{max}$ ) :

$$\text{cond}(S) = \frac{|\lambda|_{max}}{|\lambda|_{min}} \quad (3.48)$$

Si les vecteurs sensibilités sont multicolinéaires, il en résulte un nombre de conditionnement infini : les paramètres sont corrélés et ils ne peuvent pas être estimés tous en même temps. Si un paramètre a une sensibilité réduite très faible par rapport aux autres, alors le nombre de conditionnement va être grand. L'algorithme d'inversion des moindres carrés devient très sensible à l'erreur introduite par le bruit de mesure et l'amplifie fortement. Dans le cas du modèle de courbe de polarisation, le nombre de conditionnement vaut environ 220, ce qui est trop élevé pour envisager une estimation des 4 paramètres à la fois avec une méthode des moindres carrés<sup>6</sup>. C'est la faible sensibilité à  $R_p$  qui complique l'inversion. Il faut alors estimer séparément un ou plusieurs paramètres, en gardant à l'esprit qu'une faible erreur sur cette mesure conduira à une forte erreur sur la valeur de  $R_p$  estimée.

Les courbes de sensibilités de la figure 3.19 nous montrent qu'aux très faibles courants, les sensibilité de  $R_p$  et  $R_{HF}$  sont très faibles. Il est alors possible d'estimer  $b$  et  $j_0$  aux très faibles courants sans tenir compte de  $R_p$  et  $R_{HF}$  (graph de Tafel). Pour obtenir les deux derniers paramètres il suffit d'ajuster au modèle, par une méthode des moindres carrés, la courbe expérimentale sur toute la gamme de courant.

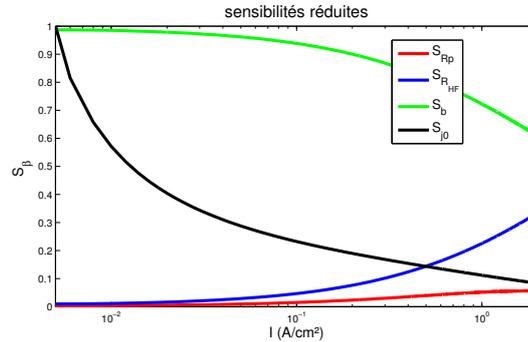


FIGURE 3.19 – Courbes de sensibilités obtenues pour le modèle de courbe de polarisation. Mêmes paramètres que pour la figure 3.17b, et avec  $j_0 = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}_{\text{geo}}^2$ .

6. Pour les modèles d'impédance  $\text{H}_2\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  les nombres de conditionnement valent 5.4 et 7.3 respectivement.

### 3.6 Mesure de $R_p$

TABLE 3.2 – Conditions expérimentales

$S_{H_2}$	$S_{O_2}$	HR	T	P
2	10	80%	80°C	1.5bar

Des courbes de polarisation ont été obtenues à différentes humidités, en alimentant la cathode avec de l'oxygène pur et à forte stœchiométrie pour éviter les problèmes de transport d'oxygène. Les conditions expérimentales sont données dans le tableau 3.2 et les courbes sont tracées sur la figure 3.20. Il a été vérifié sur la cellule segmentée que les courbes de polarisation sont très homogènes, ce qui nous permet d'affirmer qu'il n'y a pas d'hétérogénéités de fonctionnement le long du canal, dans ces conditions (figure 3.20).

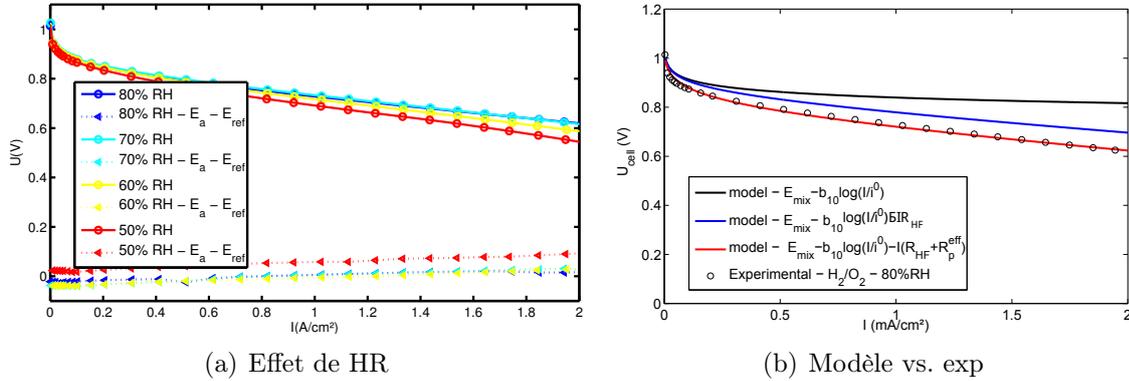


FIGURE 3.20 – (a) Courbes de polarisation obtenues sous  $H_2/O_2$  à  $P=1.5\text{bar}$ ,  $T=80^\circ\text{C}$ ,  $s_{H_2}/s_{O_2} = 4/20$  et pour différentes valeurs d'humidité relative (ronds). Les triangles correspondent aux potentiels anodiques mesurés par rapport aux références. (b) Courbe de polarisation à 80% HR et courbes de polarisation ajustées. Les conditions expérimentales et les valeurs des paramètres estimés sont données dans les tableaux 3.2 et 3.3.

L'ajustement est réalisé en estimant les paramètres cinétiques  $b$  et  $j^0$  aux faibles courants, sur la courbe de Tafel (entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$   $\text{A}/\text{cm}^2$ ). La résistance haute fréquence est issue des spectres d'impédance obtenus à  $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ ; elle est moyennée sur tous les segments et considérée indépendante du courant.  $R_p$  a été ajusté en dernier. Les courants sont corrigés du courant de perméation, mesuré indépendamment. Ce dernier point est important pour l'estimation des paramètres cinétiques.

La pente de Tafel obtenue est de  $76\text{mV}/\text{dec}$ , ce qui correspond aux valeurs usuellement rencontrées aux faibles courant, que ce soit par spectroscopie d'impédance  $H_2/O_2$  [229, 200], ou par la même méthode [230]. Cette pente équivaut à un coefficient de transfert de charge  $\alpha = 0.92$ . La mesure de la densité de courant d'échange dépend fortement de la pression partielle d'oxygène ainsi que de la température. Il est donc compliqué de comparer ces valeurs avec celles de la littérature. Cependant Neyerlin *et al.* ont utilisé une équation

TABLE 3.3 – Valeurs des paramètres estimés sur la figure 3.20

Paramètre	Valeur	Technique
$j^0$	$1.80 \cdot 10^{-3} \text{mA/cm}_{\text{geo}}^2$	Ajustement courbe de Tafel (10 premiers points).
$b_{10}$	76mV/dec	Courbe de Tafel
$b$	33mV	
$R_{HF}$	$0.061 \Omega \cdot \text{cm}^2$	EIS $H_2/O_2$
$R_p$	$0.20 \Omega \cdot \text{cm}^2$	Déterminé en dernier pour s'ajuster à la courbe expérimentale
$E_{mix}$	1.05V	OCV
$j_{cross}$	$2.5 \text{mA/cm}^2$	Mesure du courant de perméation global sous $N_2$ à 0.5V

de conversion pour calculer la densité de courant d'échange à une température et une pression données à partir d'une densité de courant d'échange de référence obtenue dans les conditions standard [230]. En se référant à leur travail, et en le rapportant à nos conditions de travail, ils obtiennent une densité de courant d'échange de  $3.0 \cdot 10^{-4} \text{mA/cm}_{\text{Pt}}^2$  contre  $1.45 \cdot 10^{-5} \text{mA/cm}_{\text{Pt}}^2$  dans notre cas. Le facteur 20 entre ces deux mesures peut être attribué à la différence de catalyseur utilisé.

Une valeur de  $0.20 \Omega \cdot \text{cm}^2$  est obtenue pour  $R_p$ . Cette valeur est plus élevée que celle obtenue dans les mêmes conditions par spectroscopie d'impédance  $H_2/O_2$  ( $< 0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). L'un des sources d'erreurs possibles est notre hypothèse d'indépendance de la résistance protonique de la membrane et de l'électrode à la densité de courant<sup>7</sup>. Si cette hypothèse ne peut être faite, le modèle se complexifie, et le courant ne peut plus être utilisé comme variable explicative. La variation  $j^0$  avec le courant peut également être à l'origine de cet écart. Elle peut être liée à une augmentation de température au niveau de l'électrode aux fort courants, puisque la densité de courant d'échange est un processus activé en température (voir chapitre I, équations 1.49 et 1.43).

D'autres biais de modèle sont à considérer. La valeur de  $R_p$  obtenue englobe toutes les contributions négligées. L'anode peut apporter une contribution aux surtensions à forts courant. Pourtant le tracé des courbes de polarisation de l'anode (en figure 3.20), mesurées par rapport aux électrodes de référence, ne révèlent qu'une surtension de 51mV à  $2 \text{A/cm}^2$  et 80% HR, attribuables essentiellement à la chute ohmique dans la membrane  $\eta_{mem}/2 = IR_{HF}/2 = 60 \text{mV}$  (voir *chapitre II, mesures de potentiels locaux*). D'autre part, aucun gradient de concentration en oxygène significatif le long du canal n'a été décelé. Toutefois un gradient de concentration en oxygène dans l'épaisseur de la couche active et/ou de la GDL est susceptible d'engendrer un surtension de concentration.

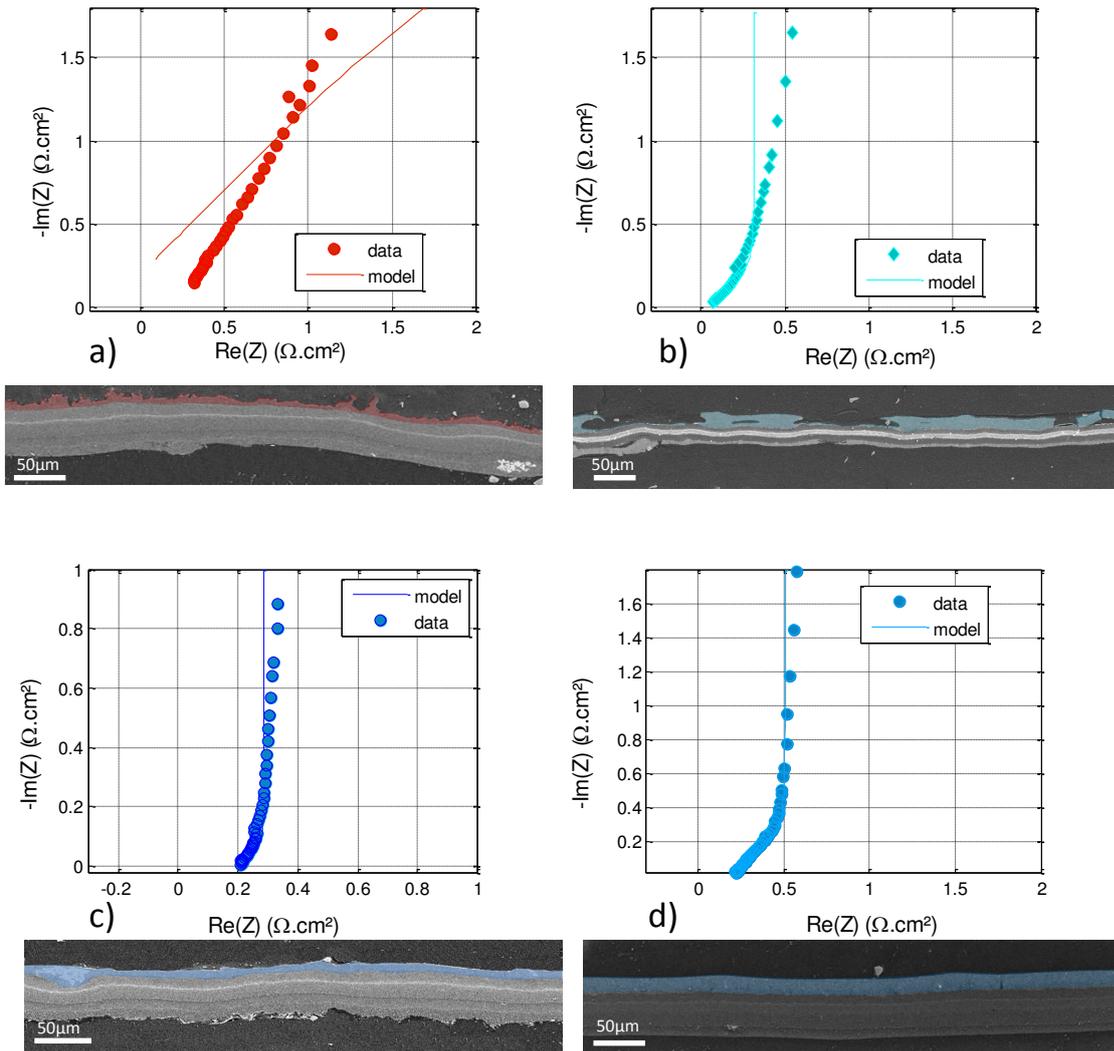


FIGURE 3.21 – Spectres d'impédance  $H_2/N_2$  obtenus pour différents AME et cliché SEM d'une coupe d'AME associé. Les zones surlignées en couleur correspondent aux couches actives cathodiques. Les spectres ont été mesuré à 50% HR.

### 3.7 Mesure de $R_p$ par spectroscopie d'impédance $H_2/N_2$

#### 3.7.1 Étude de sensibilité

##### Impact des irrégularités de l'électrode sur la mesure d'impédance

La mesure de spectres d'impédance  $H_2/N_2$  expérimentaux met souvent en lumière l'irrégularité des matériaux employés. La non conformité des spectres expérimentaux au modèle révèle une hypothèse fautive lors de l'élaboration du modèle. La plus évidente est celle de l'homogénéité de l'AME, discutée dans la partie modélisation.

Les spectres expérimentaux d'AME réguliers et irréguliers ont été tracés en figure 3.21.

7. Cela sera développé au chapitre IV.

Sur cette figure, il apparaît clairement une corrélation entre irrégularités de la couche active et irrégularités du spectre. Un comportement à part est observé pour l'AME de la figure 3.21a pour lequel l'impédance se comporte exactement comme un CPE de coefficient  $\alpha \approx 0.7$  : aucune pente à  $45^\circ$  n'est visible, ni aucune rupture de pente entre les hautes fréquences et les basses fréquences. Notons que la couche catalytique utilisée contient seulement 20% de ionomère en masse, (ce qui correspond à un ratio I/C de 0.24), le plus faible testé. Notons également que le procédé de fabrication de cet AME donne une texturation à la couche active : le calque utilisé est une matrice tissée dont les mailles impriment leur forme lors du transfert. Cet aspect texturé est clairement visible au microscope optique ou électronique. La période caractéristique des mailles est d'environ  $700\mu\text{m}$ . Elle n'est donc pas visible sur le cliché SEM de la figure 3.21a.

Sur la figure 3.21b, il y a une pente à  $45^\circ$  aux hautes fréquence, mais pas de rupture de pente. La transition entre la pente haute fréquence et la pente basse fréquence se fait de façon continue, ce qui suggère une dispersion des fréquences caractéristiques due à la distribution des épaisseurs dans le plan, comme discuté en section 3.4. Les AME de la figure 3.21c et d sont plus réguliers, et les spectres expérimentaux s'ajustent mieux au modèle de référence. Enfin, quels que soient les AME, la pente basse fréquence s'éloigne de la valeur théorique de  $90^\circ$  d'autant plus que l'humidité relative diminue.

Certains utilisent un élément à phase constante pour l'ajustement. L'expression de l'impédance devient alors :

$$Z = \sqrt{\frac{R_p}{Q(i\omega)^\alpha}} \coth \sqrt{R_p Q(i\omega)^\alpha} \quad (3.49)$$

Ceci peut être un outil mathématique pour trouver la rupture de pente. L'interprétation physique n'est pas toujours évidente en revanche. Pour la suite, nous avons préféré travailler avec des AME assez réguliers pour pouvoir être ajustés avec le modèle de référence. Les AME utilisés dans les chapitres IV et V seront donc des AME de type Solvicore<sup>®</sup> ou IonPower<sup>®</sup>.

### Impact de l'épaisseur d'électrode

Des mesures ont été faites pour deux AME Ion Power<sup>®</sup> possédant des épaisseurs de couche active cathodique différentes. Les épaisseurs ont été mesurées par imagerie SEM. Le premier AME possède une épaisseur de  $7.5 \pm 2\mu\text{m}$ , alors que le deuxième possède une épaisseur de  $38 \pm 3\mu\text{m}$ . Les spectres obtenus, ainsi que le résultat des estimations paramétriques pour différentes humidités sont présentés en figure 3.22. Il y a un facteur 5 environ entre les deux épaisseurs d'électrode. La résistance protonique d'électrode augmente bien avec l'épaisseur de l'électrode, mais d'un facteur 3 seulement. La capacité de double couche augmente d'un facteur 4.5 environ. Sur les voltamétries, la moyenne des charges de  $H_{\text{UPD}}$  adsorbées et désorbées vaut  $40 \text{ mC}/\text{cm}^2$  pour l'électrode épaisse contre  $26 \text{ mC}/\text{cm}^2$  pour l'électrode fine, soit rapporté au chargement, une ECSA de 47 et  $32\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ . Cette valeur est à comparer à la surface spécifique du carbone, qui vaut environ  $240\text{m}^2/\text{g}_C$ . Malgré la faible proportion de platine dans la surface spécifique totale de l'électrode – moins de 10% – il semble avoir une grande contribution dans la valeur de capacité de double couche

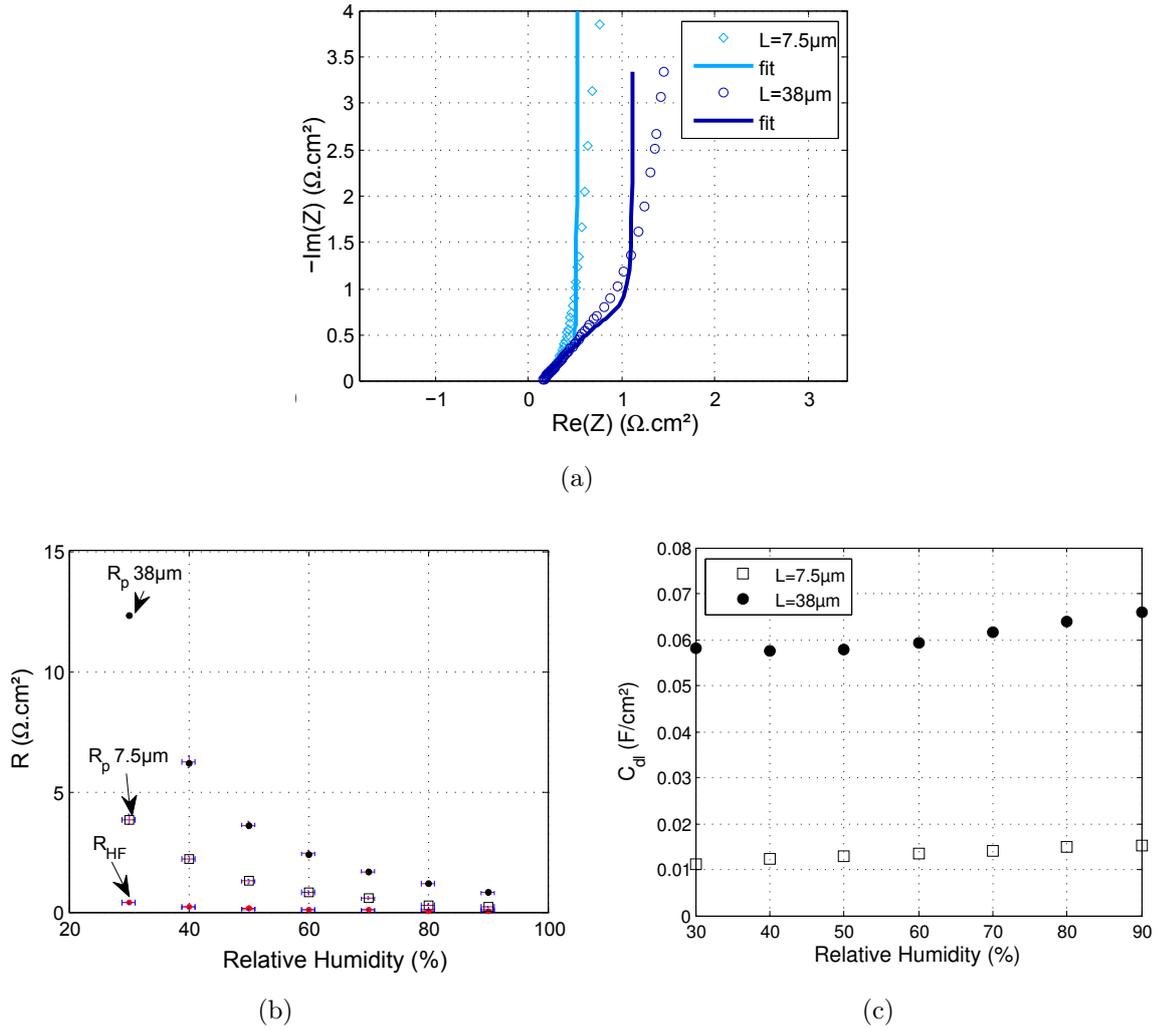


FIGURE 3.22 – (a) Spectres d'impédance  $\text{H}_2/\text{N}_2$  obtenus à 50% HR pour deux AME Ion Power<sup>®</sup> d'épaisseur de couche active cathodique différente. (b) Évolution de  $R_p$  et  $R_{HF}$  avec l'humidité pour ces deux AME et (c) évolution de  $C_{dl}$  avec l'humidité. Le premier AME a une cathode d'épaisseur  $38 \pm 3\mu\text{m}$  (IP-V-20) et le deuxième  $7.5 \pm 2\mu\text{m}$  (IP-V-ref, voir tableau 3.1 p. 96).

mesurée, et il n'est pas rigoureux de comparer les capacités de double couche mesurées en ne se basant que sur l'épaisseur de l'électrode. Ce point sera l'objet d'une étude plus approfondie dans la sous-section ci-après.

### Impact de la présence de platine dans la couche active

Les mesures de résistance protonique d'électrode sur des AME avec cathode sans platine, par spectroscopie d'impédance, ont été entreprises dans le but de comparer les résultats obtenus avec cette méthode, à ceux obtenus avec la méthode de la pompe à hydrogène présentée en fin de chapitre. Il semble également intéressant d'analyser les ré-

sultats en comparant les valeurs pour un AME avec et sans platine, de même composition. La figure 3.23 présente les valeurs de  $R_p$  et  $C_{dl}$  obtenues avec 3 assemblages :

- Un AME de référence avec platine (IPref)
- Un AME identique à la référence, mais sans platine (IP-V-woPt)
- Un AME identique au précédent mais avec un carbone possédant une plus grande surface spécifique (IP-E-woPt)

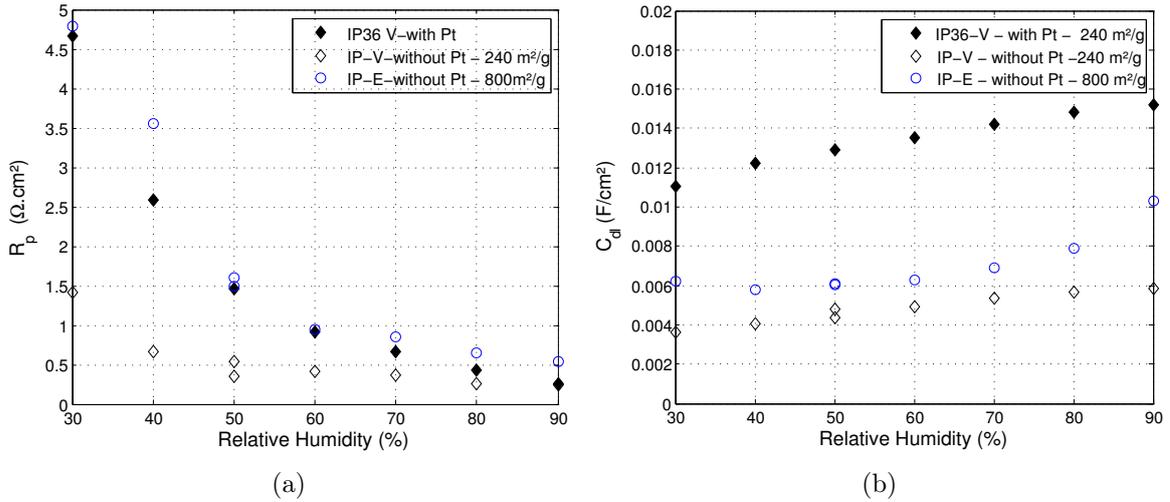


FIGURE 3.23 – Valeurs des paramètres estimés pour un AME avec platine (IP-Vref), sans platine (IP-V-woPt), et sans platine avec un support carbone possédant une grande surface spécifique (IP-E-woPt). (a)  $R_p$  et (b)  $C_{dl}$ .

Les caractéristiques détaillées de ces AME sont données dans le tableau 3.1. Sur la figure 3.23 il apparaît que la valeur de la résistance protonique de l'électrode sans platine est bien plus faible que celle du matériau de référence avec platine. De plus la capacité de double couche d'une électrode sans platine est bien plus faible que celle d'une électrode avec platine, quelle que soit la surface spécifique du carbone. On ne peut pas nier l'impact de la présence de platine dans la mesure de capacité de double couche. Cette augmentation de  $C_{dl}$  due au platine peut être attribuée à de la pseudo-capacité. Dans ce cas, une augmentation de la surface spécifique de platine devrait induire une augmentation proportionnelle de la capacité de double couche. Or il a été vu précédemment (§3.7.1) qu'une surface spécifique de platine 1.5 fois plus grande n'avait presque pas d'impact sur la valeur de la capacité de double couche. Pour les AME IP-V20 et IP-Vref testés, c'est la quantité de carbone, c'est-à-dire l'épaisseur de l'électrode qui a une influence prépondérante sur la valeur de  $C_{dl}$ . Une possibilité à explorer pour expliquer la baisse significative de capacité de double couche en absence de platine est l'augmentation de l'hydrophobicité du support en absence de platine. Il est en effet reporté dans la littérature que le platine, étant bien plus hydrophile que le carbone modifie les propriétés de mouillabilité du support [231, 232].

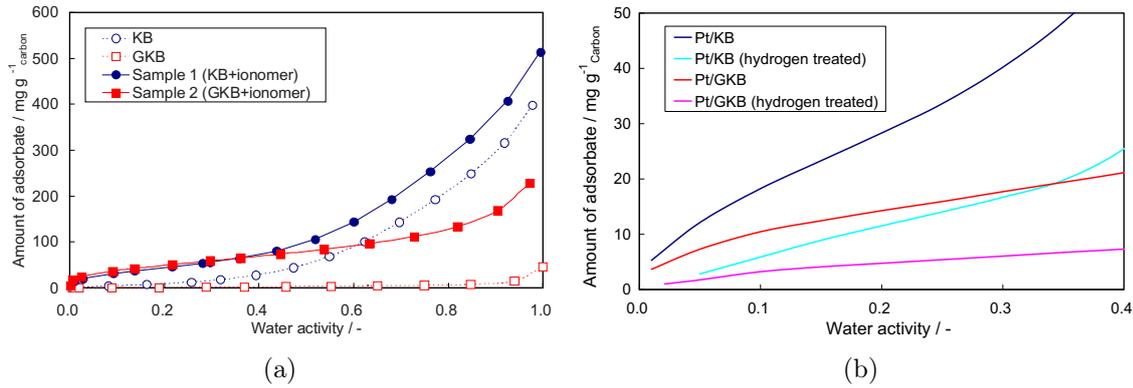


FIGURE 3.24 – Isothermes de sorptions pour a) des couches inertes sans platine avec et sans ionomère, pour deux types de carbone (Ketjen Black et Ketjen Black graphitisé), d'après Iden et al. [210] et b) des couches actives avec ionomère et platine, d'après la même équipe [233].

D'autre part en comparant les deux électrodes sans platine, c'est celle avec le carbone plus graphitisé (celui possédant une plus faible surface spécifique) qui possède une résistance protonique plus faible. Un résultat similaire a été obtenu par *Iden et al.* par la méthode de la pompe à hydrogène [210]. Les auteurs l'expliquent par une tortuosité plus faible pour du carbone possédant une faible surface spécifique. Ils ont également déterminé par des mesures d'isothermes de sorption la teneur en eau de l'ionomère en fonction du support carboné. Pour un support ayant une grande surface spécifique et de nombreux groupements fonctionnels hydrophiles (Ketjen Black), la teneur en eau de l'ionomère est plus faible, même si la quantité d'eau adsorbée au global (ionomère+carbone) est plus élevée. L'équilibre de sorption de l'ionomère est donc modifié par la présence d'un support hydrophile. Les courbes de sorption obtenues pour le carbone seul et pour l'ensemble carbone+ionomère sont données sur la figure 3.24. La troisième raison invoquée par ce groupe de recherche est qu'en présence d'un film de Nafion<sup>®</sup> plus mince, dans le cas de l'échantillon possédant une grande surface spécifique, la taille caractéristique des clusters est plus petite et finalement la conductivité dans le volume est plus faible. Notons que les évolutions de capacité de double couche vont dans le même sens pour ces auteurs que pour nous : le carbone possédant une plus grande surface spécifique a une capacité de double couche supérieure au carbone graphitisé, pour des électrodes avec [233] ou sans platine [234]. Dans un article plus récent, ce même groupe obtient également des résultats similaires aux nôtres en mesurant la capacité de double couche, sous azote, pour des électrodes avec platine (TEC10E50E) et sans platine. En outre, les électrodes avec platine possèdent une capacité de double couche deux à trois fois supérieure aux électrodes sans platine. Ceci s'explique bien par l'augmentation des propriétés hydrophiles apportées par la platine. La capacité a aussi été mesurée pour des électrode Pt/C+ionomère avec et sans traitement au monoxyde de carbone. La capacité de double couche après traitement au monoxyde de carbone est proche de celle mesurée pour une électrode sans platine.

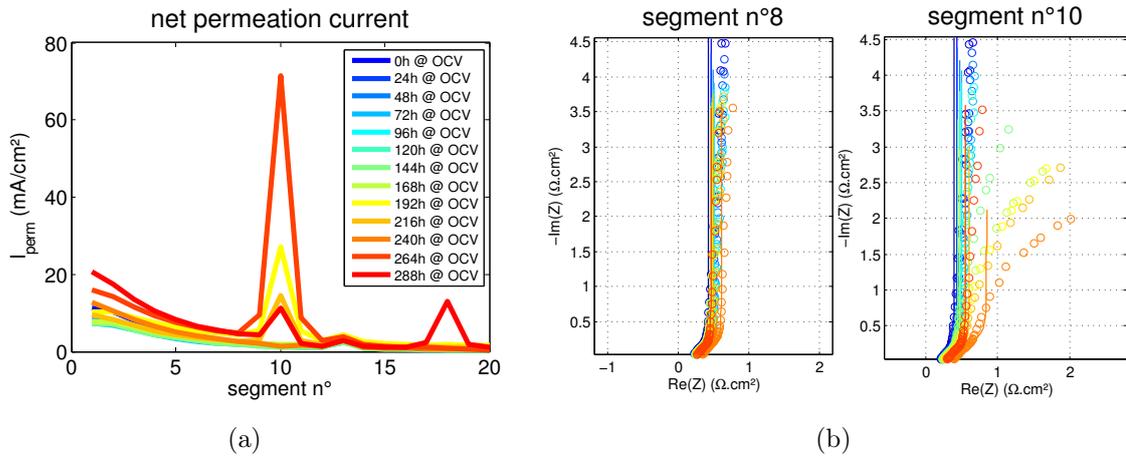


FIGURE 3.25 – (a) Profils des courants de perméation mesurés sur un AME Solvicore<sup>®</sup> lors d'un test de vieillissement à l'OCV. La membrane se perce au segment 10. (b) Spectres d'impédance  $H_2/N_2$  mesurés toutes les 24h lors de ce tests. La présence d'hydrogène modifie la pente basse fréquence jusqu'à former des arcs de cercle.

### Impact d'un faible courant de transfert de charge

Toujours dans le but d'explorer l'origine des contradictions entre le modèle de référence et les spectres expérimentaux aux basses fréquences, les conséquences d'un transfert de charge pouvant avoir lieu à la cathode sous  $N_2$  sont explorées. Il est certain qu'il y a un courant d'oxydation à la cathode dû à l'hydrogène traversant la membrane. Pour autant ce phénomène est limité par la diffusion de l'hydrogène à travers la membrane. La cinétique d'oxydation de l'hydrogène atteint un plateau de courant faradique à partir de 0.2V [152, 218]. Une variation du potentiel à la cathode ne devrait donc pas causer de variation de courant. En outre, les expérimentations nous montrent que pour un même courant de perméation d'hydrogène, la pente basse fréquence des AME peut varier fortement (voir 3.22), ce qui suggère que l'explication la perméation d'hydrogène n'est pas à l'origine de la déviation de la pente basse fréquence. Expérimentalement pourtant, une diminution de la pente basse fréquence est observée pour des AME percés dont le courant de *crossover* augmente, jusqu'à former un arc de cercle aux basses fréquences, comme peut le montrer la figure 3.25.

Même sur des AME neufs, il apparaît aux très basses fréquences un demi-cercle, dont le diamètre est très supérieur au diamètre des arcs de cercle présents sur l'AME percé de la figure 3.25. D'autres réactions faradiques parasites que l'oxydation de l'hydrogène peuvent être à l'origine d'un tel arc de cercle. Il peut s'agir des réactions évoquées au chapitre I comme la réduction des oxydes de platine (proche de 0.5V), ou bien de l'oxydation de surface du carbone :



Un autre phénomène qui ne s'apparente pas rigoureusement à un courant de transfert de charge doit aussi être évoqué. Il s'agit de l'adsorption-désorption d'hydrogène entre 0

et 0.3V. Dans la littérature, certains travaux rapportent des mesures par spectroscopie  $H_2/N_2$  faites dans cette région. Ces travaux ne prennent pas en compte l'éventuel effet de cette pseudo-capacité. Diard *et al.* ainsi que Lasia *et al.* ont calculé l'impédance d'une électrode plane lors d'une réaction polarisée dans la zone d'adsorption-désorption et suivant un isotherme de Langmuir [22, 196]. La perturbation en potentiel joue sur le courant d'adsorption-désorption d'hydrogène, gouverné par l'isotherme de Langmuir. Les spectres présentent donc aux hautes fréquence un début d'arc de cercle pouvant aller jusqu'à un demi-cercle complet suivant les cas, et une pente basse fréquence verticale caractérisant le comportement capacitif de l'électrode, une fois atteint l'équilibre thermodynamique entre sites occupés et sites libres.

Dans la suite de ce travail, et pour simplifier le problème, toutes les mesures sont réalisées en dehors de cette zone d'adsorption-désorption. La mesure s'effectuera à 0.5V pour éviter les phénomènes parasites.

### Impact des couches de diffusion

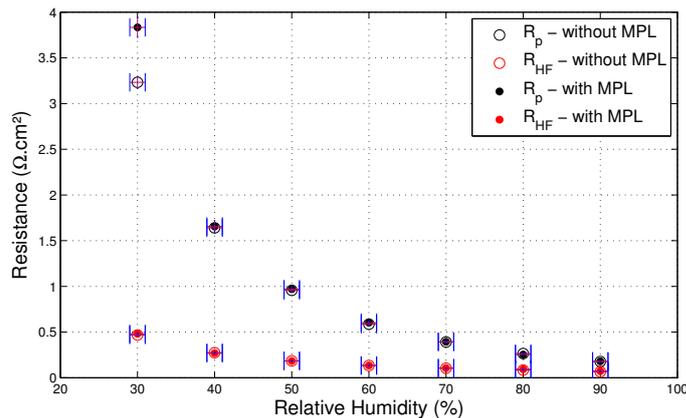


FIGURE 3.26 – Résultat des estimations de  $R_p$  et  $C_{dl}$  pour un AME Solvicore® pour différentes humidités, avec et sans MPL. Les barres d'erreur verticales représentent les résidus des moindres carrés.

L'impact de la présence de microporeux sur la mesure de résistance protonique a été étudié pour savoir si l'hypothèse d'un potentiel de la phase carbone uniforme est réaliste. La distribution de courant électronique dans le plan, en l'absence de MPL est assez hétérogène : les points de contact entre les fibres de la GDL et l'électrode collectent tout le courant électronique. Si la résistivité de la phase carbone est importante, des effets 2D dus à cette distribution hétérogène de courant électronique dans le plan de l'électrode devraient être visibles. La figure 3.26 nous montre qu'aucune différence significative n'existe en présence et en absence de MPL. Cela tend à valider l'hypothèse d'un potentiel de la phase carbone uniforme sur un AME neuf. Cette expérience confirme également que la mesure de résistance protonique ne concerne que l'électrode et pas la MPL. Enfin, il est à noter que les mesures de  $R_p$  et de  $R_{HF}$  sont reproductibles pour ce matériau.

### 3.7.2 Modèle d'électrode poreuse

Des spectres d'impédance ont été tracés à différentes humidités relatives pour un AME Solvicore<sup>®</sup> et ajustés au modèle de référence. Les spectres sont présentés en figure 3.27. Comme il a été vu précédemment, l'humidité relative des gaz impacte fortement tant les valeurs de  $R_p$  que les valeurs de  $R_{HF}$ .

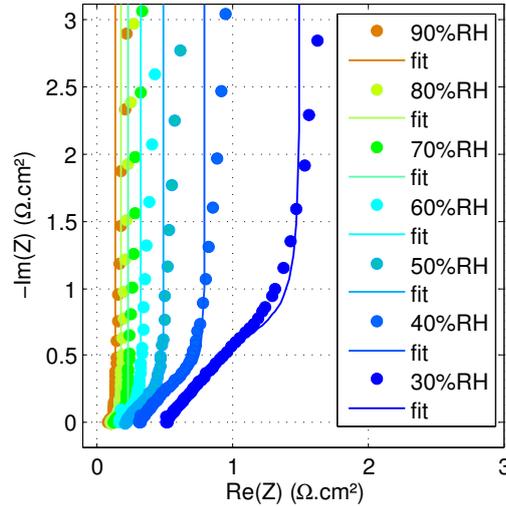


FIGURE 3.27 – Spectres d'impédance  $H_2/N_2$  pour un AME Solvicore<sup>®</sup> à différentes humidités.  $T=80^\circ C$  –  $P=1.5\text{bar}$  – Fréquences entre 10kHz et 1Hz.

Il paraît donc approprié de décrire la conduction protonique dans l'électrode à l'aide d'un modèle d'électrode poreuse. Les hypothèses réalisées sont les suivantes :

- La conductivité protonique dans le volume  $\sigma_{bulk}$  est la même pour la membrane et pour le film ionomère recouvrant les particules de Pt.
- Lors des mesures, la teneur en eau est partout à l'équilibre.
- Il n'y a pas d'effet de film mince engendrant une diminution de  $\sigma_{bulk}$  dans l'électrode.
- Le transport des protons se fait exclusivement par migration des protons via le ionomère. Il n'y a pas de conduction protonique via un film d'eau en surface du carbone.

La résistance de la membrane est déduite de  $R_{HF}$  et des résistances électroniques  $R_{elec}$  mesurées en montant la cellule normalement, mais sans AME (voir annexe 5.5) :

$$R_m = R_{HF} - R_{elec} \quad (3.51)$$

La mesure des épaisseurs de la membrane ( $L_m$ ) et de la couche active ( $L_c$ ) nous donnent accès aux valeurs de conductivités mesurées par spectroscopie  $H_2/N_2$  :

$$\begin{cases} \sigma_m = \frac{1}{\rho_m} = \frac{L_m}{R_m} \\ \sigma_p = \frac{1}{\rho_p} = \frac{L_c}{R_p} \end{cases} \quad (3.52)$$

D'autre part, il est possible d'exprimer la conductivité protonique effective du matériau composite qu'est l'électrode, selon sa fraction volumique de ionomère  $\epsilon_i$  :

$$\sigma_p = \frac{1}{\rho_p} = \sigma_{bulk} \frac{\epsilon_i}{\tau} \quad (3.53)$$

Ici  $\tau$  est la tortuosité et  $\sigma_{bulk}$  est la valeur de la conductivité dans le volume du ionomère qui peut être prise égale à celle du Nafion 212 ou bien à celle de la membrane, mesurée par EIS.

La courbe  $\rho_m$  vs.  $HR$  obtenue par EIS a été ajustée à une exponentielle :

$$\rho_m = 664e^{-5.23HR} \quad [\Omega.cm] \quad (3.54)$$

Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs de résistivité du Nafion 212 comme celles présentées par Maldonado *et al.*[38]. Nos résultats sont présentés avec ceux de cet auteur pour confrontation sur la figure 3.28a. Les deux courbes peuvent servir de base à calculer la résistivité effective de notre électrode d'après l'équation 3.53. Il suffit alors d'ajuster le paramètre  $\epsilon/\tau$ . Les résultats du modèle d'électrode poreuse sont comparés aux mesures de  $R_p$  par spectroscopie d'impédance en figure 3.28b. Le meilleur ajustement est obtenu à l'aide d'une méthode des moindres carrés pour  $\epsilon/\tau = 0.06$ . Le fournisseur ne nous dévoile pas la composition de l'AME, il nous est donc impossible de calculer la fraction volumique d'ionomère autrement, pour remonter à la tortuosité de notre électrode. Cela représente une fraction volumique de 10% environ pour une valeur de  $\tau$  classique de 1.5.

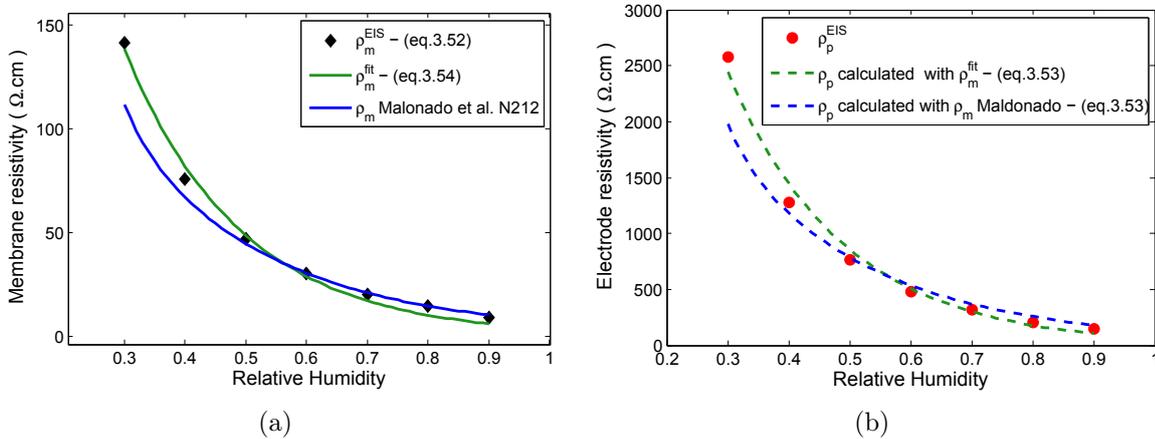


FIGURE 3.28 – (a) Valeurs de résistivité de la membrane mesurées par spectroscopie  $H_2/N_2$  en fonction de l'humidité, à partir de  $R_{HF}$  ou prises égale à celle du Nafion<sup>®</sup> 212 à 80°C d'après [38] (b) Valeurs de  $\rho_p$  mesurée par spectroscopie  $H_2/N_2$  et calcul de  $\rho_p$  à partir du modèle d'électrode poreuse (éq 3.53) en considérant les deux résistivités dans le volume du Nafion<sup>®</sup> ci-contre. Le paramètre  $\epsilon/\tau$  est ajusté en dernier ( $\epsilon/\tau = 0.06$ ).

Pour conclure, ce modèle bien qu'assez simple permet de vérifier que les deux résistivités se comportent d'une façon similaire avec l'humidité relative. Ce calcul permet

également de vérifier que l'ordre de grandeur de la résistivité protonique mesurée est cohérent. Mais une analyse plus fine se heurte au manque d'informations sur la conductivité des films de Nafion<sup>®</sup> dans des électrodes fonctionnelles.

### 3.8 Mesure à l'aide d'un montage de pompe à hydrogène

La méthode de mesure de la pompe à hydrogène a été présentée dans la revue bibliographique de ce chapitre. Nous avons utilisé le même principe et le même montage que celui utilisé par *Iden et al.* Un assemblage série de deux AME classiques, avec ou sans Pt (respectivement, AME IP-ref et IP-V-woPt du tableau 3.1) a été employé. Les deux AME sont pressés à chaud afin de minimiser la résistance de contact entre les 2 couches actives à (135°C et 100bar pendant 3min). Le schéma de l'assemblage est donné en figure 3.29.

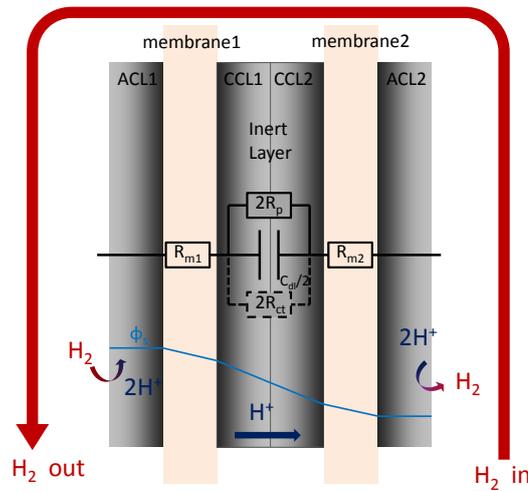


FIGURE 3.29 – Schéma de principe de la pompe à hydrogène. L'assemblage représenté est constitué de deux AME collés ensemble par pressage à chaud. La couche inerte peut être une couche active classique ou une couche « inactive » sans Pt.  $\phi_s$  dénote le potentiel du ionomère.

La couche inerte est donc constituée de deux cathodes identiques. La mesure des courbes de polarisation est faite en configuration symétrique  $H_2/H_2$ , également appelée configuration de pompe à hydrogène. Les faibles surtensions d'activation associées à l'HOR et l'HER permettent un traitement simple des données. Chaque courbe de polarisation est une droite.

La valeur de la pente d'une courbe de polarisation  $R_{pola}$  prend en compte la résistance des deux membranes, la résistance électronique, ainsi que les différentes résistances de contact qui peuvent toutes être regroupées dans la résistance haute fréquence mis à part la résistance de contact du milieu, entre CCL1 et CCL2 (voir schéma 3.29). C'est un mesure stationnaire, et il est donc impossible au courant de passer par la phase carbone :

$$R_{pol} = R_{m1} + R_{m2} + R_{autres} + R_{1/2}^{contact} + 2R_p \quad (3.55)$$

Aux hautes fréquences, le condensateur de couche inerte est court-circuité :

$$R_{HF} = R_{m1} + R_{m2} + R_{autres} \quad (3.56)$$

Et finalement :

$$R_{pol} = R_{HF} + R_{1/2}^{contact} + 2R_p \quad (3.57)$$

Des courbes de polarisation ont ainsi été tracées pour différentes humidités et pour chacun des assemblages (avec et sans platine). L'assemblage se comporte comme un stack de deux PEMFC alimentées symétriquement en hydrogène à chaque électrode et connectées électriquement en série. La présence de platine dans la couche inerte peut la rendre active, et permettre le transport de l'hydrogène par une succession de réductions de  $H^+$  en  $H_2$  dans CCL1 et d'oxydations de  $H_2$  en  $H^+$  dans CCL2.

Une autre façon d'aborder le sujet et d'observer le profil de potentiel dans la couche inerte. Par définition, en présence d'hydrogène dans la couche inerte, il s'établit un potentiel d'équilibre, en l'absence de courant :

$$E_{eq} = \phi_m - \phi_s \approx 0V_{vs.H^+/H_2} \quad (3.58)$$

En présence de courant, le profil de potentiel n'est plus uniforme. Chaque particule de platine est soumise à un certain potentiel en fonction de sa position :

$$E(x) = \phi_m - \phi_s(x) \quad (3.59)$$

Pour atteindre un régime stationnaire, il est nécessaire que la surtension moyennée sur l'épaisseur de la couche inerte soit nulle. En effet, si elle est positive, l'hydrogène s'oxyde, et inversement, si elle est négative le proton se réduit. Or une réaction allant *globalement* dans un sens ou dans l'autre est impossible puisqu'il faudrait une source ou un puits d'électrons, or la couche inerte n'est pas connectée électriquement. Finalement, la couche inerte est à l'équilibre *en moyenne* :

$$\langle E \rangle_x = \phi_m - \langle \phi_s \rangle_x = 0 \quad (3.60)$$

Et en vertu de la loi d'Ohm locale (3.6), en notant  $2L$  l'épaisseur de la couche inerte et  $j$  la densité de courant qui la traverse :

$$\langle E \rangle_x = \phi_m - \frac{1}{2L} \int_0^{2L} (\phi_s(0) - \rho_p j x) dx = \phi_m - \phi_s(0) + \rho_p j L = 0 \quad (3.61)$$

$$\phi_s(0) = \phi_m - \rho_p j L \quad (3.62)$$

L'expression du potentiel en fonction de  $x$  de 0 à  $2L$  en est déduite :

$$E(x) = \rho_p j L - \rho_p j x \quad V_{vs.H^+/H_2} \quad (3.63)$$

Les particules de Pt situées en  $x < L$  sont à un potentiel positif et celles situées en  $x > L$  sont à un potentiel négatif, ce qui permet d'expliquer le transport de l'hydrogène par voie gazeuse dans la couche inerte si la cinétique est rapide, et par oxydation/réduction successives. Il serait par conséquent intéressant de regarder le fonctionnement d'un assemblage avec platine mais sans ionomère.

Ces considérations viennent expliquer la raison pour laquelle on mesure, en présence de platine, une résistance  $R_{pol} \approx R_{HF}$  qui peut laisser penser que la résistance protonique de

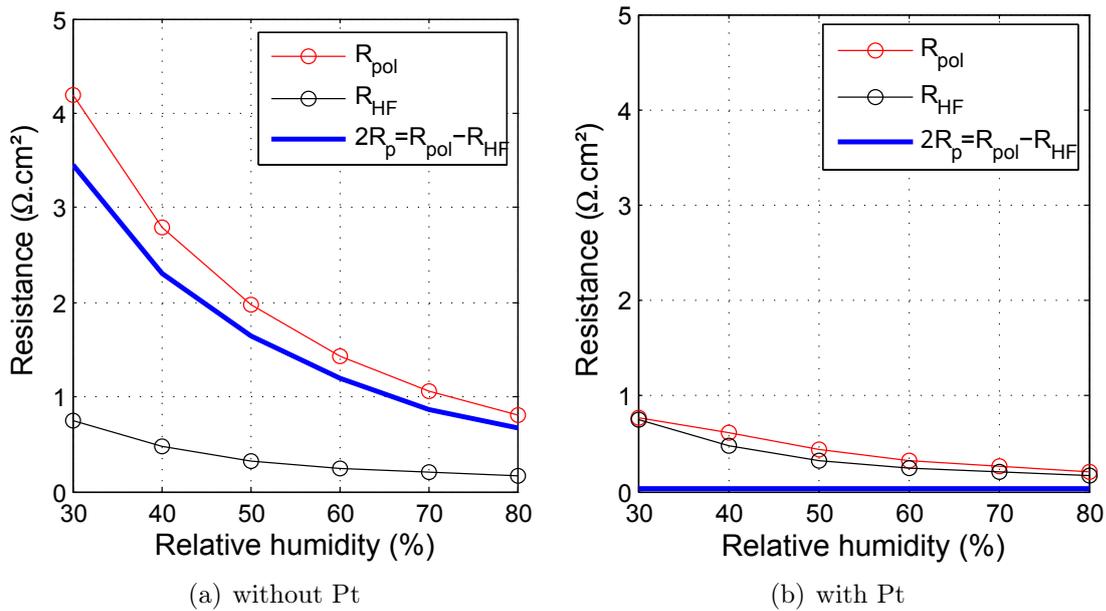


FIGURE 3.30 – Valeurs de résistances mesurées avec la méthode de la pompe à hydrogène (a) pour une couche inerte sans Pt (IP-V-woPt) et (b) pour une couche inerte avec Pt (IP-V-ref).

la couche inerte est nulle. En réalité, elle est court-circuitée par la résistance de transfert de charge d'hydrogène dessinée en pointillée sur le schéma de la figure 3.29. Les résultats pour une couche inerte sans platine sont différents. Les protons sont forcés de passer dans l'ionomère à cause de la résistance de transfert de charge presque infinie. Les valeurs des différentes résistances mesurées pour chacun des assemblages sont données en figure 3.30.

Il semble intéressant de comparer les résultats obtenus par la méthode de la pompe à hydrogène pour la couche inerte sans platine avec ceux obtenus par spectroscopie d'impédance  $\text{H}_2/\text{N}_2$  pour le même matériau. Ces résultats sont donnés en figure 3.31. La mesure de  $R_p$  par la méthode de la pompe à hydrogène donne une valeur de résistance protonique plus élevée que la mesure par spectroscopie  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . Cela peut être dû à la résistance de contact entre les deux couches inertes qui, même après pressage à chaud, n'est pas nulle. Enfin, il a été vu qu'une distribution hétérogène de ionomère dans la couche inerte peut conduire à une surestimation de la résistance protonique moyenne dans l'électrode. En particulier dans notre cas, une fraction volumique de ionomère plus élevée proche de la membrane expliquerait la sous-estimation par la mesure par spectroscopie  $\text{H}_2/\text{N}_2$  alors que la méthode de la pompe à protons donne la valeur moyenne dans l'épaisseur quelle que soit la distribution de ionomère dans l'épaisseur.

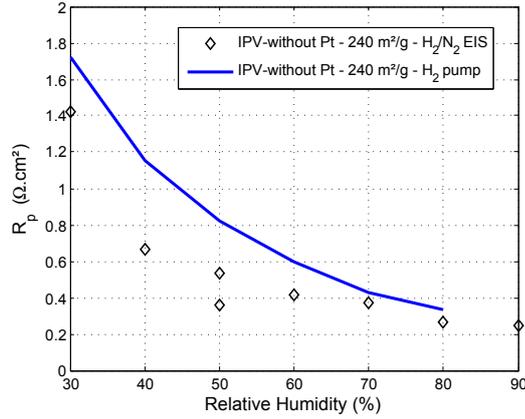


FIGURE 3.31 – Confrontation des valeurs obtenues avec la méthode de la pompe à hydrogène avec celles obtenues par spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$ . Les matériaux sont les mêmes.

### 3.9 Mesure de $R_p$ par spectroscopie d'impédance $H_2/O_2$ en conditions humides

Afin de comparer les mesures réalisées en spectroscopie d'impédance  $H_2/O_2$  avec celles réalisées en spectroscopie  $H_2/N_2$ , des spectres ont été acquis en conditions humides (HR=90%). Dans un souci de comparaison et afin d'assurer une humidification homogène tout le long de la cellule, les mesures ont été réalisées à débit constant et à forts débits, identiques à ceux utilisés pour la spectroscopie  $H_2/N_2$ . Les mesures de la résistance haute fréquence et de la résistance protonique d'électrode sur la cellule segmentée ont pu confirmer l'homogénéité des profils de courant, comme des profils des deux résistances. En revanche, la mesure de  $R_p$ , même dans ces conditions s'est révélée très sensible au courant (voir figure 3.32).

Dans ces conditions de gaz humidifiés et même aux forts courants, les spectres sont conformes au modèle présenté puisque le point d'inflexion entre la pente haute fréquence et le début du demi-cercle est bien marqué. D'autre part, même à  $1A/cm^2$ , la condition de validité du modèle ( $\frac{IR_p}{b} \ll 1$ ) est vérifiée. La figure 3.9b montre que  $R_p$  décroît avec le courant, avant de se stabiliser aux forts courants. Aux faibles courants, la stœchiométrie est très grande, et la concentration en eau dans le canal évolue peu par rapport au cas sans courant. C'est pour cela qu'on retrouve la valeur mesurée en  $H_2/N_2$ . Pour les courants plus élevés, comme le débit reste constant, l'oxygène dans le canal s'humidifie.

La résistance haute fréquence ne varie pratiquement pas sur la plage de courant testée. Ce résultat suggère un échange entre le canal et l'électrode largement supérieur à celui entre la membrane et l'électrode, à cause des forts débits utilisés.

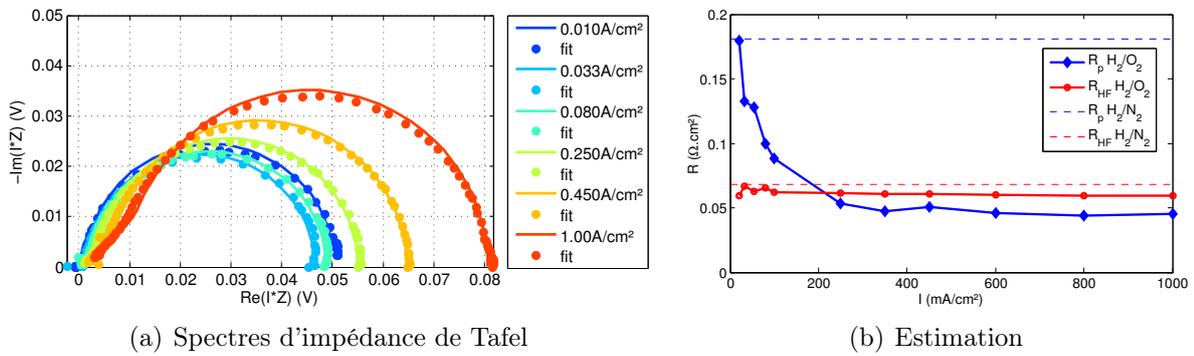


FIGURE 3.32 – Évolution de  $R_p$  et de  $R_{HF}$  en fonction du courant. Les mesures ont été faites sur des spectres  $H_2/O_2$  à 90% HR et à débits constants :  $N_{H_2} = 50NL/h$  et  $N_{O_2} = 75NL/h$ . Les valeurs obtenues en configuration  $H_2/N_2$  à 90% HR à des débits identiques sont données en pointillés pour comparaison. AME Solvicore™.

# Bilan

## Résumé

Un modèle d'électrode volumique appliqué au cas de la cathode d'une PEMFC, en l'absence de gradient de concentration en oxygène est présenté. En régime permanent, il permet de calculer les performances de la pile. On distingue deux régimes de courant. Au régime de faibles courants, toute l'électrode fonctionne de façon homogène. C'est le cas lorsque l'électrode est optimisée. En conditions sèches ou si la résistance protonique d'électrode est trop élevée, on bascule en régime de forts courants pour lequel la production de courant se fait préférentiellement à proximité de la membrane à cause de la chute ohmique dans l'électrode. La valeur de la résistance protonique d'électrode détermine le régime de courant. Connaître ce paramètre en fonction des conditions de fonctionnement est donc essentiel à plusieurs égards. Une forte résistance protonique d'électrode induit une chute de performance d'une part, et diminue le taux d'utilisation des particules de platine situées loin de la membrane d'autre part.

Étendu au régime dynamique, ce modèle de performance permet de calculer l'impédance d'une électrode (i) soit au régime des faibles courants, (ii) soit lorsque l'électrode est bloquante, c'est-à-dire pour une résistance de transfert de charge infinie. Ces deux modèles ont été utilisés, respectivement en configuration  $H_2/O_2$  et en conditions  $H_2/N_2$ .

Les principales hypothèses du modèle de spectroscopie  $H_2/N_2$  sont l'absence de réaction faradique, et l'homogénéité de l'électrode. Ainsi, l'irrégularité de l'épaisseur, et les distributions hétérogènes de capacité ou de résistivité introduisent des biais qui expliquent en partie le mauvais ajustement des spectres expérimentaux  $H_2/N_2$  au modèle. Il a été démontré qu'une distribution gaussienne de l'épaisseur dans le plan de l'électrode peut expliquer un comportement de CPE aux basses fréquences. La pente caractéristique à haute fréquence est également impactée par les différentes distributions de propriétés de l'électrode, et peut dévier à la valeur de  $45^\circ$  dans le cas de référence.

Pour des AME homogènes, le modèle décrit bien les spectres expérimentaux et permet l'estimation des trois paramètres que sont la résistance protonique d'électrode  $R_p$ , la capacité de double couche  $C_{dl}$  et la résistance haute fréquence  $R_{HF}$ , sans risque de corrélation entre ces paramètres. La résistance protonique de l'électrode, comme celle de la membrane décroissent exponentiellement avec l'humidité relative. Les mesures pour des électrodes sans platine ont été comparées avec les résultats issus d'une méthode stationnaire : celle de la pompe à hydrogène. On obtient des valeurs proches pour ces deux techniques. Les techniques de spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$  et  $H_2/O_2$  ont également été comparées dans le cas d'un AME humidifié à 90% HR. Les spectres expérimentaux en configuration  $H_2/O_2$  s'ajustent bien au modèle. La mesure des 3 paramètres  $R_p$ ,  $C_{dl}$ , et  $R_{HF}$  s'est révélée

proche de celle en configuration  $H_2/N_2$  pour les très faibles courants, c'est-à-dire aux très fortes stœchiométries. La résistance  $R_p$  diminue ensuite avec le courant, ce qui suggère un phénomène d'auto-humidification de la cathode. Le chapitre IV est consacré à une étude plus approfondie des conditions d'auto-humidification de l'AME, en régime sec.

## Perspectives

Un lien clair entre la valeur de la résistance protonique et l'humidité relative des gaz a pu être établi. Le rôle du platine et du type de carbone dans la valeur de résistivité protonique de l'électrode reste mal compris. Des expériences de sorption sur des électrode de composition variable permettraient de relier les propriétés de l'électrode telles que la teneur en platine, la teneur en ionomère et le type de carbone, aux propriétés de conduction protonique.

La contribution du platine dans la valeur de double couche mesurée à 0.5V soulève encore des questions. De nombreux points restent à éclaircir pour établir les liens entre surface spécifique de l'électrode, surface active de platine, taux de couverture du carbone par le ionomère et capacité de double couche.

D'autre part un mécanisme de transport « protonique » par voie gazeuse sur une couche inerte contenant du platine placée entre deux membranes échangeuses de protons a été mis en évidence en configuration  $H_2/H_2$ . Un test avec une électrode sans ionomère permettrait de définitivement valider ce mécanisme. L'étude de ce mécanisme de conduction dans une configuration non symétrique ouvre la voie à l'utilisation d'une couche inerte pour les piles à combustible liquide telles que les DMFC, en leur procurant l'avantage de limiter le *crossover* de méthanol côté air.

# Chapitre 4

## Étude du régime sec

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Cas de référence : performances en conditions automobiles</b>	<b>136</b>
<b>4.2</b>	<b>Étude de sensibilité sur les performances en régime sec</b>	<b>137</b>
4.2.1	Impact des stœchiométries et de l'humidité de l'hydrogène entrant, pour une cathode alimentée en oxygène sec	137
4.2.2	Impact des stœchiométries et de l'humidité de l'hydrogène entrant pour une cathode alimentée en air sec	138
4.2.3	Comparaison des modes d'alimentation en contre-flux et en co-flux	140
4.2.4	Impact du courant	141
4.2.5	Impact de la teneur en ionomère à la cathode	142
4.2.6	Impact de la pression	142
4.2.7	Impact de la géométrie des canaux	144
4.2.8	Résumé de l'étude de sensibilité en régime sec	146
<b>4.3</b>	<b>Estimation des paramètres d'impédance en conditions de fonctionnement</b>	<b>147</b>
4.3.1	Modèle d'impédance $H_2/O_2$ aux forts régimes de courant	147
4.3.2	Équivalence avec une ligne de transmission	149
4.3.3	Mesures locales par spectroscopie d'impédance $H_2/O_2$	150

---

La production d'eau à la cathode peut être mise à profit dans le but d'humidifier l'AME. Toyota a choisi cette stratégie pour réaliser l'auto-humidification des stacks de la *Mirai*, ce qui permet au constructeur de se passer d'un humidificateur externe à la cathode. Pour une cathode alimentée en air sec, l'auto-humidification n'est efficace que dans certaines conditions de fonctionnement. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du fonctionnement optimal en régime sec. La deuxième partie est consacrée aux mesures locales de résistance protonique de l'électrode et de la membrane. Cela permet de déterminer le régime de courant le long de la cellule, et de connaître les phénomènes limitants.

## 4.1 Cas de référence : performances en conditions automobiles

TABLE 4.1 – Conditions automobiles de référence utilisées dans ce travail

	Anode	Cathode
Gaz	H <sub>2</sub>	air
Pression (bar <sub>abs</sub> )	1.5	1.5
Température (°C)	80	80
Humidité Relative (%)	50	50
Stœchiométrie	1.2	2

Pour la suite, les performances en régime sec sont systématiquement comparées au fonctionnement en conditions automobile pour l'AME testé. Pour rappel, les conditions sont données dans le tableau 4.1.

Ces conditions de fonctionnement sont préconisées par le CEA et correspondent aux conditions employées dans la plupart des systèmes pour applications automobiles. Elles ont été optimisées pour des géométries de canaux en serpentin, et non pour une cellule à canaux en parallèle comme celle utilisée dans ce travail. De ce fait, les performances sur la cellule linéaire sont moins élevées que dans une cellule à géométrie carrée « classique ». Le courant de référence choisi pour la suite est de 20A, soit une densité de courant moyenne de 0.67A/cm<sup>2</sup>. La tension mesurée à ce courant est de 0.664V pour notre cellule et pour les AME Solvicore<sup>®</sup>. Pour un courant plus élevé, les pertes par transport de matière de l'oxygène du fait de la géométrie de la cellule sont trop importantes, et la tension de cellule ne serait plus comparable à la tension de fonctionnement en conditions « classiques ».

Les profils de courant sont donnés en figure 4.1. Le profil de courant décroît avec l'éloignement de l'entrée d'air. À une stœchiométrie de 2, l'appauvrissement en oxygène impacte le profil.

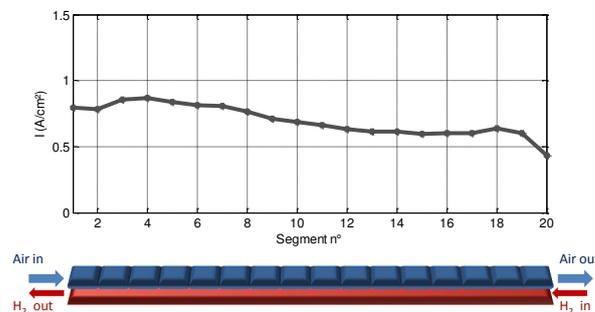


FIGURE 4.1 – Profils de courant à 0.66A/cm<sup>2</sup> le long de la pile segmentée. Les conditions de fonctionnement sont données en tableau 4.1. AME Solvicore<sup>®</sup>.

## 4.2 Étude de sensibilité sur les performances en régime sec

Cette section explore la sensibilité aux conditions de fonctionnement, d'une cathode alimentée en air sec (ou en oxygène sec). Il a été choisi de représenter la tension de cellule à un courant de référence de  $0.66\text{A}/\text{cm}^2$ , en fonction de la stœchiométrie d'air, et en fonction de l'humidité de l'hydrogène entrant. En pratique, sur des systèmes réels, possédant une boucle de recirculation à l'anode, l'humidité de l'hydrogène entrant est fonction de la stœchiométrie en hydrogène (la relation est donnée en annexe 5.5). Toutes ces expériences ont été réalisées sur la cellule segmentée linéaire, sauf mention explicite du contraire. Une mesure caractéristique consiste à faire fonctionner la cellule pendant 15 min, à  $80^\circ\text{C}$ , à 1.5bar et dans les conditions de stœchiométries et d'humidité d'hydrogène données, en alimentant la cellule en air ou en oxygène sec<sup>8</sup>.

### 4.2.1 Impact des stœchiométries et de l'humidité de l'hydrogène entrant, pour une cathode alimentée en oxygène sec

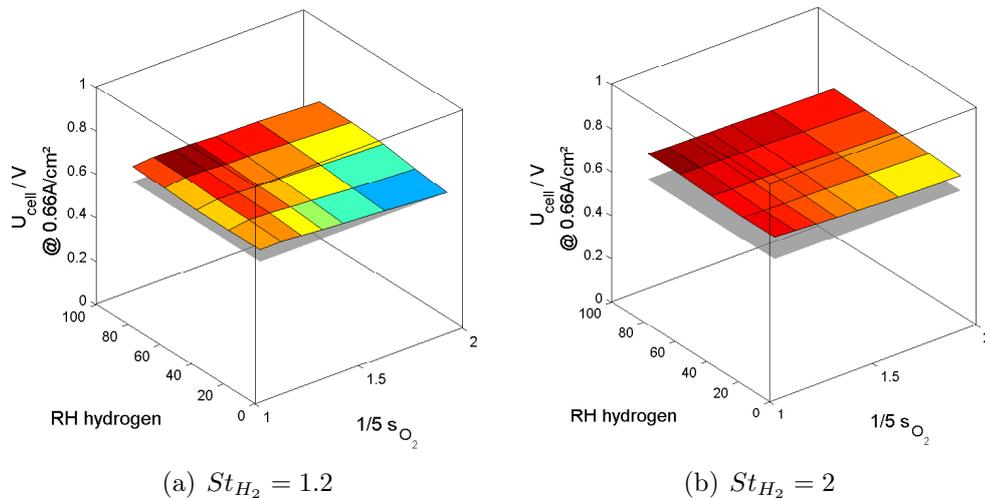


FIGURE 4.2 – Représentation de la tension de cellule sous oxygène à  $0.66\text{A}/\text{cm}^2$  en fonction de l'humidité de l'hydrogène entrant et en fonction de la stœchiométrie d'oxygène pour (a) une faible stœchiométrie d'hydrogène et (b) une forte stœchiométrie d'hydrogène. La surface grise représente les performances dans les conditions de référence données dans le tableau 4.1 (sous air).

Le fonctionnement sous oxygène permet de séparer les effets de l'appauvrissement en oxygène le long du canal et éventuellement dans l'électrode des effets liés à l'humidification de l'AME. Sous oxygène, la plupart des effets dus au transport de matière à la

8. L'air ou l'oxygène entre dans la cellule après être passé dans le bulleur dont la température a été fixée à  $25^\circ\text{C}$ , soit une humidité de 8% HR

cathode sont supprimés à cause de l'augmentation de la pression partielle d'oxygène. On s'attend donc à ne voir que les effets liés à l'humidification de la cellule.

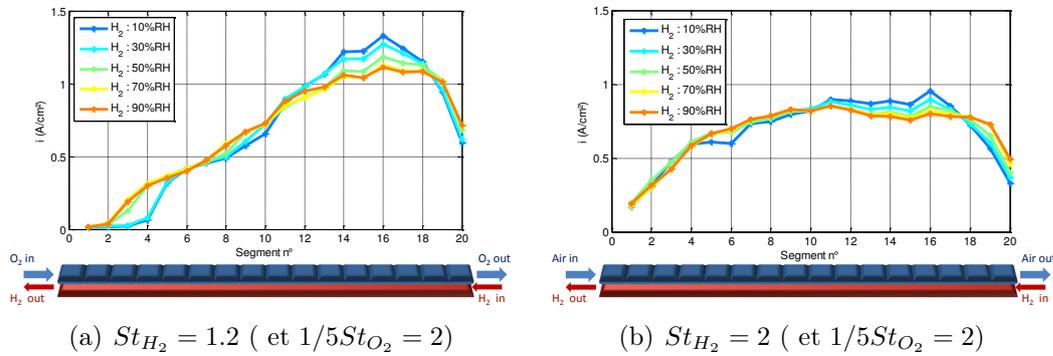


FIGURE 4.3 – Profils de courant **sous oxygène** pour (a) une faible stœchiométrie d'hydrogène et (b) une forte stœchiométrie d'hydrogène. AME IP33.

La figure 4.2 montre que les performances sous oxygène sont meilleures pour une stœchiométrie d'hydrogène de 2 par rapport à une stœchiométrie de 1.2. Ceci s'explique par une meilleure humidification de la cellule lorsque le débit d'hydrogène augmente. Les profils de courant donnés sur la figure 4.3 sont plus homogènes dans le cas d'une forte stœchiométrie en hydrogène. Cela confirme que le processus d'auto-humidification est plus efficace dans ce cas. La chute de courant sur les 4 derniers segments situés proche de l'entrée hydrogène suggère un assèchement à cet endroit par l'hydrogène entrant. Celle-ci est en effet moins marquée dans le cas où l'hydrogène entre à 90% HR que dans le cas où il entre à 10% HR.

Pour une stœchiométrie d'oxygène de 10 et une stœchiométrie d'hydrogène de 2, l'humidité de l'hydrogène entrant influe peu sur les performances, comme sur les profils de courant. Pour une stœchiométrie en hydrogène de 1.2, la sensibilité à l'humidité relative de l'hydrogène est plus grande. Cela signifie que l'eau produite à la cathode suffit à humidifier l'AME pour  $St_{H_2} = 2$  et dans ces conditions de fonctionnement.

Enfin, l'augmentation de la stœchiométrie d'oxygène de 5 à 10 ne fait que diminuer les performances. Le transport de matière n'étant pas limitant à ces valeurs de stœchiométries, son augmentation a pour seul effet un assèchement plus important de la cathode. L'augmentation de la stœchiométrie entraîne une dilution de l'eau en provenance de la cathode, ainsi qu'une augmentation de l'intensité des échanges de matière entre le canal d'oxygène et l'AME.

#### 4.2.2 Impact des stœchiométries et de l'humidité de l'hydrogène entrant pour une cathode alimentée en air sec

Dans le cas où la cathode est alimentée en air, le problème se complexifie. Une double limitation par le transport d'oxygène et par la conduction protonique a lieu.

Dans le cas d'une **stœchiométrie en hydrogène de 1.2**, les performances de la cellule restent en dessous des performances obtenues pour les conditions automobiles de référence (voir fig.4.4a). Il existe un optimum de stœchiométrie d'air proche de 1.5 pour limiter l'assèchement de la cathode, tout en limitant l'appauvrissement en oxygène. L'humidité de l'hydrogène entrant joue un rôle non négligeable. Les profils de courant sont fortement hétérogènes pour ce régime (figure 4.5a). Ils révèlent que lorsque l'humidité de l'hydrogène entrant diminue, le maximum de courant se décale vers la sortie air. Or lorsque l'optimum de courant se trouve en sortie air, moins de segments en aval peuvent bénéficier de l'eau produite. Les profils de courant dans cette zone témoignent des processus d'auto-humidification et d'appauvrissement en oxygène : les segments en amont du maximum de courant sont limités principalement par la forte résistance protonique de la membrane et de l'électrode, alors que les segments situés en aval du maximum sont limités principalement par le transport de l'oxygène.

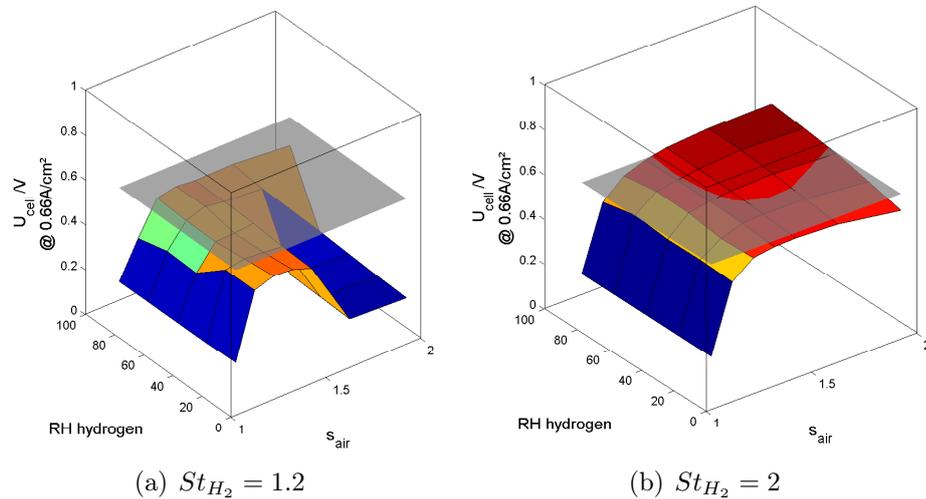


FIGURE 4.4 – Représentation de la tension de cellule sous air à  $0.66A/cm^2$  en fonction de l'humidité de l'hydrogène entrant et en fonction de la stœchiométrie d'air pour (a) une faible stœchiométrie d'hydrogène et (b) une forte stœchiométrie d'hydrogène. La surface grise représente les performances dans les conditions de référence données dans le tableau 4.1. AME IP33.

Pour une **stœchiométrie en hydrogène égale à 2**, les performances en régime sec peuvent dépasser, dans certaines conditions de fonctionnement, les performances en conditions automobile standard. C'est le cas lorsque la stœchiométrie en air est supérieure à 1.5 et que l'humidité de l'hydrogène entrant est supérieure à 50%. Si l'on se réfère au cas d'un système réel fonctionnant avec une boucle de recirculation, l'hydrogène entrant dans la pile est le résultat du mélange entre l'hydrogène sec sortant de la bouteille et l'hydrogène saturé en vapeur d'eau sortant du séparateur de phase. Dans ce cas, à  $80^{\circ}C$ , à 1.5bar et pour une stœchiométrie en hydrogène de 2, l'humidité relative en entrée de pile est d'environ 60%. (voir annexe 5.5). Une humidité de l'hydrogène de 50% HR et une stœchiométrie de 2, semblent donc atteignables pour des systèmes réels. L'humidité

de l'hydrogène entrant a peu d'impact sur les profils, sauf en sortie air/entrée hydrogène où le courant décroît quand l'hydrogène est sec. Les 5 premiers segments sont toujours affectés par l'assèchement.

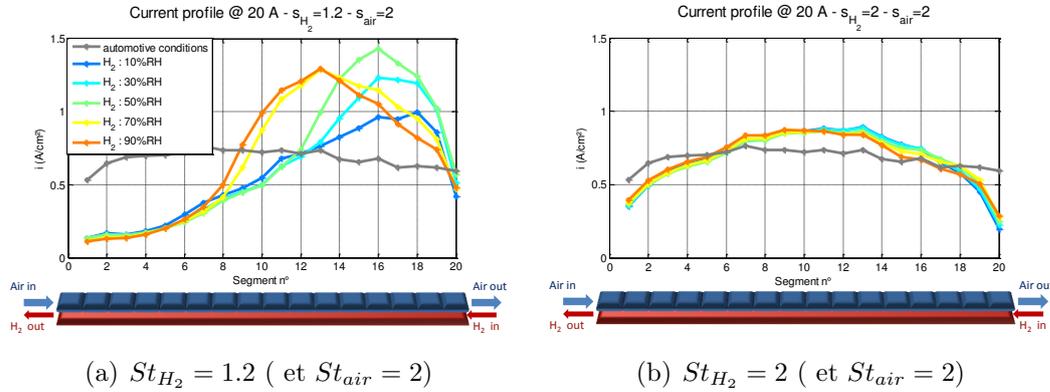


FIGURE 4.5 – Profils de courant sous air sec pour (a) une faible stœchiométrie d'hydrogène et (b) une forte stœchiométrie d'hydrogène. AME IP33.

### 4.2.3 Comparaison des modes d'alimentation en contre-flux et en co-flux

Une des conditions pour obtenir de bonnes performances en régime sec est d'alimenter les gaz avec une configuration en contre-flux. Les performances en régime sec et sous oxygène dans le cas d'une configuration en co-flux ont été mesurées de la même manière que précédemment. Pour le régime sec, les performances sont nettement moins bonnes en co-flux (figure 4.6a) qu'en contre-flux (figure 4.6b). Les performances en co-flux sous oxygène sont même moins bonnes qu'en conditions automobiles standard sous air (figure 4.6a). La sensibilité à l'humidité de l'hydrogène entrant est bien plus importante dans le cas du co-flux que dans le cas du contre-flux, car l'eau produite à la cathode est entièrement évacuée dans le canal et n'est pas réinjectée dans la cellule.

Cette expérience met en évidence le rôle d'échangeur à contre-courant joué par la cellule lors d'un fonctionnement en contre-flux. L'eau en sortie cathode diffuse à travers la membrane, est transportée par convection dans l'hydrogène puis diffuse à nouveau à travers la membrane de la sortie anode à l'entrée cathode. De cette façon, les segments situés en entrée cathode sont moins prompts à l'assèchement. Le fonctionnement d'une cellule en co-flux n'est pas du tout le même et explique pourquoi les performances sont si mauvaises en comparaison. Dans le cas du co-flux, l'augmentation de la stœchiométrie d'hydrogène a pour effet de diminuer les performances alors qu'en contre-flux, augmenter la stœchiométrie d'hydrogène engendre une hausse des performances. Cette hausse des performances observée en contre-flux n'est donc pas attribuable à une amélioration du transport d'hydrogène, mais bien liée à une amélioration de la circulation d'eau dans la cellule.

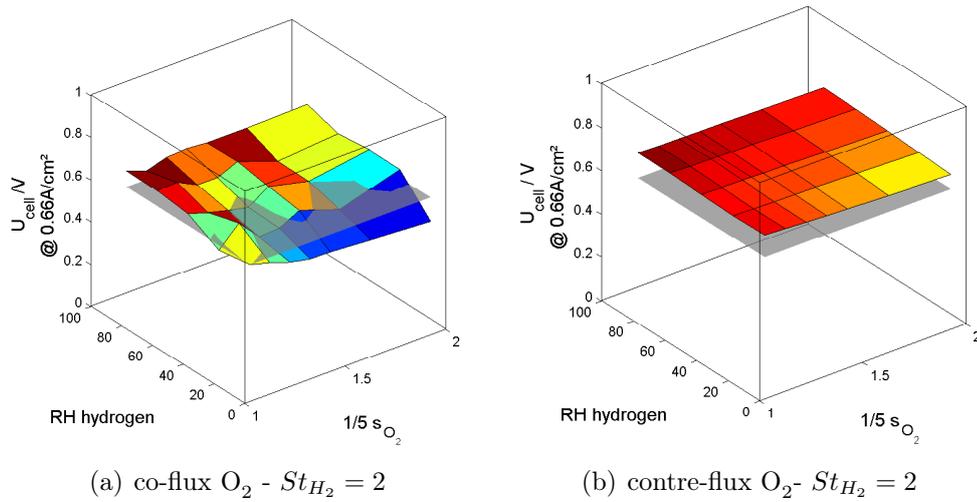


FIGURE 4.6 – Performances en régime en configuration  $H_2/O_2$ , à  $0.66A/cm^2$  (a) pour une alimentation en co-flux et (b) pour une une alimentation en contre-flux. La surface grise représente les performances dans les conditions de référence données dans le tableau 4.1 (contre-flux, sous air) ;  $T=80^\circ C$  ;  $P=1.5bar$  ; AME IP33.

#### 4.2.4 Impact du courant

Augmenter le courant est bénéfique pour le fonctionnement en régime sec, lorsqu'on le compare aux conditions automobiles. Ceci s'explique par une amélioration du transport de l'eau par convection dans le canal d'hydrogène. En effet, augmenter le courant en gardant une stœchiométrie constante implique d'augmenter les débits. Autrement dit, l'efficacité de l'échangeur à contre flux est améliorée avec l'augmentation du débit d'hydrogène.

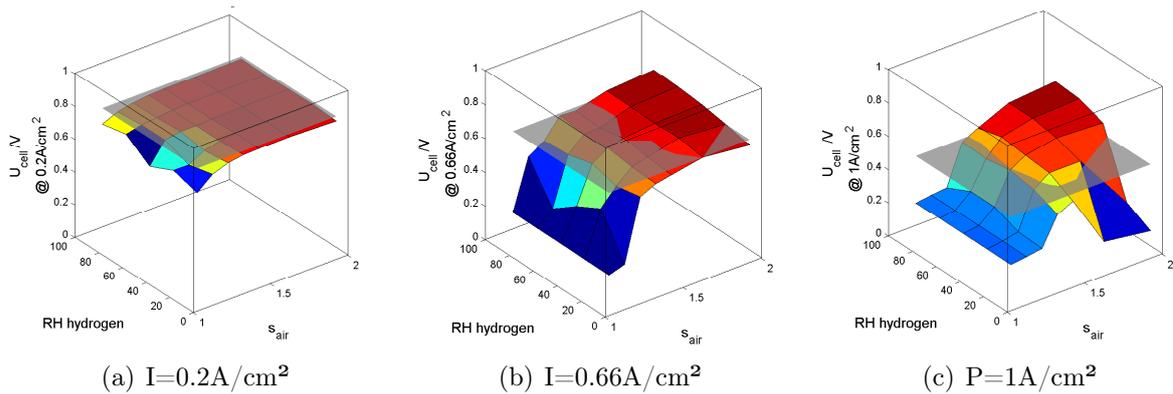


FIGURE 4.7 – Performances en régime sec sous air, pour différents courants ;  $T=80^\circ C$  ;  $P=1.5bar$  ;  $St_{H_2}=2$ . La surface grise représente les performances dans les conditions de référence données dans le tableau 4.1. AME Solvicore®.

D'autre part la pression de vapeur d'eau est plus faible dans le canal cathodique en régime sec qu'en fonctionnement en air humidifié. Par conséquent, la pression partielle

d'oxygène est plus élevée. La pression de vapeur saturante à 80°C est de 0.48bar. Dans les conditions testées, à 1.5bar de pression totale, et en entrée air, la pression partielle d'oxygène est de 0.2bar environ dans le cas où l'air entre saturé, et 0.25bar dans le cas où l'air entre à 50%HR et 0.3bar dans le cas où l'air entre sec.

L'amélioration du transport d'oxygène impacte surtout la région des forts courants sur la courbe de polarisation. C'est la raison pour laquelle les performances ne sont meilleures en régime sec qu'aux forts courants.

#### 4.2.5 Impact de la teneur en ionomère à la cathode

Deux AME contenant un chargement différent en ionomère à la cathode ont été testés en régime sec. Le résultat des tensions mesurées à 0.66A/cm<sup>2</sup> est donné sur la figure 4.8. L'AME contenant plus de ionomère obtient de meilleures performances que celui en contenant moins, quel que soit le régime. En revanche, le régime sec ne procure pas d'avantage spécifique pour l'AME possédant un ratio I/C supérieur.

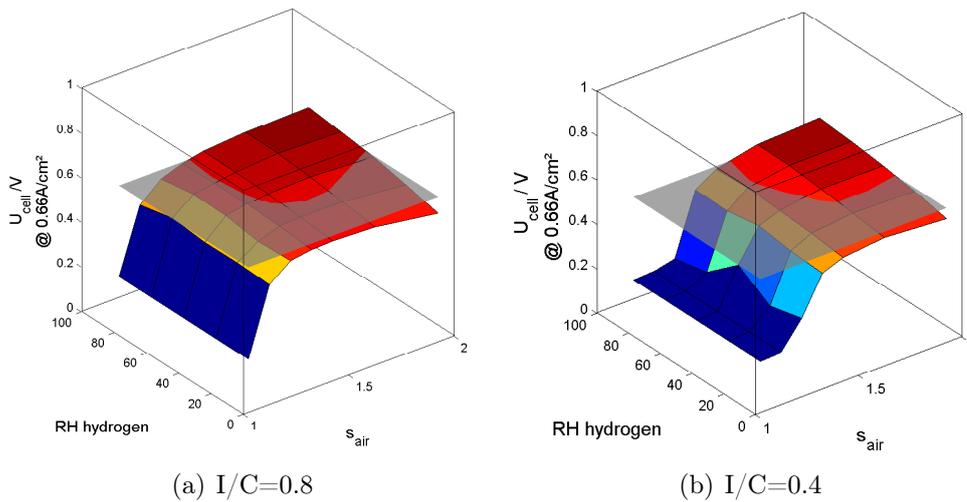


FIGURE 4.8 – Performances en régime sec pour différents chargements en ionomère (a) pour un ratio I/C de 0.8 (AME IP33) et (b) pour un ratio I/C de 0.4 (AME IP20). P=1.5bar; T=80°C;  $St_{H_2} = 2$ . La surface grise représente les performances dans les conditions de référence données dans le tableau 4.1, pour l'AME considéré.

#### 4.2.6 Impact de la pression

D'une façon générale, le fait d'augmenter la pression totale permet d'augmenter la pression partielle d'oxygène, tout en gardant une humidité relative élevée. Cela favorise la cinétique par l'augmentation de la densité de courant d'échange  $j^0$ . Le potentiel réversible augmente également à forte pression. Mais l'effet néfaste sur la perméation d'hydrogène et d'oxygène tend à annuler cet effet. Dans le cas du régime sec, l'augmentation de la pression permet d'augmenter l'humidité relative dans le canal. Pour illustrer ce propos,

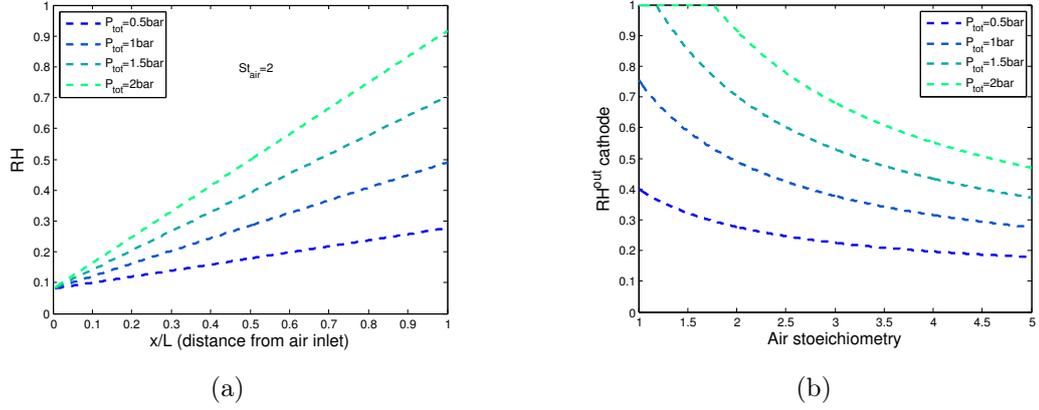


FIGURE 4.9 – (a) Impact de la pression sur les profils d’humidités relatives, calculés d’après 4.6 pour une  $St_{air} = 2$ . (b) Impact de la stœchiométrie d’air sur l’humidité en sortie de canal cathodique pour différentes pressions, calculé d’après 4.6 pour  $x=1$ . Les calculs ont été faits en considérant que toute l’eau est évacuée à la cathode ( $\alpha = 0$ ), à  $T=80^\circ\text{C}$ , et pour  $RH^e = 8\%$ .

un calcul simplifié de l’humidité relative dans le canal en fonction de la position est détaillé ci-après.

Soit  $y^e$  le titre molaire d’eau en entrée. Le flux d’eau en entrée de pile s’ajoute au flux d’air traversant le bulleur :

$$N_{H_2O}^e = \frac{y^e}{1 - y^e} N_{air}^e \quad (4.1)$$

Le flux d’air s’écrit, en fonction de la position  $x$  (éloignement de l’entrée air), pour des profils de courant uniformes et compte tenu du titre molaire en oxygène dans l’air :

$$N_{air}(x) = \left(5 - \frac{x}{L}\right) St_{air} \frac{I}{4F} \quad (4.2)$$

L’eau produite à la cathode peut soit être évacuée dans le canal cathodique, soit traverser la membrane. En première approche, l’eau est supposée être évacuée intégralement dans le canal. Pour des profils de courant homogènes, le flux d’eau dans le canal s’écrit alors :

$$N_{H_2O}(x) = \frac{x}{L} \frac{I}{2F} + N_{H_2O}^e \quad (4.3)$$

Le titre molaire d’eau s’exprime en fonction des flux :

$$y_{H_2O}(x) = \frac{N_{H_2O}(x)}{N_{H_2O}(x) + N_{air}(x)} \quad (4.4)$$

L’humidité relative s’exprime :

$$HR(x) = \frac{P_{H_2O}(x)}{P_{sat}(T)} = \frac{y_{H_2O}(x) P_{tot}}{P_{sat}(T)} \quad \text{et} \quad y^e = RH^e \frac{P_{sat}(T)}{P_{tot}} \quad (4.5)$$

On en déduit l'expression de l'humidité relative en fonction de la position, de la stœchiométrie d'air, de la température de cellule, et de la pression totale :

$$HR(x) = \frac{P_{tot}}{P_{sat}(T)} \frac{\frac{x}{L} + \frac{5St_{air}}{2} \frac{y^e}{1-y^e}}{\frac{x}{L} + \frac{5St_{air}}{2} \frac{y^e}{1-y^e} + \frac{5-x}{2} St_{air}} \quad (4.6)$$

Les profils d'humidité relative pour différentes pressions sont données sur la figure 4.9. L'augmentation de la pression entraîne une meilleure humidification de l'AME. En revanche, selon ce modèle simplifié, même à 2bar et pour une stœchiométrie de 2, l'air en sortie canal n'est pas saturé.

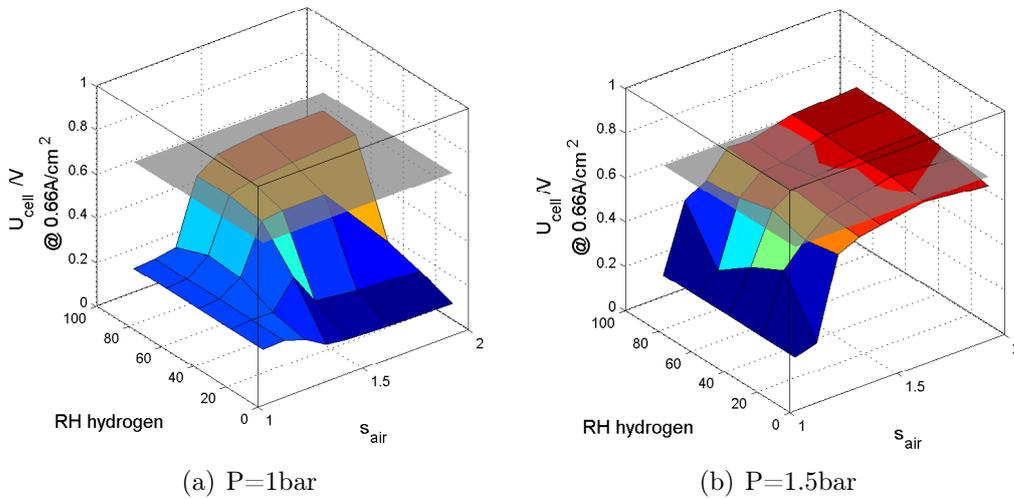


FIGURE 4.10 – Performances en régime sec pour (a) une faible pression et (b) une forte pression.  $j=0.66\text{A}/\text{cm}^2$ . La surface grise représente les performances dans les conditions de référence données dans le tableau 4.1 (à 1.5bar). AME Solvicore<sup>®</sup>;  $T = 80^\circ\text{C}$ ;  $St_{H_2} = 2$ .

La figure 4.9b montre qu'une augmentation de la stœchiométrie d'air a pour effet une dilution de l'eau évacuée dans le canal. L'AME est d'autant plus sec que l'air dans le canal est sec. Un deuxième effet de la stœchiométrie d'air n'est pas mis en évidence dans ce calcul : lorsqu'elle augmente, le coefficient d'échange de matière par convection entre l'électrode et le canal est amélioré, ce qui assèche d'autant plus l'AME. De la même manière, lorsque la pression totale diminue, le coefficient d'échange de matière entre l'électrode et le canal est affecté par l'augmentation du débit volumique.

Les courbes de performances (figure 4.10) montrent que les performances sont bien meilleures en fonctionnant à 1.5bar qu'à 1bar. Ceci confirme le rôle bénéfique joué par la pression sur l'auto-humidification : la diminution du débit volumique induite par l'augmentation de pression, permet de limiter la dilution de l'eau dans le canal cathodique.

#### 4.2.7 Impact de la géométrie des canaux

La cellule linéaire utilisée jusqu'à présent donne de bonnes performances en régime sec. Afin d'évaluer l'effet de la géométrie des canaux sur l'efficacité de l'auto-humidification,

des tests ont été réalisés sur la cellule segmentée de  $25\text{cm}^2$ , disposant de canaux en serpentins au lieu des canaux parallèles de la cellule linéaire (voir chapitre II p.77 pour la description complète de leur géométrie). L'AME utilisé est de type IP33 (voir tableau 3.1). Afin de s'assurer que les performances affichées reflètent bien les performances en régime stationnaire, et pour que l'eau liquide parfois présente dans les angles des canaux soit évacuée, le test a été effectué en faisant fonctionner la cellule 1h pour chaque point mesuré, au lieu de 15 min lors des tests précédents.

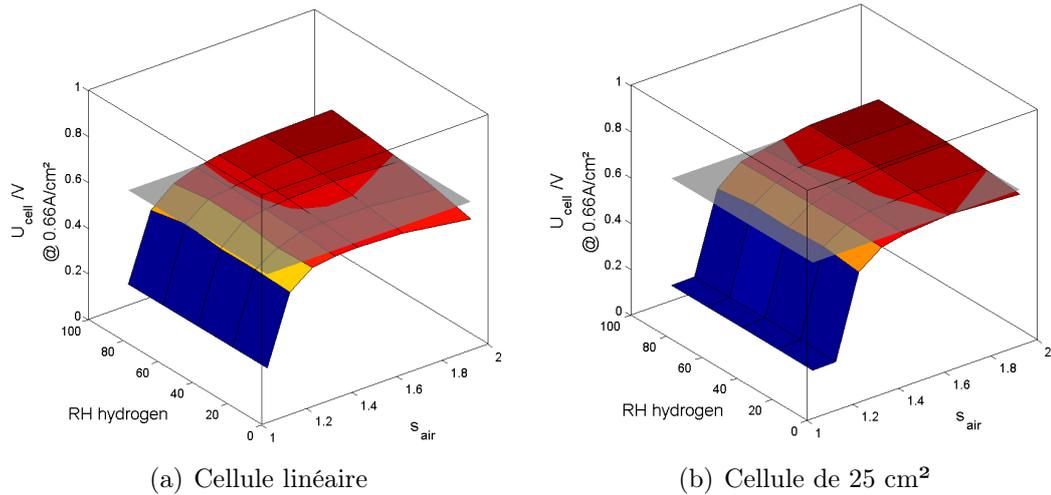


FIGURE 4.11 – Performances en régime sec pour deux géométries de cellules différentes. (a) Cellule linéaire à canaux droits et (b) cellule carrée de  $25\text{cm}^2$  à canaux en serpentins.  $P=1.5\text{bar}$  ;  $T=80^\circ\text{C}$  ;  $St_{H_2} = 2$  ; AME IP33.

Pour des canaux en serpentins, l'advection sous la dent peut avoir lieu. On pouvait donc s'attendre à des échanges entre l'AME et le canal plus importants et donc à une humidification moindre de l'électrode. Or la figure 4.11 montre que les performances en régime sec demeurent bonnes même avec des canaux en serpentins. En outre, les performances sont moins sensibles à l'humidité de l'hydrogène entrant qu'avec la cellule linéaire.

Un deuxième test, réalisé cette fois avec des temps de mesure de 15min pour chaque point de fonctionnement, a montré que les résultats présentés sur la figure 4.11b sont bien reproductibles.

Les profils de courant en régime sec pour différentes humidités d'hydrogène sont donnés sur la figure 4.12a, et sont à comparer à ceux de la cellule linéaire dans les mêmes conditions (voir figure 4.5). La géométrie de la cellule n'influe pas non plus significativement sur la forme des profils. D'autre part cette figure illustre le fait que le passage de la cellule linéaire à la cellule carrée ne pose pas de problème au niveau de l'interprétation des profils de courant.

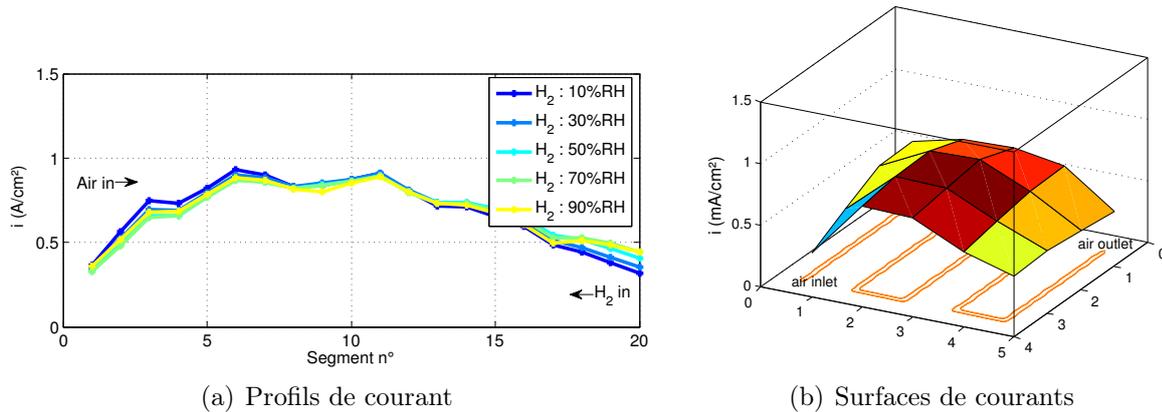


FIGURE 4.12 – (a) Profils et (b) surfaces de courants en régime sec mesurés avec la cellule 25cm<sup>2</sup> pour un courant global de 16.6A, soit une densité de courant moyenne de 0.66A/cm<sup>2</sup>. La surface de courant représentée correspond à une humidité d’hydrogène de 50%. P=1.5bar ; T=80°C ;  $St_{H_2} = 2$  ; AME IP33.

#### 4.2.8 Résumé de l’étude de sensibilité en régime sec

Une cellule alimentée en contre-flux agit comme un échangeur à contre-courant, l’eau produite à la cathode est transportée le long du canal d’air. En sortie air, la pression de vapeur dans le canal est élevée. L’eau diffuse à travers la membrane et la GDL anodique jusque dans le canal d’hydrogène. Elle est ensuite réinjectée en entrée de canal air après avoir été transportée via le canal d’hydrogène et avoir diffusé à travers la membrane. L’alimentation en contre-flux a donc pour effet d’homogénéiser la teneur en eau dans la membrane et l’humidité relative dans l’électrode. Avec cette configuration l’auto-humidification de la cellule est efficace, ce qui n’est pas le cas avec une alimentation en co-flux.

Un paramètre essentiel pour le fonctionnement en régime sec est la stœchiométrie d’hydrogène. Pour une stœchiométrie de 1.2, le transport d’hydrogène n’est pas limitant à l’anode, mais l’échange d’eau entre anode et cathode est moins efficace. Un deuxième paramètre essentiel est la pression totale à la cathode. Augmenter la pression totale permet d’augmenter la pression partielle en oxygène. Dans le même temps, cela permet de moins diluer l’eau produite à la cathode du fait de la diminution des débits volumiques.

Contrairement au cas d’un fonctionnement en air humidifié, où augmenter la stœchiométrie ne peut être que bénéfique pour la tension de cellule, il existe dans le cas du régime sec, un optimum de stœchiométrie d’air. Une stœchiométrie trop grande conduit à assécher l’assemblage membrane-électrode, alors que dans le cas de la cellule linéaire, comme de la cellule carrée, fonctionner en dessous d’une stœchiométrie de 1.5 est néfaste pour les performances. Les tests effectués sur la cellule carrée possédant des canaux en serpentins ont mis en évidence que les performances restent bonnes avec cette cellule en régime sec.

Enfin, la teneur de l’électrode en ionomère influe de façon sensible sur les performances quel que soit le régime de fonctionnement. Pour autant, la différence de performance entre le régime sec et les conditions automobiles semble indépendante de la teneur en ionomère

à la cathode.

### 4.3 Estimation des paramètres d'impédance en conditions de fonctionnement

#### 4.3.1 Modèle d'impédance $H_2/O_2$ aux forts régimes de courant

Le modèle de courant présenté au chapitre III est valide en conditions humides et aux régimes de faible courant. Pour rappel, le modèle est valide lorsque  $IR_p/b \ll 1$ . Il a été vu au chapitre III qu'en conditions humides, cette hypothèse reste valide jusqu'à  $1A/cm^2$ . En revanche, pour des humidités plus faibles et aux forts courants, cette condition n'est pas toujours vérifiée.

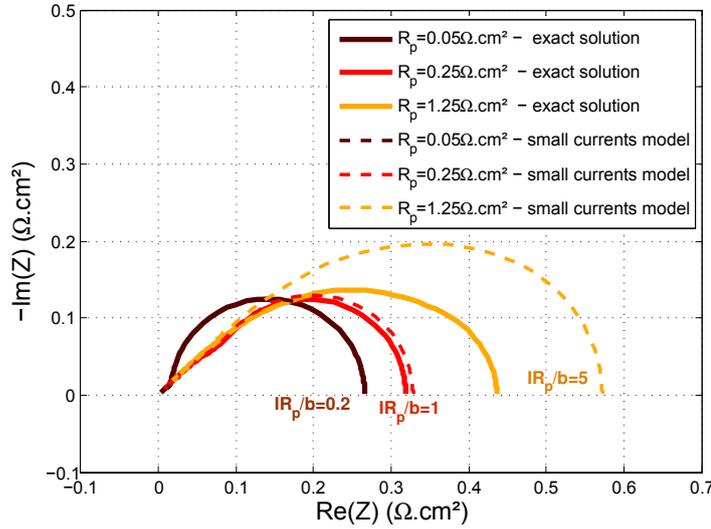


FIGURE 4.13 – Impact de la valeur de  $R_p$  sur la forme des spectres d'impédance.  $I = 0.2A/cm^2$ ;  $C_{dl} = 0.030F/cm^2$ ;  $b = 0.05V$ .

Le but de cette partie est de décrire le modèle qui reste valable au régime des forts courants. Pour cela, la seule différence avec le modèle précédent est la prise en considération de la dépendance spatiale de la surtension d'électrode  $\eta(x, 0)$  en régime permanent. L'équation différentielle à résoudre pour l'impédance 3.27 est rappelée ici :

$$\frac{\partial^2 \tilde{\Delta}\eta}{\partial x^2} = \left[ i\omega\rho_p c_{dl} b + \rho_p i^0 \exp\left(-\frac{\eta(x, 0)}{b}\right) \right] \left( \frac{\tilde{\Delta}\eta}{b} \right) \quad (4.7)$$

Sans la simplification faite au chapitre III consistant à considérer  $\eta$  uniforme en régime permanent<sup>9</sup>, l'équation ne connaît pas de solution analytique explicite. Cette équation peut néanmoins être résolue numériquement. Il s'agit d'un problème d'équation différentielle avec conditions aux limites qui se résout en pratique à l'aide du solveur *bvp4c* de

9. Avec l'hypothèse du modèle petits courants, il existe tout de même une dépendance spatiale en régime dynamique.

Matlab. Un tel solveur est nécessaire lorsque les deux conditions limites sont données aux limites opposées du maillage, il est alors impossible de résoudre itérativement. Dans notre cas, les conditions limites sont les suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial \Delta \tilde{\eta}}{\partial x}(x=0) &= -\frac{\Delta I}{\rho_p} \\ \frac{\partial \Delta \tilde{\eta}}{\partial x}(x=L) &= 0 \end{cases} \quad (4.8)$$

L'avantage est que le modèle est complet, le prix qu'il en coûte est le temps de calcul lors de l'implémentation dans un algorithme des moindres carrés.

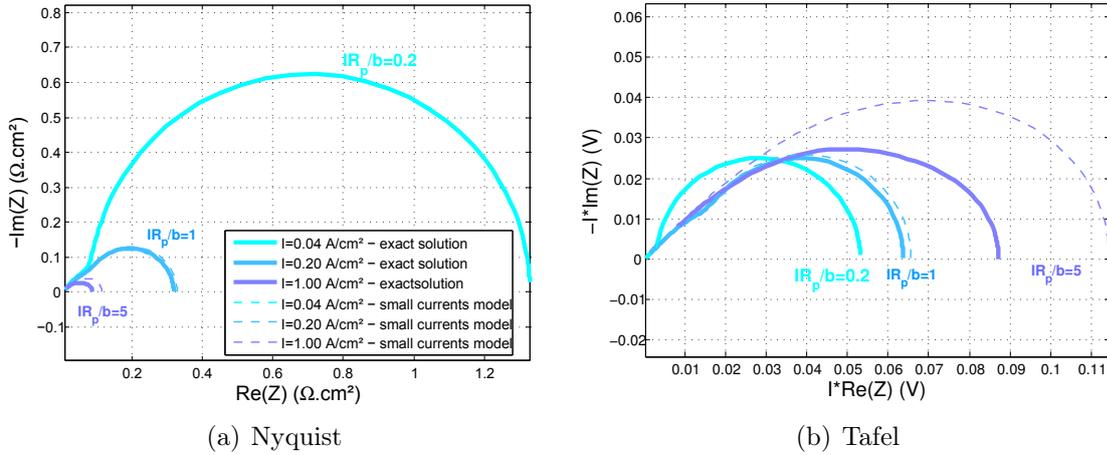


FIGURE 4.14 – Impact du courant sur les spectres d'impédance  $H_2/O_2$  simulés avec le modèle numérique « exact », et comparaison avec la solution analytique du modèle petits courants.  $R_p = 0.25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $C_{dl} = 30 \text{ mF/cm}^2$ ;  $b = 0.05 \text{ V}$ .

Le graphique 4.13 montre que lorsque la valeur de  $R_p$  augmente beaucoup, l'approximation des faibles courants n'est plus valable. Pour  $\frac{IR_p}{b} = 1$ , l'erreur maximum aux basses fréquences est de moins de 3%. Mais pour  $\frac{IR_p}{b} = 5$ , l'erreur dépasse les 20% aux basses fréquences. Les spectres exacts sont toujours plus petits que les spectres calculés avec l'approximation des petits courants. Cela s'explique par la profondeur de pénétration de la réaction qui devient inférieure à l'épaisseur de l'électrode aux régimes de fort courant. Seule une proportion de l'électrode travaille. Ainsi, la valeur basse fréquence de l'impédance est égale à l'impédance en régime stationnaire, qui correspond à la pente de la courbe de polarisation notée  $R_{pola}$ . Cette résistance se calcule d'après l'équation 3.15 :

$$IR_{pola} = \lim_{\omega \rightarrow 0} I \times Z(\omega) = b + IR_p^{eff} + I^2 \frac{\partial R_p^{eff}}{\partial I} \quad (4.9)$$

Le détail du calcul de la résistance basse fréquence est donné en annexe 5.5 (équation 49).

$$\begin{cases} \lim_{\omega \rightarrow 0} I \times Z & \xrightarrow{I \rightarrow 0} b + I \frac{R_p}{3} \\ \lim_{\omega \rightarrow 0} I \times Z & \xrightarrow{I \rightarrow \infty} 2b \end{cases} \quad (4.10)$$

Ainsi, si l'on augmente encore le courant, les valeurs aux basses fréquences des spectres convergent toutes vers  $2b = 0.1V$  dans le plan  $I\Im(Z)$  vs.  $I\Re(Z)$  de la figure 4.14b. La valeur mesurée en impédance aux basses fréquences correspond à la valeur de la pente mesurée sur la courbe de la polarisation. C'est ce qui explique pourquoi la courbe de polarisation corrigée de la résistance haute fréquence présente une droite de pente  $b$  aux faibles courants, une droite de pente  $2b$  aux forts courants, et une région de transition entre les deux dans le plan de Tafel ( $\eta$  vs.  $\log(I)$ ). Ce phénomène est mentionné dans la littérature comme le doublement de la pente de Tafel apparente [225, 235, 206, 236].

Pour l'estimation des paramètres qui nous intéresse particulièrement, les figure 4.14b et 4.13 montrent que l'emploi de l'approximation des faibles courants dans le cas d'un régime de forts courants, mène à surestimer la valeur de  $b$ .

### 4.3.2 Équivalence avec une ligne de transmission

Les modèles d'impédances précédents, que ce soit le modèle d'électrode bloquante ou le modèle  $H_2/O_2$  aux faibles courant, ont été traduits en terme de ligne de transmission. Il est possible de modéliser de la même façon l'impédance aux forts courants, à condition de tenir compte de la distribution de résistances de transfert de charge. Pour cela, il faut connaître la distribution de courant en régime permanent dans l'électrode. Celle-ci est donnée par l'équation 3.16 rappelée ici :

$$i_F(x) = \frac{I}{L} \frac{\theta}{\tan(\theta)} [1 + \tan^2 \theta (1 - x/L)] \quad (4.11)$$

On en déduit l'expression de la résistance de transfert de charge volumique :

$$\delta R_{ct}(x) = R_{ct}(x) \delta x = \frac{b}{L i_F(x)} \delta x \quad (4.12)$$

$$\delta R_{ct}(x) = \frac{\tan(\theta)}{\theta} \cos^2((1 - x/L)\theta) R_{ct}^0 \delta x \quad \text{avec} \quad R_{ct}^0 = \frac{b}{I} \quad (4.13)$$

Cette expression peut être utilisée pour calculer l'impédance à l'aide du modèle de ligne de transmission (équation 3.36, présentée en section 3.3).

Cette solution a l'avantage de réduire le temps de calcul, en particulier pour l'algorithme d'inversion des spectres expérimentaux. Pour un nombre de nœuds identique (1000), le calcul d'un seul spectre prend 31s sur un ordinateur de bureau classique dans le cas de l'algorithme *bvp4c* de *Matlab*, basé sur la méthode des différences finies, contre 36ms pour la ligne de transmission. Le gain de temps est considérable lors de l'inversion des spectres expérimentaux.

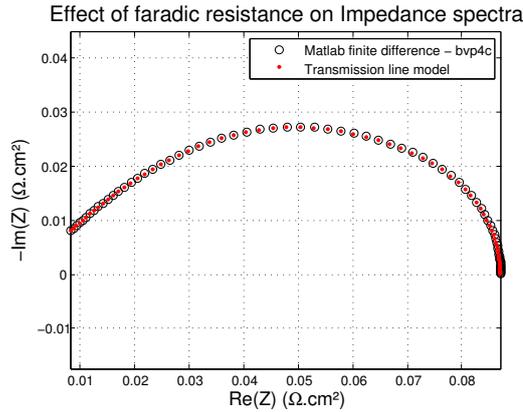


FIGURE 4.15 – Convergence des solutions obtenues avec la ligne de transmission, et avec la résolution par différence finies de l'équation différentielle 4.7. Les deux simulations ont été faites pour un maillage comprenant 1000 nœuds;  $I = 1\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $b = 0.05\text{V}$ ;  $R_p = 0.25\Omega.\text{cm}^2$ ;  $C_{dl} = 30\text{mF}/\text{cm}^2$ .

### 4.3.3 Mesures locales par spectroscopie d'impédance $\text{H}_2/\text{O}_2$

Cette section porte sur la mesure locale des spectres expérimentaux à l'aide de la cellule segmentée et sur l'estimation des paramètres du modèle. Les spectres ont été acquis pour différents courants en configuration  $\text{H}_2/\text{O}_2$  pour rester dans le domaine de validité du modèle et limiter sa complexité. Dans un premier temps, les mesures sont faites à débits constants : faire varier le courant revient alors à faire varier les stœchiométries. Deux expériences sont réalisées en faisant varier l'humidité relative des gaz : l'une à 90%/90%HR et l'autre à 50%/50%HR (anode/cathode).

Dans un deuxième temps, les stœchiométries sont gardées constantes. Les mesures sont alors réalisées à 50%/50%HR et à 10%/10%HR.

#### Mesures à débit constant et à 90 % d'humidité relative

Lorsque l'AME est bien humidifié, les spectres d'impédance s'ajustent bien au modèle des faibles courants présenté au chapitre III. Dans ce cas-ci les profils de courant sont assez homogènes, et moyenner les résistances sur toute la longueur de la cellule est pertinent. Les spectres d'impédances à débits constants à 90%HR sont présentés en figure 4.16. Pour ce régime de fonctionnement, la sensibilité de l'impédance à la résistance protonique d'électrode  $R_p$  est plus grande aux forts courants, puisque le rapport  $R_p/|Z_{max}|$  augmente avec le courant. Pour cette raison, les valeurs de résistance protonique de l'électrode données en figure 4.17a sont beaucoup plus dispersées aux faibles courants qu'aux forts courants.

*D'un point de vue qualitatif tout d'abord*, les valeurs expérimentales de  $R_{HF}$  à 90%HR sont assez peu sensibles au courant (voir figure 4.17a).  $R_p$  en revanche décroît sensiblement avec le courant : sa valeur passe de  $20\text{m}\Omega.\text{cm}^2$  à  $10\text{A}/\text{cm}^2$  à  $5\text{m}\Omega.\text{cm}^2$  à  $1\text{A}/\text{cm}^2$ .

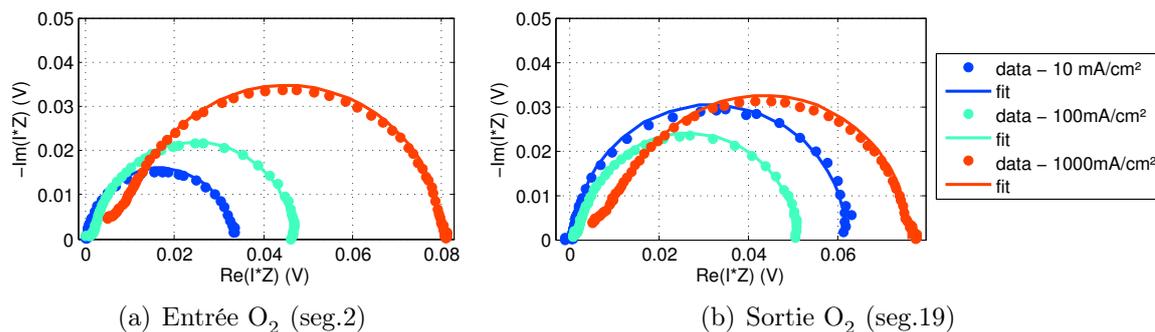


FIGURE 4.16 – Spectres d'impédance expérimentaux et ajustés en représentation de Tafel, obtenus en configuration  $\text{H}_2/\text{O}_2$ , à **90%HR** et à **débits élevés et constants** ( $N_{\text{H}_2} = 50\text{NL/h}$  et  $N_{\text{O}_2} = 75\text{NL/h}$ ). Gamme de fréquence :  $0.5\text{Hz} \rightarrow 5\text{kHz}$ . Chaque spectre est ajusté à l'aide du modèle numérique présenté en §4.3.1. Les spectres représentés sont corrigés de la valeur de  $R_{\text{HF}}$ . AME Solvico<sup>®</sup>.

La dépendance de la résistance protonique de l'électrode au courant est causée par la diminution de la stœchiométrie, et donc par l'augmentation de la concentration en eau dans le canal d'oxygène. Pour les courants supérieurs à  $250\text{mA/cm}^2$ , les valeurs des résistances protoniques de l'électrode convergent vers la valeur à saturation.

La dépendance au courant plus importante pour l'électrode que pour la membrane s'explique par le bon échange entre et la vapeur présente dans les pores de l'électrode et le ionomère de l'électrode. L'humidité du gaz dans les pores de l'électrode dépend de l'humidité dans le canal et de la résistance effective de diffusion de la GDL. L'humidité dans le canal est fonction de la stœchiométrie, donc du courant dans le cas de débits constants. D'un autre côté l'hydratation de la membrane est contrôlée à la fois par l'échange avec l'oxygène et la vapeur à la cathode, et par l'échange entre l'hydrogène et la vapeur à l'anode. Or le coefficient de diffusion de l'eau dans l'hydrogène est 5 fois plus grand que celui de l'eau dans l'oxygène [37]. Et comme la diffusion de l'eau dans la membrane est en grande partie contrôlée par les phénomènes d'interface, l'humidité à l'anode contrôle en grande partie la teneur en eau de la membrane [95, 96].

Enfin, les profils de résistance mesurés sont homogènes. Ceci est en grande partie attribuable à la diffusion de l'eau de l'anode vers la cathode, favorisée par la configuration de l'alimentation à contre-courant. Il est nécessaire de prendre en compte les effets dus à l'alimentation à contre-courant pour modéliser le transport de l'eau dans une telle configuration.

Une analyse quantitative précise se heurte à la précision des mesures. Il est toutefois remarquable que les valeurs hautes de  $R_p$  mesurées ici à faible courant soient proches de celles mesurées à 90%HR en configuration  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (soit environ  $180\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  pour  $R_p$ ). En revanche, les valeurs basses de  $R_p$ , mesurées aux forts courants ne correspondent pas aux valeurs mesurées en configuration  $\text{H}_2/\text{N}_2$ . Elles sont bien plus faibles. La résistance protonique n'a pas été mesurée à 100%HR, ni en présence d'eau liquide, ce qui pourrait expliquer l'écart entre les valeurs obtenues en  $\text{H}_2/\text{N}_2$  et en  $\text{H}_2/\text{O}_2$ .

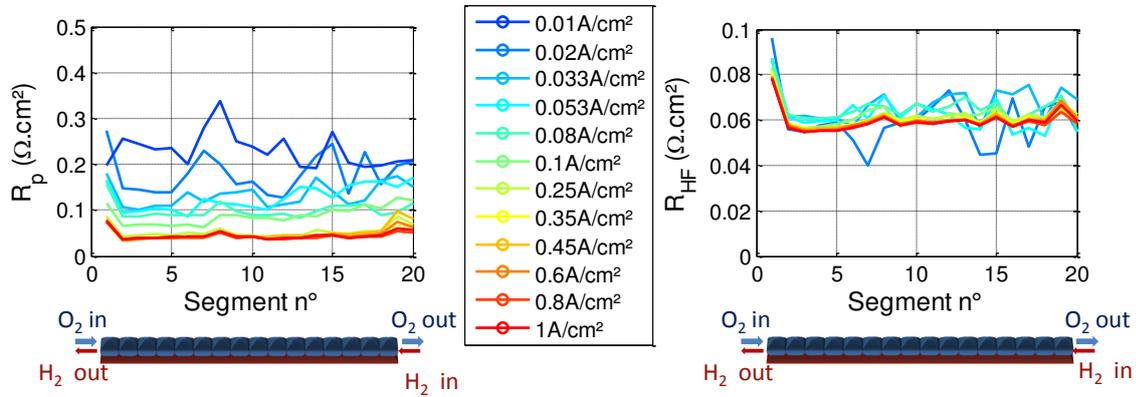


FIGURE 4.17 – Profils de résistance haute fréquence et de résistance protonique de l'électrode estimés, à 90%/90%HR, à débits constants. Stœchiométries à 1A/cm<sup>2</sup> : 4/12 (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>).

### Mesures à débits constants et à 50 % d'humidité relative

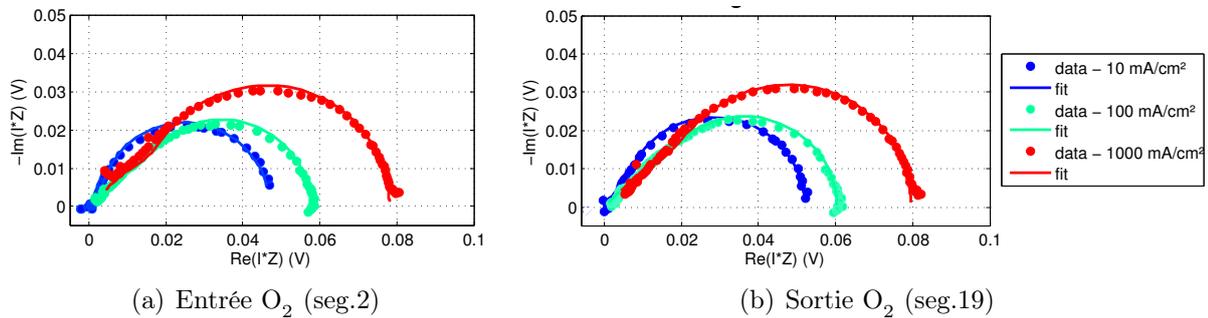


FIGURE 4.18 – Spectres d'impédance expérimentaux et ajustés en représentation de Tafel, obtenus en configuration H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, à 50%HR et à débits élevés et constants ( $N_{H_2} = 50\text{NL/h}$  et  $N_{O_2} = 75\text{NL/h}$ ). Gamme de fréquence : 0.2Hz  $\rightarrow$  10kHz. Chaque spectre est ajusté au modèle numérique présenté en §4.3.1. Les spectres représentés sont corrigés de la valeur de  $R_{HF}$ . AME Solvicore<sup>®</sup>.

Une analyse analogue est réalisée ici à 50%HR. Les spectres d'impédance sont représentés en figure 4.18. La plus faible humidité des gaz injectés conduit à de plus fortes résistances protoniques. Il est donc nécessaire d'utiliser le modèle d'impédance aux forts courants afin d'ajuster les spectres expérimentaux. L'ajustement est bon à tous les courants.

Les profils de résistance protonique de l'électrode et de résistance haute fréquence sont donnés en figure 4.19. La mesure est plus précise qu'à 90%HR du fait de la plus grande sensibilité des spectres d'impédance à ces deux paramètres lorsqu'ils augmentent. D'autre

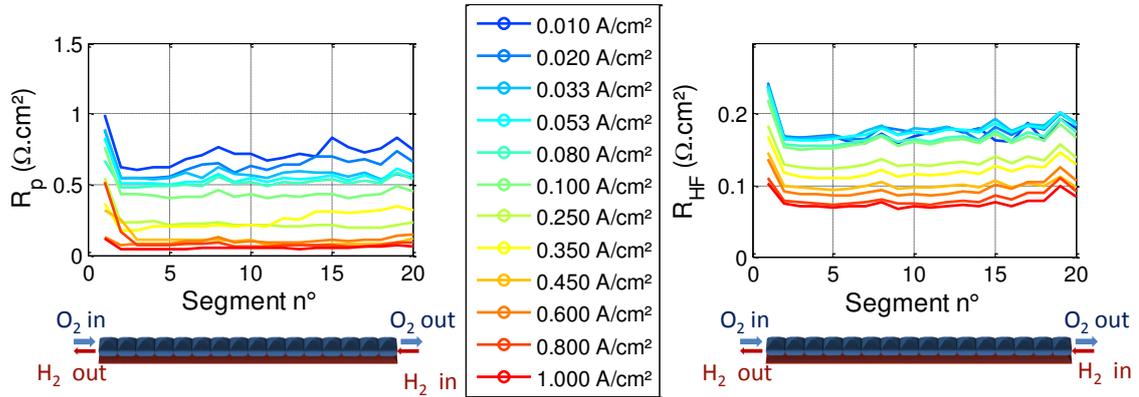


FIGURE 4.19 – Profils de résistance haute fréquence et de résistance protonique de l'électrode estimés, à 50%/50%HR, à débits fixés. Stœchiométries à 1A/cm<sup>2</sup> : 4/12 (H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>).

part, les allures des profils de résistance mesurés à 50%HR et à 90%HR sont similaires : ils sont uniformes et dépendent du courant.

- Aux faibles courants, les profils sont uniformes (figure 4.19). Le transport de l'eau à contre-flux dans le canal anodique et la rétrodiffusion de l'eau en entrée air homogénéisent l'humidité. Les forts débits employés améliorent l'intensité des échanges de matières. Les valeurs de  $R_{HF}$  sont proches de celles mesurées par spectroscopie H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à la même humidité (soit  $R_{HF} = 0.15\Omega.cm^2$ ). Les mesures de  $R_p$  sont légèrement inférieures en fonctionnement que celles mesurées en l'absence de courant (soit  $R_p = 0.99\Omega.cm^2$ ). La très forte stœchiométrie aux très faibles courants (1200 pour l'oxygène à 0.01A/cm<sup>2</sup>) devrait conduire à une humidité relative dans le canal imposée par l'humidité en entrée. La valeur de résistance protonique mesurée à ce courant devrait donc être égale à celle mesurée en configuration H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Or elle est plus faible. Ce point-ci est aussi visible sur la figure 4.19a : l'humidité moyenne aux faibles courants est de près de 60% à 50mA/cm<sup>2</sup> dans la couche active, contre 50% en moyenne dans la membrane. La tendance est la même aux forts courants. L'électrode est mieux humidifiée que la membrane. Il en ressort que la résistance effective de la GDL permet de garder une humidité plus élevée au niveau de l'électrode.
- A 1A/cm<sup>2</sup>, les profils sont également uniformes. Les valeurs de résistance mesurées à la fois pour l'électrode et pour la membrane sont plus faibles que celles mesurées hors fonctionnement à 90%HR.

Afin d'appuyer l'analyse qualitative des résultats de profils de résistance (figure 4.17a), les humidités effectives dans la membrane et dans l'électrode sont calculées de la façon suivante :

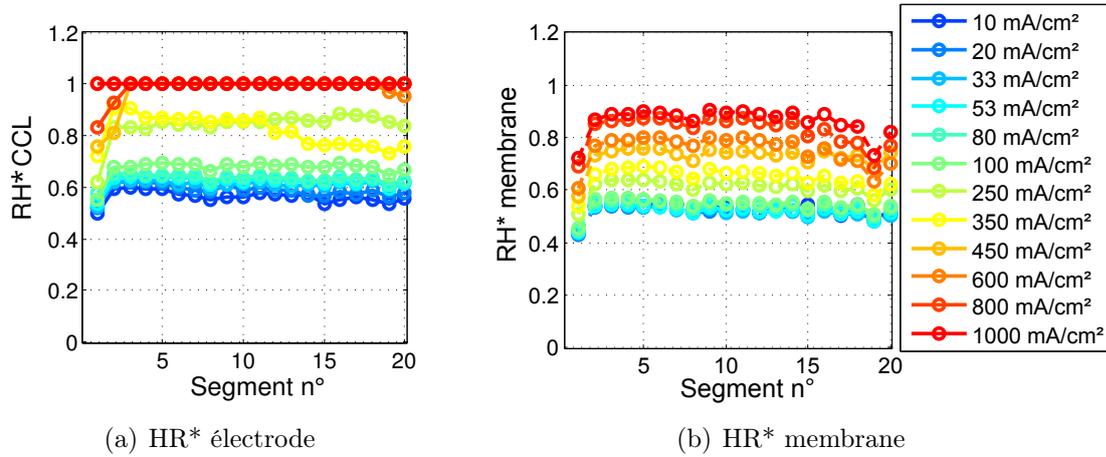


FIGURE 4.20 – Estimations de l’humidité relative effective à partir des mesures par spectroscopie d’impédance  $H_2/O_2$  à débits constants. Les valeurs d’humidité proviennent d’une interpolation des mesures de résistance faites en spectroscopie  $H_2/N_2$  sur le même AME (voir 4.21).

- Les courbes  $R_p$  et  $R_{HF}$  vs. HR sont mesurées par spectroscopie d’impédance  $H_2/N_2$  à différentes humidités et sont interpolées. Les courbes  $R_p$  vs. HR et  $R_{HF}$  vs. HR constituent une courbe de calibration (figure(4.21)).
- Les valeurs d’humidité effective, notées  $HR^*$  sont déduites des courbes de calibration et des mesures de  $R_p$  et  $R_{HF}$  issues de la spectroscopie d’impédance  $H_2/O_2$  aux différents courants. Il est ainsi possible de distinguer l’humidité effective de la membrane de celle de l’électrode.

**N.B. :** L’humidité relative effective  $HR^*$  de l’électrode se définit comme l’humidité moyenne dans les pores de la couche active d’un segment, moyennée sur toute sa surface et toute son épaisseur. Les hétérogénéités entre la dent et le canal sont donc moyennées.

Pour parler de la quantité d’eau dans la membrane, le terme d’humidité effective de la membrane est conservé par extension. C’est la courbe de sorption qui fait le lien entre l’humidité effective et la teneur en eau  $\lambda$ . Il s’agit également d’une moyenne sur le volume de membrane du segment : les hétérogénéités dans l’épaisseur ainsi qu’à l’échelle dent-canal sont moyennées.

Les profils d’humidité effective sont donnés sur la figure 4.20. Les segments ayant des résistances inférieures à la résistance extrapolée à 100%HR sont considérés à saturation ( $HR^*=1$ ), sans tenir compte d’une variation de résistance en deçà. D’autre part, les courbes  $R_{HF}$  vs. HR ont des allures d’exponentielles décroissantes et sont très peu sensibles à l’humidité dans la région des fortes humidités. Une faible erreur sur la mesure de la résistance dans cette région, induit donc une forte erreur sur le calcul de l’humidité.

De plus, la présence d'eau liquide conduit à une augmentation de la teneur en eau, au delà de la valeur maximale en présence de vapeur uniquement. La conductivité du ionomère augmente alors. Pour ces raisons, la méthode présentée ne permet pas d'étudier avec précision le cas des fortes humidités.

Les mesures d'humidités effectives montrent bien que la membrane est *globalement plus humide que l'électrode*.

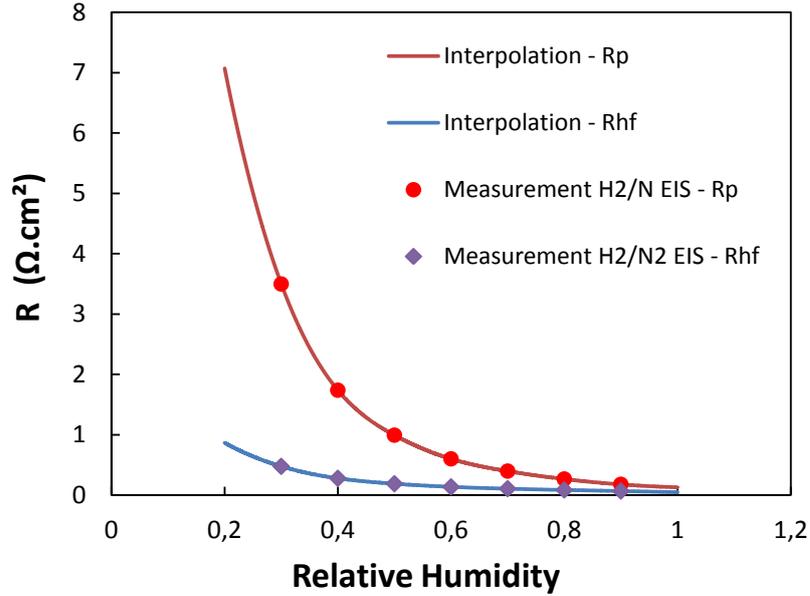


FIGURE 4.21 – Courbes de calibration donnant  $R_p$  et  $R_{HF}$  en fonction de l'humidité relative Mesures obtenues par **spectroscopie  $H_2/N_2$  et interpolations utilisées pour le calcul de  $HR^*$**  (figures 4.20 et 4.26).  $P=1.5\text{bar}$  ;  $T= 80^\circ\text{C}$  ; débits  $N_{H_2} = 50\text{NL/h}$  et  $N_{N_2} = 75\text{NL/h}$ . AME Solvicore®.

D'autre part, une hypothèse faite ici est que la température au niveau de l'AME est uniforme et égale à  $80^\circ\text{C}$ , indépendamment du courant. Or les irréversibilités de la réaction s'accompagnent d'une production de chaleur. Pour estimer la température au niveau de l'assemblage membrane-électrode, le flux de chaleur produit est supposé être évacué vers chacune des deux plaques bipolaires dont la température ( $T_{BP}$ ) est contrôlée. La température de l'AME s'écrit alors [78] :

$$T_{AME}(I) = T_{BP} + \frac{e_{GDL}}{\lambda_{GDL}}(E_{HHV} - U_{cell})I \quad (4.14)$$

Avec  $e_{GDL} = 210\mu\text{m}$  l'épaisseur de la GDL comprimée,  $\lambda_{GDL} = 0.25\text{W/m/K}$  sa conductivité thermique [78], et  $E_{th}^{vap} = 1.256\text{V}$  le potentiel thermoneutre de l'hydrogène introduit au chapitre I et calculé à partir du pouvoir calorifique inférieur, (voir tableau 1.3 p.12). A titre d'exemple, les températures d'AME obtenues sont de  $84.7^\circ\text{C}$  à  $1\text{A/cm}^2$ ,  $81.9^\circ\text{C}$  à  $0.45\text{A/cm}^2$  et de  $80.3^\circ\text{C}$  à  $0.1\text{A/cm}^2$ . Pour les courants supérieurs à  $0.1\text{A/cm}^2$ , la thermique joue donc un rôle essentiel dans la valeur théorique de  $HR^*$ , et fait diminuer l'humidité relative au niveau de l'électrode et de la membrane. Si l'on traduit

l'écart de température en écart d'humidité relative en considérant une pression de vapeur  $P_{vap} = P_{sat}(80^\circ\text{C})$ , cela donne respectivement, pour les trois courants évoqués précédemment, 83%HR à  $1\text{A}/\text{cm}^2$ ; 93%HR à  $0.45\text{A}/\text{cm}^2$  et 99%HR à  $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ , au lieu de 100% dans le cas d'une température uniforme. La résistance protonique de l'électrode comme la résistance haute fréquence devraient également être corrigées de la température. Cette correction est plus complexe à prendre en considération puisqu'elle suppose de faire des mesures de résistance en spectroscopie d'impédance  $\text{H}_2/\text{N}_2$  à plusieurs températures. Les effets de la température n'ont pas été pris en compte dans le calcul des profils sur la figure 4.19b.

Les mesures à cette humidité relative conduisent à des profils de courant homogènes. L'emploi d'une cellule segmentée n'est donc pas nécessaire pour des mesures aux fortes humidités sous  $\text{O}_2$  et à de tels débits. .

### Mesures à stœchiométrie constante et à 50 % d'humidité relative

Le fonctionnement à stœchiométrie constante est plus proche des conditions réelles de fonctionnement. La mesure des résistances protoniques de la membrane et de l'électrode peuvent apporter une meilleure compréhension de l'humidification de l'AME dans des conditions proches des conditions de fonctionnement réelles. Les profils des paramètres estimés sont tracés en figure 4.22. L'hétérogénéité des profils de courant s'explique par l'hétérogénéité des profils des deux résistances protoniques. Contrairement au cas des débits constants, les profils de résistance sont invariants avec le courant, du moins pour les segments 5 à 19. Les courbes bleu foncé représentent une exception : elles ont été obtenues pour des stœchiométries de 4/13 au lieu de 2/10 en hydrogène et en oxygène respectivement, à cause de la gamme des débitmètres<sup>10</sup>. Cette courbe mise à part, les profils de  $R_p$  sont décroissants le long du canal d'oxygène pour les 5 premiers segments. La décroissance est d'autant plus marquée que le courant est faible. Autrement dit, les segments en entrée oxygène sont plus asséchés à faible courant. Ceci peut s'expliquer par la diminution d'efficacité de l'échangeur à contre-courant que représente la cellule : l'échange entre les deux canaux est amélioré à fort débit. D'autre part, une légère augmentation de la résistance protonique de l'électrode est observée sur le dernier segment. De même, une augmentation plus marquée de la résistance haute fréquence est observée sur les deux derniers segments. Cela semble indiquer que la membrane et la cathode sont asséchées à cet endroit par l'hydrogène entrant à 50%HR.

Les profils de capacité de double couche sont homogènes aux faibles courants et légèrement croissants aux forts courants. Une augmentation de 30% environ est mesurée sur le segment 15 entre  $100\text{mA}/\text{cm}^2$  et  $1\text{A}/\text{cm}^2$ . A fort courant, il est possible que le carbone soit partiellement recouvert d'une couche d'eau liquide, dans les micropores par exemple, augmentant ainsi l'interface carbone/électrolyte. En ce qui concerne les valeurs, elles sont proches de celles mesurées en spectroscopie  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , soit entre  $23\text{mF}/\text{cm}^2$  (à 30%HR) et

---

10. Débits minimaux : 6NL/h pour l'hydrogène et 12NL/h pour l'oxygène, voir chapitre II, figure 2.14 p.81.

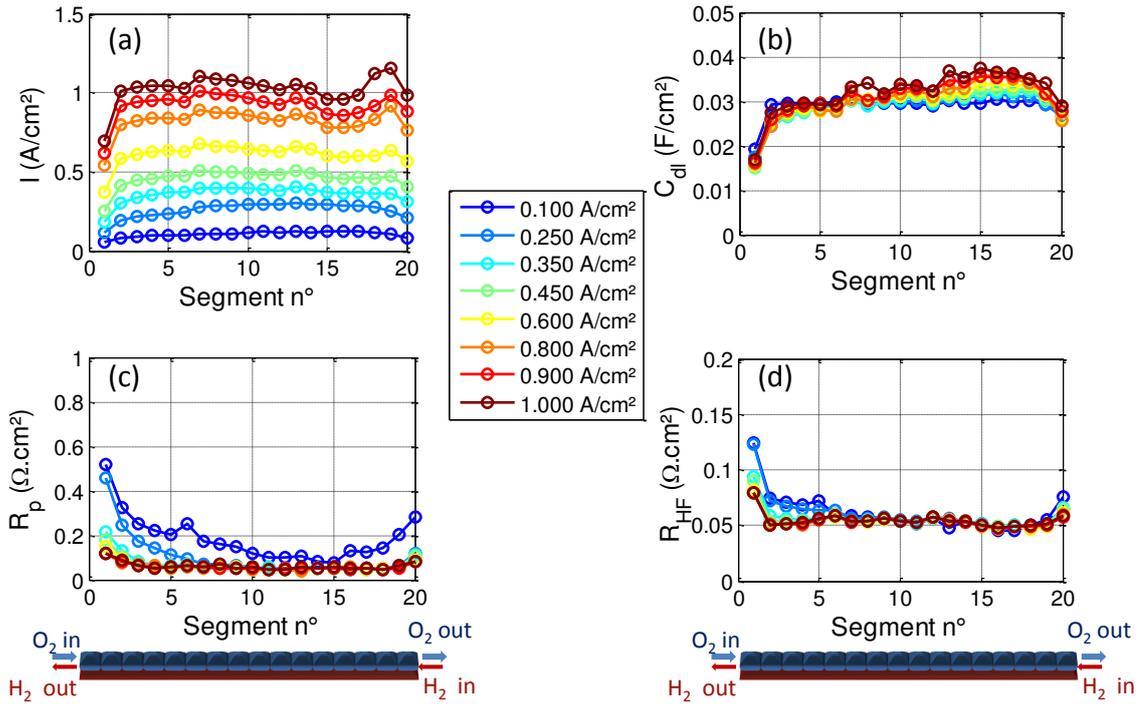


FIGURE 4.22 – Profils de courants et des paramètres estimés par spectroscopie d'impédance  $\text{H}_2/\text{O}_2$  à stœchiométrie constante et à 50%HR.  $P=1.5\text{bar}$ ;  $T=80^\circ\text{C}$ ;  $S_{\text{H}_2}/S_{\text{O}_2} = 2/10$ . (a) Profils de courants; (b) capacité de double couche; (c) résistance protonique de l'électrode; (d) résistance haute-fréquence. Pour le plus faible courant (courbes bleu foncé), les stœchiométries sont de 4/13 à cause de la limite basse des débitmètres.

34 mF/cm<sup>2</sup>(à 90 %HR).

Les surtensions ohmiques dans la membrane et dans l'électrode ont été calculées à l'aide du modèle présenté au chapitre III, dans le but de comparer les valeurs en conditions humidifiées et en conditions sèches. La surtension induite par la résistance haute fréquence représente la somme des contributions « électroniques » (à hauteur de  $26 \pm 3\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) et de la contribution de la membrane. La surtension induite par la résistance haute fréquence est calculée en multipliant la résistance locale par la densité de courant locale. La surtension ohmique dans l'électrode est calculée en multipliant la résistance protonique effective locale (équation 3.19) par la densité de courant locale. Les valeurs obtenues sont présentées sous forme de profils et pour les différents courants globaux, en figure 4.23. **Les surtensions engendrées par la chute ohmique dans l'électrode sont de l'ordre de 19mV à 1A/cm<sup>2</sup> alors que les surtensions engendrées par la résistance haute fréquence sont de l'ordre de 56mV.** Ces valeurs sont faibles par rapport à la surtension totale, calculée par rapport à l'OCV (1.05V) et qui vaut 320mV dans ces conditions de fonctionnement et à 1A/cm<sup>2</sup> (voir figure 4.22c).

L'extrapolation des valeurs de chute ohmique dans l'électrode pour une cellule fonctionnant sous air doit être faite avec précaution. En effet, la variation de la concentration

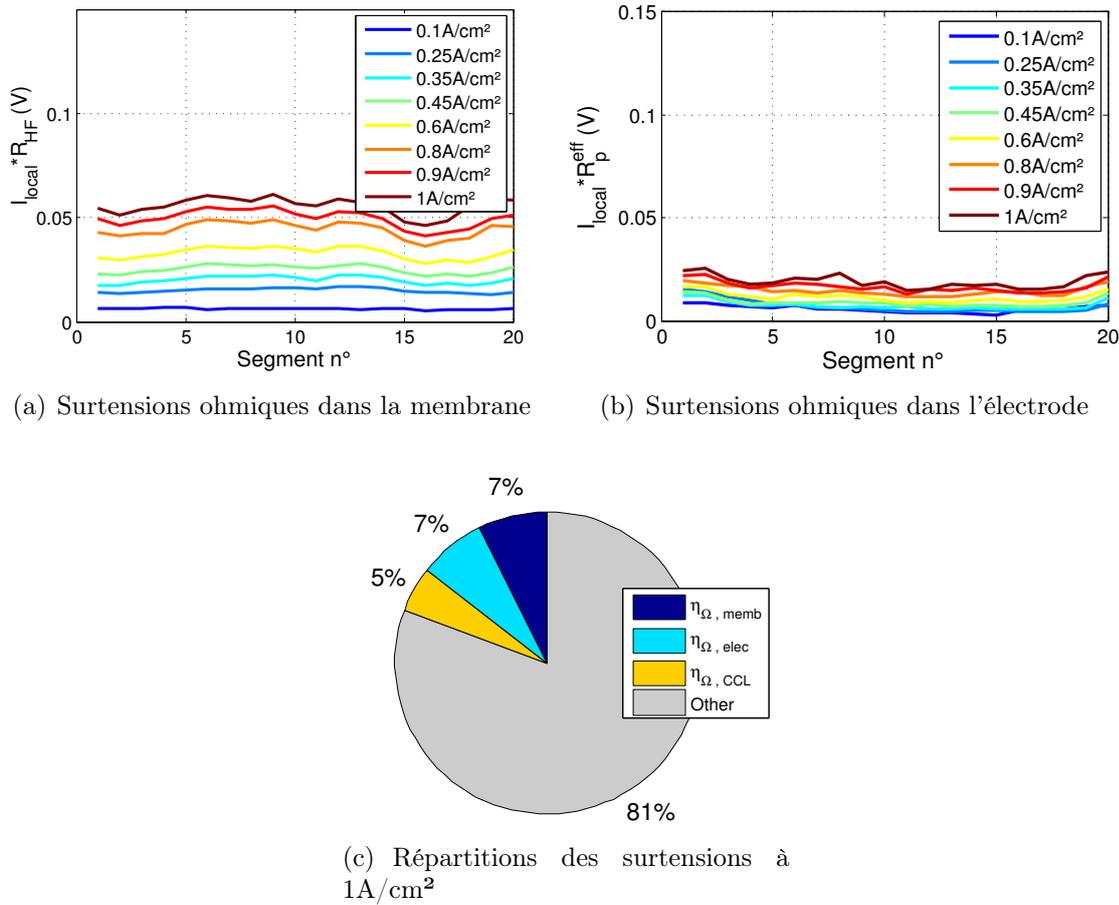


FIGURE 4.23 – Profils de surtensions calculés à partir des valeurs de  $R_p$  et  $R_{HF}$  pour des humidités de gaz en entrée de **50%/50%HR**. Chaque surtension dans l'électrode est obtenue en multipliant la densité de courant locale par la résistance protonique effective locale (calculée d'après l'équation 3.19). (c) Répartition des surtensions mesurées à  $1A/cm^2$  par rapport à l'OCV.  $R_{elec} \approx 26m\Omega.cm^2$  (voir Annexe 5.5 p.203).

en oxygène dans l'épaisseur de couche active n'a pas été prise en compte dans le calcul de la distribution de courant. Par conséquent, le calcul des surtensions induites par la migration des protons dans l'électrode n'est pas rigoureusement valable dans le cas d'une diffusivité effective de l'oxygène non infinie, ce qui est particulièrement le cas en présence d'air. Les valeurs présentées ici sont des *minorants* de la valeur réelle observable en présence d'un gradient de concentration dans la couche active. En effet pour une faible diffusivité de l'oxygène dans la couche active, les profils de densité volumique de courant seront déportés vers la GDL, les protons devront traverser une plus grande proportion d'électrode, et la résistance effective va augmenter. Un *majorant* des surtensions ohmiques observables en présence d'un gradient de concentration en oxygène dans la couche active est le produit  $I \times R_p$  dans le cas où toute la réaction se produit à l'interface électrode–GDL, soit environ 3 fois la valeur annoncée aux faibles courants. Les valeurs de diffusivité de l'oxygène dans la couche active et en absence d'eau liquide sont comprises entre  $10^{-6}m^2/s$  et  $10^{-7}m^2/s$ ,

pour une électrode de l'état de l'art ( $I/C=1$  en particulier) [237, 21, 37]. Pour des valeurs comprises dans cette gamme et pour une épaisseur de l'électrode de  $10\mu\text{m}$ , Julia Mainka a pu calculer numériquement les profils de densité volumique de courant en présence d'un gradient de concentration en oxygène dans la couche active [21]. Les profils de concentration et de densité volumique de courant sont peu affectés par la diffusion de l'oxygène. Par conséquent, il faut s'attendre à une résistance effective plus proche de  $\frac{1}{3}R_p$  que de  $R_p$  dans le cas d'un fonctionnement sous air et en l'absence d'eau liquide.

Contrairement aux profils de résistance de la figure 4.22, les profils de surtensions ohmiques sont assez homogènes. L'hétérogénéité des profils de courant mesurés s'explique donc principalement par l'hétérogénéité des profils des deux résistances protoniques<sup>11</sup>.

Afin de comparer les mesures de spectroscopie d'impédance avec la valeur de surtension totale mesurée, les surtensions cinétiques locales  $\eta_{kin}$  ont été estimées. Ce calcul se base sur les pentes de Tafel locales  $b$  estimées en spectroscopie d'impédance, les densités de courant locales, et la densité de courant d'échange calculée sur la courbe de polarisation corrigée de la résistance haute fréquence à 50%HR et aux faibles courants.

Les surtensions cinétiques obtenues à  $1\text{A}/\text{cm}^2$  sont comprises entre 440 mV environ pour le segment 1 et 770 mV pour le segment 16. Les valeurs des surtensions cinétiques estimées sont toutes supérieures à la surtension totale mesurée sur la cellule. On en déduit que l'estimation de la densité de courant d'échange est sous-estimée, et/ou que la valeur de **la pente de Tafel obtenue est surestimée**. Il est compliqué d'extrapoler au cas des forts courants la valeur de densité de courant d'échange mesurée aux faibles courants ( $I < 100\text{mA}/\text{cm}^2$ ), qui dépend de la température et des pressions partielles. Mais la principale source d'erreur est la mesure de la pente de Tafel  $b$  par spectroscopie d'impédance. En présence d'une surtension induite par la diffusion de l'oxygène dans la GDL ou dans l'électrode, la valeur basse fréquence des spectres d'impédance change. L'estimation du paramètre  $b$  requiert donc un modèle précis également aux basses fréquence, incluant le transport de l'oxygène, qui n'a pas été pris en considération. La prise en compte de l'impédance de la GDL dans le modèle donne lieu à une élongation du spectre, sans séparation distincte entre les boucles associées à chacune des deux couches (couche active et GDL) [21].

### Mesures à stœchiométrie constante et à 10 % d'humidité relative

Les mêmes mesures ont cette fois-ci été réalisées en régime sec, avec une alimentation de gaz symétrique de 10%/10 %HR de chaque côté. Les stœchiométries sont toujours de 2 et 10 respectivement en hydrogène et en oxygène. Dans ces conditions de fonctionnement, les profils de courant donnés en figure 4.24a sont bien plus hétérogènes. Il en va de même pour les spectres d'impédance qui sont donnés en annexe 5.5 (p. 213). Les valeurs de  $R_p$  et  $R_{HF}$  sont également bien plus élevées en entrée oxygène. Ceci indique un assèchement plus important que précédemment. Enfin la baisse de courant et l'augmentation des résistances

---

11. Pour une mesure exacte, et si les deux résistances protoniques sont la seule cause d'hétérogénéités de courant, alors les profils de surtension ohmiques devraient être parfaitement homogènes, puisque pour chaque segment la somme de toutes les surtensions est égale à la surtension globale, soit 467mV environ.

protoniques en entrée hydrogène/sortie oxygène sont le signe d'un assèchement à cet endroit, également plus marqué que précédemment. Les seuls segments dont la couche catalytique fonctionne au régime des forts courants, c'est à dire pour lesquels  $\frac{IR_p}{b} > 1$  sont :

- Les trois premiers segments – paradoxalement aux faibles courants seulement, à cause d'une valeur élevée de  $R_p$
- Les 3 derniers segments, dont la résistance protonique est plus faible qu'en entrée, mais le courant plus fort qu'en entrée<sup>12</sup>. C'est le cas à tous les courants.

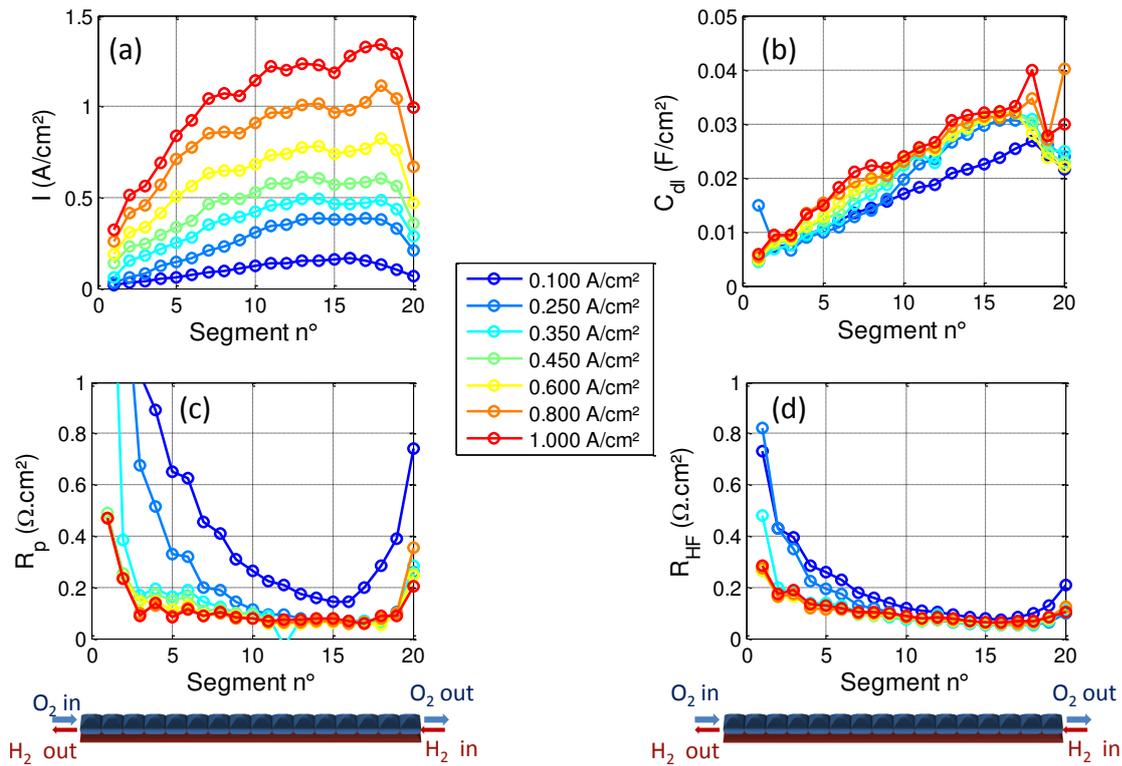


FIGURE 4.24 – Profils de courants et des paramètres estimés par spectroscopie d'impédance  $H_2/O_2$  à **stœchiométrie constante et à 10%HR**.  $P=1.5\text{bar}$ ;  $T=80^\circ\text{C}$ ;  $S_{H_2}/S_{O_2} = 2/10$ . (a) Profils de courants; (b) capacité de double couche; (c) résistance protonique de l'électrode; (d) résistance haute-fréquence. Pour le plus faible courant (courbes bleu foncé), les stœchiométries sont de 4/13 à cause de la limite basse des débitmètres.

Les profils de capacité de double couche sont étonnamment hétérogènes. Les valeurs classiques mesurées par spectroscopie  $H_2/N_2$  pour cet AME sont entre 0.02 et 0.035F/cm<sup>2</sup> dans une gamme d'humidités relatives comprises entre 30% et 90%HR. Ici, des valeurs bien plus faibles sont obtenues sur le premier tiers de la cellule. L'assèchement du ionomère en dessous de 30% d'humidité semble donc faire diminuer considérablement la capacité de

12. Le courant est plus fort en sortie oxygène principalement à cause d'une teneur en eau dans la membrane plus élevée qu'en entrée.

double couche. Dans leur modèle d'agglomérat, Eikerling *et al.* considèrent que le ionomère recouvre la surface des particules de carbone, alors que les nanopores sont occupés par de l'eau liquide. L'eau liquide assure le chemin ionique entre le ionomère et le platine qui ne sont pas en contact direct [49]. La présence d'un mince film d'eau à l'état liquide, à l'échelle nanométrique est donc nécessaire pour mesurer une capacité de double couche. D'autre part, certains travaux utilisent la différence entre la capacité de double couche mesurée à 100%HR et celle mesurée à faible humidité relative (20% ou 5%HR) pour déterminer le taux de couverture  $\theta_I$  du ionomère sur le carbone [233, 231] :

$$\theta_I = \frac{C_{dl}^{20\%}}{C_{dl}^{100\%}} \quad (4.15)$$

L'idée de cette technique provient du fait qu'à 100% d'humidité relative, la surface du carbone est supposée être recouverte totalement par un film d'eau et/ou du ionomère, alors qu'à faible humidité (5% ou 20%HR), le carbone est supposé être découvert, sauf aux endroits recouverts de ionomère.

L'analyse de la figure 4.25 présentant les surtension ohmiques, nous indique que comme précédemment, la contribution de la résistance haute fréquence est plus grande que la contribution ohmique de l'électrode. Pour une humidité plus faible en revanche, la contribution de la membrane a augmenté en proportion du total. La surtension totale observée en régime à 10%HR est plus élevée que celle observée à 50%HR. Afin de comprendre l'origine des surtensions induites par ce fonctionnement, la différence de surtensions mesurée entre les deux régimes à 1A/cm<sup>2</sup> est étudiée :

$$\Delta\eta_{tot} = \eta_{tot}^{10\%} - \eta_{tot}^{50\%} = 424 - 337 = 87mV \quad (4.16)$$

La cellule fournit une tension de 87mV plus faible à 10%HR qu'à 50%HR.

D'autre part, la somme des surtensions ohmiques à ce courant s'écrit dans chacun des deux cas :

$$\begin{cases} \eta_{\Omega}^{10\%} = \eta_{\Omega,memb}^{10\%} + \eta_{\Omega,elec}^{10\%} + \eta_{\Omega,CCL}^{10\%} = 71.1 + 26 + 31.1 = 128.2mV \\ \eta_{\Omega}^{50\%} = \eta_{\Omega,memb}^{50\%} + \eta_{\Omega,elec}^{50\%} + \eta_{\Omega,CCL}^{50\%} = 27.5 + 26 + 18.8 = 74.3mV \end{cases} \quad (4.17)$$

La différence des surtensions ohmiques entre les deux régimes de fonctionnement donne alors :

$$\Delta\eta_{\Omega} = \eta_{\Omega}^{10\%} - \eta_{\Omega}^{50\%} \approx 54mV \quad (4.18)$$

La valeur obtenue de 54mV est à comparer aux 87mV de différence sur la tension de cellule mesurée. La baisse de performance lorsque l'humidité passe de 50%HR à 10%HR est attribuable pour les deux tiers aux surtension induites par les résistances protoniques de la membrane et de la couche active. Le tiers restant reste à expliquer.

La mesure des résistances  $R_p$  et  $R_{HF}$  permet d'obtenir les profils d'humidité relative (figure 4.26), avec la même méthodologie que celle présentée pour les mesures à débits constants. La même remarque que précédemment est toujours valable : les valeurs d'humidité obtenues en dessous de 30%HR et au dessus de 90%HR sont extrapolées des mesures

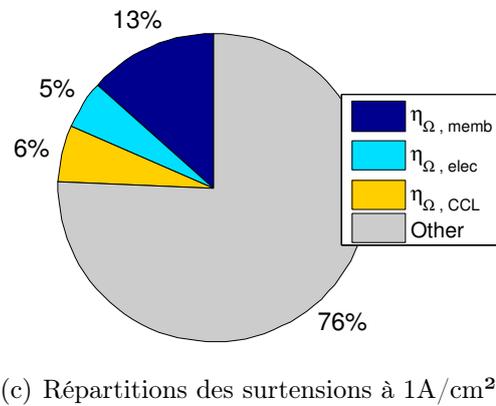
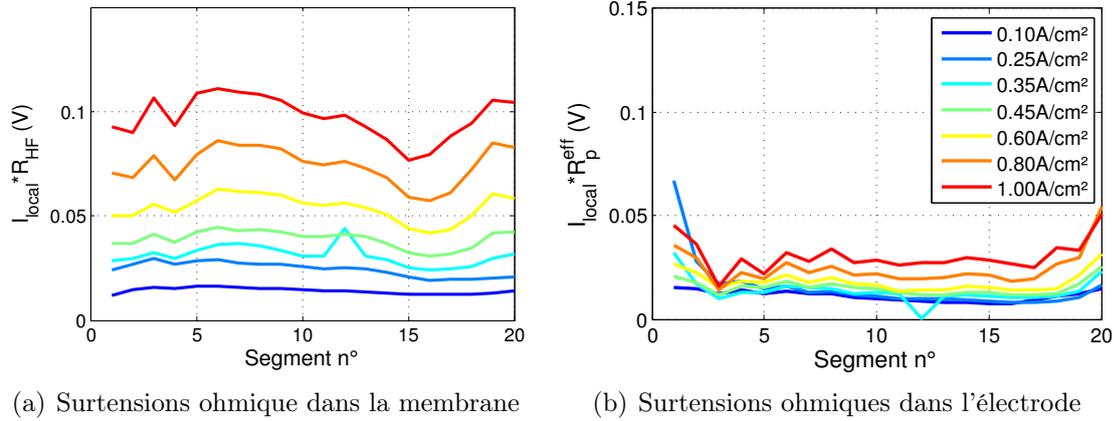


FIGURE 4.25 – Profils de surtensions calculés à partir des valeurs de  $R_p$  et  $R_{HF}$  pour des humidités de gaz en entrée de **10%/10%HR**. Chaque surtension dans l'électrode est obtenue en multipliant la densité de courant locale par la résistance protonique effective locale (calculée d'après l'équation 3.19). (c) Répartition des surtensions mesurées à 1A/cm<sup>2</sup> par rapport à l'OCV.  $R_{elec} \approx 26m\Omega.cm^2$  (voir Annexe 5.5 p.203).

par spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$ , et sont de ce fait moins fiables que les valeurs d'humidité entre 30 et 90%HR. Néanmoins, la courbe d'humidité de l'électrode montre que quel que soit le courant, les segments 10 à 19 sont saturés. Ces profils d'humidité expérimentaux sont à comparer avec les profils théoriques calculés dans des conditions similaires (pour  $P=1.5bar$ ) sur la figure 4.9a (p.143). Le calcul a été fait pour une stœchiométrie d'air de 2, ce qui équivaut en terme d'humidité relative, à une stœchiométrie de 10 lorsque la cathode est alimentée en oxygène. Il est prévu une humidité relative en sortie de canal d'oxygène de 70% environ. Les valeurs expérimentales d'humidité dans la couche active sont nettement supérieures aux valeurs théoriques dans le canal.

L'eau est d'abord produite à la cathode, et les deux canaux sont à très faible humidité. Il n'est donc pas surprenant que la cathode soit la couche la plus humide. Cela signifie que la GDL et la membrane possèdent une résistance effective au transport de l'eau suffisante pour conserver l'électrode humide. Comme pour le cas des débits constants, la membrane est plus sèche que l'électrode. Cette différence d'humidité entre les deux couches a déjà

été observée pour les profils mesurés à débits constants et à 50%HR (figure 4.20), mais dans une moindre proportion. Une résistance d'interface permet de l'expliquer. D'autre part, la teneur en eau dans la membrane est probablement hétérogène dans l'épaisseur, surtout pour les segments 10 à 20 pour lesquels la cathode est à saturation. Dans ce cas, la résistance haute fréquence que l'on mesure est gouvernée par le côté le plus sec, et cela explique également pourquoi la membrane semble moins hydratée que l'électrode.

La différence d'homogénéité entre les profils d'humidité mesurés en figure 4.20 s'explique principalement par l'humidité relative. La mesure a également été faite à stœchiométrie constante et à 50%HR. Les profils d'humidité sont donnés en annexe 5.5 (p.213) et sont bien plus homogènes que dans le cas de 10%HR.

L'impact du courant est beaucoup moins important à stœchiométrie constante puisque l'humidité dans le canal n'en dépend pas. La plus faible humidité observée à faible humidité peut provenir de la diminution de l'efficacité de l'échange à contre-courant à travers la membrane qui est d'autant plus grande que les débits sont grands.

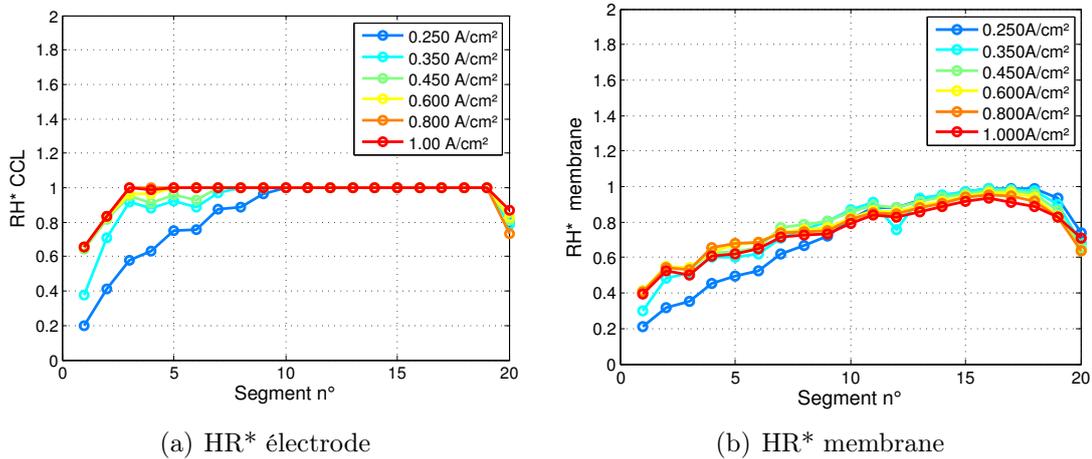


FIGURE 4.26 – Profils d'humidité effective dans l'électrode et dans la membrane. Configuration  $H_2/O_2$ ; Humidité en entrée : 10%/10%HR; stœchiométries 2/10 (anode/cathode);  $P=1.5\text{bar}$  et  $T=80^\circ\text{C}$ ; AME Solvicore<sup>®</sup>. Les valeurs de  $HR^*$  sont déduites de l'interpolation des courbes  $R_p$  vs. HR et  $R_{HF}$  vs. HR mesurées par spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$ .

Enfin, pour conclure sur la répartition des surtensions en régime sec, l'expérience a été réalisée sous oxygène à la cathode. Les deux principales différences qui demeurent par rapport à des conditions réelles de fonctionnement sous air, pour le calcul des surtensions ohmiques dans l'électrode sont la thermique<sup>13</sup> et les distributions de courant dans l'électrode qui peuvent conduire à une augmentation de la résistance protonique effective pour des faibles valeurs de diffusivités effectives de l'oxygène dans la couche catalytique.

13. Pour une densité de courant donnée une cellule délivrera une tension plus faible si elle fonctionne sous air plutôt que sous oxygène, elle produira donc plus de chaleur. Voir équation 4.14.



# Résumé

Le fonctionnement d'une cellule alimentée en air sec à 80°C a été étudié afin de comprendre les conditions favorisant son auto-humidification. Une analyse des profils de courants, ainsi qu'une analyse de sensibilité de la tension de cellule aux différents paramètres de fonctionnement ont été menées. Du point de vue du transport de l'eau, une cellule alimentée à contre courant se comporte comme un échangeur de matière. Le flux d'eau généré par la réaction à la cathode conduit à un enrichissement en vapeur d'eau le long du canal d'air. La vapeur d'eau diffuse à travers la membrane de la sortie air à l'entrée hydrogène puis est transportée jusqu'à la sortie hydrogène, avant de diffuser à nouveau à travers la membrane humidifiant ainsi la cathode. Pour les géométries de cellule testées, les performances en régime sec ne dépassent les performances en conditions automobile standard que pour des cas particuliers : pression totale d'au moins 1.5bar, stœchiométrie d'hydrogène d'au moins 2, stœchiométrie d'air proche de 2, et courants élevés. L'augmentation de la pression permet de limiter la dilution de l'eau produite, en limitant les débits volumiques. L'augmentation de la stœchiométrie en hydrogène permet de favoriser le transport de l'eau entre l'entrée et la sortie hydrogène et donc d'améliorer l'humidification en entrée air. Le choix de la stœchiométrie d'air optimale est le résultat d'un compromis entre un transport efficace de l'oxygène et un assèchement préjudiciable de l'air dans le canal.

L'étude de ce régime est complétée par une étude de l'humidification de l'AME par spectroscopie d'impédance électrochimique en configuration  $H_2/O_2$ . Pour cela un modèle d'impédance prenant en compte la migration des protons dans le ionomère de la cathode à tous les régimes de courant a été développé. Il permet l'estimation des résistances protoniques de la membrane et de la couche active cathodique, avec une résolution spatiale entre l'entrée et la sortie d'air. Les valeurs de surtensions ohmiques ont ainsi été estimées. A 50% d'humidité relative, la surtension ohmique dans l'électrode est proche de 20mV, contre 30mV environ dans la membrane. En régime sec, la surtension ohmique dans l'électrode est proche de 31mV contre 70mV dans la membrane. En revanche ce modèle décrit mal les basses fréquences des spectres, car le transport de l'oxygène par diffusion dans la GDL n'est pas pris en considération. La prise en compte de cet effet dans le modèle devrait notamment permettre de corriger les valeurs, et d'estimer le paramètre  $b$  sous oxygène.

A l'aide d'une corrélation entre humidité relative et résistances protoniques mesurées par spectroscopie  $H_2/N_2$ , dans des conditions d'humidité bien contrôlées, il est possible remonter aux profils d'humidités relatives effectives dans l'électrode et dans la membrane

en conditions de fonctionnement. A 50%HR comme à 10%HR de chaque côté, et pour des stœchiométries respectives de 2 et 10 en hydrogène et en oxygène, la teneur en eau dans l'électrode est plus élevée en moyenne que dans la membrane. Et la teneur en eau dans la membrane est elle même plus élevée que dans le canal d'air.

Ces résultats ouvrent des perspectives pour une meilleure compréhension du transport de l'eau dans l'AME. Pour aboutir à la teneur en eau dans l'électrode et dans la membrane, un modèle complet de transport incluant la diffusion dans la membrane et aux interfaces, l'électro-osmose, la diffusion dans les GDL et l'advection dans les canaux est nécessaire.

Là encore, un modèle d'impédance incluant le transport de l'oxygène permettrait d'ajuster des spectres mesurés sous air pour estimer la résistance protonique de l'électrode et pour étudier la différence entre les profils d'humidité sous air et sous oxygène.

# Chapitre 5

## Étude des dégradations lors de tests de vieillissement accéléré

### Sommaire

---

5.1	Vieillissement en fonctionnement à courant constant . . . . .	168
5.2	Protocole de vieillissement accéléré de la membrane . . . . .	170
5.3	Protocole de vieillissement accéléré du support carboné . . . . .	177
5.4	Protocole de démarrage . . . . .	182
5.5	Protocole de vieillissement en régime sec et en cyclage en courant . . . . .	187

---

### Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de la dégradation d'AME soumis à différentes sollicitations. Un accent particulier est mis sur la compréhension de la dégradation des électrodes, et du ionomère qu'elles contiennent, notamment à l'aide d'analyses par spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$  dont le principe de mesure a été décrit au chapitre III. Lors de chacun de ces tests, des séquences de caractérisations électrochimiques complètes et régulières permettent de suivre le vieillissement de façon continue. Chacune des études présentées a été effectuée sur la pile segmentée linéaire présentée au chapitre II (p.76). Les protocoles de vieillissement consistent en :

- Un protocole de vieillissement à courant constant. Il s'agit d'un test de référence qui a pour but d'estimer les dégradations de la cellule dans des conditions peu agressives pour les matériaux.
- Un protocole de vieillissement accéléré de la membrane. Ce test accélère la dégradation chimique du PFSA présent dans la membrane. Ces conditions sont donc intéressantes pour étudier la tenue au vieillissement du ionomère contenu dans l'électrode.

- Un protocole de vieillissement accéléré du carbone. La corrosion du carbone modifie la structure et les propriétés de l'électrode. Les conséquences sur l'évolution du ionomère, et de la résistance protonique de l'électrode sont mal connues.
- Un protocole de vieillissement en cyclage en courant et en régime sec. L'étude de la dégradation en régime sec est dans la continuité de l'étude de performances du chapitre IV.
- Un protocole de démarrages. Il met en évidence l'hétérogénéité des dégradations induites par ces phases de fonctionnement particulières. Cela constitue un cas pratique de corrosion du carbone.

Les 3 premiers protocoles conduisent à des dégradations homogènes à l'échelle entrée-sortie. Les résultats des mesures électrochimiques sont donc présentées globalement. Les conditions de fonctionnement des deux derniers tests sont par nature hétérogènes et conduisent à des dégradations également hétérogènes. Les résultats des mesures sont donc présentées sous forme de profils.

D'autre part, chaque test a été réalisé sur des AME Solvicore<sup>®</sup>. Ces AME ont l'avantage d'avoir des performances très reproductibles. Ce sont également les matériaux dont les spectres d'impédance H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> sont les plus réguliers. La mesure des paramètres  $C_{dl}$  et  $R_p$  est donc fiable. Les protocoles de vieillissement ont tous été répétés sur des AME Ion Power<sup>®</sup>, afin de pouvoir exploiter les images de microscopie électronique. Du reste, la répétition des tests a permis de vérifier que les résultats sont indépendants des matériaux employés, au moins qualitativement.

## 5.1 Vieillissement en fonctionnement à courant constant

TABLE 5.1 – Conditions lors du fonctionnement et des phases de caractérisation électrochimiques.

	$S_{H_2}$	$S_{air}$	HR anode (%)	HR cathode (%)	P (bar)	T (°C)
Fonctionnement à 20A et courbes de polarisation	1.2	2	50	50	1.5	80
EIS H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> et voltamétries	–	–	50	50	1.5	80

Ce test constitue le cas de référence et a pour but de vérifier que les dégradations restent faibles lorsque l'AME n'est pas soumis à des conditions sévères. Il permet également d'évaluer les dégradations dues aux caractérisations électrochimiques. La cellule a fonctionné pendant près de 300h à 20A, soit une densité de courant moyenne de 0.66A/cm<sup>2</sup>.

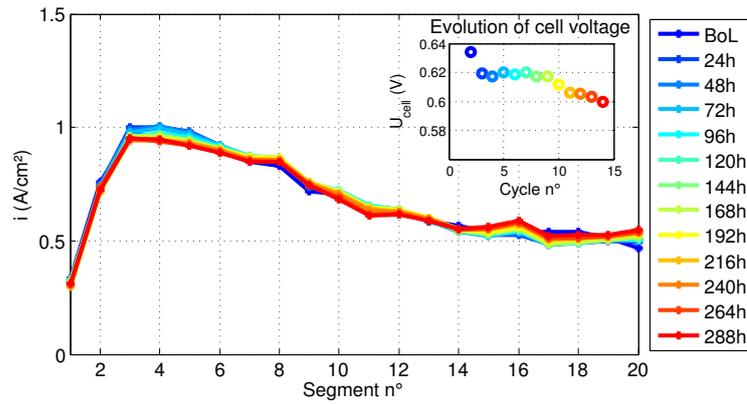


FIGURE 5.1 – Évolutions des profils de courant à 20A au cours du test de vieillissement. Chaque profil est moyenné sur les deux dernières heures de fonctionnement. L'évolution de la tension de cellule moyenne est représentée en encart. Les conditions de fonctionnement sont données dans le tableau 5.1. AME Solvicore®.

Les conditions de fonctionnement correspondent aux conditions automobiles utilisées par le CEA et sont rappelées dans le tableau 5.1. Lors de ce test, peu de dégradations sont observées. Les profils de courant sont représentés en figure 5.1. Le profil est décroissant du segment 3 au segment 20 à cause de l'appauvrissement en oxygène dans le canal. Malgré ce fonctionnement hétérogène, les dégradations sont restées homogènes : aucune zone n'a été dégradée de façon préférentielle à l'échelle entrée/sortie.

La courbe de polarisation montre qu'une faible baisse de performance de l'AME est mesurée. Cette chute de performance est de l'ordre de  $50\mu\text{V}/\text{h}$  à  $0.5\text{A}/\text{cm}^2$  et  $170\mu\text{V}/\text{h}$  à  $1\text{A}/\text{cm}^2$ . Il est usuel d'expliquer les chutes de performances par une chute d'ECSA. Dans ce cas précis, très peu de surface active a été perdue au cours du fonctionnement (figure 5.3a). La baisse de la surface active ne semble pas suffire à expliquer la chute de tension. Le courant de perméation n'a pas non plus évolué de façon significative.

La spectroscopie d'impédance  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ne révèle pas non plus de hausse de résistance protonique de l'électrode ni de hausse de résistance haute fréquence à même d'expliquer la chute de tension. Sur la spectroscopie  $\text{H}_2/\text{air}$  non plus, aucune hausse de résistance haute fréquence n'est mesurée. La résistance protonique de l'électrode  $R_p$  diminue légèrement ( $-10\%$  environ, d'après la figure 5.3b), et la capacité de double couche augmente légèrement ( $+10\%$  environ). Une des hypothèses pour expliquer l'origine de la variation de ces deux paramètres est la fonctionnalisation des groupements de surface conduisant à une augmentation de l'hydrophilicité de la couche active.

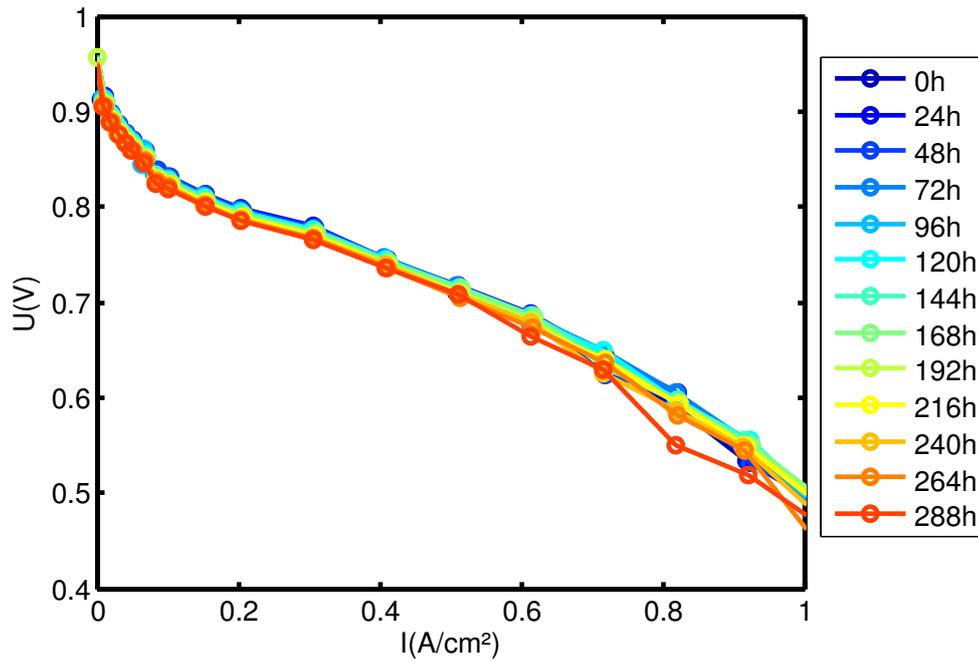


FIGURE 5.2 – Évolutions des courbes de polarisation au cours du protocole à courant continu. Conditions données dans le tableau 5.1.

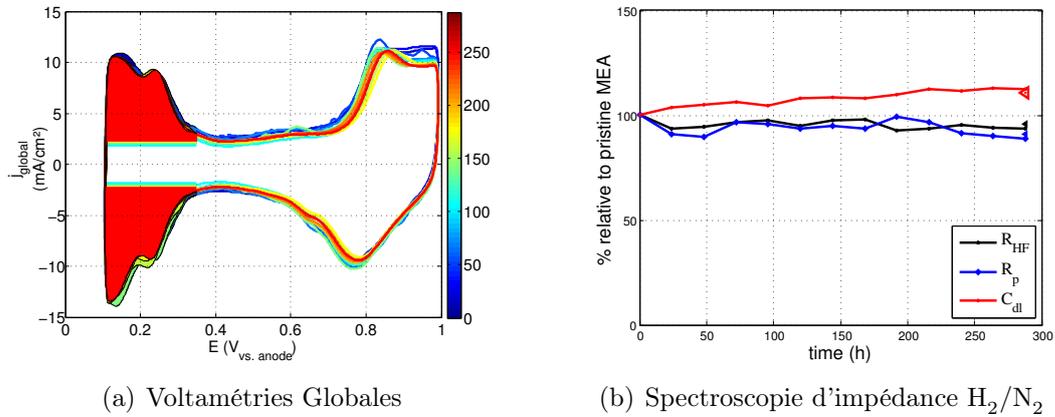


FIGURE 5.3 – (a) Évolutions des voltamétries cycliques globales, au cours du protocole à courant constant. (b) Évolutions de la résistance haute fréquence, de la résistance protonique de l'électrode et de la capacité de double couche mesurés spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$ .

## 5.2 Protocole de vieillissement accéléré de la membrane

L'étude de la dégradation chimique de la membrane lors de tests de vieillissement accélérés en circuit ouvert (OCV) est largement renseignée dans la littérature. Ce protocole de vieillissement accéléré est spécifiquement conçu pour l'étude de la dégradation chimique de la membrane. Les conditions du test sont présentées dans le tableau 5.2.

TABLE 5.2 – Conditions opératoires lors du protocole de vieillissement accéléré de la membrane. AME Solvicore<sup>®</sup>.

	Débits H <sub>2</sub> /air (NL/h)	HR H <sub>2</sub> /air (%)	P (bar)	T (°C)
OCV	7/15	34/34	1.5	90
Caractérisations électrochimiques	–	50/50	1.5	80

Elles correspondent aux recommandations du Department of Energy américain (figure 1.37 p.60 et [31, 190]). Le fait de travailler à plus haute température accélère les cinétiques de dégradation. La légère surpression (1.5bar) ainsi que la faible humidité relative conduisent à des pressions partielles d'oxygène et d'hydrogène élevées de part et d'autre de la membrane. De ce fait, les perméations d'oxygène et d'hydrogène augmentent, ce qui favorise la création de radicaux libres à l'origine de la dégradation du PFSA.

L'utilisation de ce protocole dans notre étude répond à une volonté de comprendre si le ionomère de la cathode est dégradé dans des conditions où la membrane l'est sévèrement. D'autre part, la plupart des études sur le vieillissement à l'OCV se focalisent sur la membrane. Ici, les modifications des propriétés de l'électrode sont également abordées.

Des étapes de caractérisation électrochimiques ont lieu toutes les 24h. Afin de vérifier le caractère réversible des dégradations en fin de test, l'AME a été démonté, re-monté et a subi un deuxième protocole de conditionnement. Il consiste en une succession de paliers à l'OCV, à 0.6V puis à 0.3V pendant 2h suivant la procédure décrite au chapitre II.

Les courbes de polarisation sont représentées sur la figure 5.4a. Une baisse plus importante des performances est mesurée, comparé au régime à courant constant. Le protocole de conditionnement effectué en fin de test a permis de distinguer les effets des dégradations réversibles de ceux des dégradations irréversibles : cette étape a permis un gain de performances sans toutefois atteindre celles du début de vie (figure 5.4a, courbes en gras). Ceci indique que les chutes de tension mesurées lors des étapes de caractérisation toutes les 24h lors du test sont principalement de nature réversible, mais ne sont pas totalement éliminées par les étapes de caractérisation électrochimique. L'origine de la baisse irréversible de performance est examinée.

**Aux faibles courants**, la baisse irréversible de performances peut s'expliquer par la baisse de l'ECSA combinée avec l'augmentation du courant de perméation et de la résistance haute fréquence. Pour le comprendre, l'effet de la variation de ces trois paramètres d'une part sur la cinétique, et d'autre part sur le potentiel en circuit ouvert sont calculés.

La chute d'ECSA entraîne une diminution de la densité de courant d'échange, si l'ac-

tivité spécifique du platine<sup>14</sup> notée  $i^*$  demeure inchangée :

$$i^0 = \gamma i^* \quad \text{avec } \gamma \text{ le facteur de rugosité} \quad (5.1)$$

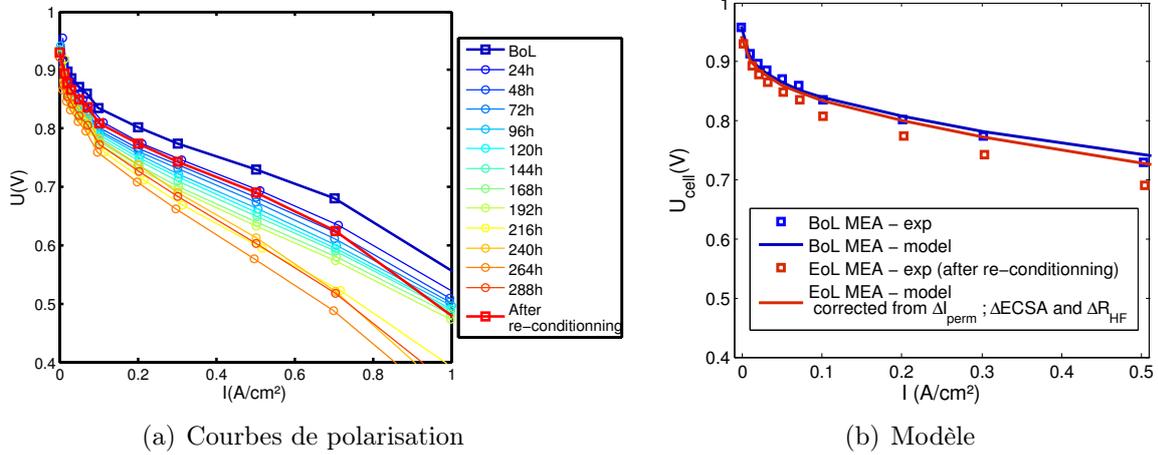


FIGURE 5.4 – (a) Courbes de polarisation expérimentales au cours du test de vieillissement à l'OCV. Les courbes en trait épais (carrés) correspondent à des mesures faites en début de vie et en fin de vie, après conditionnement. (b) Courbes de polarisation expérimentales et modèle de performance aux faibles courants. La courbe bleue est calculée d'après 5.2, avec  $b = 61\text{mV/dec}$ ;  $i^0 = 1.9\text{mA/cm}_{\text{geo}}^2$ ;  $I_{\text{perm}} = 2.1\text{mA/cm}^2$  et  $R_{\text{HF}} = 62\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ . La courbe rouge est calculée avec les mêmes paramètres, d'après 5.3 et en considérant la variation d'ECSA mesurée par voltamétrie ( $\Delta\text{ECSA} = -9\%$ ), l'augmentation du courant de perméation ( $\Delta I_{\text{perm}} = +1.5\text{mA/cm}^2$ ) et une variation de  $\Delta R_{\text{HF}} = 12\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ .

Aux faibles courants, la contribution du transport de matière peut être négligée en première approximation. La tension de cellule s'exprime selon le modèle d'électrode volumique présenté au chapitre III (équation 3.18), en corrigeant le courant du courant de perméation  $I_{\text{perm}}$  :

$$U_{\text{cell}} = E_{\text{rev}} - b \log \left( \frac{I + I_{\text{perm}}}{\gamma i^*} \right) - IR_p^{\text{eff}} - IR_{\text{HF}} \quad (5.2)$$

La variation de la tension avant et après vieillissement s'écrit alors :

$$\Delta U_{\text{cell}} = U_{\text{cell},2} - U_{\text{cell},1} = b \log \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) + b \log \left( \frac{I + I_{\text{perm},1}}{I + I_{\text{perm},2}} \right) + I \Delta R_{\text{HF}} \quad (5.3)$$

Les variations de  $R_p$  ne sont pas prises en compte, car les mesures en spectroscopie  $\text{H}_2/\text{N}_2$  montrent qu'elle sont négligeables (voir figure 5.5a).

14. L'activité spécifique du platine  $i^*$  correspond à l'activité mesurée par unité de surface géométrique d'électrode et rapportée à la surface active de platine. Elle s'exprime en  $\text{A/cm}_{\text{Pt}}^2/\text{s}$ . Cette grandeur est proportionnelle à la *turnover frequency*, qui correspond dans le cas de l'ORR au nombre d'électrons consommés par site catalytique et par unité de temps.

A l'OCV, la chute d'ECSA et l'augmentation de la perméation d'hydrogène conduisent à une chute de potentiel à l'OCV qui s'exprime d'après 5.3 :

$$\Delta U_{OCV} = b \log \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) + b \log \left( \frac{I_{perm,1}}{I_{perm,2}} \right) \quad (5.4)$$

Aux courants faibles, mais supérieurs à  $I_{perm}$ , seule la chute d'ECSA et la chute de résistance haute fréquence interviennent car  $I \gg I_{perm}$  :

$$\Delta U_{cell} = b \log \frac{\gamma_2}{\gamma_1} + I \Delta R_{HF} \quad (5.5)$$

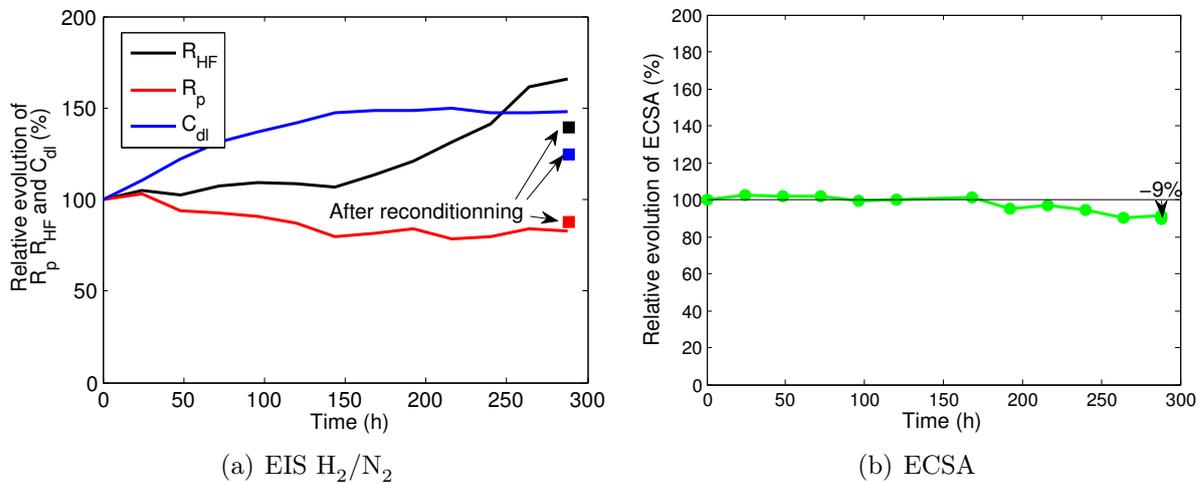
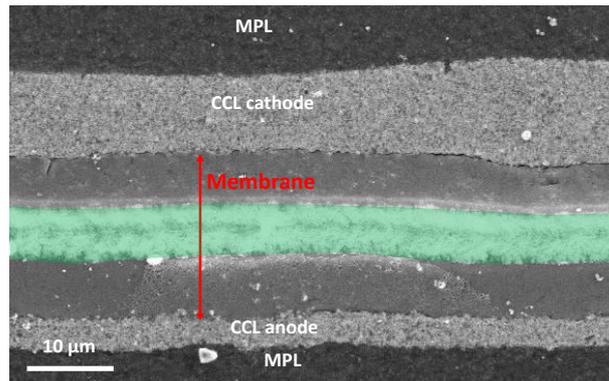


FIGURE 5.5 – (a) Évolution de la résistance haute fréquence  $R_{HF}$ , de la résistance protonique de l'électrode  $R_p$  et de la capacité de double couche  $C_{dl}$  au cours des tests à l'OCV. Les 3 paramètres ont été mesurés par spectroscopie  $H_2/N_2$ . Les carrés représentent une mesure faite en fin de test après démontage de la cellule et re-conditionnement pendant 2h. (b) Évolution de la surface active de Pt. AME Solvicore®.

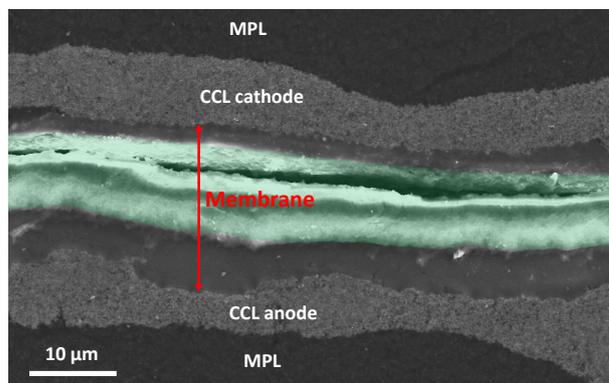
Un modèle ne prenant en compte que la chute d'ECSA, l'augmentation du courant de perméation et l'augmentation de la résistance haute fréquence ne suffit pas à décrire les dégradations irréversibles observées. (voir figure 5.4b). D'autres phénomènes non pris en compte doivent entrer en ligne de compte, tels que la présence sur le platine ou dans les pores de contaminants issus de la dégradation du ionomère.

La capacité de double couche a augmenté de près de 50% au cours des 150 premières heures de test, puis est restée constante (voir figure 5.5a). Dans le même temps, la résistance protonique de l'électrode a diminué d'environ 10%, alors que la résistance haute fréquence a augmenté de près de 70%.

La forte hausse de la résistance haute fréquence peut être attribuée en grande partie à la dégradation chimique de la membrane. Les images SEM (figure 5.6) montrent une



(a) AME neuf



(b) AME vieilli

FIGURE 5.6 – Clichés SEM d’un AME neuf (a) et vieilli 288h à l’OCV (b) selon les conditions décrites dans le tableau 5.2. La zone surlignée en vert correspond au renfort de la membrane Nafion<sup>®</sup> XL. Une délamination de la membrane au niveau du renfort est observée dans certaines zones de l’AME vieilli. Un amincissement de la membrane située entre le renfort et l’électrode cathode est observée tout le long de l’AME vieilli. AME CEA1, voir tableau 3.1.

sévère dégradation de la membrane. Certaines zone de l’AME subissent des délaminations au niveau du renfort, comme c’est le cas sur l’image de membrane vieillie présentée sur la figure 5.6. D’une façon plus générale, la zone de la membrane située entre le renfort et la cathode s’amincit tout le long de l’AME. C’est la preuve que la décomposition chimique de la membrane a lieu dans cette zone proche de la cathode. Ces résultats sont cohérents avec les observations d’autres équipes. Kundu *et al.* observent également des émissions de fluorures deux fois supérieures à la cathode qu’à l’anode, et une attaque de la membrane côté cathode en premier [157]. Ohma *et al.* observent des émissions de fluorures et de sulfures plus importantes à la cathode, et suggèrent que la bande de platine est située proche de la source d’émission de fluorures dans les mêmes conditions[238]. Cette même équipe a réalisé une étude en faisant varier la composition des gaz à l’anode et à la cathode, afin de faire varier les flux de perméation. Lors de l’utilisation d’oxygène pur à la cathode, la bande de platine est localisée proche de l’anode, comme pour de l’hydrogène

dilué (10% dans  $N_2$ ). L'observation des émissions des produits de dégradations à l'anode et à la cathode appuie cette analyse. Le processus de dégradation semble donc être contrôlé par la diffusion des gaz.

Les données de la spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$  montrent que l'amincissement de la membrane ne conduit pas à une baisse de la résistance de la membrane comme cela pourrait être le cas si sa résistivité demeurait constante. Les attaques chimiques peuvent toucher aussi bien la chaîne principale que les chaînes latérales et conduire à une perte de capacité d'échange ionique dans ce dernier cas. La présence d'une délamination ou d'une moins bonne adhésion entre les différentes couches de la membrane et/ou entre la membrane et la cathode expliquent également la hausse de résistance haute fréquence.

Pour une même durée de test de 288h, l'augmentation de la capacité de double couche est plus importante à l'OCV que lors du protocole à courant constant (+10% seulement). Dans les deux cas elle s'accompagne d'une baisse de  $R_p$  de près de 10%. L'explication avancée dans le cas du protocole à courant constant est également valable pour le protocole à l'OCV : le carbone s'oxyde en surface pour donner des espèces oxygénées, de type quinones par exemple [239, 145, 240]. Ces espèces sont plus hydrophiles que le carbone, et leur présence augmente le taux de couverture par l'eau liquide à la surface du carbone par rapport à l'état neuf. La capacité de double couche augmente pour cette raison, mais également parce que les groupements fonctionnels en surface ont un comportement pseudo-capacitif : lorsqu'une perturbation en potentiel parcourt l'électrode, les groupements oxygénés sont alternativement oxydés et réduits de façon réversible. Les réactions d'oxydation de surface concernent en premier lieu les zones amorphes du carbone, et les défauts cristallins. Elles sont activées en potentiel [145]. Cela explique pourquoi l'augmentation de la capacité de double couche est bien plus marquée sur l'électrode ayant fonctionné à l'OCV (à  $E \approx 0.9V$ ) que sur l'électrode ayant fonctionné à courant constant (à  $E \approx 0.6V$ ).

En fin de test et après l'étape de démontage, re-montage et un deuxième conditionnement, la capacité de double couche est passée +150% (par rapport à l'électrode neuve) juste avant le deuxième conditionnement à +125% juste après comme le montre la figure 5.5a. La majeure partie de l'augmentation de capacité de double couche est donc réversible. La diminution de  $C_{dl}$  après conditionnement peut provenir d'une réduction d'une partie des oxydes de surface lors des paliers prolongés à 0.3V.

La modification des propriétés de surface du carbone peut également expliquer la baisse de résistance protonique de l'électrode. Une attaque chimique de la même ampleur dans l'électrode que dans la membrane conduirait à une disparition rapide de tout le ionomère présent dans l'électrode. En effet, le volume d'ionomère dans l'électrode représente entre 5 et 10% du volume présent dans la membrane pour des AME proches de l'état de l'art<sup>15</sup>. Une des conclusions intéressantes de ce test de dégradation est que **la conductivité protonique dans l'électrode ne diminue pas, alors que la membrane est sévèrement attaquée proche de la cathode**. Le ionomère présent dans la couche catalytique est

15. La fraction volumique de ionomère classique pour une électrode de l'état de l'art est comprise entre 15 et 20% pour une épaisseur d'électrode d'environ 10 $\mu$ m, contre une membrane de 30 $\mu$ m environ.

probablement protégé par les particules de platine qui jouent le rôle de pièges à radicaux.

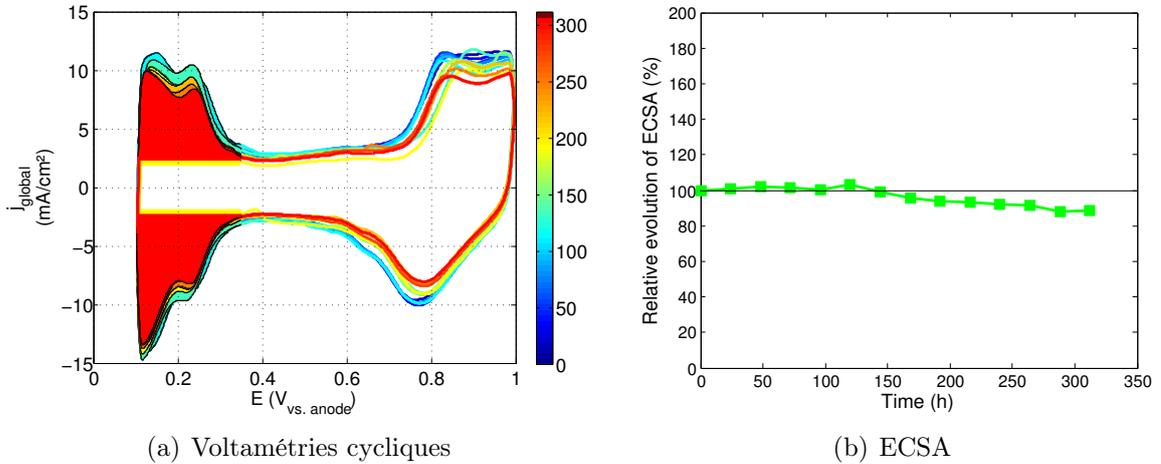
### 5.3 Protocole de vieillissement accéléré du support carboné

TABLE 5.3 – Conditions du test de vieillissement accéléré pour le support carboné.

	Débits H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (NL/h)	HR H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (%)	P (bar)	T (°C)	Durée (h)
Fonctionnement @ 1.2V	10/20	50/50	1.5	80	24
Caractérisations électrochimiques	–	50/50	1.5	80	≈ 2

Le test dure plus de 300h et consiste à maintenir un potentiel de 1.2V pour une cathode balayée sous azote, en réalisant des caractérisations électrochimiques toutes les 24h. Les conditions du test sont présentées dans le tableau 5.3.

Le protocole favorise la corrosion du carbone plutôt que celle du platine. C'est bien ce que l'on observe sur les voltamétries (figure 5.7) puisque les surfaces actives diminuent relativement peu au cours du test ( $\approx -12\%$ ).

FIGURE 5.7 – (a) Voltamétries cycliques. (b) Evolution de l'ECSA au cours du protocole à 1.2V. AME Solvicore<sup>®</sup>.

Les courbes de polarisation, représentées sur la figure 5.8, mettent en évidence une baisse de performance aux forts courants, dans la région de la courbe de polarisation impactée par le transport de matière. Contrairement au protocole en circuit ouvert, aucune baisse significative du potentiel en circuit ouvert n'est à déplorer. La chute de performances est aussi globalement moins marquée.

Les profils de densité de courant le long de la cellule segmentée, affichés sur la figure 5.9 révèlent également une déficience du transport d'oxygène plus importante en fin de test

sur les segments situés en sortie d'air. Les segments en entrée compensent en produisant plus de courant pour fournir les 20A consommés par la charge.

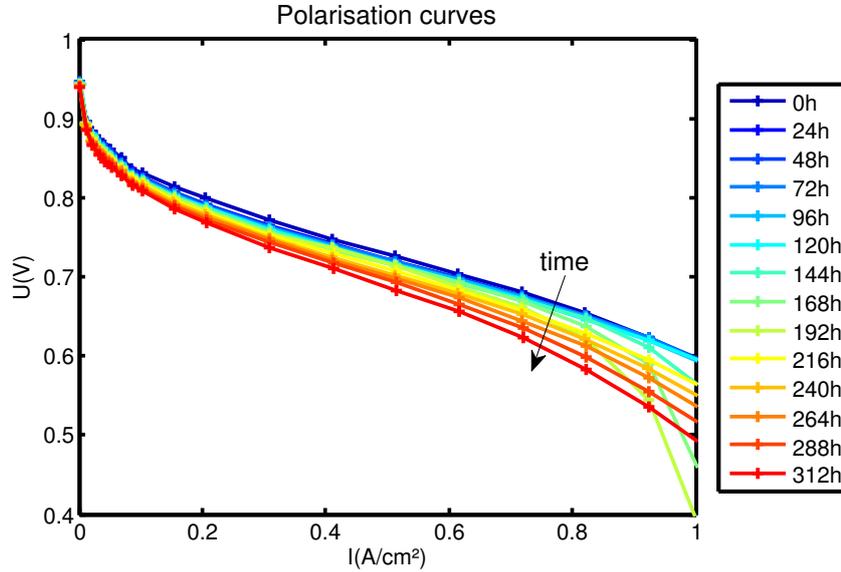


FIGURE 5.8 – Évolution des courbes de polarisation lors du protocole à 1.2V. AME Solvicore®.

La spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$  apporte des informations complémentaires (cf figure 5.10). La résistance haute fréquence augmente lors des 100 premières heures de test, pour atteindre 115% de sa valeur en début de vie, puis elle diminue pour se retrouver proche de sa valeur initiale. Nous supposons que l'augmentation de la résistance haute fréquence en début de test est attribuée à l'augmentation des résistances de contact entre la couche micro-poreuse et l'électrode, par exemple à cause de l'oxydation de surface de la couche active qui s'apparente au phénomène décrit dans le cas du test à l'OCV. Il est également possible que des cations issus de l'oxydation du catalyseur ( $Pt^{z+}$  ou  $Co^{z+}$ ) se retrouvent dans la membrane.

La capacité de double couche augmente les 100 premières heures de test avant d'atteindre un palier à +125% de sa valeur en début de vie, puis diminue à nouveau pour se retrouver seulement 10% au dessus de sa valeur d'origine. Elle suit donc la même tendance en début de test que pour les deux tests précédents. La hausse a probablement pour origine une fonctionnalisation du carbone par des espèces oxygénées, à l'origine d'un phénomène pseudo-capacitif, et également responsable d'une diminution de l'hydrophobicité. Là encore, un manque de preuves expérimentales empêche de fournir une conclusion précise.

Le plus surprenant est la diminution de la résistance protonique de l'électrode (figure 5.10).  $R_p$  a été divisée par trois au cours du test. Le changement des propriétés de mouillabilité de la surface du support carbone ne suffisent plus à expliquer une telle baisse. Une autre piste à évaluer est celle de la compaction de l'électrode, incluant un amincissement et un effondrement de la structure poreuse.

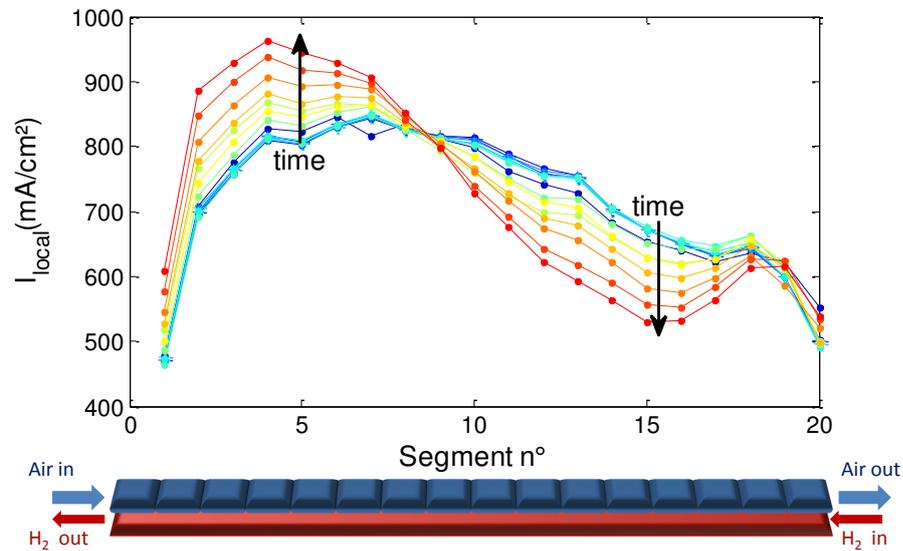
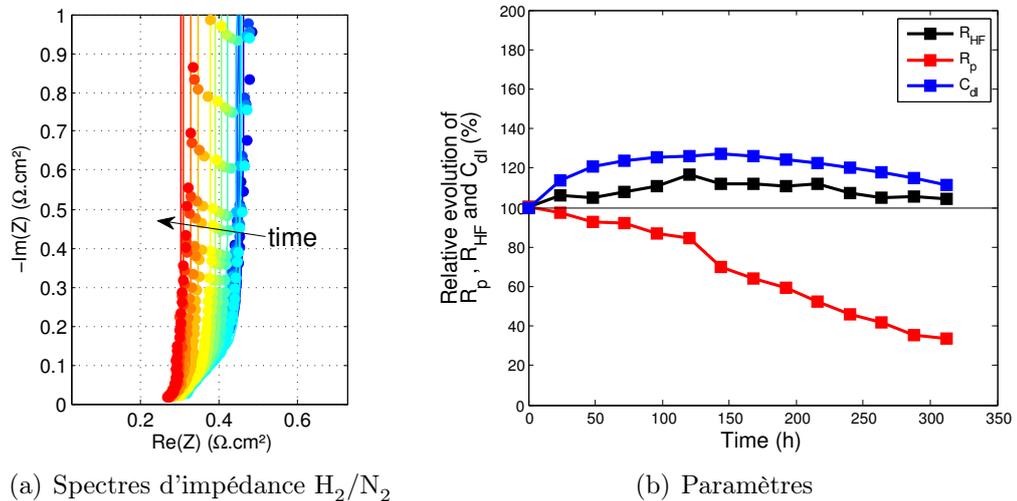


FIGURE 5.9 – Évolution des profils de courant à 20A au cours du test à 1.2V. AME Solvicore<sup>®</sup>. Conditions automobiles.



(a) Spectres d'impédance  $H_2/N_2$

(b) Paramètres

FIGURE 5.10 – (a) Spectres d'impédances  $H_2/N_2$  expérimentaux (points) et ajustés (ligne continue). (b) Évolution de la résistance haute fréquence  $R_{HF}$ , de la résistance protonique de l'électrode  $R_p$  et de la capacité de double couche  $C_{dl}$  par rapport aux valeurs en début de vie. AME Solvicore<sup>®</sup>. Mesure à 50% HR.

Le modèle d'électrode poreuse présentée au chapitre III (équation 3.53 p. 126) prédit la valeur de la résistivité protonique effective  $\rho_p$  d'une électrode poreuse en fonction de la tortuosité  $\tau$  et de la fraction volumique d'ionomère  $\epsilon_i$  :

$$\rho_p = \frac{\rho_{bulk}}{\epsilon_i/\tau} \quad (5.6)$$

Si l'on suppose que le ionomère n'est pas attaqué chimiquement et qu'il reste en place lors du test, sa fraction volumique augmente alors à l'inverse de l'épaisseur de l'électrode  $L$  :

$$\epsilon_i^f = \frac{L^0}{L^f} \epsilon_i^0 \quad (5.7)$$

Les indices « 0 » et « f » dénotent les propriétés en début de vie et en fin de vie respectivement.

Il en ressort que **la variation de  $R_p$  est proportionnelle au carré du facteur d'amincissement**<sup>16</sup> :

$$\frac{R_p^f}{R_p^0} = \frac{\rho_p^f L^f}{\rho_p^0 L^0} = \left( \frac{L^f}{L^0} \right)^2 \quad (5.8)$$

Une faible compaction de l'électrode peut donc conduire à une forte chute de la résistance protonique mesurée.

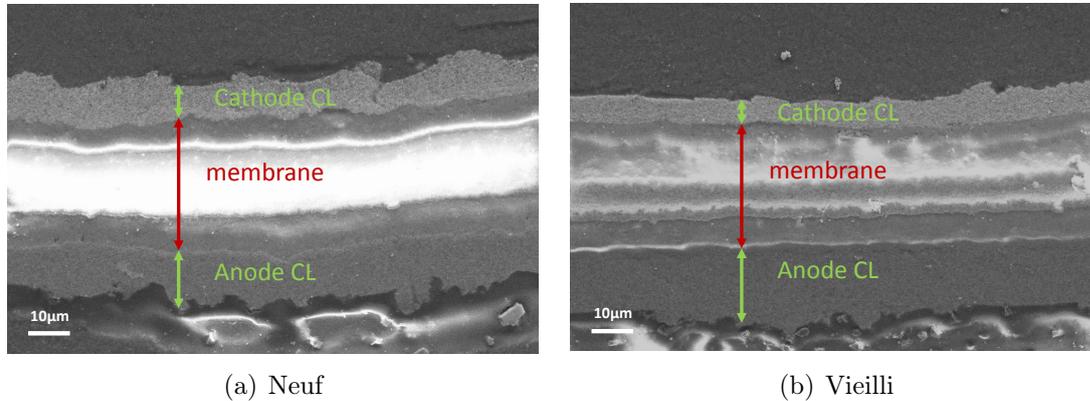


FIGURE 5.11 – Clichés SEM de coupes transversales d'un AME neuf (a) et vieilli à 1.2V (b) dans les conditions présentées en tableau 5.3. *Les épaisseurs de couches active cathodiques neuves et vieilles ne sont pas homogènes. L'amincissement n'est pas partout aussi net.* AME Ion Power<sup>®</sup> IP-ref (décrit dans le tableau 3.1 p.96).

Afin d'estimer la compaction de l'électrode, un AME Ion Power<sup>®</sup> ayant subi le même protocole de vieillissement a été observé au microscope électronique à balayage (figure

16. A condition que la tortuosité reste constante. Elle est en réalité fonction de la fraction volumique d'ionomère. La corrélation de Bruggemann donne une tortuosité  $\tau = \epsilon^{-0.5}$ . Dans ce cas, la résistance protonique de l'électrode évolue en  $L^{2.5}$ .

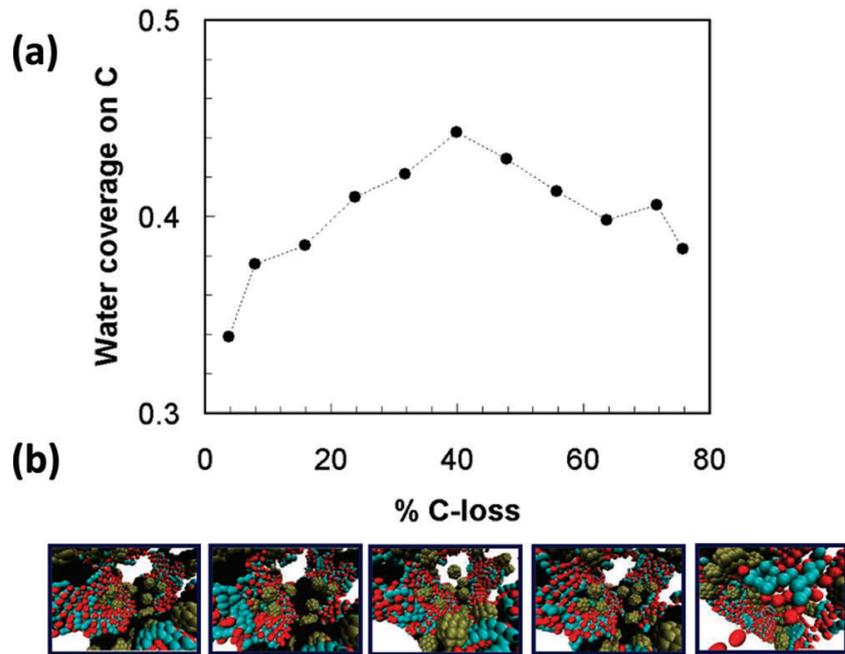


FIGURE 5.12 – Modélisation du vieillissement du carbone par Franco et Malek [241]. I/C=0.9; HR=100%.

5.11). L'électrode s'est amincie dans certaines zones de l'AME uniquement. L'analyse quantitative de l'épaisseur est rendue difficile par l'irrégularité de la couche active. Néanmoins, une compaction résultant de l'oxydation irréversible du carbone a bien lieu. Celle-ci peut expliquer tout ou partie de la baisse de résistance protonique de l'électrode mesurée.

Des travaux de modélisation de Malek et Franco sur la corrosion du carbone fournissent des arguments supplémentaires à ces conclusions [241]. Leur modèle multi-échelle prédit la cinétique d'oxydation du carbone et l'évolution qui en découle en termes de propriétés de mouillabilité de la couche active et de sa microstructure (porosité, connectivité de la phase électronique et taux de couverture du carbone en ionomère/eau). La figure 5.12 représente le taux de couverture du carbone en eau en fonction de la perte de carbone. Plus le carbone est oxydé, plus il est recouvert par un film d'eau. Il faut interpréter les fortes pertes de carbone comme une augmentation du ratio I/C, de sorte que la plupart du carbone est recouvert par le ionomère. Cela explique pourquoi le taux de couverture de l'eau diminue après 40% de perte de carbone. Ces résultats sont à même d'expliquer la hausse de capacité de double couche, ainsi que la baisse de  $R_p$  en début de test à cause du taux de couverture d'eau sur le carbone devenu plus hydrophile.

## 5.4 Protocole de démarrage

TABLE 5.4 – Conditions lors du protocole de démarrage.

	<b>HR</b> (%)	<b>P</b> (bar)	<b>T</b> (°C)	<b>Nombre</b> <b>de phases</b>
Procédures de démarrage - arrêt	80/80/80 (H <sub>2</sub> /air/purge air)	1.0	80	300
Caractérisations électrochimiques	50/80/50 (H <sub>2</sub> /air/N <sub>2</sub> )	1.0	80	11

Ce protocole permet d'étudier la corrosion du carbone dans des conditions plus proches d'une situation réelle que pour la cas du test accéléré spécifique. En outre, ce test cumule les effets liés à la corrosion du carbone, ceux liés à la dégradation chimique de la membrane avec des phase à l'OCV, et ceux liés à la dégradation du catalyseur, à cause des variations de potentiel induites.

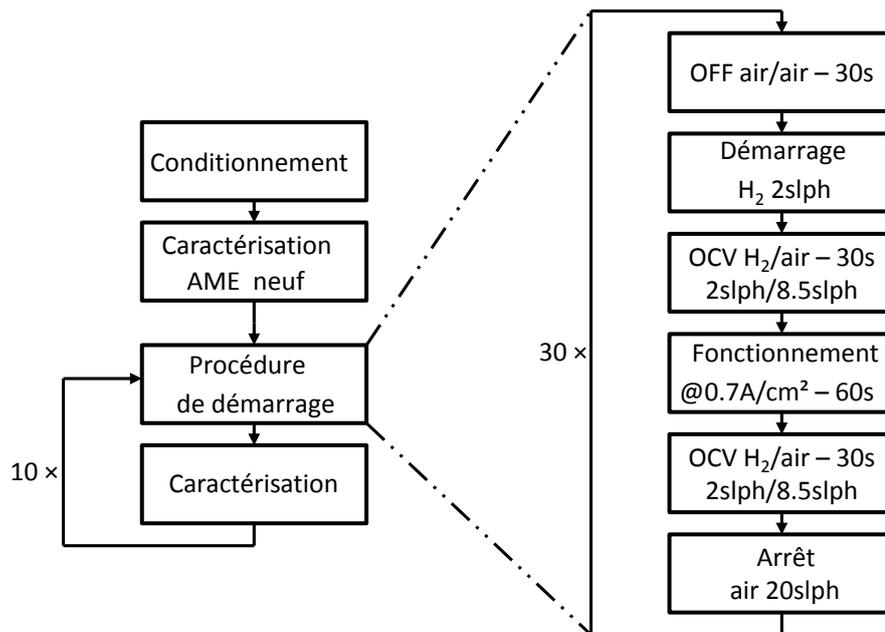


FIGURE 5.13 – Procédure de démarrage. Lors des arrêts, un fort débit de purge d'air est injecté pour limiter le vieillissement dû à cette phase.

La procédure de démarrage est expliquée sur le diagramme de la figure 5.13. Elle consiste à accentuer les effets liés aux phases de démarrage, en injectant de l'hydrogène à faible débit dans le compartiment anodique (2NL/h), préalablement rempli d'air. Au contraire, les effets des arrêts sont limités en purgeant l'hydrogène du compartiment anodique avec un fort débit d'air (20NL/h). La figure 5.14 compare les temps d'exposition de chaque segment à des potentiels élevés, toutes phases de fonctionnement comprises. Les potentiels atteignent 1.4V. La faible vitesse de déplacement du front air/hydrogène

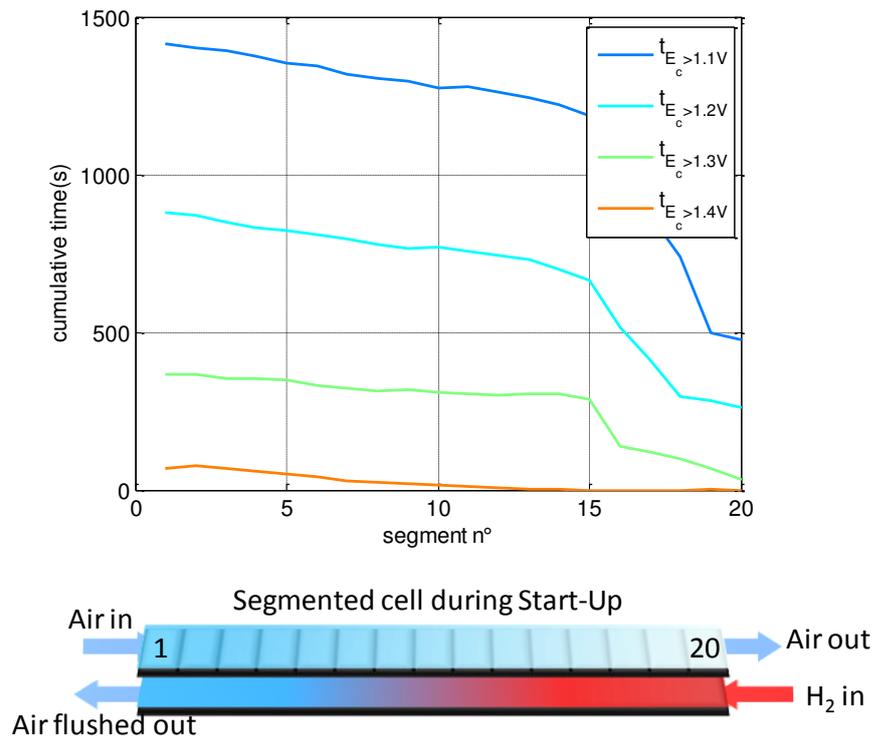


FIGURE 5.14 – Temps d’exposition à des hauts potentiels en fonction des segments, cumulé sur toute la durée du test, **démarrages et arrêts** compris. Les potentiels sont mesurés à l’aide des électrodes de référence situées tout le long de la cellule segmentée. AME Solvicore<sup>®</sup>. Conditions du test précisées dans le tableau 5.4.

( $22\text{cm/s}^{17}$ ) au démarrage est responsable de la dégradation observée sur les segments situés proche de la sortie hydrogène qui sont les plus longtemps exposés.

Les courbes de polarisation confirment ces observations (5.15). Les segments situés en sortie  $\text{H}_2$  voient leurs performances décliner fortement, alors que les segments situés en entrée  $\text{H}_2$  ont des performances plus stables. D’un point de vue global, les performances diminuent beaucoup, et c’est la région des forts courants, attribuée au transport d’oxygène qui semble la plus affectée. L’évolution de surface active n’a pas été représentée, mais la baisse d’ECSA est significative et assez homogène (entre -35% et -45% suivant les segments). L’homogénéité des surfaces actives en fin de test semble en contradiction avec les temps d’expositions aux potentiels élevés, qui diffèrent selon les segments (figure 5.14). Les alternances entre l’OCV et le fonctionnement à  $0.7\text{A}/\text{cm}^2$ , ainsi que les démarrages et les arrêts, participent à un cyclage en potentiel à l’origine des dégradations du platine, et ce, indépendamment de la zone de l’AME.

Les spectres d’impédance ont tous été mesurés comme précédemment à 50% HR. La ré-

17. Les canaux utilisés lors de ce test ont une profondeur de  $0.5\text{mm}^2$ , une largeur de 1mm et sont au nombre de 5.

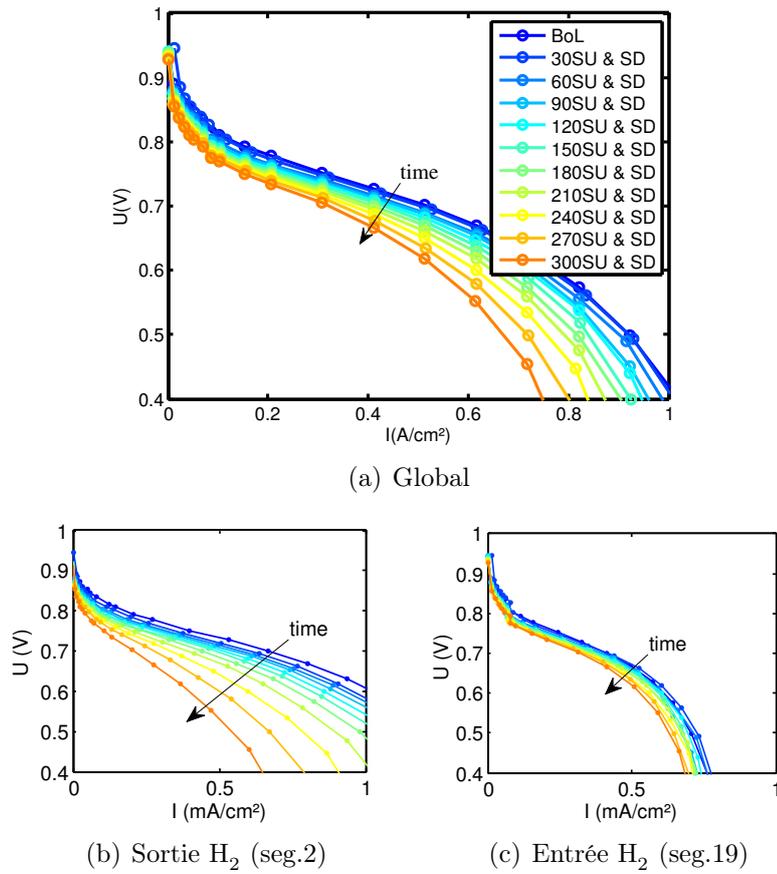


FIGURE 5.15 – Évolution des courbes de polarisation lors du protocole de démarrages. L'électrode est plus dégradée côté sortie H<sub>2</sub>. AME Solvicore<sup>®</sup>. Conditions du test données dans le tableau 5.4.

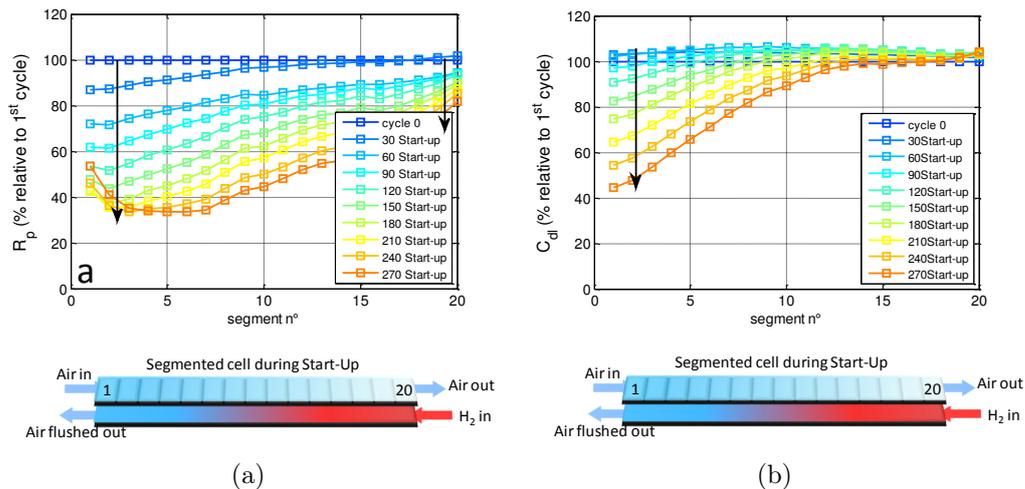


FIGURE 5.16 – (a) Profils de résistance protonique de l'électrode et (b) profils de capacité de double couche au cours du protocole de démarrage. AME Solvicore<sup>®</sup>. Conditions de test données dans le tableau 5.4.

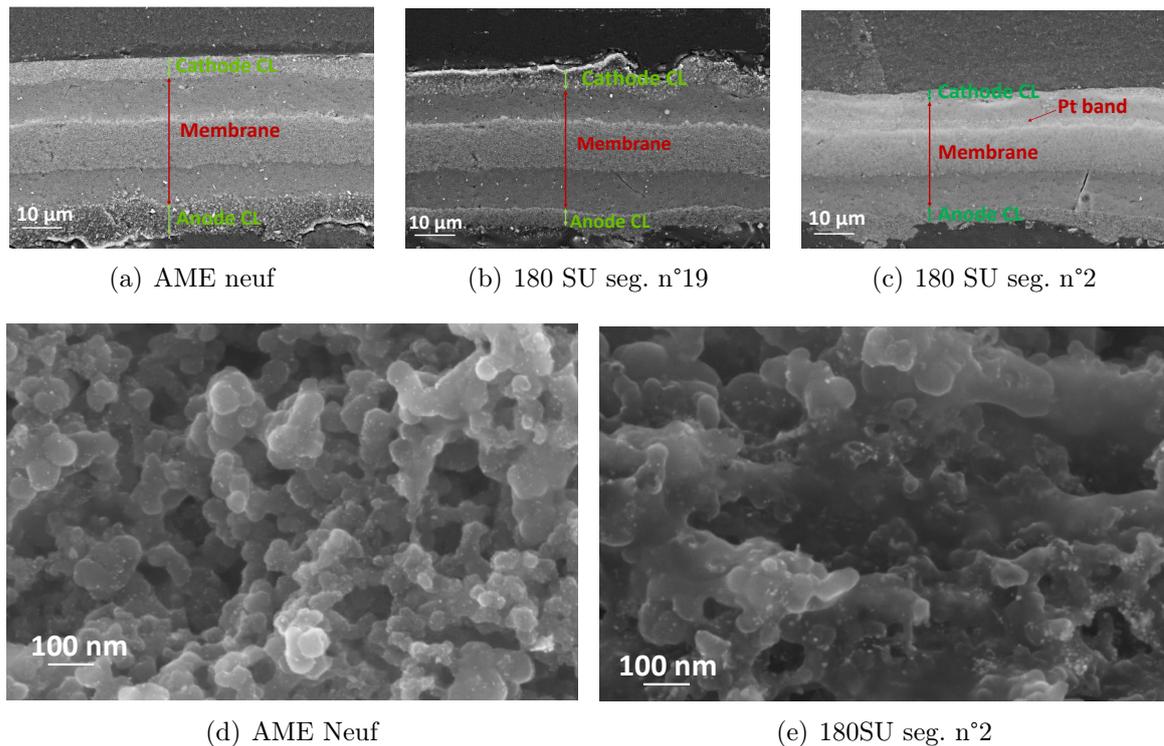


FIGURE 5.17 – Images SEM d’un AME IP-33 avant vieillissement et après 180 démarrages. Les images a, b et c sont des enrobages, les images d et e sont des cryo-fracturations. La couche active cathodique située en sortie  $H_2$  est plus dégradée : à l’échelle de l’AME l’électrode s’amincit, et à l’échelle de l’agglomérat le Nafion<sup>®</sup> est plus compact, la porosité diminue. Procédure de démarrage détaillée sur la figure 5.13.

sistance haute fréquence n’a pas été tracée car son évolution n’est pas significative. Comme pour le protocole accéléré de vieillissement du carbone, **la résistance protonique de l’électrode** diminue fortement (cf figure 5.16). Une différence essentielle concerne l’hétérogénéité de la dégradation : les segments les plus dégradés sont ceux dont la valeur de  $R_p$  a le plus diminué, avec une chute de près de 70% de  $R_p$  par rapport au début de vie. Par contraste, la résistance protonique de l’électrode des segments situés en entrée  $H_2$  n’a diminué que de 20% environ. **La capacité de double couche** diminue également : pour les segments en sortie  $H_2$ , elle a diminué de 50% après les 300 démarrages, pour les segments en entrée  $H_2$  elle reste stable en revanche.

Afin d’appuyer l’interprétation des résultats d’impédance  $H_2/N_2$ , des caractérisations des AME après vieillissement ont été réalisées en microscopie électronique. Les images sont représentées sur la figure 5.17. Il est encore une fois difficile d’être quantitatif et de fournir des épaisseurs d’électrode, mais les images montrent clairement un amincissement de la couche catalytique cathodique sur les segments les plus dégradés (segment n° 2, en sortie  $H_2$ ). L’épaisseur de l’électrode du segment 19, situé en entrée  $H_2$ , a en revanche peu évolué par rapport à l’état neuf. Des images de l’AME obtenues par cryo-fracturation de l’AME révèlent des zones de forte compaction de l’électrode, dans lesquelles le ionomère a un aspect dense et compact. Dans ces zones, la porosité semble avoir diminué (figure

5.17d et e). De telles zones n'apparaissent nulle part sur l'électrode neuve. Cette perte de porosité, ainsi que l'augmentation de l'épaisseur de film de ionomère font diminuer le courant limite de diffusion dans les zones attaquées (figure 5.15b). Cela se traduit globalement par une perte de performance sur la courbe de polarisation, dans la région des forts courants (figure 5.15a).

D'autre part, une bande de platine apparaît dans la zone située entre le renfort et la cathode, en sortie H<sub>2</sub> (segment 2), en milieu de pile (segment 10) et en entrée H<sub>2</sub> (segment 19). La dissolution du platine est conditionnée par le potentiel à la cathode. Le temps d'exposition aux forts potentiels est à l'origine d'une source plus importante d'ion Pt<sup>2+</sup> à la cathode.

Ces considérations amènent à la conclusion que l'oxydation « réversible » du carbone permet d'expliquer la légère baisse de  $R_p$  observée sur les segments peu attaqués, situés en entrée H<sub>2</sub> et dont la micro-structure est peu modifiée, au même titre que pour le protocole à l'OCV.

Sur les segments les plus dégradés, situés proches de la sortie hydrogène, l'oxydation irréversible du carbone pour donner du CO<sub>2</sub> modifie la micro-structure de l'électrode en diminuant localement la porosité et en augmentant le ratio I/C. L'électrode est également amincie. Cette compaction de la couche active cathodique explique la diminution de  $R_p$ .

## 5.5 Protocole de vieillissement en régime sec et en cyclage en courant

TABLE 5.5 – Conditions du test en régime sec. AME Solvicore<sup>®</sup> et AME IP-33.

	Cycles en courant	Durée du test (h)	Stoechiométries H <sub>2</sub> /air	% HR anode/cathode	P (bar)	T (°C)
Fonctionnement Solvicore <sup>®</sup>	5min @ OCV 5 min @0.66A/cm <sup>2</sup>	408	2/2	50/8	1.5	80
Fonctionnement IP33	1min @ OCV 2 min @0.66A/cm <sup>2</sup>	240	2/2	50/8	1.5	80
Caractérisations sous air	–	–	2/2	50/8	1.5	80
Caractérisations sous N <sub>2</sub>	–	–	–	50/50	1.5	80

Le test étudié ici consiste à faire cyclé en courant l'AME, alimenté en air sec et en hydrogène partiellement humidifié (tableau 5.5 et figure 5.18). Il combine les effets d'une oxydation du platine à cause du cyclage en courant, d'une dégradation mécanique de la membrane en raison du cyclage en humidité, et la dégradation chimique du fait des phases d'OCV qui occupent la moitié du temps de test. Il a été vu que les conditions d'OCV favorisent la dégradation chimique de l'ionomère dans la membrane mais pas dans l'électrode.

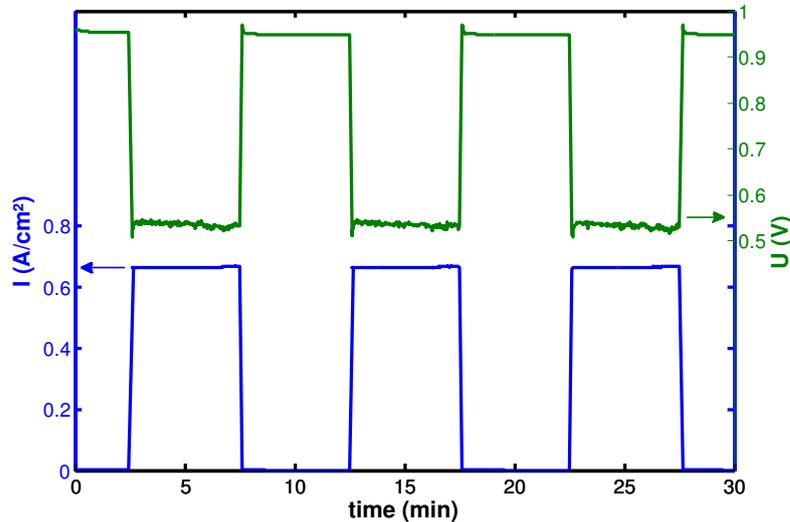


FIGURE 5.18 – Cycle de courant imposé et tension de cellule mesurée pendant le test en régime sec. Ce cycle est répété pendant 408h et entrecoupé de caractérisations (toutes les 24h). Air sec, hydrogène à 50%HR,  $S_{H_2} = S_{air} = 2$ .

Une des problématiques est de savoir si les conditions favorisant à la fois les dégradations mécaniques et chimiques de la membrane sont néfastes pour l'ionomère présent

dans l'électrode. La deuxième problématique est de connaître les conditions de fonctionnement en régime sec sur du long terme. Lorsque la pile produit du courant en régime sec, l'humidité varie entre l'entrée et la sortie (voir chapitre IV, figure 4.26 p.163). Les phases à l'OCV sont particulièrement dégradantes puisque l'AME s'assèche dans ces conditions.

L'étude a été conduite sur un AME Solvicore<sup>®</sup> et répétée sur un AME Ion Power<sup>®</sup>. Sur ce deuxième AME, la membrane a percé au bout de 150h environ. Le trou a été détecté au segment 6 par la mesure du courant de perméation local, par la mesure du potentiel local à la cathode (+40mV de différence en moyenne par rapport aux autres segments à l'OCV), ou encore par les courants internes négatifs à l'OCV au niveau du trou. La fatigue induite par le cyclage en humidité en est probablement responsable. L'AME Solvicore<sup>®</sup> n'a pas percé au cours de plus de 400h de test.

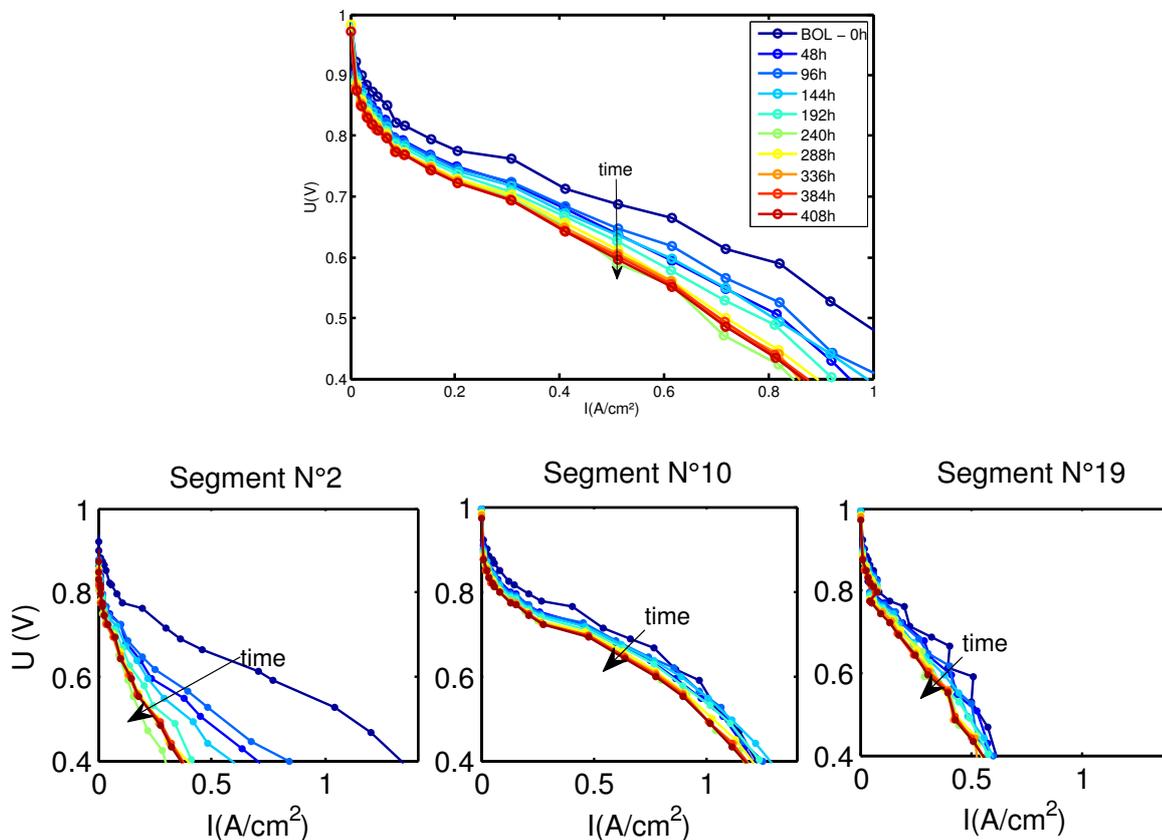


FIGURE 5.19 – Courbes de polarisation globale (a) et locales (b) au cours du test de vieillissement en régime sec. AME Solvicore<sup>®</sup>. HR=50%/8% (H<sub>2</sub>/air); T=80°C, P=1.5bar,  $S_{H_2} = S_{air} = 2$  ( voir tableau 5.5).

Les courbes de polarisation globales (figure 5.19a) montrent une chute progressive des performances. Les segments en entrée sont les plus touchés par la dégradation. Il s'agit probablement d'une chute de performance réversible dont l'origine est discutée ci-après. Les segments en sortie semblent moins affectés que la moyenne. Les profils de courant

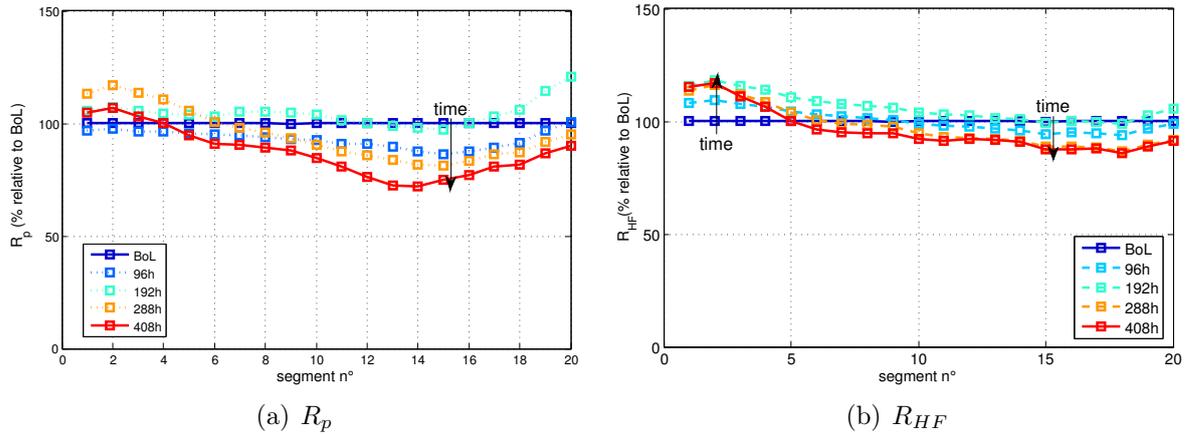


FIGURE 5.20 – Profils de résistance protonique de l'électrode et de la résistance haute fréquence au cours du vieillissement en cyclage en courant, air sec (détails tableau 5.5)

(figure 5.21a) confirment que la chute de performance s'opère principalement en entrée air : en fin de test, les segments en sortie air produisent plus de courant pour compenser la chute observée en entrée air.

Les profils des résistances  $R_p$  et  $R_{HF}$  obtenus par spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$  ont assez peu évolué (figure 5.20). En entrée air, pour les segments 1 à 5,  $R_p$  et  $R_{HF}$  ont évolué dans une fourchette comprise entre 100% et 115% de leur valeur en début de vie. En sortie d'air, l'évolution est plus marquée. On observe une baisse de  $R_p$  de 10 à 25% suivant les segments.  $R_{HF}$  a baissé de 10% à 15% environ en 400h également. La baisse de  $R_p$  dans cette région est attribuable, comme précédemment à une oxydation en surface du carbone. Une telle baisse a également été observée lors du fonctionnement à courant constant. La hausse de la résistance haute fréquence peut être interprétée comme le résultat d'un délaminage de l'AME entre l'électrode et la membrane ou bien d'un assèchement en entrée dû à un artefact de mesure. En effet, il est possible que l'équilibre de sorption/désorption ne soit pas atteint lors de la mesure, qui intervient une heure seulement après la phase d'humidification à forts débits.

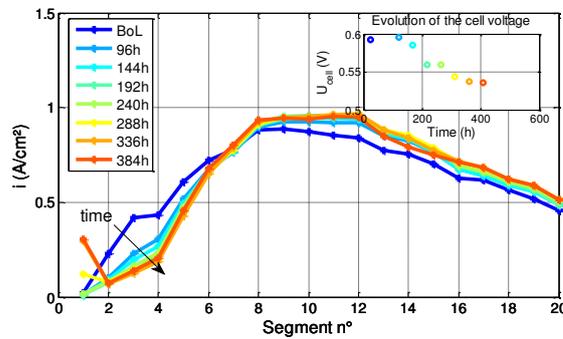
Les surfaces actives ont sensiblement évolué au cours du test (figures 5.21c et d) : les segments situés en milieu de cellule et proche de la sortie air, là où la membrane et la cathode sont les plus humidifiées ont subi la plus grosse chute d'ECOA ( $\approx -50\%$  à  $-60\%$ ). La surface active des segments situés proche de l'entrée d'air n'a en revanche pas beaucoup évolué ( $\approx -10\%$  à  $-20\%$ ). La figure 5.18 montre que les créneaux de potentiels obtenus (entre 0.55V et 0.95V) sont très proches des créneaux – entre 0.6 et 0.95V<sup>18</sup> – utilisés dans le protocole de vieillissement accéléré du DoE pour le catalyseur (voir chapitre I figure 1.37 p.60). L'oxydation du platine est fortement impactée par la dynamique du cycle : à 0.6V, la couche d'oxyde présente sur le platine est réduite, puis en repassant à 0.95V, elle se reforme à nouveau. Entre temps, le platine situé en surface n'est pas protégé, et la

18. Les potentiels à la cathode sont assimilables à la tension de cellule étant donnée que les potentiels mesurés à l'anode valeurs mesurées à l'aide des électrodes de référence sont proches de 0V.

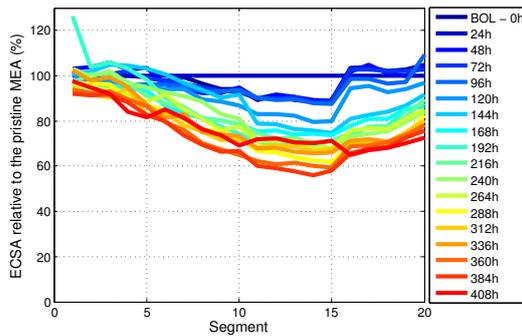
dissolution est facilitée.

La chute d'ECSA est localisée proches des zones où il y a du courant et de l'eau.

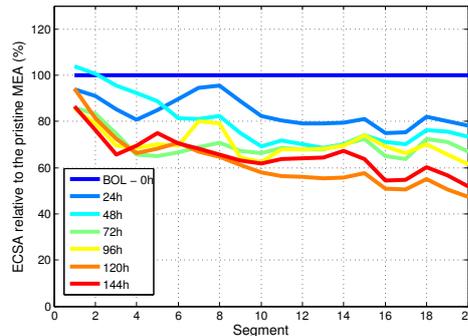
D'une part les images TEM mettent en évidence une bande de platine sur le segment 19 (figure 5.22d), ce qui prouve que la dissolution-redéposition du platine a bien eu lieu. Mais la majeure partie de la chute d'ECSA s'explique par un mûrissement d'Ostwald. En effet, l'augmentation de la taille des particules est bien visible sur les images présentées sur la figure 5.22. Les plus petites particules disparaissent, au profit des plus grosses. Au segment 2 (figure 5.22b), les plus petites particules ont en grande partie disparu après vieillissement. En sortie air, les particules ont significativement grossi (figure 5.22c). Ces résultats confirment que le mûrissement d'Ostwald, ainsi que le mécanisme de dissolution-redéposition sont favorisés dans des conditions humides. Ceci s'explique par transport des ions  $Pt^{2+}$  dans le ionomère, favorisé par son hydratation.



(a) Profils de courant (Solvicore®)



(c) ECSA (Solvicore®)



(d) ECSA (IP-33)

FIGURE 5.21 – Profils de courants (a) et évolution des surfaces actives mesurées par voltamétrie cyclique au cours du test de cyclage en courant (air sec). Les conditions de fonctionnement sont données dans le tableau 5.5.

Une analyse des distributions de tailles de particules a été réalisée sur des échantillons de 500 particules, à l'aide du logiciel ImageJ® (figure 5.23). Elle confirme quantitativement ces observations. Après vieillissement, les distributions sont décalées vers la droite, avec une disparition des particules de moins de 2nm initialement présentes et une augmentation

du nombre de particules de plus de 4nm. La tendance est bien plus marquée pour les segments situées proches de la sortie air.

La surface active a été calculée sur la base de ces distributions, avec les hypothèses suivantes :

- les échantillons sont représentatifs de la globalité du segment
- les particules sont toutes sphériques

La surface active s'exprime comme le rapport entre la surface totale de platine et la masse totale (en  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ ) :

$$ECSA = \frac{\sum_{i=1}^{500} 4\pi r_i^2}{\rho_{Pt} \sum_{i=1}^{500} 4/3\pi r_i^3} \quad (5.9)$$

avec  $\rho_{Pt} = 21.5 \cdot 10^6 \text{g}/\text{m}^3$ , la masse volumique du platine.

Les valeurs obtenues sont affichées dans le tableau 5.6. La tendance est la même pour les deux mesures, avec une chute d'ECSA proche de 10% en entrée air et proche de 40% en sortie air.

Quand on compare les valeurs mesurées par les deux techniques, celles mesurées en TEM sont plus élevées que celles mesurées par voltamétrie cyclique. Il est vraisemblable qu'une partie des particules soit inactive électrochimiquement, soit à cause d'un isolement de la phase carbone, soit à cause d'un isolement de la phase ionique. De telles particules ne sont pas comptabilisées lors de la voltamétrie. D'autre part, la formation d'une monocouche incomplète lors de la voltamétrie peut être responsable d'une sous-estimation de l'ECSA.

TABLE 5.6 – Surfaces actives ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ ) mesurées en voltamétrie et calculées à partir des distributions de tailles de particules, avant et après vieillissement.

	AME Neuf /Début de vie	Entrée air (segment 2)	Sortie air (segment 19)
Solvicore <sup>®</sup> – Voltamétrie	$34 \pm 2$	30	22
IP-33 – Voltamétrie	$37 \pm 3$	32	23
IP-33 – TEM	60	53	33

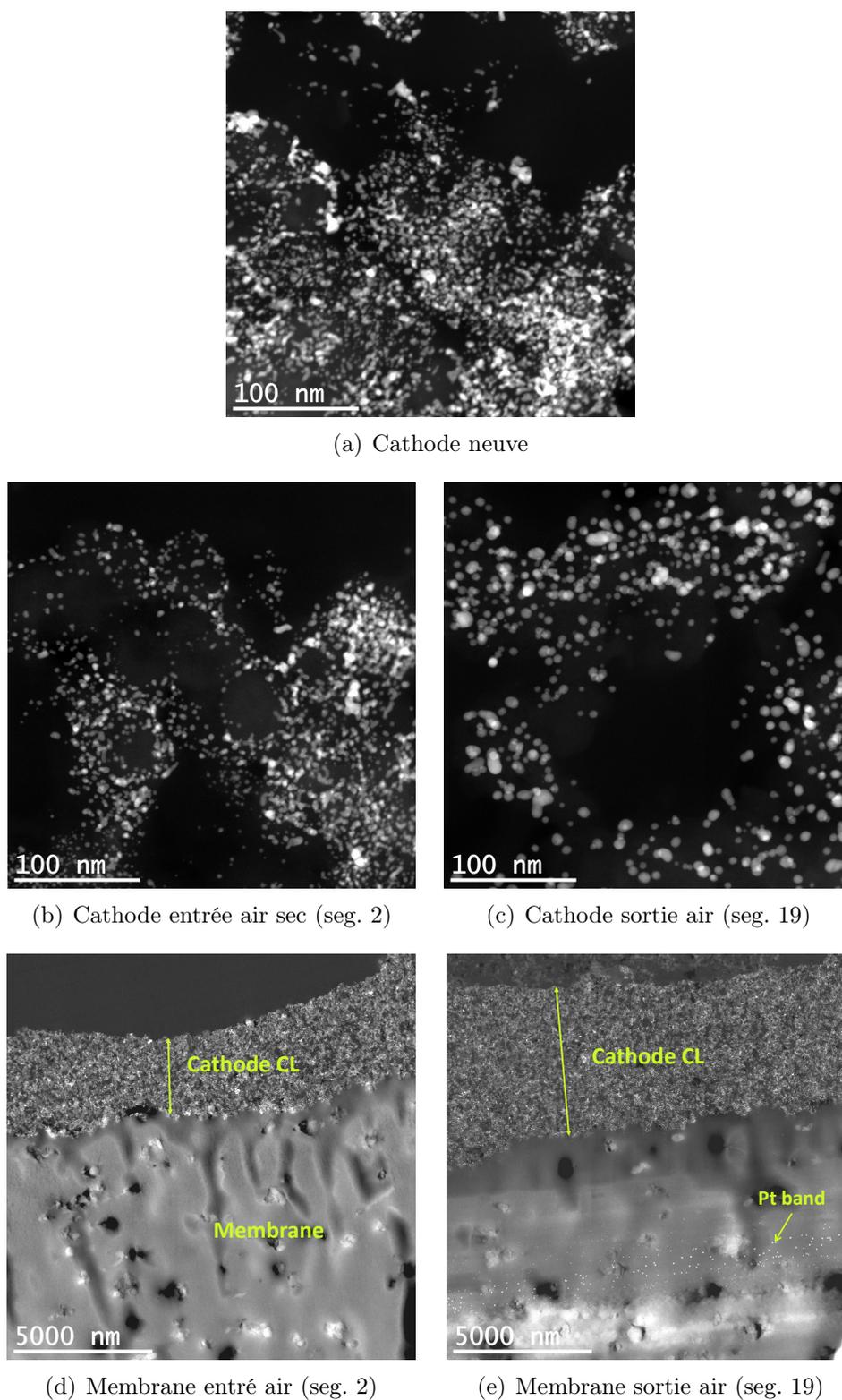


FIGURE 5.22 – Images TEM obtenues en HAADF (Laure Guétaz) d'échantillons avant (a) et après (b ,c, d et e) vieillissement en cyclage en courant et en régime sec. AME IP-33. Les particules de Pt ont grossi surtout en sortie air. Les plus petites particules ont disparu. Une bande de platine apparaît dans la membrane en sortie air (e).

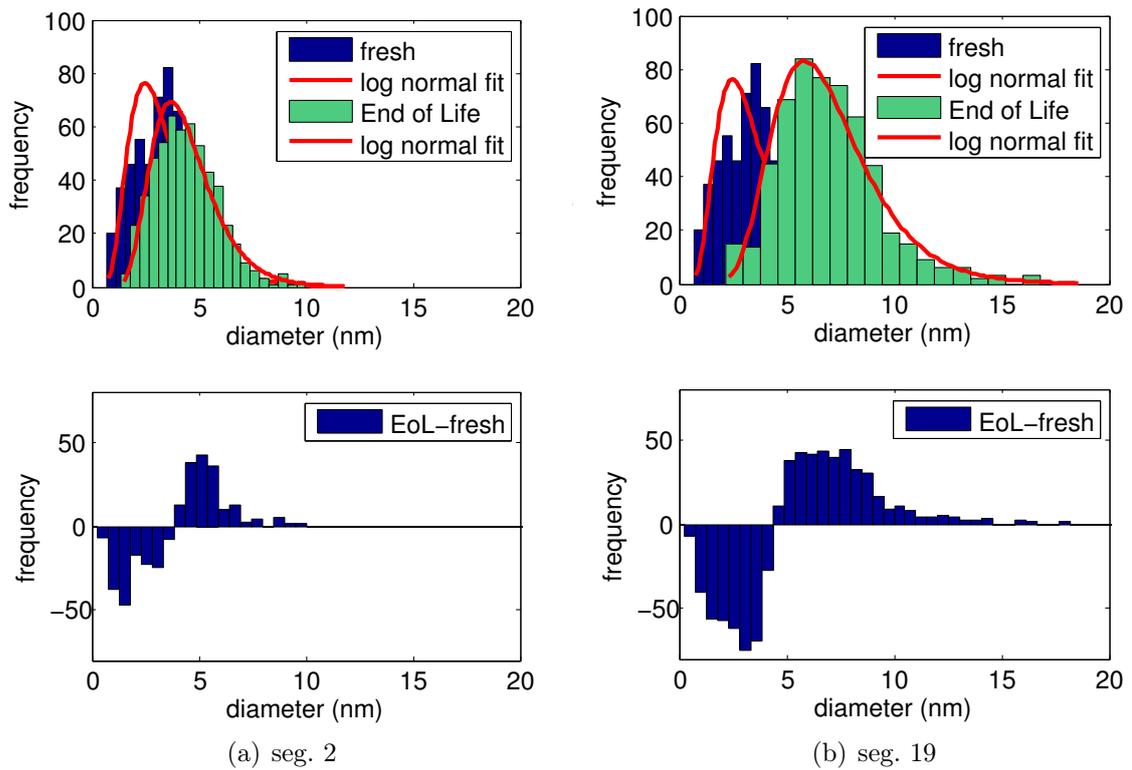


FIGURE 5.23 – Distribution de tailles de particules avant et après vieillissement (haut) et différence entre les deux (bas). AME IP-33 ayant subi après 240 heures de fonctionnement en cyclage en courant, air sec, selon la procédure décrite dans le tableau 5.5. Échantillons de 500 particules.

## Résumé

Cinq tests de vieillissement ont été étudiés. Ils ont permis d'établir un lien entre les contraintes imposées à l'AME et les dégradations.

Le suivi de la résistance protonique de l'électrode, de la résistance haute fréquence et de la capacité de double couche, mesurés par spectroscopie  $H_2/N_2$  fournit des informations complémentaires principalement sur l'état de l'électrode et de la membrane au cours du vieillissement. L'interprétation de ces paramètres est appuyée par l'imagerie électronique.

Une baisse de la résistance protonique de l'électrode a été mesurée à des intensités diverses dans chacun des protocoles.

Lors du protocole de fonctionnement à courant constant (§5.1), lors du maintien à l'OCV de la cellule (§5.2), et au début du test accéléré de dégradation du carbone (§5.3), la résistance protonique de l'électrode  $R_p$  a diminué légèrement (environ -5% à -10%). Cette baisse s'est accompagnée d'une augmentation de la capacité de double couche  $C_{dl}$  allant de +15% à +50%.

Lors des protocoles en démarrages (en sortie  $H_2$ ) et en fin de test accéléré de vieillissement du carbone, la dégradation de l'électrode est bien plus marquée. La corrosion du carbone avec perte de masse a causé un amincissement ainsi qu'une compaction de l'électrode provoquant une augmentation du ratio I/C. Les images MEB le mettent en évidence surtout sur la cathode vieillie en protocole de démarrages en vis-à-vis de la sortie  $H_2$ . Les effets cumulés de l'augmentation du ratio I/C et de l'amincissement de l'électrode conduisent à une baisse de  $R_p$  particulièrement marquée (jusqu'à -70%), accompagnée d'une baisse de  $C_{dl}$ . Dans ce type de dégradation, le transport d'oxygène est fortement impacté dans la couche active cathodique. Il est responsable d'une forte perte de performances de l'AME.

Le test de dégradation chimique de la membrane (§5.2) a mis en évidence une dégradation du PFSA situé proche de l'électrode cathode, voire dans le renfort. Il en résulte une hausse de la résistance haute fréquence. Les pertes de performances observées sur les courbes de polarisation au cours du test sont en grande partie réversibles : un démontage/re-montage de la cellule ont permis de régénérer les performances de l'AME. L'origine de ces pertes réversibles n'est pas établie de façon claire.

Le dernier test consistant à faire cycler l'AME entre 0 et  $0.7A/cm^2$  (§5.5), en alimentant la cathode en air sec a révélé un assèchement sur le long terme des segments situés en entrée air. Ce type de fonctionnement dynamique et fortement hétérogène est agressif à la fois pour la membrane et pour l'électrode. Les profils de courant et les conditions d'humidité qui en découlent conduisent à une dégradation du catalyseur bien plus marquée en milieu de pile et en sortie air qu'en entrée, identifiée par la chute d'ECOA et le grossissement des particules de platine observées au TEM. La maturation d'Ostwald et la dissolution du platine sont favorisées par une forte hydratation de l'ionomère.

Aucun de ces tests n'a révélé de dégradation de l'ionomère à même de limiter la conduction protonique dans l'électrode. Au contraire, l'accumulation de l'ionomère à cause de sa

### *5.5. Protocole de vieillissement en régime sec et en cyclage en courant*

---

stabilité conduit à une augmentations des surtensions de transport de matière sur les électrodes compactées par la corrosion du carbone.



# Conclusion générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la recherche sur les PEMFC, dont les deux axes majeurs sont la réduction du coût et l'augmentation de la durabilité. L'impact de la résistance protonique de l'électrode sur les performances, et son évolution lors de tests de vieillissement ont été évalués.

Dans le modèle d'électrode volumique, l'électrode n'est pas considérée comme une interface plane entre l'électrolyte et la phase métallique mais comme un milieu homogène dans lequel les vitesses de réaction varient dans l'épaisseur à cause de la chute ohmique dans le ionomère. Par conséquent, les particules de platine situées loin de la membrane produisent moins de courant que celles situées à proximité de la membrane. L'électrode fonctionne selon deux types de régimes : un régime de forts courants, pour lequel la chute ohmique dans l'électrode est importante et le courant est produit de façon hétérogène dans l'épaisseur, et un régime de faibles courants, pour lequel la chute ohmique dans l'électrode est faible devant la résistance de transfert de charge. Dans ce dernier cas, la distribution de courant est homogène dans l'épaisseur. Les spectres d'impédances peuvent être calculés aisément dans le cas du régime de faibles courants. On distingue le cas où la résistance de transfert de charge est finie (configuration  $H_2/O_2$ ) de celui où elle est infinie (configuration  $H_2/N_2$ ). Pour chacune des deux configurations, ces modèles sont ajustés aux spectres expérimentaux, afin d'estimer la résistance protonique de l'électrode et la capacité de double-couche ainsi que la résistance haute-fréquence.

La spectroscopie  $H_2/N_2$  offre l'avantage de pouvoir contrôler précisément les conditions d'humidité : il n'y a ni production d'eau à la cathode, ni électro-osmose, ni production de chaleur. La résistivité protonique de la membrane et celle de l'électrode décroissent toutes deux en exponentielle de l'humidité relative. Différents matériaux ont été testés, l'une des difficultés majeures pour la mesure en spectroscopie  $H_2/N_2$  est l'homogénéité de la couche active : le modèle s'ajuste mal aux couches actives dont l'épaisseur est irrégulière.

Les mesures effectuées par spectroscopie  $H_2/N_2$  ont été comparées à une mesure stationnaire : celle de la pompe à hydrogène. Les valeurs mesurées par la méthode de la pompe à hydrogène sont plus faibles mais suivent la même tendance vis-à-vis de l'humidité relative.

Afin d'étudier le cas où la pile débite du courant, une bonne compréhension de l'humidification est nécessaire. Le cas d'une alimentation en air sec avec une anode alimentée en hydrogène partiellement humidifié a été étudié. L'étude a été réalisée sur une pile segmentée linéaire développée au laboratoire. La cellule est alimentée en contre-flux et

se comporte comme un échangeur de matière : augmenter la stœchiométrie d'hydrogène favorise la circulation de l'eau dans la pile, et donc l'humidification de l'AME en régime sec. L'augmentation de la pression permet de réduire les débits volumiques et limite la dilution de l'eau dans le canal d'air.

L'étude du régime sec est complétée par une étude de l'humidification de l'AME par spectroscopie d'impédance  $H_2/O_2$ . Un modèle d'impédance est développé. Il est valable à tous les régimes de courant mais en l'absence de gradients de concentration en oxygène. L'estimation des résistances protoniques de la membrane et de l'électrode est réalisée sur la cellule segmentée avec une résolution spatiale entre l'entrée et la sortie. En utilisant une courbe de calibration établie par spectroscopie  $H_2/N_2$  en conditions d'humidité contrôlées, il est possible de calculer l'humidité effective *in operando* dans la membrane et dans la couche active cathodique à partir des résistances protoniques mesurées par spectroscopie  $H_2/O_2$ . Dans toutes les configurations testées, l'électrode est mieux humidifiée que la membrane. Lorsque la stœchiométrie est constante, les profils d'humidité sont croissants de l'entrée air vers la sortie air, et dépendent peu du courant. Lorsque la stœchiométrie varie (à débits fixés), l'humidité effective est homogène et elle augmente avec le courant. La surtension associée à la chute ohmique dans l'électrode pour une cathode alimentée en oxygène sec atteint 31mV, contre 70mV pour la chute ohmique dans la membrane.

Afin d'apporter des éléments de réponse sur la dégradation du ionomère en fonctionnement, une étude de vieillissement a été menée. Lors d'un test de vieillissement en circuit ouvert, la membrane subit de fortes dégradations chimiques suite à des attaques radicalaires. La zone privilégiée des dégradations se trouve entre le renfort et la cathode. La résistance haute fréquence augmente sensiblement, mais la résistance protonique de l'électrode n'augmente pas. Le ionomère présent à la cathode semble préservé des dégradations.

Deux protocoles de vieillissement aboutissant à une forte corrosion du carbone ont été étudiés : un test potentiostatique réalisé sous  $N_2$  à 1.2V, et un deuxième test consistant à multiplier les démarrages-arrêts. Lorsque l'électrode est fortement affectée par la corrosion du carbone, elle s'amincit, se compacte, et le ionomère n'étant pas ou peu affecté se trouve en proportion plus importante. Il en résulte probablement une baisse de la porosité de l'électrode à même d'expliquer l'augmentation de la résistance au transport de matière. Dans ces cas-là, une baisse de la résistance protonique de l'électrode est mesurée.

Un test de vieillissement consistant à faire cycliser en courant une cellule alimentée en air sec a révélé une forte dégradation du catalyseur principalement dans les zones où l'eau est fortement présente, avec une chute de surface active et une augmentation de la taille des particules de platine. Ce vieillissement est principalement attribué à un murissement d'Ostwald. Ce test confirme donc que la dégradation du catalyseur est accélérée dans les conditions humides. En outre, ce type de fonctionnement donne lieu à un assèchement progressif de l'AME en entrée air.

# Annexe 1 : Modélisation de l'électro-sorption de l'hydrogène UPD lors d'une voltamétrie.

On considère la réaction d'électro-sorption de l'hydrogène dans la zone de faibles potentiels d'une voltamétrie du platine :



La vitesse de réaction suit une cinétique d'ordre 1 et s'exprime dans ce cas en fonction du taux de recouvrement en adsorbat  $\theta$ , et de la densité surfacique de sites  $\Gamma$  :

$$v = k_r \Gamma \theta - k_{ox} \Gamma (1 - \theta) \quad (11)$$

$$v = -\Gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = k_r^0 e^{-\alpha_r \frac{F}{RT} (E - E^0)} \Gamma \theta - k_{ox}^0 e^{\alpha_{ox} \frac{F}{RT} (E - E^0)} \Gamma (1 - \theta) \quad (12)$$

Pour cette réaction d'électro-sorption, on fait les hypothèses suivantes [22] :

- La réaction est réversible, c'est-à-dire que la vitesse de réaction dans le sens direct est proche de celle dans le sens indirect. Dans ce cas, les taux de couverture suivent un isotherme dépendant uniquement du potentiel et sont égaux à leurs valeurs en régime permanent. La vitesse de balayage n'intervient pas dans l'expression du taux de couverture.
- On considère l'isotherme de Langmuir : il n'y a pas d'interaction répulsive ou attractive entre les adsorbats qui viendraient modifier la valeur de l'énergie libre d'adsorption.
- Dans le cas d'une électrode de PEMFC, l'activité du proton est prise égale à 1.
- Enfin, les réactions dans le sens direct et indirect sont supposées avoir la même enthalpie de réaction (hypothèse du complexe activé), ainsi que des coefficients de symétrie égaux ( $\beta_{ox} = \beta_r = 0.5$ )

Dans ces conditions,  $v \approx 0$  et :

$$k_r^0 e^{-\alpha_r \frac{F}{RT} (E - E^0)} \Gamma \theta = k_{ox}^0 e^{\alpha_{ox} \frac{F}{RT} (E - E^0)} \Gamma (1 - \theta) \quad (13)$$

en notant  $K = \frac{k_r^0}{k_{ox}^0} = 1$  dans notre cas, il vient :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K e^{\frac{F}{RT} (E - E^0)} \quad (14)$$

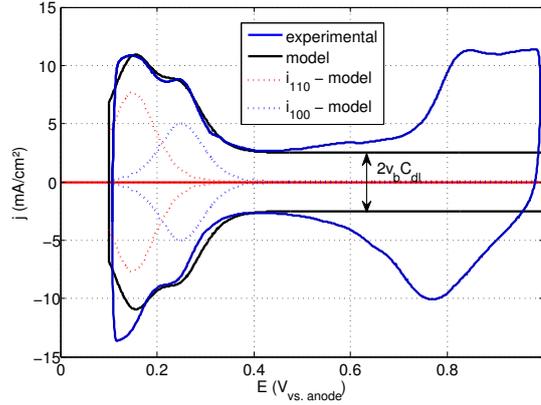


FIGURE 24 – Voltamétrie cyclique du platine, mesurée et simulée.  $T = 80^\circ\text{C}$ ;  $v_b = 50\text{mV/s}$ ;  $C_{dl} = 40\text{mF/cm}^2$ ;  $x_{100} = 0.7$ ;  $x_{110} = 0.3$ ;  $Q_{110} = 147\mu\text{C/cm}^2$   $Q_{100} = 225\mu\text{C/cm}^2$ ;  $\gamma = 180\text{cm}_{Pt}/\text{cm}_{geo}$ ;  $E_{100}^0 = 0.25\text{et} E_{110}^0 = 0.15$ .

et donc :

$$\theta = \frac{K e^{\frac{F}{RT}(E-E^0)}}{1 + K e^{\frac{F}{RT}(E-E^0)}} \quad (15)$$

or dans le cas d'une voltamétrie, et pour une vitesse de balayage donnée on a :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial \theta}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial t} = v_b \frac{K \frac{F}{RT} e^{\frac{F}{RT}(E-E^0)}}{\left(1 + K e^{\frac{F}{RT}(E-E^0)}\right)^2} \quad (16)$$

On obtient le courant d'après (12) :

$$i = -Fv = F\Gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = q_{Pt} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (17)$$

Avec  $q_{Pt}$  la densité de sites de platines exprimés en  $\text{C/cm}_{Pt}^2$ . Pour une surface polycristalline, il faut utiliser les valeurs référencées dans la littérature pour les différentes orientations cristallines [191]. Considérons une surface de platine contenant une fraction surfacique  $x$  de plans 100 et  $1-x$  de plans 110, possédant chacune une densité respective de sites d'adsorption  $q_{Pt100}$  et  $q_{Pt110}$ , ainsi qu'un potentiel d'équilibre respectif valant  $E_{100}^0$  et  $E_{110}^0$ . Enfin, prenons en compte la rugosité  $\gamma$  de l'électrode. Chaque courant s'exprime alors :

$$\begin{cases} i_{100} &= x\gamma q_{Pt100} v_b \frac{K \frac{F}{RT} e^{\frac{F}{RT}(E-E_{100}^0)}}{\left(1 + K e^{\frac{F}{RT}(E-E_{100}^0)}\right)^2} \\ i_{110} &= (1-x)\gamma q_{Pt110} v_b \frac{K \frac{F}{RT} e^{\frac{F}{RT}(E-E_{110}^0)}}{\left(1 + K e^{\frac{F}{RT}(E-E_{110}^0)}\right)^2} \end{cases} \quad (18)$$

## Annexe 2 : Réglage de l'humidité relative

L'humidité relative est pilotée depuis Labview en faisant un mélange de gaz secs et humide. Les valeurs d'humidités de consigne ont été vérifiées en mesurant la température de rosée du mélange au niveau de l'entrée dans la cellule à l'aide d'une sonde à miroir refroidi. Les valeurs obtenues pour l'azote sont données dans le tableau 7 et affichées sur les graphs.

TABLE 7 – Consigne d'humidité et mesure de température de rosée

HR consigne (%)	$T_{\text{rosee}}$ consigne (°C)	RH mesure (%)	$T_{\text{rosee}}$ mesure (°C)	$\Delta$ HR (%)	$\Delta$ T (°C)
0	(-2)	1,1	-2	1,1	(0)
5	20,2	5,3	22	0,3	-1,8
10	32	10	32	0	0
20	44,9	18,7	43	-1,3	1,9
30	52,9	28,1	51,6	-1,9	1,3
40	59	35	56	-5	3
50	63,8	48	63	-2	0,8
60	68	61,8	68,6	1,8	-0,6
70	71,5	71,6	72	1,6	-0,5
80	74,6	80,3	74,7	0,3	-0,1
90	77,5	88	76,9	-2	0,6

$\sigma_{HR} = 2.0\%$     $\sigma_{T_r} = 1.3^\circ\text{C}$

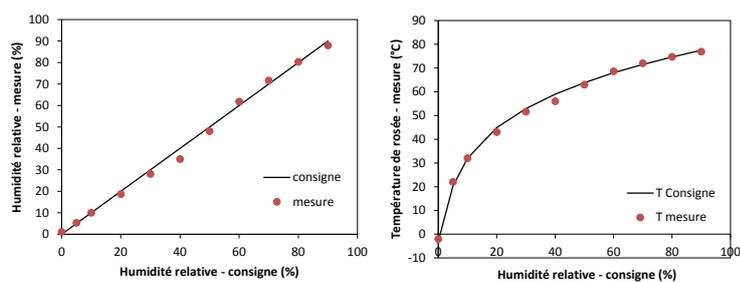


FIGURE 25 – Comparaison entre la consigne et la mesure des humidité relatives (gauche) et des température de rosée (droite).

## Annexe 3 : Résistances électriques de la cellule

- Afin de s'assurer que les segments sont bien isolés les uns des autres, et qu'on peut se passer de la segmentation de la GDL comme de l'électrode, on a mesuré la résistance entre deux segments consécutifs. La mesure se fait à l'aide d'un ohmmètre haute fréquence, lorsque la pile est montée avec un feuille de PTFE isolant l'anode et la cathode et une GDL 24BC identique à celles utilisée dans ce travail. L'ordre de grandeur est une résistance de  $200\text{m}\Omega$ , à comparer avec les  $15\text{m}\Omega$  environ entre deux segments, en passant par les shunts et les fils de cuivre du circuit extérieur (voir figure 26 - b).
- La résistance de la GDL a également été mesurée dans l'épaisseur, afin de connaître la contribution électronique dans la résistance haute fréquence que l'on mesure en spectroscopie d'impédance lorsque la pile est montée(voir figure 26 a).

On mesure alors :

$$R_{mes} = 2R_{dent/GDL} + 2R_{GDL} + R_{MPL/MPL} \quad (19)$$

Lors du fonctionnement en pile, on mesure au travers de la résistance haute fréquence la contribution de la membrane ( $R_m$  courant ionique) mais aussi des résistance électroniques  $R_{elec}$  :

$$R_{HF} = R_m + R_{elec} \quad (20)$$

avec :

$$R_{elec} = 2R_{dent/GDL} + 2R_{GDL} + 2R_{MPL/CL} \quad (21)$$

Dans la suite, pour déterminer la résistance de la membrane, on assimilera  $R_{elec}$  à  $R_{mes}$  moyenné sur tous les segments, ce qui donne :

$$R_{elec} \approx 17.9 \pm 2.3\text{m}\Omega \quad (22)$$

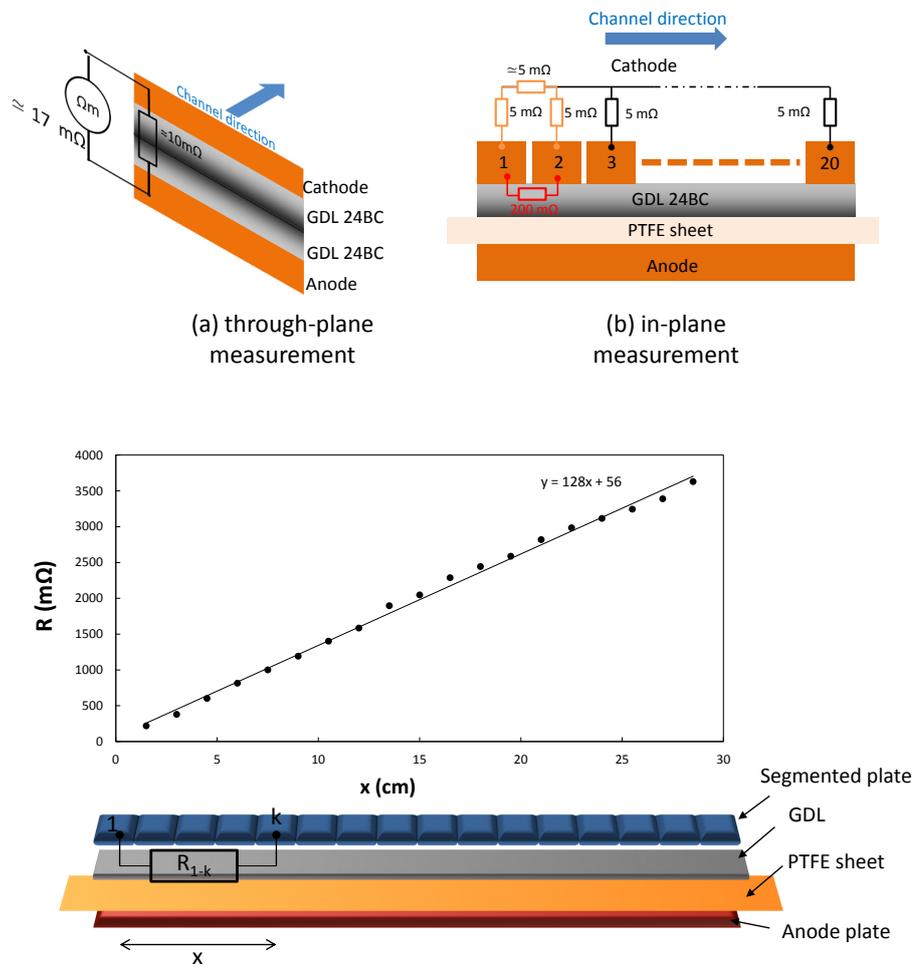


FIGURE 26 – (a) Vue en coupe de la cellule segmentée lors de la mesure de la résistance des deux GDL dans l'épaisseur (à rapporter à la surface d'un segment). Cela permet d'obtenir  $R_{mes}$  (eq. 19); (b) Résistances électriques présentes entre deux segments consécutifs de la cathode : résistance interne décrite par la GDL (en rouge), en parallèle avec la résistance externe décrite par le circuit composé des résistances de shunt et des fils de cuivre(en orange).

## Annexe 4 : Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann : profils de potentiel dans l'électrode

Dans le cas d'une électrode volumique, en l'absence de gradients de concentration en oxygène, pour une conductivité infinie de la phase métallique, et pour une cinétique vérifiant la loi de Tafel, avec une pente de Tafel  $b$  et une densité volumique de courant d'échange  $i^0$ , on montre que la surtension dans l'électrode vérifie en régime stationnaire l'équation différentielle 3.13 :

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} = \rho_p i^0 \exp\left(\frac{\eta(x)}{b}\right) \quad (23)$$

Multiplions de chaque côté par  $\frac{\partial \eta}{\partial x}$  :

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} = \frac{\partial \eta}{\partial x} \rho_p i^0 \exp\left(\frac{\eta(x)}{b}\right) \quad (24)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial x} \left[ \rho_p i^0 \exp\left(\frac{\eta(x)}{b}\right) \right] \quad (25)$$

qui, compte tenue du signe positif de  $\frac{\partial \eta}{\partial x}$  s'intègre en :

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = 2 \sqrt{\rho_p i^0 \exp\left(\frac{\eta(x)}{b}\right) + K} \quad (26)$$

Pour trouver la valeur de la constante  $K$ , on utilise la condition limite imposant un courant protonique nul à l'interface électrode/GDL c'est-à-dire  $\frac{\partial \eta}{\partial x}(L) = 0$ , et finalement :

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = 2 \sqrt{\rho_p i^0 \left[ \exp\left(-\frac{\eta(x)}{b}\right) - \exp\left(-\frac{\eta(L)}{b}\right) \right]} \quad (27)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = 2 \sqrt{\rho_p i^0 \exp\left(-\frac{\eta(L)}{b}\right) \left[ \exp\left(-\frac{\eta(x) - \eta(L)}{b}\right) - 1 \right]} \quad (28)$$

$$\frac{\partial \eta}{\sqrt{\exp\left(-\frac{\eta(x)-\eta(L)}{b}\right) - 1}} = 2\sqrt{\rho_p i^0 \exp\left(-\frac{\eta(L)}{b}\right)} \partial x \quad (29)$$

Posons  $\nu = \exp\left(-\frac{\eta(x)-\eta(L)}{b}\right)$ , alors  $d\nu = -\frac{\nu}{b}d\eta$  et :

$$\frac{d\nu}{\nu\sqrt{\nu-1}} = -2\sqrt{\frac{\rho_p i^0}{b} \exp\left(-\frac{\eta(L)}{b}\right)} dx \quad (30)$$

Effectuons un deuxième changement de variable en posant  $u = \sqrt{\nu-1}$ , alors  $d\nu = 2udu$  et :

$$\frac{2du}{u^2+1} = -2\sqrt{\frac{\rho_p i^0}{b} \exp\left(-\frac{\eta(L)}{b}\right)} dx \quad (31)$$

$$2d(\arctan u) = -2\sqrt{\frac{\rho_p i^0}{b} \exp\left(-\frac{\eta(L)}{b}\right)} dx \quad (32)$$

$$\arctan \sqrt{\exp\left(-\frac{\eta(x)-\eta(L)}{b}\right) - 1} = -2\sqrt{\frac{\rho_p i^0}{b} \exp\left(-\frac{\eta(L)}{b}\right)} x + K2 \quad (33)$$

La constante est calculée en  $x=L$ , il vient :

$$\arctan \sqrt{\exp\left(-\frac{\eta(x)-\eta(L)}{b}\right) - 1} = 2\sqrt{\frac{\rho_p i^0}{b} \exp\left(-\frac{\eta(L)}{b}\right)} (L-x) \quad (34)$$

En appliquant la fonction  $t \mapsto \tan(t^2)$ , on a :

$$\exp\left(-\frac{\eta(x)-\eta(L)}{b}\right) - 1 = 2 \tan \frac{\rho_p i^0}{b} \exp\left(-\frac{\eta(L)}{b}\right) (L-x) \quad (35)$$

Et finalement :

$$\eta(x) = \eta(L) + b \log \left( 1 + \tan^2 \left[ \sqrt{\frac{\rho_p i^0}{2b} \exp\left(\frac{\eta(L)}{2b}\right)} (L-x) \right] \right) \quad (36)$$

En dérivant l'équation 36, on obtient :

$$\frac{d\eta}{dx} = -2b\sqrt{\frac{\rho_p i^0}{2b} \exp\left(\frac{\eta(L)}{2b}\right)} \tan \left[ \sqrt{\frac{\rho_p i^0}{2b} \exp\left(\frac{\eta(L)}{2b}\right)} (L-x) \right] \quad (37)$$

Et pour obtenir la valeur de  $\eta(L)$  on utilise la condition limite sur cette dérivée, en  $x=0$  (le courant au niveau de la membrane vaut  $I$ ) :

$$\frac{d\eta}{dx}(0) = -\rho_p I \quad (38)$$

Il vient :

$$\frac{L\rho_p I}{b} = 2L\sqrt{\frac{\rho_p i^0}{2b}} \exp\left(\frac{\eta(L)}{2b}\right) \tan\left[\sqrt{\frac{\rho_p i^0}{2b}} \exp\left(\frac{\eta(L)}{2b}\right)L\right] \quad (39)$$

Notons  $\theta$  l'argument de la tangente :

$$\theta = \sqrt{\frac{\rho_p i^0}{2b}} \exp\left(\frac{\eta(L)}{2b}\right) \quad (40)$$

Alors,  $\theta$  vérifie :

$$2\theta \tan \theta = \frac{IR_p}{b} \quad (41)$$

D'après l'expression de  $\theta$  (equation 40) :

$$\eta(L) = 2b \log\left(\sqrt{\frac{2b}{\rho_p i^0}} \frac{\theta}{L}\right) \quad (42)$$

ou encore :

$$\eta(L) = b \log\left(\frac{I}{Li^0}\right) + b \log\left(\frac{\theta}{\tan \theta}\right) \quad (43)$$

En injectant cette expression dans 36 on retrouve l'expression du profil de potentiel (équation 3.15) :

$$\eta(x) = b \log\left(\frac{I}{i^0 L}\right) + b \log\left[\frac{\theta}{\tan \theta} (1 + \tan^2 \theta (1 - x/L))\right] \quad (44)$$

$\eta(L)$  n'a pas d'expression explicite, la résolution numérique de cette équation nous donne accès à l'expression du potentiel dans l'épaisseur de l'électrode, en fonction des paramètres  $I$ ,  $R_p$  et  $b$ .

## Calcul de la résistance, et de la pente de Tafel apparente

A l'aide de l'expression 43 (pour  $x=0$ ), on peut calculer la résistance en tout point de la courbe de polarisation :

$$\partial\eta = b\partial\left[\log\left(\frac{I}{i^0 L}\right)\right] + b\partial\left[\log\left[\frac{\theta}{\tan \theta} (1 + \tan^2 \theta)\right]\right] \quad (45)$$

Or on peut remplacer  $\theta$  dans le terme de droite à l'aide de 41 :

$$b\partial\left[\log\left(\frac{\theta}{\tan \theta} (1 + \tan^2 \theta)\right)\right] = b\partial\left[\log\left(\frac{IR_p}{2b}\right) + \log\left(\frac{1 + \tan^2 \theta}{\tan^2 \theta}\right)\right] \quad (46)$$

On montre que la fonction  $\theta \mapsto \frac{1+\tan^2(\theta)}{\tan^2(\theta)}$  tend vers 1 quand  $\theta$  tend vers  $\pi/2$ , ce qui est le cas quand  $I$  tend vers l'infini (d'après la figure 27a) :

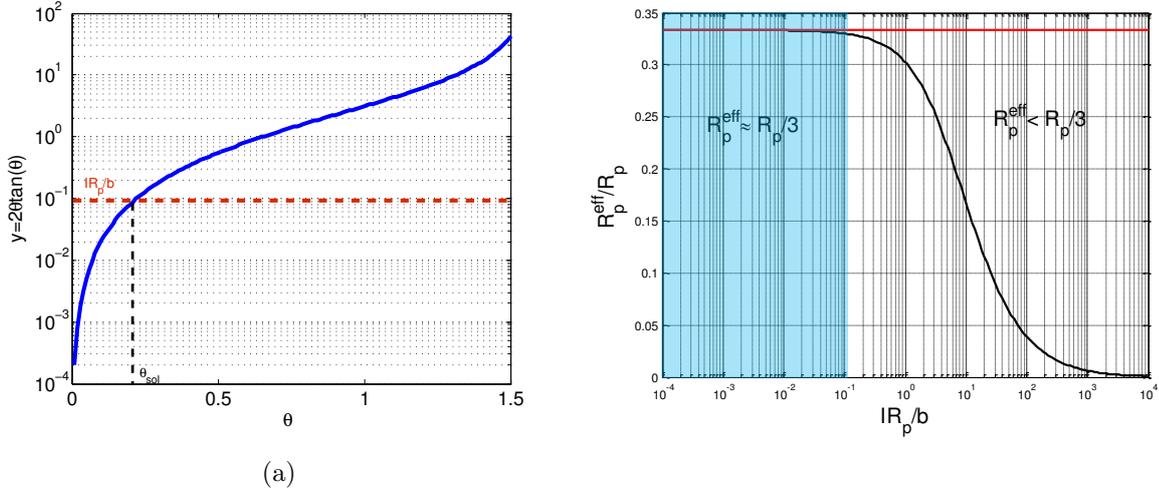


FIGURE 27 – (a) Représentation de la fonction  $t \mapsto 2t \tan t$  permettant la résolution graphique de l'équation 41. On accède à  $\theta$  en fonction de la valeur de  $IR_p/b$ . (b) Courbe donnant la valeur de la résistance la protonique effective donnée en équation 3.19 en fonction de  $IR_p/b$ .  $R_p^{eff}$  est la valeur à multiplier par le courant pour avoir la surtension associée au transport des protons dans l'électrode.

Finalement, on obtient l'expression de la pente de Tafel **apparente** pour les très forts courants, que l'on peut mesurer par une méthode stationnaire :

$$b_{apparent} = \frac{\partial \eta}{\partial \log(I)} = 2b \quad (47)$$

Cette équation explique l'origine de la double pente de Tafel souvent évoquée dans la littérature [242, 225, 235, 206, 236]. La valeur de  $2b$  est une valeur théorique rarement observée expérimentalement à cause de d'autres phénomènes entrant en jeu aux forts courant, comme le transport d'oxygène dans la couche active.

$$R_{tot} = \frac{\partial \eta}{\partial I} = \frac{2b}{I} \quad (48)$$

## Calcul de la résistance de la courbe de polarisation

Une autre façon d'arriver à ce même résultat :

$$\partial \eta = b \partial \left[ \log \left( \frac{I}{i^0 L} \right) \right] + \partial (IR_p^{eff}) \quad (49)$$

$$\partial \eta = \frac{b}{I} \partial I + I \partial R_p^{eff} + R_p^{eff} \partial I \quad (50)$$

d'où la résistance en tout point de la courbe de polarisation :

$$R_{tot} = \frac{\partial \eta}{\partial I} = \frac{b}{I} + R_p^{eff} + I \frac{\partial R_p^{eff}}{\partial I} \quad (51)$$

---

Le terme de droite s'annule pour les petits courants(voir figure 27b), et on montre qu'il en est de même pour les forts courants.



## Annexe 5 : Relation entre stœchiométrie d'hydrogène et humidité relative en entrée anode

Le calcul ci-après permet de relier la stœchiométrie d'hydrogène à l'humidité en entrée, dans le cas d'une anode fonctionnant avec une boucle de recirculation.

La fraction molaire d'eau au niveau du séparateur de phase vaut :

$$y_e^{SP} = \frac{N_e^{SP}}{N_e^{SP} + N_{H_2}^{SP}} = \frac{N_e^{SP}}{N_e^{SP} + (\lambda - 1) \frac{I}{2F}} \quad (52)$$

D'autre part, par définition l'activité de l'eau s'écrit :

$$HR^{SP} = \frac{P_e}{P_{sat}} = y_e^{SP} \frac{P_{tot}}{P_{sat}} \quad (53)$$

$$\frac{N_e^{SP}}{N_e^{SP} + (\lambda - 1) \frac{I}{2F}} = \frac{P_{sat}}{P_{tot}} HR^{SP} \quad (54)$$

On obtient le flux molaire en fonction de la stœchiométrie  $\lambda$  :

$$N_e^{SP} = \frac{HR^{SP} \frac{P_{sat}}{P_{tot}} (\lambda - 1) \frac{I}{2F}}{1 - HR^{SP} \frac{P_{sat}}{P_{tot}}} \quad (55)$$

Le flux d'eau qui entre dans la pile est le même, mais dilué dans l'hydrogène sec provenant de la bouteille, le titre molaire s'écrit alors :

$$y_e^{in} = \frac{N_e^{SP}}{N_e^{SP} + N_{H_2}^{tot}} \quad (56)$$

On obtient :

$$y_e^{in} = \frac{(\lambda - 1) HR^{SP} \frac{P_{sat}}{P_{tot}}}{\lambda - HR^{SP} \frac{P_{sat}}{P_{tot}}} \quad (57)$$

Pour obtenir l'activité, il suffit de multiplier par  $\frac{P_{tot}}{P_{sat}}$  :

$$HR^{in} = \frac{(\lambda - 1) HR^{SP}}{\lambda - HR^{SP} \frac{P_{sat}}{P_{tot}}} \quad (58)$$

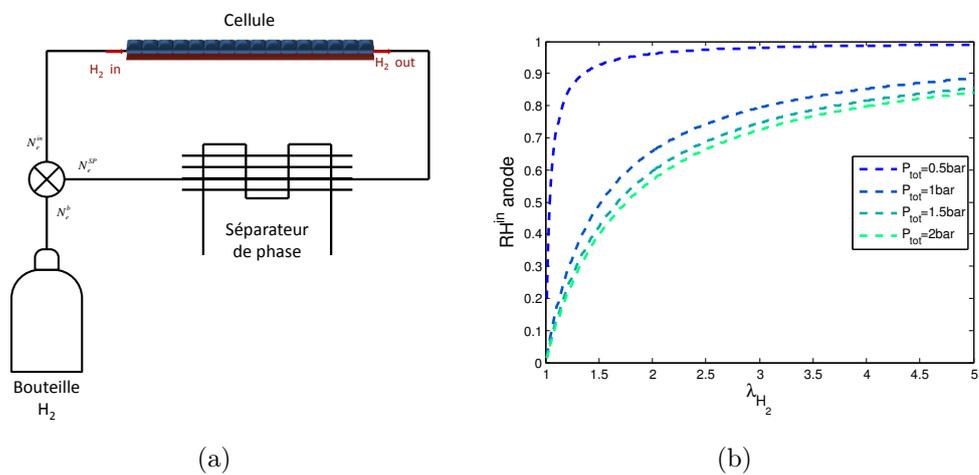


FIGURE 28 – (a) Schéma de la boucle de recirculation d'hydrogène. (b) Humidité relative en fonction de la stœchiométrie d'hydrogène choisie, calculé d'après 58 pour  $HR^{SP} = 1$  et à  $80^\circ C$  soit  $P_{sat} = 0.48\text{bar}$ .

## Annexe 7 : Spectres d'impédance et profils d'humidité en régime sec

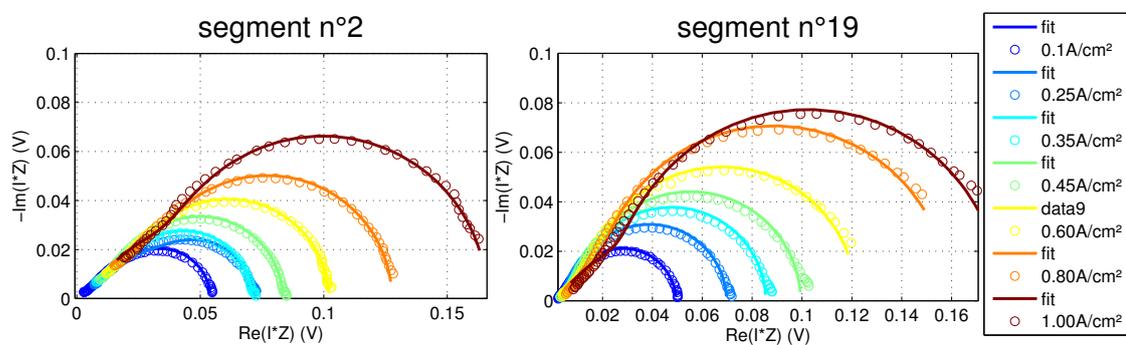


FIGURE 29 – Spectres d'impédance  $\text{H}_2/\text{O}_2$  en représentation de Tafel, obtenus à 10% HR (anode et cathode), 80°C, 1.5bar.  $S_{\text{H}_2}/S_{\text{O}_2} = 2/10$ . Les lignes continues représentent les ajustements au modèle numérique présenté au chapitre IV.

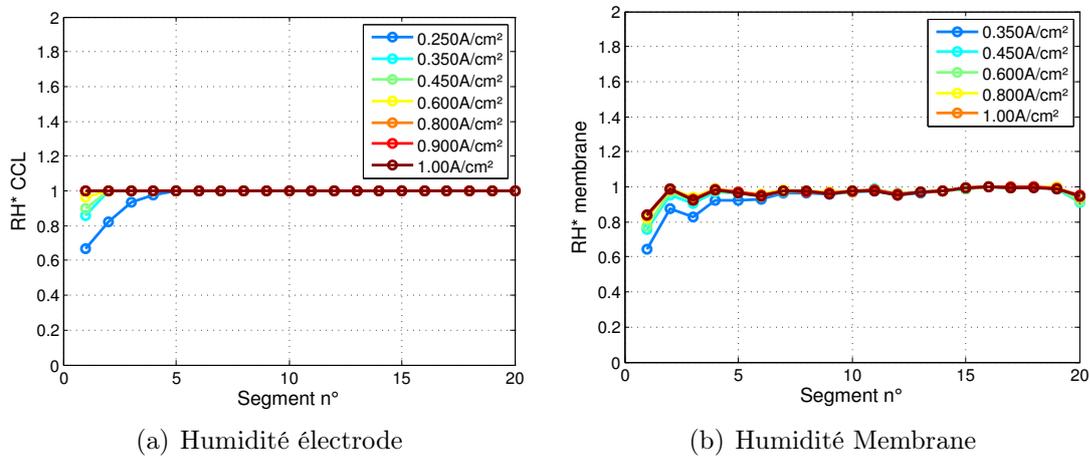


FIGURE 30 – Profils d'humidité équivalente dans l'électrode et dans la membrane. Configuration  $H_2/O_2$ ; Humidité en entrée : **50%/50% HR**; **stœchiométries 2/10** (anode/cathode);  $P=1.5\text{bar}$  et  $T=80^\circ\text{C}$ ; AME Solvicore™. Les valeurs de  $HR^*$  sont déduites de l'interpolation des courbes  $R_p$  vs. HR et  $R_{HF}$  vs. HR mesurées par spectroscopie d'impédance  $H_2/N_2$ .

# Bibliographie

- [1] Yoichi Kaya et al. Impact of carbon dioxide emission control on gnp growth : interpretation of proposed scenarios. *IPCC energy and industry subgroup, response strategies working group, Paris*, 76, 1990.
- [2] Pierre Bianco and Bernard Trémillon. *De la pile de Volta à la conquête de l'espace*. Publications de l'Université de Provence, Aix-en-Provence, 1998.
- [3] Antoine Lavoisier. *Traité Élémentaire de Chimie*. Imprimerie Impériale : Paris, 1864 edition, 1789.
- [4] Gregor Hoogers, editor. *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, Boca Raton, Fla, 2003.
- [5] Vladimir S. Bagotsky. Electrochemistry Encyclopedia – Fuel cells. <http://knowledge.electrochem.org/encycl/art-f03-fuel-cells.htm>, 2009.
- [6] Wilhelm Ostwald. *Electrochemistry : History and Theory*, volume 1. 1896.
- [7] S. Srinivasan, E.A. Ticianelli, C.R. Derouin, and A. Redondo. Advances in solid polymer electrolyte fuel cell technology with low platinum loading electrodes. *Journal of Power Sources*, 22(3-4) :359–375, March 1988.
- [8] Shaolin Ma, Jiangfeng Wang, Zhequan Yan, Yiping Dai, and Bingheng Lu. Thermodynamic analysis of a new combined cooling, heat and power system driven by solid oxide fuel cell based on ammonia–water mixture. *Journal of Power Sources*, 196(20) :8463–8471, October 2011.
- [9] Masoud Rokni. Thermodynamic analysis of SOFC (solid oxide fuel cell)–Stirling hybrid plants using alternative fuels. *Energy*, 61 :87–97, November 2013.
- [10] Sofyane Abbou. *Phénomènes locaux instationnaires dans les piles à combustible à membrane (PEMFC) fonctionnant en mode bouché (dead-end)*. PhD thesis, Université de Lorraine, February 2015.
- [11] Ryan P. O'Hayre, editor. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2006.
- [12] Eric D. Wachsman, Craig A. Marlowe, and Kang Taek Lee. Role of solid oxide fuel cells in a balanced energy strategy. *Energy Environ. Sci.*, 5(2) :5498–5509, 2012.
- [13] Pulin Yeh, Chu Hsiang Chang, Naichien Shih, and Naichia Yeh. Durability and efficiency tests for direct methanol fuel cell's long-term performance assessment. *Energy*, 107 :716–724, July 2016.
- [14] Robert J. Remick, Douglas Wheeler, and Prabhakar Singh. MCFC and PAFC R&D Workshop Summary Report, 2010.

- [15] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17) :9349–9384, September 2010.
- [16] Zeting Yu, Jitian Han, Xianqi Cao, Wei Chen, and Bin Zhang. Analysis of total energy system based on solid oxide fuel cell for combined cooling and power applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7) :2703–2707, April 2010.
- [17] 4th Energy Wave Ltd. The Fuel Cell And Hydrogen Annual Review, 2015. [http://www.h2fcsupergen.com/wp-content/uploads/2016/01/2\\_Website\\_FuelCell-and-Hydrogen-Annual-Review-2015.pdf](http://www.h2fcsupergen.com/wp-content/uploads/2016/01/2_Website_FuelCell-and-Hydrogen-Annual-Review-2015.pdf), 2015.
- [18] Dr Ulrich Eberle and Dr Rittmar von Helmolt. Sustainable transportation based on electric vehicle concepts : A brief overview. *Energy & Environmental Science*, 3(6) :689, 2010.
- [19] US Department of Energy. Fuel Cell Technologies Market Report. [http://energy.gov/sites/prod/files/2015/10/f27/fcto\\_2014\\_market\\_report.pdf](http://energy.gov/sites/prod/files/2015/10/f27/fcto_2014_market_report.pdf), 2014.
- [20] Julien Ramousse. *Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2005.
- [21] Julia Mainka. *Local Impedance in H<sub>2</sub>/Air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and Experimental Investigations*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2011.
- [22] Jean-Paul Diard, Bernard Le Gorrec, and Claude Montella. *Cinétique électrochimique*. Hermann, Paris, 1996.
- [23] P. W Atkins and Julio De Paula. *Atkins' Physical Chemistry*. W.H. Freeman, New York, 2006.
- [24] Stephen Fletcher. Tafel slopes from first principles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(4) :537–549, April 2009.
- [25] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, and H. Jónsson. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(46) :17886–17892, November 2004.
- [26] Stephen Fletcher and Thomas Stephen Varley. Beyond the Butler–Volmer equation. Curved Tafel slopes from steady-state current–voltage curves. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(12) :5359, 2011.
- [27] Sang Hern Seo and Chang Sik Lee. A study on the overall efficiency of direct methanol fuel cell by methanol crossover current. *Applied Energy*, 87(8) :2597–2604, August 2010.
- [28] Sudipta Mondal, Shweta Soam, and Patit Paban Kundu. Reduction of methanol crossover and improved electrical efficiency in direct methanol fuel cell by the formation of a thin layer on Nafion 117 membrane : Effect of dip-coating of a blend of sulphonated PVdF-co-HFP and PBI. *Journal of Membrane Science*, 474 :140–147, January 2015.

- [29] H. Dohle, J. Divisek, J. Mergel, H. F. Oetjen, C. Zingler, and D. Stolten. Recent developments of the measurement of the methanol permeation in a direct methanol fuel cell. *Journal of power sources*, 105(2) :274–282, 2002.
- [30] V Gogel, T Frey, Zhu Yongsheng, K.A Friedrich, L Jörissen, and J Garche. Performance and methanol permeation of direct methanol fuel cells : Dependence on operating conditions and on electrode structure. *Journal of Power Sources*, 127(1-2) :172–180, March 2004.
- [31] Department Of Energy. Multi-year Research and Demonstration Plan, 2016.
- [32] Vijay A. Sethuraman, John W. Weidner, Andrew T. Haug, and Lesia V. Protsailo. Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes : Effect of Humidity and Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(2) :B119, 2008.
- [33] Yeh-Hung Lai, Cortney K. Mittelsteadt, Craig S. Gittleman, and David A. Dillard. Viscoelastic Stress Analysis of Constrained Proton Exchange Membranes Under Humidity Cycling. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 6(2) :021002, 2009.
- [34] S. Vengatesan, Michael W. Fowler, Xiao-Zi Yuan, and Haijiang Wang. Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling. *Journal of Power Sources*, 196(11) :5045–5052, June 2011.
- [35] B. Smitha, S. Sridhar, and A.A. Khan. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review. *Journal of Membrane Science*, 259(1-2) :10–26, August 2005.
- [36] Felix N. Büchi and Supramaniam Srinivasan. Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases fundamental aspects. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(8) :2767–2772, 1997.
- [37] Thomas E. Springer, T. A. Zawodzinski, and Shimshon Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(8) :2334–2342, 1991.
- [38] Libeth Maldonado, Jean-Christophe Perrin, Jérôme Dillet, and Olivier Lottin. Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes : Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties. *Journal of Membrane Science*, 389 :43–56, February 2012.
- [39] Thomas A. Zawodzinski. A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(7) :1981, 1993.
- [40] A. V. Anantaraman and C. L. Gardner. Studies on ion-exchange membranes. Part 1. Effect of humidity on the conductivity of Nafion®. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 414(2) :115–120, 1996.
- [41] Yoshitsugu Sone. Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(4) :1254, 1996.
- [42] Thomas A. Zawodzinski, Michal Neeman, Laurel O. Sillerud, and Shimshon Gottesfeld. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(15) :6040–6044, July 1991.

- [43] Chi Hoon Park, Chang Hyun Lee, Michael D. Guiver, and Young Moo Lee. Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *Progress in Polymer Science*, 36(11) :1443–1498, November 2011.
- [44] J.-T. Wang, R.F. Savinell, J. Wainright, M. Litt, and H. Yu. A fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*, 41(2) :193–197, February 1996.
- [45] Qingfeng Li, Jens Oluf Jensen, Robert F. Savinell, and Niels J. Bjerrum. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Progress in Polymer Science*, 34(5) :449–477, May 2009.
- [46] Jens Weber, Klaus-Dieter Kreuer, Joachim Maier, and Arne Thomas. Proton Conductivity Enhancement by Nanostructural Control of Poly(benzimidazole)-Phosphoric Acid Adducts. *Advanced Materials*, 20(13) :2595–2598, July 2008.
- [47] Tsuyohiko Fujigaya and Naotoshi Nakashima. Fuel Cell Electrocatalyst Using Polybenzimidazole-Modified Carbon Nanotubes As Support Materials. *Advanced Materials*, 25(12) :1666–1681, March 2013.
- [48] Ryan O’Hayre, David M. Barnett, and Fritz B. Prinz. The Triple Phase Boundary. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(2) :A439, 2005.
- [49] M. Eikerling. Water Management in Cathode Catalyst Layers of PEM Fuel Cells A Structure-Based Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(3) :E58–E70, January 2006.
- [50] Surbhi Sharma and Bruno G. Pollet. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review. *Journal of Power Sources*, 208 :96–119, June 2012.
- [51] Jie Ding, Kwong-Yu Chan, Jiawen Ren, and Feng-shou Xiao. Platinum and platinum–ruthenium nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon and their electrocatalytic performance for fuel cell reactions. *Electrochimica Acta*, 50(15) :3131–3141, May 2005.
- [52] M. Carmo, V. A. Paganin, J. M. Rosolen, and E. R. Gonzalez. Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells : The use of carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 142(1–2) :169–176, March 2005.
- [53] J. W. Phair and S. P. S. Badwal. Review of proton conductors for hydrogen separation. *Ionics*, 12(2) :103–115, July 2006.
- [54] Patricia Loferski. PLATINUM-GROUP METALS. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/mcs-2015-plati.pdf>, 2015.
- [55] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, L. Guétaz, M. Chatenet, J. Andre, and E. Rossinot. Further insights into the durability of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts : Formation of “hollow” Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect. *Electrochimica Acta*, 56(28) :10658–10667, December 2011.
- [56] Shaun M. Alia, Gang Zhang, David Kisailus, Dongsheng Li, Shuang Gu, Kurt Jensen, and Yushan Yan. Porous Platinum Nanotubes for Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions. *Advanced Functional Materials*, 20(21) :3742–3746, November 2010.

- [57] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, and P. N. Ross. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces : A selective review. *FUEL CELLS-WEINHEIM*, 1(2) :105–116, 2001.
- [58] Chao Wang, Nenad M. Markovic, and Vojislav R. Stamenkovic. Advanced Platinum Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis*, 2(5) :891–898, May 2012.
- [59] J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, and J. K. Nørskov. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature Chemistry*, 1(7) :552–556, October 2009.
- [60] Yonghong Bing, Hansan Liu, Lei Zhang, Dave Ghosh, and Jiujuun Zhang. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, 39(6) :2184, 2010.
- [61] V. Stamenković, T. J. Schmidt, P. N. Ross, and N. M. Marković. Surface composition effects in electrocatalysis : Kinetics of oxygen reduction on well-defined Pt<sub>3</sub>Ni and Pt<sub>3</sub>Co alloy surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(46) :11970–11979, November 2002.
- [62] Shuo Chen, Paulo J. Ferreira, Wenchao Sheng, Naoaki Yabuuchi, Lawrence F. Alford, and Yang Shao-Horn. Enhanced Activity for Oxygen Reduction Reaction on Pt<sub>3</sub>Co nanoparticles : Direct Evidence of Percolated and Sandwich-Segregation Structures. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42) :13818–13819, October 2008.
- [63] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, and N. M. Markovic. Improved Oxygen Reduction Activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via Increased Surface Site Availability. *Science*, 315(5811) :493–497, January 2007.
- [64] Hubert A. Gasteiger, Shyam S. Kocha, Bhaskar Sompalli, and Frederick T. Wagner. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B : Environmental*, 56(1–2) :9–35, March 2005.
- [65] Rapidah Othman, Andrew L. Dicks, and Zhonghua Zhu. Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(1) :357–372, January 2012.
- [66] Alexey Serov, Michael H. Robson, Barr Halevi, Kateryna Artyushkova, and Plamen Atanassov. Highly active and durable templated non-PGM cathode catalysts derived from iron and aminoantipyrine. *Electrochemistry Communications*, 22 :53–56, August 2012.
- [67] Ian D. Raistrick. Electrode assembly for use in a solid polymer electrolyte fuel cell, 1989. Classification aux États-Unis 427/115, 429/526, 429/535 ; Classification internationale H01M4/92, H01M8/10, H01M4/96, H01M4/88 ; Classification coopérative Y02E60/521, H01M4/926, H01M8/1004, H01M2300/0082, H01M4/8892 ; Classification européenne H01M4/92S2, H01M8/10B2, H01M4/88K4.
- [68] Mahlon S. Wilson and Shimshon Gottesfeld. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. *Journal of applied electrochemistry*, 22(1) :1–7, 1992.

- [69] Karren More, Rod Borup, and Kimberly Reeves. Identifying Contributing Degradation Phenomena in PEM Fuel Cell Membrane Electride Assemblies Via Electron Microscopy. volume 3, pages 717–733. ECS, 2006.
- [70] M. Lopez-Haro, L. Guétaz, T. Printemps, A. Morin, S. Escribano, P.-H. Jouneau, P. Bayle-Guillemaud, F. Chandezon, and G. Gebel. Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes. *Nature Communications*, 5 :5229, October 2014.
- [71] Anusorn Kongkanand and Mark F. Mathias. The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(7) :1127–1137, April 2016.
- [72] Assma El Kaddouri. *Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère des électrodes de pile à combustible*. PhD thesis, Université de Grenoble, August 2014.
- [73] G Sasikumar, J.W Ihm, and H Ryu. Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading. *Journal of Power Sources*, 132(1-2) :11–17, May 2004.
- [74] Guangchun Li and Peter G. Pickup. Ionic Conductivity of PEMFC Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11) :C745, 2003.
- [75] Tobias Morawietz, Michael Handl, Claudio Oldani, K. Andreas Friedrich, and Renate Hiesgen. Quantitative in Situ Analysis of Ionomer Structure in Fuel Cell Catalytic Layers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(40) :27044–27054, October 2016.
- [76] Sehkyu Park, Jong-Won Lee, and Branko N. Popov. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells : Materials and designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7) :5850–5865, April 2012.
- [77] Z. Shi and X. Wang. Pore Structure Modeling of Flow in Gas Diffusion Layers of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 9(2) :021001, 2012.
- [78] Anthony Thomas. *Transfert d'eau et de Chaleur Dans Une Pile à Combustible à Membrane : Mise En Évidence Expérimentale Du Couplage et Analyse Des Mécanismes*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2012. Thèse de doctorat dirigée par Didierjean, Sophie et Maranzana, Gaël Mécanique et énergétique Université de Lorraine 2012 2012LORR0143.
- [79] Satish G. Kandlikar and Zijie Lu. Thermal management issues in a PEMFC stack – A brief review of current status. *Applied Thermal Engineering*, 29(7) :1276–1280, May 2009.
- [80] Jeff T. Gostick, Marios A. Ioannidis, Michael W. Fowler, and Mark D. Pritzker. On the role of the microporous layer in PEMFC operation. *Electrochemistry Communications*, 11(3) :576–579, March 2009.
- [81] Ugur Pasaogullari, Chao-Yang Wang, and Ken S. Chen. Two-Phase Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells with Bilayer Cathode Gas Diffusion Media. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(8) :A1574–A1582, January 2005.
- [82] Adam Z. Weber and John Newman. Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(4) :A677–A688, January 2005.

- 
- [83] H.K. Atiyeh, K. Karan, B. Peppley, A. Phoenix, E. Halliop, and J. Pharoah. Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 170(1) :111–121, 2007.
- [84] Shanhai Ge and Chao-Yang Wang. Liquid Water Formation and Transport in the PEFC Anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(10) :B998–B1005, January 2007.
- [85] D. Spornjak, A.K. Prasad, and S.G. Advani. Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 170(2) :334–344, 2007.
- [86] P. J. Hamilton and B. G. Pollet. Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Flow Field Plate : Design, Materials and Characterisation. *Fuel Cells*, 10(4) :489–509, May 2010.
- [87] Mathias Reum, Alexander Wokaun, and Felix N. Büchi. Measuring the Current Distribution with Submillimeter Resolution in PEFCs III. Influence of the Flow Field Geometry. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(10) :B1225–B1231, January 2009.
- [88] Jason P. Kloess, Xia Wang, Joan Liu, Zhongying Shi, and Laila Guessous. Investigation of bio-inspired flow channel designs for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 188(1) :132–140, March 2009.
- [89] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan. Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review. *Journal of Power Sources*, 163(2) :755–767, January 2007.
- [90] Wen-Lin Wang, Shu-Mei He, and Chao-Ho Lan. Protective graphite coating on metallic bipolar plates for PEMFC applications. *Electrochimica Acta*, 62 :30–35, February 2012.
- [91] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, and O. Lottin. Thermal Effect on Water Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Fuel Cells*, 12(2) :212–224, April 2012.
- [92] Bryan S. Pivovar. An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes. *Polymer*, 47(11) :4194–4202, May 2006.
- [93] Zhe Peng, Arnaud Morin, Patrice Huguet, Pascal Schott, and Joël Pauchet. In-Situ Measurement of Electroosmotic Drag Coefficient in Nafion Membrane for the PEMFC. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(44) :12835–12844, November 2011.
- [94] Thomas A. Zawodzinski, John Davey, Judith Valerio, and Shimshon Gottesfeld. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 40(3) :297–302, February 1995.
- [95] Mathieu KLEIN. *Développement de Méthodes RMN/IRM Dédiées à l'étude Des Phénomènes de Transport Dans Les Piles à Combustible à Membrane Échangeuse de Protons*. PhD thesis, December 2014.
- [96] S. Didierjean, J.C. Perrin, F. Xu, G. Maranzana, M. Klein, J. Mainka, and O. Lottin. Theoretical evidence of the difference in kinetics of water sorption and desorption

- in Nafion® membrane and experimental validation. *Journal of Power Sources*, 300 :50–56, December 2015.
- [97] Adam Z. Weber, Rodney L. Borup, Robert M. Darling, Prodip K. Das, Thomas J. Dursch, Wenbin Gu, David Harvey, Ahmet Kusoglu, Shawn Litster, Matthew M. Mench, Rangachary Mukundan, Jon P. Owejan, Jon G. Pharoah, Marc Secanell, and Iryna V. Zenyuk. A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(12) :F1254–F1299, January 2014.
- [98] M. Barclay Satterfield and J. B. Benziger. Non-Fickian Water Vapor Sorption Dynamics by Nafion Membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(12) :3693–3704, March 2008.
- [99] Adam Z. Weber and John Newman. Coupled Thermal and Water Management in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(12) :A2205, 2006.
- [100] Jon P. Owejan, Thomas A. Trabold, and Matthew M. Mench. Oxygen transport resistance correlated to liquid water saturation in the gas diffusion layer of PEM fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 71 :585–592, April 2014.
- [101] Chao-Yang Wang. Fundamental Models for Fuel Cell Engineering. *Chemical Reviews*, 104(10) :4727–4766, October 2004.
- [102] Arnaud Morin, Feina Xu, Gérard Gebel, and Olivier Diat. Influence of PEMFC gas flow configuration on performance and water distribution studied by SANS : Evidence of the effect of gravity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4) :3096–3109, February 2011.
- [103] Mustapha Najjari, Faycel Khemili, and Sassi Ben Nasrallah. The effects of the gravity on transient responses and cathode flooding in a proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(8) :3330–3337, March 2013.
- [104] Jerome Dillet, Olivier Lottin, Gael Maranzana, Sophie Didierjean, Delphine Conteau, and Caroline Bonnet. Direct observation of the two-phase flow in the air channel of a proton exchange membrane fuel cell and of the effects of a clogging/unclogging sequence on the current density distribution. *Journal of Power Sources*, 195(9) :2795–2799, May 2010.
- [105] Fang-Bor Weng, Ay Su, Chun-Ying Hsu, and Chi-Yuan Lee. Study of water-flooding behaviour in cathode channel of a transparent proton-exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 157(2) :674–680, July 2006.
- [106] X. Liu, H. Guo, F. Ye, and C.F. Ma. Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 52(11) :3607–3614, 2007.
- [107] Yong-Song Chen, Huei Peng, Daniel S. Hussey, David L. Jacobson, Doanh T. Tran, Tarek Abdel-Baset, and Mark Biernacki. Water distribution measurement for a PEMFC through neutron radiography. *Journal of Power Sources*, 170(2) :376–386, July 2007.

- 
- [108] A. Turhan, K. Heller, J.S. Brenizer, and M.M. Mench. Passive control of liquid water storage and distribution in a PEFC through flow-field design. *Journal of Power Sources*, 180(2) :773–783, 2008.
- [109] W. Mérida, D. A. Harrington, J. M. Le Canut, and G. McLean. Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 161(1) :264–274, October 2006.
- [110] Jean-Marc Le Canut, Rami M. Abouatallah, and David A. Harrington. Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5) :A857, 2006.
- [111] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, and B. Ould-Bouamama. Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. *Journal of Power Sources*, 159(2) :905–913, September 2006.
- [112] X. G. Yang, F. Y. Zhang, A. L. Lubawy, and C. Y. Wang. Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(11) :A408, 2004.
- [113] Jason B. Siegel, Denise A. McKay, Anna G. Stefanopoulou, Daniel S. Hussey, and David L. Jacobson. Measurement of Liquid Water Accumulation in a PEMFC with Dead-Ended Anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(11) :B1168, 2008.
- [114] S. Abbou, J. Dillet, D. Spornjak, R. Mukundan, J. D. Fairweather, R. L. Borup, G. Maranzana, S. Didierjean, and O. Lottin. Time Evolution of Local Potentials during PEM Fuel Cell Operation with Dead-Ended Anode. *ECS Transactions*, 58(1) :1631–1642, August 2013.
- [115] Tomas Rosén, Jens Eller, Jinfen Kang, Nikolaos I. Prasianakis, John Mantzaras, and Felix N. Büchi. Saturation dependent effective transport properties of PEFC gas diffusion layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(9) :F536–F544, 2012.
- [116] J.H. Nam and M. Kaviany. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46(24) :4595–4611, 2003.
- [117] Benjamin Straubhaar, Joel Pauchet, and Marc Prat. Water transport in gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell in the presence of a temperature gradient. Phase change effect. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35) :11668–11675, September 2015.
- [118] Guangyu Lin, Wensheng He, and Trung Van Nguyen. Modeling Liquid Water Effects in the Gas Diffusion and Catalyst Layers of the Cathode of a PEM Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(12) :A1999, 2004.
- [119] Prodip K. Das, Xianguo Li, and Zhong-Sheng Liu. Analysis of liquid water transport in cathode catalyst layer of PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(6) :2403–2416, March 2010.
- [120] S. Abbou, J. Dillet, D. Spornjak, R. Mukundan, R. L. Borup, G. Maranzana, and O. Lottin. High Potential Excursions during PEM Fuel Cell Operation with Dead-Ended Anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(10) :F1212–F1220, 2015.

- [121] Min-Joong Kim and Hwei Peng. Power management and design optimization of fuel cell/battery hybrid vehicles. *Journal of Power Sources*, 165(2) :819–832, March 2007.
- [122] Daisie D. Boettner, Gino Paganelli, Yann G. Guezennec, Giorgio Rizzoni, and Michael J. Moran. Proton Exchange Membrane Fuel Cell System Model for Automotive Vehicle Simulation and Control. *Journal of Energy Resources Technology*, 124(1) :20, 2002.
- [123] P. Corbo, F. Migliardini, and O. Veneri. Performance investigation of 2.4 kW PEM fuel cell stack in vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17) :4340–4349, December 2007.
- [124] Akira Taniguchi, Tomoki Akita, Kazuaki Yasuda, and Yoshinori Miyazaki. Analysis of degradation in PEMFC caused by cell reversal during air starvation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(9) :2323–2329, May 2008.
- [125] Dong Liang, Qiang Shen, Ming Hou, Zhigang Shao, and Baolian Yi. Study of the cell reversal process of large area proton exchange membrane fuel cells under fuel starvation. *Journal of Power Sources*, 194(2) :847–853, December 2009.
- [126] N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, and D. Hissel. A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues : Causes, consequences and diagnostic for mitigation. *XIth Polish Conference on Fast Ionic Conductors 2008*, 194(1) :130–145, October 2009.
- [127] M. J. N. Pourbaix, J. Van Muylder, and N. de Zoubov. Electrochemical Properties of the Platinum Metals. *Platinum Metals Review*, 3(2) :47–53, April 1959.
- [128] Heine. A. Hansen, Jan Rossmeisl, and Jens K. Nørskov. Electrocatalysis : Theory and experiment at the interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(25) :3607, 2008.
- [129] V. A. T. Dam and F. A. de Bruijn. The Stability of PEMFC Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(5) :B494, 2007.
- [130] Steven G. Rinaldo, Jürgen Stumper, and Michael Eikerling. Physical Theory of Platinum Nanoparticle Dissolution in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(13) :5773–5785, April 2010.
- [131] K. Kinoshita, J. T. Lundquist, and P. Stonehart. Potential cycling effects on platinum electrocatalyst surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 48(2) :157–166, November 1973.
- [132] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, and D. Morgan. Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells. *Topics in Catalysis*, 46(3-4) :285–305, December 2007.
- [133] W. J. Plieth. Electrochemical properties of small clusters of metal atoms and their role in the surface enhanced Raman scattering. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(16) :3166–3170, 1982.
- [134] P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H. A. Gasteiger. Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(11) :A2256, 2005.

- [135] Josef C Meier, Carolina Galeano, Ioannis Katsounaros, Jonathon Witte, Hans J Bongard, Angel A Topalov, Claudio Baldizzone, Stefano Mezzavilla, Ferdi Schüth, and Karl J J Mayrhofer. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5 :44–67, January 2014.
- [136] Axel B. Ofstad, Magnus S. Thomassen, José L. Gomez de la Fuente, Frode Seland, Steffen Moller-Holst, and Svein Sunde. Assessment of Platinum Dissolution from a Pt/C Fuel Cell Catalyst : An Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(5) :B621, 2010.
- [137] E. Ruckenstein and B. Pulvermacher. Growth kinetics and the size distributions of supported metal crystallites. *Journal of Catalysis*, 29(2) :224–245, May 1973.
- [138] Julien Durst, Marian Chatenet, and Frédéric Maillard. Impact of metal cations on the electrocatalytic properties of Pt/C nanoparticles at multiple phase interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(37) :13000, 2012.
- [139] Shuang Ma Andersen and Eivind Skou. Electrochemical Performance and Durability of Carbon Supported Pt Catalyst in Contact with Aqueous and Polymeric Proton Conductors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(19) :16565–16576, October 2014.
- [140] E. Passalacqua, P. L. Antonucci, M. Vivaldi, A. Patti, V. Antonucci, N. Giordano, and K. Kinoshita. The influence of Pt on the electrooxidation behaviour of carbon in phosphoric acid. *Electrochimica Acta*, 37(15) :2725–2730, December 1992.
- [141] L. M. Roen, C. H. Paik, and T. D. Jarvi. Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(1) :A19, 2004.
- [142] Norimitsu Takeuchi and Thomas F. Fuller. Modeling and Investigation of Carbon Loss on the Cathode Electrode during PEMFC Operation. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(1) :B135, 2010.
- [143] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, and C. Merten. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176(2) :444–451, February 2008.
- [144] S.C. Ball, S.L. Hudson, D. Thompsett, and B. Theobald. An investigation into factors affecting the stability of carbons and carbon supported platinum and platinum/cobalt alloy catalysts during 1.2V potentiostatic hold regimes at a range of temperatures. *Journal of Power Sources*, 171(1) :18–25, September 2007.
- [145] Luis Castanheira, Laetitia Dubau, Michel Mermoux, Gregory Berthomé, Nicolas Caqué, Elisabeth Rossinot, Marian Chatenet, and Frédéric Maillard. Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells : From Model Experiments to Real-Life Operation in Membrane Electrode Assemblies. *ACS Catalysis*, 4(7) :2258–2267, July 2014.
- [146] Wen Liu, Kathy Ruth, Greg Rusch, and others. The membrane durability in PEM fuel cells. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 4(4) :227–232, 2001.

- [147] Feng Rong, Cheng Huang, Zhong-Sheng Liu, Datong Song, and Qianpu Wang. Microstructure changes in the catalyst layers of PEM fuel cells induced by load cycling. *Journal of Power Sources*, 175(2) :699–711, January 2008.
- [148] RB Hodgdon, JR Boyack, and AB LaConti. The degradation of polystyrene sulfonic acid. *TIS Report 65DE*, 5, 1966.
- [149] Yoshio Nosaka, Kenji Ohtaka, Masahiro Kitazawa, Shin-ya Kishioka, and Atsuko Y. Nosaka. Spin-Trapping ESR Detection of OH Radicals Generated in the Electrode Reactions for PEFCs. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12(2) :B14, 2009.
- [150] Dennis E. Curtin, Robert D. Lousenberg, Timothy J. Henry, Paul C. Tangeman, and Monica E. Tisack. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *Journal of Power Sources*, 131(1-2) :41–48, May 2004.
- [151] Ted H. Yu, Yao Sha, Wei-Guang Liu, Boris V. Merinov, Pezhman Shirvanian, and William A. Goddard. Mechanism for Degradation of Nafion in PEM Fuel Cells from Quantum Mechanics Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 133(49) :19857–19863, December 2011.
- [152] Han Liu, Frank D Coms, Jingxin Zhang, Hubert A Gasteiger, and Anthony B LaConti. Chemical degradation : Correlations between electrolyzer and fuel cell findings. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, pages 71–118, 2009.
- [153] Vadim Atrazhev, Elena Timokhina, Sergey F. Burlatsky, Vadim Sultanov, Thomas Madden, and Mallika Gummalla. Direct Mechanism of OH Radicals Formation in PEM Fuel Cells. volume 6, pages 69–74. ECS, 2008.
- [154] Lorenz Gubler, Sindy M. Dockheer, and Willem H. Koppenol. Radical (ho•, h•and hoo•) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(7) :B755, 2011.
- [155] M. Gummalla, V. V. Atrazhev, D. Condit, N. Cipollini, T. Madden, N. Y. Kuzminyh, D. Weiss, and S. F. Burlatsky. Degradation of Polymer-Electrolyte Membranes in Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(11) :B1542, 2010.
- [156] Atsushi Ohma, Sohei Suga, Shinji Yamamoto, and Kazuhiko Shinohara. Membrane Degradation Behavior during Open-Circuit Voltage Hold Test. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(8) :B757, 2007.
- [157] Sumit Kundu, Michael W. Fowler, Leonardo C. Simon, Rami Abouatallah, and Natasha Beydokhti. Degradation analysis and modeling of reinforced catalyst coated membranes operated under OCV conditions. *Journal of Power Sources*, 183(2) :619–628, September 2008.
- [158] Wen Liu and David Zuckerbrod. In Situ Detection of Hydrogen Peroxide in PEM Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(6) :A1165, 2005.
- [159] V.V. Atrazhev, N.S. Erikhman, and S.F. Burlatsky. The potential of catalytic particle in ion exchange membrane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 601(1-2) :251–259, March 2007.
- [160] Lim Kim, Chul Goo Chung, Yong Wook Sung, and Jong Shik Chung. Dissolution and migration of platinum after long-term operation of a polymer electrolyte fuel

- cell under various conditions. *Journal of Power Sources*, 183(2) :524–532, September 2008.
- [161] Marianne P. Rodgers, Leonard J. Bonville, H. Russell Kunz, Darlene K. Slattery, and James M. Fenton. Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime. *Chemical Reviews*, 112(11) :6075–6103, November 2012.
- [162] Eiji Endoh, Satoru Hommura, Shinji Terazono, Hardiyanto Widjaja, and Junko Anzai. Degradation Mechanism of the PFSA Membrane and Influence of Deposited Pt in the Membrane. volume 11, pages 1083–1091. ECS, 2007.
- [163] Guobao Chen, Huamin Zhang, Haipeng Ma, and Hexiang Zhong. Effect of fabrication methods of bifunctional catalyst layers on unitized regenerative fuel cell performance. *Electrochimica Acta*, 54(23) :5454 – 5462, 2009.
- [164] Sumit Kundu, Michael Fowler, Leonardo C. Simon, and Rami Abouatallah. Reversible and irreversible degradation in fuel cells during Open Circuit Voltage durability testing. *Journal of Power Sources*, 182(1) :254–258, July 2008.
- [165] Makoto Aoki, Hiroyuki Uchida, and Masahiro Watanabe. Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 8(9) :1509–1513, September 2006.
- [166] Mari Takasaki, Yoshitsugu Nakagawa, Yoko Sakiyama, Kenji Tanabe, Kenji Okubo, Nobuyuki Sato, Tomohiro Minamide, Hiroshi Nakayama, and Michio Hori. Degradation Study of Perfluorosulfonic Acid Polymer Electrolytes : Approach from Decomposition Product Analysis. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4) :F413–F416, 2013.
- [167] R.A. Silva, T. Hashimoto, G.E. Thompson, and C.M. Rangel. Characterization of MEA degradation for an open air cathode PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8) :7299–7308, April 2012.
- [168] M Schulze, T Knöri, A Schneider, and E Gülzow. Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell operation. *Journal of Power Sources*, 127(1–2) :222–229, March 2004.
- [169] Johan André, Laurent Antoni, Jean-Pierre Petit, Eric De Vito, and Alexandre Montani. Electrical contact resistance between stainless steel bipolar plate and carbon felt in PEFC : A comprehensive study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7) :3125–3133, April 2009.
- [170] Joël Pauchet, M. Prat, P. Schott, and S. Pulloor Kuttanikkad. Performance loss of proton exchange membrane fuel cell due to hydrophobicity loss in gas diffusion layer : Analysis by multiscale approach combining pore network and performance modelling. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2) :1628–1641, January 2012.
- [171] Rod Borup, Jeremy Meyers, Bryan Pivovar, Yu Seung Kim, Rangachary Mukundan, Nancy Garland, Deborah Myers, Mahlon Wilson, Fernando Garzon, David Wood, Piotr Zelenay, Karren More, Ken Stroh, Tom Zawodzinski, James Boncella, James E. McGrath, Minoru Inaba, Kenji Miyatake, Michio Hori, Kenichiro Ota,

- Zempachi Ogumi, Seizo Miyata, Atsushi Nishikata, Zyun Siroma, Yoshiharu Uchimoto, Kazuaki Yasuda, Ken-ichi Kimijima, and Norio Iwashita. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chemical Reviews*, 107(10) :3904–3951, October 2007.
- [172] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, and K. A. Friedrich. Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 52(6) :2328–2336, January 2007.
- [173] Jinfeng Wu, Jonathan J. Martin, Francesco P. Orfino, Haijiang Wang, Colleen Legzdins, Xiao-Zi Yuan, and Colin Sun. In situ accelerated degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cell : Part I : Effect of elevated temperature and flow rate. *Journal of Power Sources*, 195(7) :1888 – 1894, 2010.
- [174] Prodip K. Das, Adam Grippin, Anthony Kwong, and Adam Z. Weber. Liquid-water-droplet adhesion-force measurements on fresh and aged fuel-cell gas-diffusion layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(5) :B489–B496, 2012.
- [175] Tobias Arlt, Merle Klages, M. Messerschmidt, Heinrich Riesemeier, J. Scholta, J. Banhart, and I. Manke. Influence of artificial aging of gas diffusion layers on the water management of PEM fuel cells. *ECS Electrochemistry Letters*, 3(2) :F7–F9, 2014.
- [176] Juliane Kätzel, Henning Markötter, Tobias Arlt, Merle Klages, Jan Haußmann, Matthias Messerschmidt, Nikolay Kardjilov, Joachim Scholta, John Banhart, and Ingo Manke. Effect of ageing of gas diffusion layers on the water distribution in flow field channels of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 301 :386–391, January 2016.
- [177] B. Decoopman, R. Vincent, S. Rosini, G. Paganelli, and P. X. Thivel. Proton exchange membrane fuel cell reversible performance loss induced by carbon monoxide produced during operation. *Journal of Power Sources*, 324 :492–498, August 2016.
- [178] Masanobu Uchimura and Shyam S. Kocha. The Impact of Cycle Profile on PEMFC Durability. volume 11, pages 1215–1226. ECS, 2007.
- [179] C. H. Paik, T. D. Jarvi, and W. E. O’Grady. Extent of PEMFC Cathode Surface Oxidation by Oxygen and Water Measured by CV. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(4) :A82, 2004.
- [180] N. P. Subramanian, T. A. Greszler, J. Zhang, W. Gu, and R. Makharia. Pt-oxide coverage-dependent oxygen reduction reaction (ORR) kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(5) :B531–B540, 2012.
- [181] D. Liu and S. Case. Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile. *Journal of Power Sources*, 162(1) :521–531, November 2006.
- [182] A. Bose, P. Babbari, R. Kumar, D. Myers, J. Mawdsley, and J. Milhuff. Performance of individual cells in polymer electrolyte membrane fuel cell stack under-load cycling conditions. *Journal of Power Sources*, 243 :964–972, December 2013.
- [183] Arun Pandey, Zhiwei Yang, Mallika Gummalla, Vadim V. Atrazhev, Nikolay Yu Kuzminyh, Vadim I. Sultanov, and Sergei Burlatsky. A carbon corrosion model to

- evaluate the effect of steady state and transient operation of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(9) :F972–F979, 2013.
- [184] Carl A. Reiser, Lawrence Bregoli, Timothy W. Patterson, Jung S. Yi, J. Deliang Yang, Mike L. Perry, and Thomas D. Jarvi. A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(6) :A273, 2005.
- [185] Zyun Siroma, Naoko Fujiwara, Tsutomu Ioroi, Shin-ichi Yamazaki, Hiroshi Senoh, Kazuaki Yasuda, and Kazumi Tanimoto. Transient phenomena in a PEMFC during the start-up of gas feeding observed with a 97-fold segmented cell. *ACS San Francisco 2006 Fuel and Cell Symposium. American Chemical Society National Meeting. San Francisco, CA Sept 10-14 2006*, 172(1) :155–162, October 2007.
- [186] Gaël Maranzana, Olivier Lottin, Thibaut Colinart, Sylvain Chupin, and Sophie Didierjean. A multi-instrumented polymer exchange membrane fuel cell : Observation of the in-plane non-homogeneities. *Journal of Power Sources*, 180(2) :748–754, June 2008.
- [187] Gael Maranzana, Christian Moyne, Jerome Dillet, Sophie Didierjean, and Olivier Lottin. About internal currents during start-up in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195(18) :5990–5995, September 2010.
- [188] G. Maranzana, A. Lamibrac, J. Dillet, S. Abbou, S. Didierjean, and O. Lottin. Start-up (and Shutdown) Model for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7) :F1–F13, 2015.
- [189] J. Dillet, A. Lamibrac, G. Maranzana, J. Durst, D. Spornjak, J. D. Fairweather, R. Mukundan, R. L. Borup, S. Didierjean, and O. Lottin. Internal Currents, CO<sub>2</sub> Emissions and Decrease of the Pt Electrochemical Surface Area during Fuel Cell Start-Up and Shut-Down. *ECS Transactions*, 50(2) :701–710, March 2013.
- [190] Department Of Energy. USCAR Fuel Cell Tech Team Cell Component Accelerated Stress Test Protocols for PEM Fuel Cells, 2011.
- [191] N. M. Markovic, B. N. Grgur, and P. N. Ross. Temperature-dependent hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in acid solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(27) :5405–5413, 1997.
- [192] Gregory Jerkiewicz and Alireza Zolfaghari. Comparison of hydrogen electroadsorption from the electrolyte with hydrogen adsorption from the gas phase. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(4) :1240–1248, 1996.
- [193] Wei Li and Alan M. Lane. Resolving the HUPD and HOPD by DEMS to determine the ECSA of Pt electrodes in PEM fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 13(9) :913–916, September 2011.
- [194] Mark E. Orazem and Bernard Tribollet. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. The Electrochemical Society series. Wiley, Hoboken, N.J, 2008.
- [195] G.J. Brug, A.L.G van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J.H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated b... : Lorraine-clic. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, pages 275–295, September 1984.

- [196] Andrzej Lasia. Impedance of porous electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 397 :27–33, May 1995.
- [197] Bryan Hirschorn, Mark E. Orazem, Bernard Tribollet, Vincent Vivier, Isabelle Frateur, and Marco Musiani. Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(12) :C452, 2010.
- [198] Jean-Baptiste Jorcin, Mark E. Orazem, Nadine Pébère, and Bernard Tribollet. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9) :1473–1479, January 2006.
- [199] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, and O. Lottin. On the estimation of high frequency parameters of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 253(0) :381–391, May 2014.
- [200] Tatyana Reshetenko and Andrei Kulikovskiy. PEM Fuel Cell Characterization by Means of the Physical Model for Impedance Spectra. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7) :F627–F633, January 2015.
- [201] Dietmar Gerteisen. Impact of Inhomogeneous Catalyst Layer Properties on Impedance Spectra of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14) :F1431–F1438, 2015.
- [202] John Edward Brough Randles. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discussions of the faraday society*, 1 :11–19, 1947.
- [203] I. A. Schneider, S. A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun, and G. G. Scherer. Oscillations in Gas Channels. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(4) :B383, 2007.
- [204] Denis Kramer, Ingo A. Schneider, Alexander Wokaun, and Günther G. Scherer. Oscillations in the Gas Channels - The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in Polymer Electrolyte Fuel Cells B. Modeling the Wave. *ECS Transactions*, 3(1) :1249–1258, October 2006.
- [205] Gaël Maranzana, Julia Mainka, Olivier Lottin, Jerome Dillet, Adrien Lamibrac, Anthony Thomas, and Sophie Didierjean. A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel : On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve. *Electrochimica Acta*, 83 :13–27, November 2012.
- [206] Frédéric Jaouen and Göran Lindbergh. Transient Techniques for Investigating Mass-Transport Limitations in Gas Diffusion Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(12) :A1699, 2003.
- [207] M. Chatenet, L. Guetaz, and F. Maillard. Electron microscopy to study membrane electrode assembly (MEA) materials and structure degradation. In Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A Gasteiger, and Harumi Yokokawa, editors, *Handbook of Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, December 2010.
- [208] T. E. Springer. Modeling and Experimental Diagnostics in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(12) :3513, 1993.

- [209] C Boyer, S Gamburgzev, O Velez, S Srinivasan, and AJ Appleby. Measurements of proton conductivity in the active layer of PEM fuel cell gas diffusion electrodes. *ELECTROCHIMICA ACTA*, 43(24) :3703–3709, 1998. 1997 Joint International Meeting of the International-Society-of-Electrochemistry and the Electrochemical-Society, PARIS, FRANCE, AUG 31-SEP 05, 1997.
- [210] Hiroshi Iden, Atsushi Ohma, and Kazuhiko Shinohara. Analysis of Proton Transport in Pseudo Catalyst Layers. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(9) :B1078–B1084, 2009. WOS :000268405400019.
- [211] Zyun Siroma, Jumpei Hagiwara, Kazuaki Yasuda, Minoru Inaba, and Akimasa Tasaka. Simultaneous measurement of the effective ionic conductivity and effective electronic conductivity in a porous electrode film impregnated with electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 648(2) :92–97, October 2010.
- [212] Mark C. Lefebvre, Rex B. Martin, and Peter G. Pickup. Characterization of ionic conductivity profiles within proton exchange membrane fuel cell gas diffusion electrodes by impedance spectroscopy. *Electrochemical and solid-state letters*, 2(6) :259–261, 1999.
- [213] Xiaoming Ren and Peter G. Pickup. Simulation and analysis of the impedance behaviour of electroactive layers with non-uniform conductivity and capacitance profiles. *Electrochimica Acta*, 46(26) :4177–4183, 2001.
- [214] E. Bradley Easton and Peter G. Pickup. An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes. *Electrochimica Acta*, 50(12) :2469–2474, April 2005.
- [215] Yuxiu Liu, Michael Murphy, Daniel Baker, Wenbin Gu, Chunxin Ji, Jacob Jorne, and Hubert A. Gasteiger. Determination of Electrode Sheet Resistance in Cathode Catalyst Layer by AC Impedance. volume 11, pages 473–484. ECS, 2007.
- [216] Yuxiu Liu, Michael W. Murphy, Daniel R. Baker, Wenbin Gu, Chunxin Ji, Jacob Jorne, and Hubert A. Gasteiger. Proton Conduction and Oxygen Reduction Kinetics in PEM Fuel Cell Cathodes : Effects of Ionomer-to-Carbon Ratio and Relative Humidity. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(8) :B970, 2009.
- [217] A. P. Young, J. Stumper, and E. Gyenge. Characterizing the Structural Degradation in a PEMFC Cathode Catalyst Layer : Carbon Corrosion. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(8) :B913, 2009.
- [218] Dzmitry Malevich, Barath Ram Jayasankar, Ela Halliop, Jon G. Pharoah, Brant A. Peppley, and Kunal Karan. On the determination of PEM fuel cell catalyst layer resistance from impedance measurement in h<sub>2</sub>/n<sub>2</sub> cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(12) :F888–F895, 2012.
- [219] Robert Alink, Martina Schüßler, Maximilian Pospischil, Denis Erath, and Dietmar Gerteisen. Analyzing the influence of high electrode potentials on intrinsic properties of catalyst coated membranes using impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 327 :526–534, September 2016.
- [220] T. E. Springer. Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(2) :587, 1996.

- [221] M. Eikerling and A. A. Kornyshev. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 475(2) :107–123, 1999.
- [222] Frédéric Jaouen and Göran Lindbergh. Transient Techniques for Investigating Mass-Transport Limitations in Gas Diffusion Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(12) :A1699, 2003.
- [223] Rohit Makharia, Mark F. Mathias, and Daniel R. Baker. Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5) :A970, 2005.
- [224] Tatyana Reshetenko and Andrei Kulikovskiy. PEM Fuel Cell Characterization by Means of the Physical Model for Impedance Spectra. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7) :F627–F633, January 2015.
- [225] A.A. Kulikovskiy. The regimes of catalyst layer operation in a fuel cell. *Electrochimica Acta*, 55(22) :6391–6401, September 2010.
- [226] Zyun Siroma, Naoko Fujiwara, Shin-ichi Yamazaki, Masafumi Asahi, Tsukasa Nagai, and Tsutomu Ioroi. Mathematical solutions of comprehensive variations of a transmission-line model of the theoretical impedance of porous electrodes. *Electrochimica Acta*, 160 :313–322, April 2015.
- [227] Sophie von Kraemer, Kjell Wikander, Göran Lindbergh, Anders Lundblad, and Anders E.C. Palmqvist. Evaluation of TiO<sub>2</sub> as catalyst support in Pt-TiO<sub>2</sub>/C composite cathodes for the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 180(1) :185–190, May 2008.
- [228] Jeffrey C. Lagarias, James A. Reeds, Margaret H. Wright, and Paul E. Wright. Convergence properties of the Nelder–Mead simplex method in low dimensions. *SIAM Journal on optimization*, 9(1) :112–147, 1998.
- [229] Rohit Makharia, Mark F Mathias, and Daniel R Baker. Measurement of catalyst layer electrolyte resistance in PEFCs using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5) :A970–A977, 2005.
- [230] K. C. Neyerlin, Wenbin Gu, Jacob Jorne, and Hubert A. Gasteiger. Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(10) :A1955, 2006.
- [231] Tatyana Soboleva, Kouros Malek, Zhong Xie, Titichai Navessin, and Steven Holdcroft. PEMFC Catalyst Layers : The Role of Micropores and Mesopores on Water Sorption and Fuel Cell Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(6) :1827–1837, June 2011.
- [232] Yu. M. Vol'fkovich, V. E. Sosenkin, and N. F. Nikol'skaya. Hydrophilic-hydrophobic and sorption properties of the catalyst layers of electrodes in a proton-exchange membrane fuel cell : A stage-by-stage study. *Russian Journal of Electrochemistry*, 46(4) :438–449, April 2010.
- [233] Hiroshi Iden and Atsushi Ohma. An in situ technique for analyzing ionomer coverage in catalyst layers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 693 :34–41, March 2013.

- 
- [234] Hiroshi Iden, Atsushi Ohma, and Kazuhiko Shinohara. Analysis of Proton Transport in Pseudo Catalyst Layers. *ECS Transactions*, 16(2) :1751–1762, October 2008.
- [235] K. C. Neyerlin, Wenbin Gu, Jacob Jorne, Alfred Clark, and Hubert A. Gasteiger. Cathode Catalyst Utilization for the ORR in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2) :B279, 2007.
- [236] M. Eikerling and A. A. Kornyshev. Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 453(1) :89–106, 1998.
- [237] Zhiqiang Yu and Robert N. Carter. Measurement of effective oxygen diffusivity in electrodes for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(4) :1079–1084, February 2010.
- [238] Atsushi Ohma, Shinji Yamamoto, and Kazuhiko Shinohara. Membrane degradation mechanism during open-circuit voltage hold test. *Journal of Power Sources*, 182(1) :39–47, July 2008.
- [239] K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, and T. D. Jarvi. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(4) :E125, 2004.
- [240] Z. Zhao, L. Castanheira, L. Dubau, G. Berthomé, A. Crisci, and F. Maillard. Carbon corrosion and platinum nanoparticles ripening under open circuit potential conditions. *Journal of Power Sources*, 230 :236–243, May 2013.
- [241] Kouros Malek and Alejandro A. Franco. Microstructure-Based Modeling of Aging Mechanisms in Catalyst Layers of Polymer Electrolyte Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(25) :8088–8101, June 2011.
- [242] A. A. Kulikovskiy. A Model for Local Impedance of the Cathode Side of PEM Fuel Cell with Segmented Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(7) :F294–F300, January 2012.

## Résumé

Ce travail s'articule autour de la mesure de la résistance protonique des électrodes de PEMFC. Un modèle d'électrode volumique permet d'ajuster les spectres d'impédance électrochimique expérimentaux d'une cathode balayée à l'azote et d'estimer la résistance protonique de l'électrode ainsi que celle de la membrane, dans des conditions d'humidité contrôlées. De même, des mesures sont effectuées sur une cathode alimentée en oxygène pur produisant du courant et de l'eau. Elles permettent d'estimer les résistances protoniques de l'électrode et de la membrane dans différentes conditions de stoechiométrie et de courant. L'humidité effective dans la membrane, ainsi que dans l'électrode sont alors estimées à l'aide des corrélations obtenues en conditions d'humidité contrôlées. L'auto-humidification d'un assemblage membrane-électrode est suivie au moyen d'une cellule segmentée apportant à la mesure une résolution spatiale. L'humidité effective est plus élevée dans l'électrode que dans la membrane. Un deuxième volet concerne l'étude de la dégradation au moyen de tests de vieillissement accélérés. Une compaction de l'électrode due à la corrosion du support carboné est détectable par spectroscopie d'impédance lors des tests de démarrage. En revanche, aucune dégradation significative du ionomère dans l'électrode n'a pu être détectée au cours de ce travail.

**Mots-clés:** PEMFC, résistance protonique, pile segmentée, dégradation du ionomère

## Abstract

This work focuses on the development of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods to measure the protonic resistance of PEMFC active layers. Experimental spectra of a cathode fed with nitrogen are fitted to a volumetric electrode impedance model to yield the protonic resistance of the electrode and that of the membrane in controlled humidity conditions. In addition, EIS measurements are performed on a cathode fed with oxygen, delivering current and producing water. The protonic resistances of the membrane and of the electrode are obtained in several conditions of gas stoichiometry and of current density. The effective humidity within the membrane and within the electrode are estimated using the calibration obtained in controlled humidity conditions. Thus, the monitoring of a MEA self humidification is achieved with spatial resolution using a segmented cell designed in our lab. The effective humidity is higher in the catalyst layer than in the membrane. A second part of this work is dedicated to the catalyst layer degradations. Accelerated stress tests consisting in a membrane chemical degradation protocol, a carbon degradation protocol, a start-up protocol and a dry operation regime. A compaction of the electrode due to carbon corrosion is detected during start-up protocols. A strong chemical attack of the ionomer has been observed within the membrane, close to the cathode side. However, no degradation of the ionomer within the cathode has been measured.

**Keywords:** Fuel Cell, PEMFC, protonic resistance, ionomer degradation, dry operation