UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

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 bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

École Doctorale SIMPPÉ : Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'Énergie

THÈSE

En vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Mention « Énergie et Mécanique »

Performance et durabilité des piles à combustible basse température à faible chargement en platine

Performance and durability of Low-Platinum Electrocatalysts for low- temperature fuel cells

Présentée par

William Aït Idir

Soutenue publiquement le 15 Janvier 2024

Composition du Jury

Rapporteurs :	M. Yann Bultel	Professeur, Université Grenoble Alpes, LEPMI, Grenoble
	M. Yann Meyer	Professeur, Université Savoie Mont Blanc, SYMME, Annecy
Examinateurs :	Mme. Daniela Chrenko	Maître de conférences, HDR, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, Belfort
	Mme. Mélanie François	Ingénieur de recherche, CEA Paris-Saclay
	M. Marian Chatenet (Président du jury)	Professeur, Université Grenoble Alpes, LEPMI, Grenoble
Encadrants :	M. Olivier Lottin (Directeur de thèse)	Professeur, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy
	Mme. Julia Mainka (Co-encadrante)	Maître de conférences, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy
Membres invités :	M. Jérôme Dillet	Docteur-Ingénieur de recherche, CNRS, LEMTA, Nancy

Laboratoire Énergies & Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) – UMR CNRS 7563
2, avenue de la Forêt de Haye, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy

Remerciements

Toutes les choses ont une fin. Après quatre ans passés au sein du LEMTA pour la réalisation de ma thèse, mon séjour en tant que doctorant au LEMTA est terminé. Durant ces années, j'ai tellement appris, que ce soit sur le plan personnel ou professionnel. Je suis arrivé au LEMTA en tant que jeune pousse et j'en ressors comme un petit arbre.

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants de thèse qui m'ont suivi et aidé durant ces années : Olivier Lottin, Julia Mainka et Jérôme Dillet. Mon manque de confiance a fait que je posais pas mal de questions « idiotes » tout au long de la thèse, et ils ont toujours été là pour y répondre. Vous étiez toujours présents dans les moments d'incompréhension totale sur la spectroscopie d'impédance/modélisation, sur mon banc expérimental (compréhension ou simplement un souci dessus), l'exploitation de mes expériences et sur l'élaboration de mes présentations. Un grand merci à vous !

Je tiens à remercier Marian Chatenet, sans lui je ne serais pas là où je suis. Il m'a accepté en Master d'électrochimie à Phelma, en stage, en CDD d'ingénieur, pour ensuite me permettre d'avoir cette thèse. Durant cette thèse, il m'a aussi suivi pendant le CSI, et il a accepté d'être le président de mon jury.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse : Yann Bultel, Yann Meyer, Daniela Chrenko, Mélanie François et Marian Chatenet.

Un grand merci à tous les membres permanents de l'équipe HSE : Giuseppe Sdanghi, Gaël Maranzana, Asma El Kaddouri, Sophie Didierjean, Kévin Mozet, Feina Xu et Virginie Grandemange (merci à toi pour tout ton aide pendant le pot de thèse). Merci à vous pour tous les bons moments passés ensemble, vos bonnes humeurs et vos encouragements.

Giuseppe ! Merci à toi, tu apportes la bonne humeur avec ta présence et surtout quand tu passes au bureau, l'ambiance change. De plus, la phrase que tu m'as dite la première fois qu'on s'est croisés m'a bien marqué : « Pourquoi stresser lorsqu'on est l'expert de son sujet ! ». Grâce à cette phrase, j'ai pris confiance en moi. Sans cela, j'aurais été au bord de la panique avec le stress de ma soutenance, et le stress m'aurait fait craquer.

Merci aux doctorants (anciens et nouveaux) et aux post-docs de l'équipe : Salah, Meriem, Rémi, Zarina, Toni, Christine, Marine, Bilal, Anthony, Peizhe, Guillaume, Valentin, Kolo, Kaoutar, José, Djabril, Aouatef et Megan. Pour les doctorants encore en thèse, je vous souhaite tout plein de bonnes choses pour votre thèse, la réussite et le bonheur.

Merci à mes collègues qui ont partagé les mêmes bureaux que moi, -002J et 016V. Meriem a été la première à m'accueillir au laboratoire. Nous avons passé une bonne partie de la thèse dans les mêmes bureaux, commençant par le bureau -002J, connu sous le nom de la grotte (bureau sombre/froid, loin des autres), puis vers le meilleur bureau de l'équipe, le 016V.

Avec Salah, nous avons passé de très bons moments entre les échanges de bouteilles volantes, les blagues et surtout le théorème de Salah, un pari que j'ai gagné à contre cœur ; j'aurais préféré le perdre…

Et je n'oublie pas Christine et Toni avec qui j'ai partagé le bureau -002J pendant un petit moment. Je me rappelle encore de vos discussions en libanais, puis un « William » apparaissait et j'étais en mode « Hein, je comprends rien moi, là ». Même si on était littéralement à l'opposé, Christine (température et lumière), merci pour ta gentillesse et ta bonne humeur pendant ces 3 ans de thèse. Toni, tout au long de la thèse, tu étais là pour parler de tout et de n'importe quoi, on s'est aidés mutuellement dans les moments durs de la thèse, de ce fait, merci beaucoup pour ta présence.

Je n'oublie pas la nouvelle équipe du bureau 016V, Guillaume, Valentin et Kolo, vous savez mettre la bonne ambiance avec vos conneries et votre bonne humeur. Cette nouvelle ambiance m'a permis de tenir pendant les derniers mois de la thèse difficile. Je vous souhaite bon courage pour la suite. Vous allez faire une merveilleuse thèse, et surtout, courage avec Aouatef qui arrive dans le bureau.

Je n'oublie pas les autres doctorants, post-docs ou permanents en dehors de l'équipe pile : Juan, Alice, Mateus, Bruno, Dat, Adrien, Léa, Kaoutar, Maxime, Thomas², Ludo, Valérie… Que ce soit durant la pause midi, les restos chaque deux semaines, les sorties au bar, ou simplement pour m'aider dans des démarches compliquées, merci à vous.

Adrien, Léa et Thomas, merci à vous de m'avoir supporté dans les moments difficiles, de m'avoir écouté/discuté pendant de longs moments dans votre bureau sur tout et n'importe quoi, seulement pour se vider la tête. Léa, merci énormément pour tous tes conseils en tant que post-doc, sans toi j'aurais encore plus galéré. Adrien, toujours là pour les sorties au Délirium, un bon plateau de fromage qui nous a permis de faire connaissance et de bien s'apprécier. Tu ne dis jamais non au célèbre Yangnyeom chicken du Chingu et ça c'est toujours bon d'avoir quelqu'un avec les mêmes goûts. Thomas, ta bonne humeur et tes bêtises sont toujours là pour m'aider à changer les idées. Je vous remercie beaucoup pour votre aide.

Un grand merci à mon meilleur ami Thomas, que je connais depuis plus de 12 ans. Sans son soutien, j'aurais potentiellement abandonné la thèse. Il a toujours été là pour m'écouter me plaindre pendant 45 minutes sur la galère de la thèse. Sans ce soutien, je ne serais pas en train d'écrire ceci. De plus, une deuxième personne m'a aidé à tenir pendant toute ma thèse, Guillaume, mon colocataire. Quatre ans de colocation, depuis le premier jour où je suis arrivé dans la région jusqu'aux derniers jours dans la région. Sans la colocation, la période Covid m'aurait fait abandonner la thèse. Je suis heureux d'avoir eu la possibilité de faire cette colocation.

Enfin, pour finir, la famille. Sans ma famille, jamais je ne serais là. Ils ont toujours été derrière moi pour me soutenir comme ils pouvaient. Ma mère, mon beau-père, mon père, mon grand-père, mes sœurs et mon frère étaient là pour me soutenir dans les moments les plus durs. Ils

m’ont soutenu durant toutes mes études, ils ont toujours cru en moi et voici où j’en suis. Merci pour tout.

Table des matières

GLOSSAIRE 1
PRÉAMBULE 3
CHAPITRE 1 : PILE À COMBUSTIBLE – FONCTIONNEMENT ET DURABILITÉ 6
1.1- Figures 6
1.2- Introduction 9
1.2.1- Principe de fonctionnement d'une pile à combustible 9
1.2.2- Thermodynamique 10
1.2.2.1- Tension réversible de la cellule 10
1.2.2.2- Efficacité réversible 15
1.2.3- Performances réelles des piles à combustible 15
1.2.4- Mécanismes des réactions 18
1.2.5- Cinétique de réaction 22
1.3- Composants de la pile à combustible et modes de dégradation 27
1.3.1- Membrane 27
1.3.2- Electrodes 33
1.3.3- Couches de diffusion (GDL) 44
1.4- Faible chargement en platine 47
1.5- Conclusion 49
1.6- Références 50
CHAPITRE 2 : MÉTHODES DE CARACTÉRISATION ET DISPOSITIF UTILISÉS 65
2.1- Figures 65
2.2- Introduction 67
2.3- Outils de caractérisation 67
2.3.1- Courbes de polarisation 67
2.3.2- Spectroscopie d'impédance électrochimique 68
2.3.3- Voltamétrie cyclique : mesure de la surface active électrochimique 77
2.3.4- Courant de perméation d’hydrogène 82
2.4- Dispositifs expérimentaux 84
2.4.1- Cellules expérimentales 84
2.4.2- Bancs expérimentaux 85
2.4.3- Assemblage de la cellule 87

2.5- Conclusion 88
2.6- Références 90
CHAPITRE 3 : IMPÉDANCE DE DIFFUSION DE L'OXYGÈNE DANS UNE PILE À COMBUSTIBLE 96
3.1- Figures 97
3.2- Introduction 99
3.3- Dispositif expérimental 99
3.3.1- Cellules à canaux parallèles droits (cellules A) 100
3.3.1.1- Cellule A1 – collecteur de courant segmentée 100
3.3.1.2- Cellule A2 - collecteur de courant normal 101
3.3.2- Cellules avec canaux serpentins (cellules B et C) 101
3.3.2.1- Cellule B - collecteur de courant normal avec un seul canal 101
3.3.2.2- Cellule C - Collecteur de courant segmentée avec cinq canaux parallèles 101
3.3.3- Conditions de fonctionnement 102
3.4- Modèles 102
3.4.1- Circuits électriques équivalents 102
3.4.2- Impédance de transport de l'oxygène 104
3.5- Résultats 105
3.5.1- Étude théorique de l'impédance de transport de l'oxygène et des spectres de la PEMFC 106
3.5.2- Analyses du modèle d'impédance de diffusion de l'oxygène à partir de données expérimentales 110
3.5.2.1- Cellule A1 - cellule linéaire avec collecteur de courant segmenté 110
3.5.2.2- Autres cellules - impact de la géométrie de la cellule et de la composition de l'AME 117
3.6- Conclusions 125
3.7- Références 128
CHAPITRE 4 : CARTOGRAPHIE DES PERFORMANCES 131
4.1- Figures 131
4.2- Introduction 133
4.3- Protocole de cartographie 133
4.4- Etude de la cartographie des performances 135

4.4.1- Etude sur l'impact des canaux d'alimentations des mono-cellules 135
4.4.1.1- Comparaison à T = 70 °C : 135
4.4.1.2- Comparaison à T = 80 °C : 139
4.4.2- Etude sur l'impact des géométries de cellule : 25 cm² vs 6,66 cm²..... 145
4.5- Etude des performances des versions des assemblages du projet ALPE 146
4.6- Réalisation d'une étude comparitive entre les assemblages ALPE et assemblages commerciaux 148
4.6.1- Caractérisation sous air..... 149
4.6.2- Caractérisation sous oxygène 151
4.7- Conclusions 153
4.8- Références 155
CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA DURABILITÉ DES ASSEMBLAGES 156
5.1- Figures 157
5.2- Introduction 161
5.3- Protocole de vieillissement accelere 162
5.4- Impact de la surface de travail sur le vieillissement : 6,66 cm² et 25 cm² 164
5.4.1- Description des cellules et des assemblages. 164
5.4.2- Courbes de polarisation. 165
5.4.3- Evolution des tensions des deux cellules. 166
5.4.4- Surface active électrochimique. 168
5.4.5- Conclusions partielles 169
5.5- Répétabilité du protocole de vieillissement 169
5.5.1- Description des assemblages 169
5.5.2- Courbes de polarisation 170
5.5.3- Evolution des tensions des cellules..... 171
5.5.4- Evolution de la surface active électrochimique 172
5.5.5- Evolution du courant de perméation d'hydrogène..... 173
5.5.6- Conclusions partielles 173
5.6- Etude de la durabilité des assemblages du projet Européen..... 174
5.6.1- Description des assemblages 174
5.6.2- Courbes de polarisation 174
5.6.3- Evolution des tensions des cellules..... 176

5.6.4- Evolution de la surface active électrochimique 177
5.6.5- Conclusions partielles 178
5.7- Comparaison de la durabilité des assemblages de référence avec ceux utilisant les catalyseurs du projet ALPE. 178
5.7.1- Etude sous air. 179
5.7.1.1- Description des assemblages 179
5.7.1.2- Courbes de polarisation 179
5.7.1.3- Évolution des tensions des cellules 180
5.7.1.4- Évolution de la surface active électrochimique 183
5.7.1.5- Conclusions partielles 183
5.7.2- Étude sous oxygène 184
5.7.2.1- Description des assemblages 184
5.7.2.2- Courbes de polarisation 184
5.7.2.3- Évolution des tensions des cellules 186
5.7.2.4- Évolution de la surface active électrochimique 188
5.7.2.5- Conclusions partielles 189
5.8- Etude de la durabilité et performances sur différents chargements en Platine à la cathode 189
5.8.1- Description des assemblages 189
5.8.2- Courbes de polarisation 190
5.8.3- Étude des résistances des assemblages 191
5.8.4- Évolution des tensions des cellules 193
5.8.5- Évolution de la surface active électrochimique 194
5.8.6- Conclusions partielles 196
5.9- Conclusion 197
5.10- Références 200
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 203

GLOSSAIRE

AME :	Assemblage Membrane Electrodes
BF :	Basse Fréquence
BOL :	Beginning of Life
CCB :	Catalyst Coated Backing
CCL :	Cathode Catalyst Layer
CCM :	Catalyst Coated Membrane
CL :	Catalyst Layer
CPE :	Constant Phase Element
CV :	Cyclic Voltammetry
DRX :	Diffraction des Rayon X
ECSA :	ElectroChemical Surface Area
EEC :	Equivalent Electrical Circuit
EIS :	Electrochemical Impedance Spectroscopy.
EW :	Equivalent Weight
FFP :	Flow Field Plate
GDE :	Gas Diffusion Electrode
GDL :	Gas Diffusion Layer
HOR :	Hydrogen Oxidation Reaction
HR :	Humidité Relative
HSAC :	High Surface Area Carbon
IEC :	Ionic Exchange Capacity
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
MET :	Microscopie Electronique à Transmission
MPL :	Microporous Layer
OCV :	Open Circuit Voltage
ORR :	Oxygen Reduction Reaction
PCI :	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS :	Pouvoir Calorifique Supérieur
PEM :	Proton Exchange Membrane
PEMFC :	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PET :	PolyEthylène Téréphtalate
PFSA :	Perfluorosulfonic acid
PTFE :	Polytetrafluoroethylène
RHE :	Reversible Hydrogen Electrode
RMN :	Résonnance Magnétique Nucléaire
SHE :	Standard Hydrogen Electrode
SSC :	Short Side Chain
TLM :	Transmission Line Model
TPB :	Triple Phase Boundary

PREAMBULE

Nous vivons à une époque où la réduction de l'utilisation de ressources fossiles telles que le pétrole, le gaz naturel ou simplement le charbon est un enjeu plus qu'important. Ces derniers nous permettent de produire une partie de notre énergie qui nous sert, entre-autres, à nous transporter. Ces ressources étant présentes en quantité limitée sur notre planète et produisant énormément de gaz à effet de serre, leurs extractions et utilisation ont de fortes conséquences néfastes sur l'environnement.

Dans le cadre des efforts mondiaux visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre, l'Union Européenne s'est engagée à réduire ses émissions de CO_2 de 55% d'ici à 2030, en référence aux niveaux relevés en 1990, avec pour objectif de devenir un continent climatiquement neutre d'ici 2050 [1].

De ce fait, l'utilisation de Pile à Combustible à Membrane Echangeuse de Proton (PEMFC) est très prometteuse pour lutter contre l'utilisation de ressources fossiles dans le domaine des véhicules lourds. Cette technologie se base sur la conversion directe de l'énergie chimique des gaz (Hydrogène et Oxygène) en électricité. Ce dispositif n'émet aucun gaz à effet de serre mais seulement de l'eau.

Malgré leur potentiel, les PEMFC sont confrontées à une contrainte importante pour la bonne réalisation de la conversion électrochimique : il est nécessaire d'utiliser du platine comme matériau catalytique. Cependant, le platine est un métal rare sur la planète, ce qui donne un prix relativement important à ce dernier. Dans une PEMFC, plus de 40% du prix correspond au coût du catalyseur [2].

De ce fait la réduction de la quantité de platine utilisée dans les électrodes est un enjeu important pour leur utilisation à grande échelle et rendre le prix de commercialisation plus compétitif dans le marché du transport.

Dans ce contexte, cette thèse vise à caractériser les performances et la durabilité d'électrodes faiblement chargées en Pt. Ces électrodes sont réalisées dans le cadre du projet Européen ALPE qui a pour objectif la synthèse de nouveaux catalyseurs faiblement chargés en Pt.

Le projet Européen ALPE réunit :

- L'université de Padoue en Italie
- L'entreprise Italienne BRETON
- L'université de Varsovie
- L'université de Lorraine – CNRS (LEMTA)
- L'université Grenoble ALPES (LEPMI)
- CEA-LITEN à Grenoble.

Ce manuscrit est constitué de 5 chapitres :

Le Chapitre I sera consacré à une étude des réactions au sein de la PEMFC, des matériaux qui la compose ainsi que de leurs dégradations.

Le Chapitre II sera consacré à la description des différentes caractérisations réalisées durant la thèse et des dispositifs expérimentaux utilisés.

Le Chapitre III portera sur une étude de l'impédance électrochimique de plusieurs assemblages de PEMFC. Cette étude aura pour objectif de déterminer quelle couche vient limiter la diffusion de l'oxygène. De plus, une seconde étude sera faite pour déterminer si le chargement en Pt a un impact sur cette limitation.

Le Chapitre IV aura pour objectif de réaliser la cartographie des performances des différents assemblages étudiés durant la thèse : commerciaux ou provenant du projet ALPE.

Le Chapitre V mettra en valeur la durabilité des performances des différents assemblages caractérisés durant le Chapitre IV.

Cette thèse fut réalisée au sein du Laboratoire Énergies et Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) entre 2020 et 2023.

[1] European Commission, European Climate Law, Off. J. Eur. Union. 2021 (2021) 17. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32021R1119.

[2] S.T. Thompson, B.D. James, J.M. Huya-Kouadio, C. Houchins, D.A. DeSantis, R. Ahluwalia, A.R. Wilson, G. Kleen, D. Papageorgopoulos, Direct hydrogen fuel cell electric vehicle cost analysis: System and high-volume manufacturing description, validation, and outlook, J. Power Sources. 399 (2018) 304–313. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.100.

CHAPITRE 1 : PILE A COMBUSTIBLE – FONCTIONNEMENT ET DURABILITE

Sommaire

1.1- Figures 6
1.2- Introduction 9
1.2.1- Principe de fonctionnement d'une pile à combustible 9
1.2.2- Thermodynamique 10
1.2.3- Performances réelles des piles à combustible 15
1.2.4- Mécanismes des réactions 18
1.2.5- Cinétique de réaction 22
1.3- Composants de la pile à combustible et mode de dégradation 27
1.3.1- Membrane 27
1.3.2- Electrodes 33
1.3.3- Couches de diffusion (GDL) 44
1.4- Faible chargement en platine 47
1.5- Conclusion 49
1.6- Références 50

1.1- Figures

***Figure 1-1** : Représentation schématique de la pile à combustible PEM alimentée en H_2 et O_2. ..... 9*
***Figure 1-2** : Courbe de polarisation typique d'une pile à combustible (variation de la tension en fonction de la densité de courant, en rouge). Le rendement de la pile est indiqué sur l'axe de droite, avec les surtensions correspondantes. La figure est tirée de [21]. 18*
***Figure 1-3 :** Représentation schématique de chaque étape de la réaction cinétique. 1 : Diffusion du gaz vers les sites actifs ; 2 : Adsorption ; 3 : Chimisorption ; 4 : Transfert de charge entre l'atome et le catalyseur ; 5 : Recombinaison. Notez qu'il s'agit d'une représentation simplifiée. Cette figure provient de [22] 19*
***Figure 1-4** : Courbe en Volcan – densité de courant de différents catalyseurs en fonction de l'enthalpie d'adsorption. Cette figure provient de [29] et est adaptée de [30]. 20*

Figure 1-5 : *Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène sur le platine en milieu acide. Image tirée de [33]*..... *21*
Figure 1-6 *: Différentes familles de membranes, Image tirée de [39].*..... *28*
Figure 1-7 : *Structure des membranes à chaînes longue [43].*..... *28*
Figure 1-8 *: Gauche : Courbes de contrainte-déformation de la membrane après 100 cycles entre 30% et 80% d'humidité relative, avec image Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Test réalisé à 65°C. Droite : Valeurs moyennes et minimales de la déformation jusqu'à la rupture en fonction du nombre de cycles d'humidité relative. Ces images proviennent de [72]*..... *31*
Figure 1-9 : *Courbes de contrainte-déformation à 50% HR pour différentes températures. Gauche : Gore-Select. Droite : Nafion 112. Les figures proviennent de [76,77]*..... *32*
Figure 1-10 : *Synthèse des principaux mécanismes de dégradation des membranes. Image tirée de [78].*..... *33*
Figure 1-11 : *Image par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'une couche catalytique à base de Pt/C. Image tirée de [79].*..... *34*
Figure 1-12 *: Image faite par Microscopie Electronique en transmission (MET) d'un catalyseur Pt/C (gauche) [80]. Image d'une coupe d'AME faite par MEB.*..... *34*
Figure 1-13 : *Représentation des deux procédés de fabrication d'une AME par méthode CCB et CCM. Image tirée de [86].*..... *35*
Figure 1-14 : *A gauche, représentation de la couche catalytique avec le point de triple contact. A droite, Image faite par MET montrant un catalyseur Pt/C entouré d'un film d'ionomère. Images tirées de [21][87].*..... *36*
Figure 1-15 : *Représentation schématique des quatre mécanismes de dégradation des électrodes à base de Pt/c. Image tirée [106].*..... *37*
Figure 1-16 : *Gauche : Coupe transversale d'une AME faite par MEB après un fonctionnement de 700h à l'OCV sous un flux de H_2/O_2 aux conditions : 95°C, 100% HR et 300 kPaabs. Droite : Représentation schématique des différents comportements du platine dans la membrane dans conditions de fonctionnement. Images tirées de [47,119].*..... *39*
Figure 1-17 : *Gauche : Taux de corrosion du carbone pour différents potentiels (compris entre 0.3 – 1.2 V) en fonction du temps. Droite : Fraction de carbone pour différents pourcentage massique de platine (compris entre 5-80%) en fonction du temps, à un potentiel de 1.2 V et une température de 195°C. Figures tirées de [121] et [120].*..... *40*
Figure 1-18 : *I - Série d'image en coupe transversale des couches cathodiques à base de Pt/Vulcan faite par HAADF-STEM. Les flèches jaunes correspondent aux épaisseurs. II – Série d'image de la structure des couches cathodiques faite par MET binaire. Le noir correspond à la structure de carbone et le blanc à la porosité. (a) après conditionnement (BOL – Beginning of Life), (b) après 50h, (c) après 100h, (d) après 400h et (e) après 1000h de test de vieillissement, basé sur un cyclage en potentiel en conditions humides. Image tirée de [123].*..... *42*
Figure 1-19 : *Synthèse des cause et mécanismes de dégradation des électrodes à base de Pt/C pour les PEMFC proposée par Bruijn et al. Image tirée de [78].*..... *44*

Figure 1-20 : *Schéma d'une demi-pile composée de la membrane, une couche catalytique et de la couche de diffusion (couche microporeuse + macroporeuse). Image tirée de [149]…..... 45*
Figure 1-21 : *Image faite par MEB de plusieurs couches macroporeuses. (a) papier Toray, (b) tissu Tenax et (c) feutre Freudenberg. Image tirée de [156]…..... 45*
Figure 1-22 : *Synthèse sur les conditions, mécanismes et conséquences de la dégradation d'une GDL. Image tirée de [21] adapté de [163]…..... 47*
Figure 1-23 *: Résistance indéfinie de la cellule en fonction du chargement en platine (100% HR). La référence 8 de la figure correspond à [188], 7 à [189] et 4 à [187]. La figure est tirée de [190]…..... 48*
Figure 1-24 : *Schémas de la structure poreuse de la pile à combustible et le transport de l'O2 et les électrons à travers (a) une couche avec un fort chargement en platine et (b) une couche avec un faible chargement en Pt. (c) zoom sur le transport à travers le film de ionomère recouvrant le site de platine. Figures tirées de [190]…..... 49*

1.2- Introduction

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter une vue d'ensemble de la littérature sur les piles à combustible, plus précisément les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).

1.2.1- Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

La pile à combustible est un système électrochimique qui produit de l'électricité et de la chaleur par la conversion électrochimique de deux gaz, l'hydrogène et l'oxygène. Cette conversion de l'énergie chimique en énergie électrique se fait directement, sans ajout d'énergie. De plus, cette dernière peut être réalisée en continu tant qu'il y a une alimentation des deux gaz.

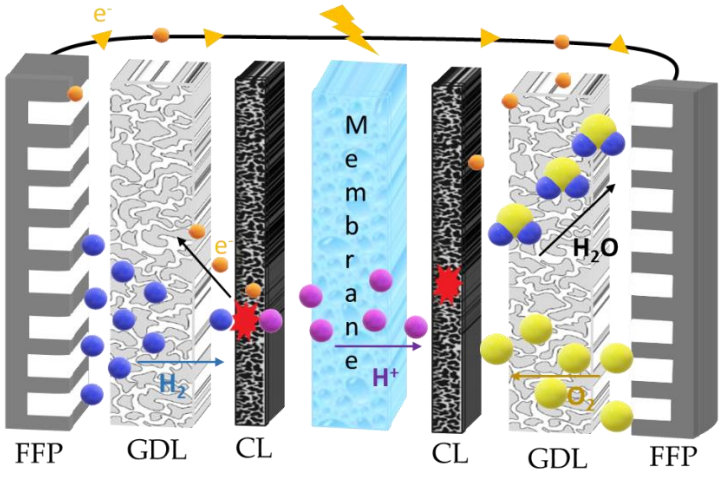


Figure 1-1 *: Représentation schématique de la pile à combustible PEM alimentée en H_2 et O_2.*

Une pile à combustible est composée de deux électrodes (couche catalytique, CL – Catalyst Layer), une anode et une cathode, toutes deux isolées électriquement (électroniquement) par une membrane ionomère. Cette membrane assure le transport des ions entre les deux électrodes et la séparation des gaz, l'ensemble de ces deux couches est appelé Assemblage Membrane-Electrodes (AME). Les électrodes sont ensuite recouvertes d'une couche de diffusion de gaz (GDL – Gaz Diffusion Layer), qui permet d'homogénéiser le flux de gaz vers les sites de réaction aux interfaces électrode / membrane.

Enfin, l'AME et les GDL sont insérées entre deux plaques conductrices qui permettent le transport des gaz réactifs, la collecte du courant électrique et l'évacuation des produits de la réaction. La Figure 1-1 illustre la structure et le fonctionnement d'une pile à combustible PEM alimentée par de l'hydrogène (H_2) et de l'oxygène (O_2).

Anode (Oxydation H_2) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $E^0_{H^+/H_2} = 0\ V\ vs\ SHE$ *(1.1)*

Avec E^0 le potentiel standard de la réaction selon l'électrode standard à hydrogène (SHE, Standard Hydrogen Electrode).

À l'anode, l'hydrogène est décomposé en protons et en électrons selon la demi-réaction (1.1) (Hydrogen Oxydation Reaction, HOR). Les protons obtenus lors de l'HOR vont alors traverser la membrane pour rejoindre la cathode. Les électrons circulent à travers les plaques bipolaires puis à travers le circuit électrique externe pour rejoindre la cathode. Ces deux éléments provenant de l'anode participent à la réaction de réduction de l'oxygène (ORR – Oxygen Reduction Reaction) à la cathode selon la demi-réaction (1.2) :

Cathode (Reduction O_2) $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ $E^0_{O_2/H_2O} = 1.23\ V\ vs\ SHE$ *(1.2)*

La réaction globale de la pile à combustible, somme des deux demi-réactions de l'hydrogène (1.1) et de l'oxygène (1.2) entraîne la production d'eau, la production d'électricité et de chaleur (réaction exothermique).

Réaction globale $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + W_{elect} + Q$ *(1.3)*

1.2.2- Thermodynamique

1.2.2.1- Tension réversible de la cellule

Selon le premier principe de la thermodynamique, toute l'énergie d'un système isolé est conservée lors de toute transformation, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de variation d'énergie : elle est seulement convertie sous une autre forme. La forme générale du premier principe (1.4) montre que les changements d'énergie du système (dE) sont équivalents à une somme des échanges de chaleur (δQ) et/ou travail des forces (δW).

$$dE = \delta Q + \delta W \quad (1.4)$$

Les piles à combustible peuvent être considérées comme des systèmes ouverts, c'est-à-dire qu'il y a un échange de matière et d'énergie avec l'extérieur. Le premier principe peut être exprimé (1.5) en utilisant la fonction d'enthalpie, H :

$$\Delta H = Q + W \qquad (1.5)$$

En ce qui concerne la pile à combustible PEM, il est intéressant de connaître la quantité maximale d'énergie électrique qui peut être produite à partir de la réaction de combustion de l'hydrogène (1.3). S'agissant d'une réaction chimique à température et pression constantes, l'enthalpie de réaction $\Delta_r H$ (T, P) permet d'obtenir la quantité maximale d'énergie susceptible d'être libérée sous forme de chaleur et d'électricité. Cette enthalpie est calculée à partir des enthalpies de formation des espèces impliquées $\Delta_f H$ (T, P_i). Dans le cas d'une PEMFC, les espèces impliquées sont H_2O, H_2 et O_2 (1.6) :

$$\Delta_r H(T, P_i) = \Delta_f H_{H_2O} - \Delta_f H_{H_2} - {}^1/_2\ \Delta_f H_{O_2} \qquad (1.6)$$

Dans les conditions normales (T_0 = 298 K et P_0 =105 kPa), les espèces H_2 et O_2 ont une enthalpie de formation nulle par convention. Par conséquent, l'enthalpie de réaction est égale à l'enthalpie de formation de l'eau, sa valeur dépend de la phase dans laquelle se trouve cette dernière (liquide ou vapeur). Dans des conditions normales, les valeurs de l'enthalpie de réaction sont données par les équations suivantes (1.7) pour la phase liquide et (1.8) pour la phase vapeur [1] :

$$\Delta_r H^0_{liq} = -285.83\ kJ/\ mol_{H_2} \qquad (1.7)$$

$$\Delta_r H^0_{vap} = -241.82\ kJ/\ mol_{H_2} \qquad (1.8)$$

La différence entre les deux enthalpies dépend de la chaleur latente de vaporisation de l'eau (L_v = 44 kJ/mol). Cette valeur correspond à l'énergie nécessaire pour qu'un corps change d'état entre la phase liquide et la phase gazeuse sans changement de température, ni de pression. La thermodynamique nous apprend que toute l'énergie libérée ne peut pas être transformée en travail utile. Selon le deuxième principe, même dans le cas d'une transformation réversible, une partie de l'énergie libérée au cours de la réaction sera transformée en chaleur.

Par conséquent, la chaleur produite peut être exprimée par le produit de la température et la variation de l'entropie, $Q = T\Delta S$. La variation de l'entropie peut s'écrire en fonction des entropies standard de réaction (1.9).

$$\Delta_r S(T,P) = \Delta_r S_{H_2O} - \Delta_r S_{H_2} - {}^1/_2\ \Delta_r S_{O_2} \quad (1.9)$$

Pour le calcul de l'entropie de réaction, il est nécessaire de prendre en compte l'état de l'eau produite, pour l'eau liquide (1.10) et pour l'eau vapeur (1.11) [1].

$$\Delta_r S^0_{liq} = -163.3\ J\ K^{-1} mol^{-1}_{H_2} \quad (1.10)$$

$$\Delta_r S^0_{vap} = -16.0\ J\ K^{-1} mol^{-1}_{H_2} \quad (1.11)$$

Le travail maximal récupérable sous forme électrique et dans des conditions réversibles est donné par la variation de l'enthalpie libre ΔG (1.12) :

$$\Delta G(T,P_i) = \Delta H(T,P_i) - T\Delta S(T,P_i) \quad (1.12)$$

Avec la variation de l'enthalpie ΔH (J/mol) et de l'entropie ΔS (J/Kmol).

Cela nous permet de définir le travail électrique maximal W_{elec} que le système peut fournir à température et pression constantes (1.13) :

$$W^{rev}_{elec} = -\Delta G(T,P_i) \quad (1.13)$$

Pour arriver à cette équation, on suppose que la température et la pression sont constantes pendant le processus, ce qui est raisonnable dans le cas de la PEMFC. De plus, s'agissant d'un travail électrique, il y a une circulation de charges électroniques Q (valeur en Coulomb, C) sous une différence de potentiel E (exprimée en Volt, V), donné par l'équation (1.14) :

$$W_{elec} = EQ \quad (1.14)$$

La charge Q est définie par le nombre de moles d'électrons transférés (n = 2 pour la réaction (1.3)) et F la constante de Faraday (F = 96485 C/mol) :

$$Q = nF \tag{1.15}$$

En combinant les trois dernières équations, (1.13), (1.14) et (1.15), la valeur de la tension réversible de la cellule peut être déterminée (1.16) :

$$E_{th} = \frac{-\Delta G(T, P_i)}{nF} \tag{1.16}$$

Avec dans des conditions standards et pour la production d'eau sous forme liquide :

$$\Delta G^0 = -237.1\ kJ\ mol_{H_2}^{-1} \tag{1.17}$$

Enfin, la tension théorique maximale qu'une pile à combustible peut fournir est :

$$E_{th}^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF} = 1.23\ V \tag{1.18}$$

Cette valeur est la valeur de tension maximale qu'une PEMFC, avec H_2/O_2, peut produire dans des conditions standards. Cette tension E_{th}^0 correspond à la tension réversible de la PEMFC, dans un état d'équilibre thermodynamique. Cette tension est également appelée tension en circuit ouvert (OCV – Open Circuit Voltage).

L'influence de la concentration des réactifs et de la température sera déterminée par la suite.

Pour comprendre l'influence de la concentration des réactifs sur la tension réversible de la PEMFC, le potentiel chimique (μ) est introduit. Ce potentiel chimique est déterminé par la variation de l'enthalpie libre en fonction de la variation du nombre d'espèces.

$$\mu_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq i} \tag{1.19}$$

Avec μ_i^{α} (J/mol) le potentiel chimique d'une espèce i en phase α. L'équation (1.19) permet d'exprimer la variation de l'enthalpie libre lorsque la concentration de l'espèce i varie légèrement. Il est également possible d'exprimer ce potentiel chimique, en fonction de son potentiel chimique dans les conditions standards μ_i^0, la concentration (activité) de l'espèce i à la température T et la constante des gaz parfait R (K) comme suit (1.20) :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \tag{1.20}$$

Par conséquent, en combinant les équations (1.16) (1.19) et (1.20), la tension maximale d'une PEMFC peut être exprimée comme suit (1.21) :

$$E_{th}(T, P_i) = E_{th}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \tag{1.21}$$

Cette équation (1.21) est également connue comme l'équation de Nernst [2–4], elle constitue la base des systèmes électrochimiques dans les études thermodynamiques. Cette équation met en évidence la façon dont la tension réversible d'un système électrochimique varie avec la concentration des réactifs.

Cette fois-ci, dans des conditions non standards, lors du fonctionnement d'une PEMFC, la température, et parfois la pression respective des réactifs, peuvent être à des valeurs plus élevées. Si l'on suppose que l'hydrogène, l'oxygène et la vapeur d'eau se comportent comme des gaz parfaits, $\Delta G(T,P_i)$ peut être obtenu par la formule suivante [5]:

$$\Delta G(T, P_i) = \Delta G^0 - \int_{298K}^{T} \Delta S(T, P^0) dT + RT \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right) \tag{1.22}$$

Avec P_i la pression partielle de chaque espèce i, a_i l'activité de l'espèce i et R la constante des gaz parfaits (8.314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$). Pour les activités, l'activité de l'eau liquide est considérée égale à 1. Pour les gaz, l'activité est calculée à partir de la pression partielle P_i :

$$a_i = {P_i}/{P^0} \tag{1.23}$$

Avec P_i (Pa) la pression partielle des gaz calculée à l'aide de la loi des gaz parfaits (C_i, la concentration de l'espèce i) :

$$C_i = {P_i}/{RT} \tag{1.24}$$

Dans le cas d'une PEMFC, et sur la plage de températures couverte, située entre -10 et 100°C, la variation d'entropie est négligeable. Par conséquent, pour l'équation (1.22), il a été considéré que $\Delta S(T, P^0) \approx \Delta S^0$. En combinant les équations (1.22) et (1.16), on peut déterminer la tension réversible de la cellule en fonction de la température et de la pression [5]:

$$E_{th}(T, P_i) = 1.184 - 23.10^{-5}(T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \quad (1.25)$$

$$E_{th}(T, P_i) = 1.229 - 85.10^{-5}(T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \quad (1.26)$$

Les équations (1.25) et (1.26) donnent la valeur de E_{th} en fonction de la température et de la concentration des réactifs selon la phase de l'eau produite, vapeur pour (1.25) et liquide pour (1.26).

1.2.2.2- Efficacité réversible

Le rendement électrique réversible η_{rev} d'une PEMFC est calculé avec le rapport entre le travail électrique, soit la variation d'énergie de Gibbs, noté ΔG et la quantité totale d'énergie pouvant être convertie soit la variation d'enthalpie, noté ΔH :

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1.27)$$

Dans l'équation (1.27), la variation d'enthalpie se rapporte au pouvoir calorifique inférieur (PCI), ce qui donne η_{rev} = 0.98. Dans le cas du pouvoir calorifique supérieur (PCS), le rendement sera de η_{rev} = 0.83.

1.2.3- Performances réelles des piles à combustible

Dans la pratique, la tension réelle en circuit ouvert d'une PEMFC est inférieure à la valeur de E_{th} réversible obtenue par l'équation de Nernst (1.21). Dans les conditions habituelles de fonctionnement, c'est-à-dire par exemple T=80°C et P=1.5 bar, la valeur de la tension de la pile à combustible à l'OCV est d'environ 1V contre 1.182 V dans des conditions normales [6], ou 1.23 V dans des conditions théoriques (1.18). Les principaux phénomènes à l'origine de cette différence sont :

- La perméation (ou crossover) de l'hydrogène à travers la membrane (anode vers cathode). Elle génère un potentiel mixte inférieur au potentiel thermodynamique du couple H_2/O_2. L'hydrogène qui traverse la membrane s'oxyde en présence du catalyseur à la cathode et les électrons produits sont consommés pour la réduction de l'oxygène. [7–10].
- Réactions d'oxydation réversibles du platine à la cathode (Pt/PtO) et du carbone [8]. Ces réactions viennent perturber le potentiel de l'électrode, le diminuant vers le potentiel d'équilibre des réactions parasites.
- Réactions parasites liées aux impuretés dans les gaz (par exemple, CO - monoxyde de carbone, présent dans l'hydrogène) et les matériaux des piles à combustible [11].

Lorsque la pile à combustible délivre du courant, la tension de la pile, que l'on note U_{cell}, diminue en raison de différentes chutes de tension, que l'on appelle surtensions (pertes de rendement). Elles sont dues à l'irréversibilité des demi-réactions. Ces surtensions sont les pertes par transfert de charge (η_{act} -V) et les pertes ohmiques (η_{ohm} - V). L'addition de ces pertes est à l'origine de la forme de la courbe de polarisation de la pile à combustible, qui correspond à l'évolution de la tension en fonction du courant ou de la densité de courant. Chacune des pertes a une zone de prépondérance différente en fonction de la densité de courant. Ces pertes sont définies comme suit :

- **Les pertes d'activation η_{act}** correspondent à la chute de tension nécessaire pour initier les demi-réactions et surmonter la barrière d'activation électrochimique. Cette surtension est associée à la cinétique de la réaction au contact du catalyseur. A l'anode, la surtension d'activation augmente le potentiel, elle est comptée positivement : $\eta_{act}^{a} \geq 0$. En ce qui concerne la cathode, la surtension diminue le potentiel, les pertes liées à la réaction de réduction de l'oxygène (1.2) sont comptabilisées négativement, $\eta_{act}^{c} \leq 0$. Par conséquent, les pertes totales par activation η_{act} sont données par l'équation suivante (1.28) :

$$\eta_{act} = \eta_{act}^{a} - \eta_{act}^{c} \qquad (1.28)$$

Dans le cas des PEMFC, la surtension cathodique est beaucoup plus importante en valeur absolue que la surtension anodique car la cinétique de l'ORR est plus lente que celle de la HOR, environ six ordres de grandeur entre les deux [12,13]. La surtension anodique est généralement négligeable et la surtension cathodique peut être réduite en augmentant la concentration d'oxygène (alimentation en oxygène au lieu de l'air), la température, la surface spécifique des électrodes et l'activité du catalyseur. Les catalyseurs les plus couramment utilisés pour les PEMFC sont ceux à base de platine. [14].

De plus, les pertes par activation η_{act} peuvent également être exprimées en fonction de la densité de courant j (1.29). Cette équation, l'équation de Tafel, est dérivée de l'équation de Butler-Volmer :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln(\frac{j}{j_0}) \qquad (1.29)$$

Avec α, le coefficient de transfert de charge qui varie entre 0 et 1 et j_0 (A/cm²), la densité de courant d'échange de la pile à combustible par rapport à sa surface active. Ces surtensions d'activation comprennent également diverses limitations telles que le transfert de masse ou la concentration, ces limitations sont susceptibles d'être présentes dans deux cas :

- Lorsque la densité de courant de la PEMFC est élevée. La production d'eau à la cathode étant plus importante, une mauvaise évacuation de l'eau peut conduire à une accumulation dans les couches poreuses (GDL et CL). Cette dernière perturbe le transport du gaz (air ou oxygène) vers les sites catalytiques, ce qui limite la cinétique des réactions électrochimiques de la cathode.
- Pendant les réactions, la concentration et la pression partielle des gaz diminuent le long des canaux et des couches poreuses. Cette diminution de la concentration peut conduire à un appauvrissement en réactif localisé (principalement à la sortie) et est à l'origine d'une diminution des performances. De plus, un déficit local en hydrogène est parfois accompagné d'une dégradation irréversible au niveau de la cathode [15].

- **Les pertes ohmiques η_{ohm}** sont associées au transport des charges dans la cellule (protons et électrons). Comme la pile à combustible n'est pas constituée de matériaux parfaits, chacun d'entre eux possède des résistances au transport de charges. Ces différentes résistances sont R_{ion}, la résistance au flux d'ions dans l'électrolyte (membrane et CL), R_{elec}, la résistance au flux d'électrons à travers les composants conducteurs d'électricité (électrodes, GDL et FFP) puis R_{con}, la résistance de contact entre les différents composants de la pile à combustible. La somme des 3 résistances est notée R. La perte ohmique η_{ohm} est calculée en utilisant la loi d'Ohm (1.30) :

$$\eta_{\mathrm{ohm}} = Rj \qquad (1.30)$$

En général, dans une PEMFC, le transport des électrons n'est pas limitant contrairement au transport des protons dans la membrane. Par conséquent, la résistance principale de la perte ohmique est la résistance protonique de la membrane. En outre, la conductivité protonique de la membrane dépend de son état d'hydratation, de sorte que la valeur de R dépend des conditions de fonctionnement.

La tension de la pile à combustible peut être exprimée en fonction de ces surtensions à l'aide de l'équation suivante (1.31) :

$$U_{cell} = E_{th} - \eta_{act} - \eta_{\text{ohm}} \qquad (1.31)$$

Dans le monde scientifique, certains auteurs font la distinction entre les pertes d'activation η_{act} et les pertes de concentration η_{conc}. L'équation (1.31) devient :

$$U_{cell} = E_{th} - \eta_{act} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{conc}} \qquad (1.32)$$

Par ailleurs, différentes approches sont acceptées pour estimer les pertes par activation et par concentration, notamment une approche théorique, empirique et semi-empirique. [16–20].

La Figure 1-2 représente une courbe de polarisation typique d'une PEMFC alimentée en H_2 et en air/O_2 avec les différentes surtensions mentionnées ci-dessus, comme le montre l'équation suivante (1.32).

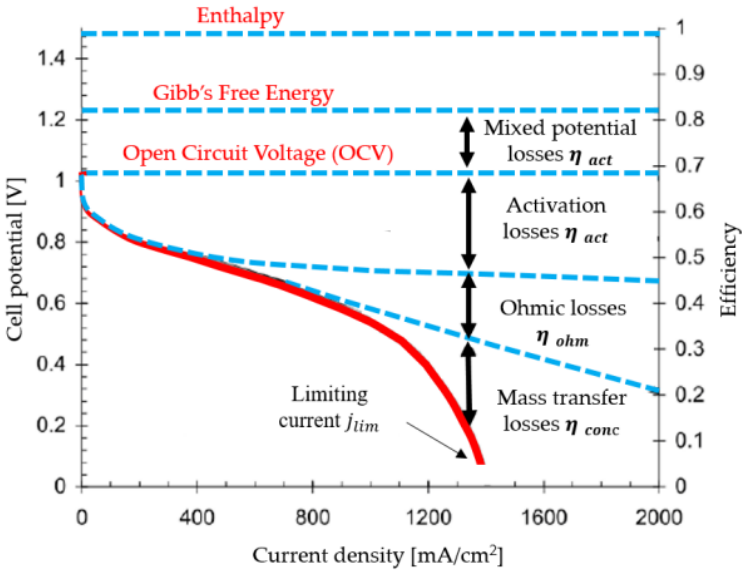


***Figure 1-2** : Courbe de polarisation typique d'une pile à combustible (variation de la tension en fonction de la densité de courant, en rouge). Le rendement de la pile est indiqué sur l'axe de droite, avec les surtensions correspondantes. La figure est tirée de* [21].

1.2.4- Mécanismes des réactions

Les piles à combustible sont des systèmes électrochimiques qui produisent de l'énergie par oxydoréduction de l'hydrogène et de l'oxygène. Dans le cas réel, la cinétique de la réaction

globale est différente de celles des demi-réactions (1.1) et (1.2) : le taux d'échange de charges est limité par la réaction à la cinétique la plus lente.

De plus, les réactions anodiques (1.1) et cathodiques (1.2) impliquent plusieurs étapes qui peuvent être expliquées ainsi (Figure 1-3) :

- Transport des gaz vers les sites de réaction à travers le milieu de diffusion.
- Adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur.
- Dissociation de la molécule adsorbée, c'est la chimisorption.
- Echange de charges entre les espèces adsorbées et la surface du catalyseur.
- Recombinaison de l'atome ionisé avec d'autres réactifs pour former la molécule du produit.

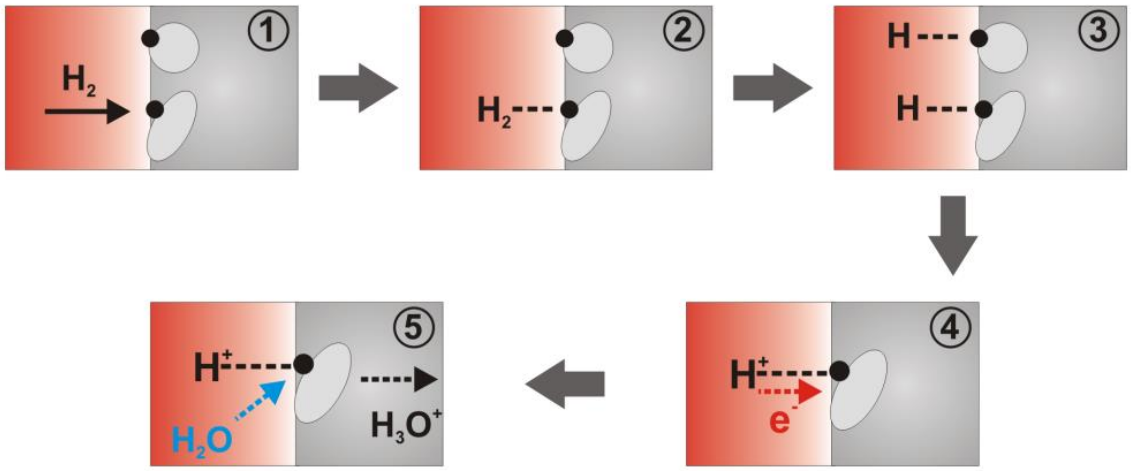


Figure 1-3 : *Représentation schématique de chaque étape de la réaction cinétique. 1 : Diffusion du gaz vers les sites actifs ; 2 : Adsorption ; 3 : Chimisorption ; 4 : Transfert de charge entre l'atome et le catalyseur ; 5 : Recombinaison. Notez qu'il s'agit d'une représentation simplifiée. Cette figure provient de* [22].

Réaction d'oxydation de l'hydrogène, HOR :

À l'anode, la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur le catalyseur (dans la plupart des cas, sur le platine) peut être divisée en deux étapes [23–26]:

- La première étape correspond à l'adsorption de l'hydrogène, H_2, sur le site catalytique. Pour ce faire, il existe deux réactions possibles : la plus simple est la réaction de Tafel (1.33), les atomes d'hydrogène sont adsorbés simultanément sur le site catalytique (noté : *). La deuxième réaction est la réaction de Heyrovsky (1.34), la molécule d'hydrogène est divisée en deux, un atome est adsorbé et un proton est libéré.

Réaction de Tafel $$H_2 + 2 * \rightarrow 2\, H_{ads}$$ *(1.33)*

Réaction de Heyrovsky $$H_2 + 1* \rightarrow H_{ads} + H^+ + e^-$$ *(1.34)*

- Dans la deuxième étape, l'hydrogène adsorbé est oxydé selon la réaction de Volmer (1.35) :

Réaction de Volmer $$H_{ads} \rightarrow 1* + H^+ + e^-$$ *(1.35)*

À ce jour, la contribution de ces deux mécanismes reste discutée dans le monde scientifique. [23,24,27,28].

Ces mécanismes dépendent fortement du matériau de l'électrode, ou plus précisément de l'enthalpie d'adsorption ΔH_{ad} sur le catalyseur. L'efficacité d'un métal en tant que catalyseur est déterminée par son rapport entre l'activité et l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène. Une indication de l'activité d'un catalyseur est la densité de courant d'échange j_0.

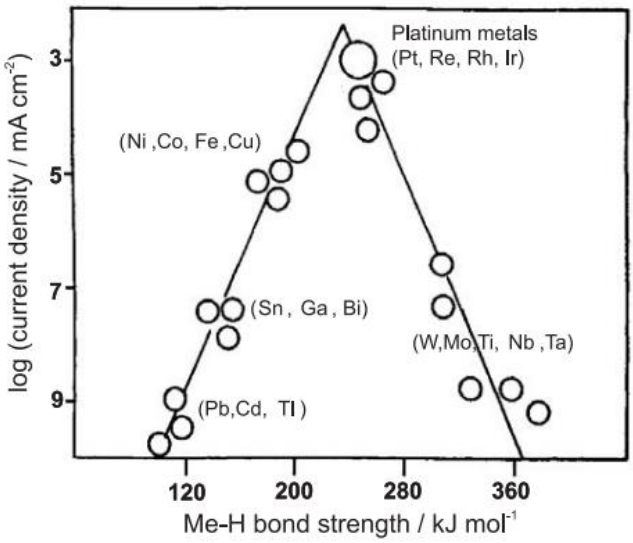


***Figure 1-4** : Courbe en Volcan – densité de courant de différents catalyseurs en fonction de l'enthalpie d'adsorption. Cette figure provient de* [29] *et est adaptée de* [30].

La courbe en Volcan (Figure 1-4) montre clairement que le groupe des platinoïdes sont les meilleurs catalyseurs possibles. En outre, l'HOR est généralement considéré comme réversible et non limitant pour la pile à combustible.

Réaction de réduction de l'oxygène, ORR :

Dans le cas de l'ORR, comme pour l'HOR, la réaction sur le platine n'est pas un processus direct. Pour cela, de nombreux modèles sont proposés avec différents mécanismes de réaction, dont certains sont abordés dans [31,32]. La Figure 1-5 représente un résumé des nombreux mécanismes de réaction de l'oxygène sur le platine présent dans la littérature.

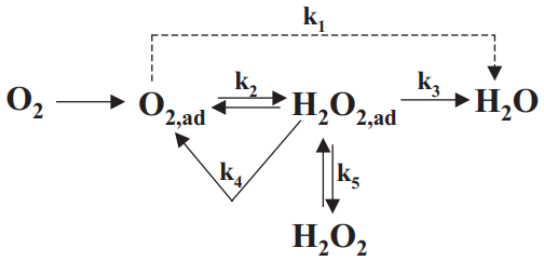


Figure 1-5 : *Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène sur le platine en milieu acide. Image tirée de* [33].

L'oxygène adsorbé sur le platine peut entraîner deux réactions différentes. L'oxygène peut produire soit de l'eau, soit du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

En ce qui concerne la formation de l'eau, elle peut être décrite selon deux mécanismes :

- Un mécanisme direct à quatre électrons. Ce mécanisme (1.36) suit la cinétique k_1 de la Figure 1-5.

k_1 $$(O_2)_{ads} + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (1.36)$$

- Un mécanisme indirect avec deux électrons. Ce mécanisme passe par deux cinétiques k_2 (1.37) et k_3 (1.38), impliquant une formation de peroxyde d'hydrogène adsorbé.

k_2 $$(O_2)_{ads} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow (H_2O_2)_{ads} \quad (1.37)$$

k_3 $$(H_2O_2)_{ads} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad (1.38)$$

La production de peroxyde d'hydrogène, même minime, doit être prise en compte. Ce dernier est produit entre les étapes k_2 (1.37) et k_3 (1.38), il est dans un premier temps adsorbé à la surface du platine et puis ensuite désorbé du platine (étape k_5). Le peroxyde d'hydrogène est à

l'origine de la dégradation de l'ionomère présent dans la membrane ou du support carbone et/ou GDL.

Notez que l'ORR présent à la cathode est fortement limité en raison de surtensions d'activation élevées : environ 200mV - 300mV dans un environnement acide. Ceci peut être expliqué par :

- La densité de courant d'échange pour la réduction de l'oxygène est d'environ 5.10^{-3} A/m² alors que pour l'oxydation de l'hydrogène, la valeur est proche de 100 A/m² [34].
- Une limitation de la diffusion des gaz dans la GDL et la CL, notamment lorsque la pile à combustible est alimentée en air au lieu de l'oxygène [35].
- Une perte supplémentaire due au transport de l'oxygène peut également provenir de la formation d'eau si celle-ci n'est pas correctement évacuée des pores du CL et des GDL.

1.2.5- Cinétique de réaction

Les réactions aux électrodes impliquent un transfert de charges et un changement dans l'énergie de Gibbs. Chaque réaction est définie par une cinétique qui dépend de différents facteurs tels que les conditions opératoires de la pile à combustible (pression, humidité, température), l'activité catalytique et aussi la différence de potentiel entre la phase métallique et l'électrolyte, $e = \phi_m - \phi_e$. Cette différence de potentiel e est seulement mesurable avec une électrode de référence (potentiel e_{ref}), avec $E = e - e_{ref}$. L'équation qui relie la vitesse de réaction au potentiel d'électrode E est l'équation de Butler-Volmer, qui est décrit par la suite.

En considérant une électrode avec des réactions électrochimiques d'oxydoréduction avec un couple (Ox/Red), l'équation est (1.39) :

$$Ox + ne^- \leftrightarrow Red \qquad (1.39)$$

La réaction (1.39) est à l'origine de différentes densités de courant. Selon le sens de l'équation, un courant d'oxydation (j_{Ox}) lors de l'oxydation (gain d'électron) ou un courant de réduction (j_{red}) lors de la réduction (perte d'électron) est obtenue. De plus, la différence entre ces deux densités de courant permet d'obtenir la densité de courant net de l'équation (1.40), dit faradique (j_f) :

$$j_f = j_{Ox} - j_{red} \qquad (1.40)$$

A l'équilibre, c'est à dire lorsque les cinétiques des réactions d'oxydation et de réduction sont égales, la densité de courant faradique est nulle :

$$j_f = j_{Ox} - j_{red} = 0 \quad (1.41)$$

Et à l'aide de l'équation (1.41), la densité de courant à l'équilibre (j_0) est définie par l'équation suivante (1.42) :

$$j_0 = j_{Ox} = j_{red} \quad (1.42)$$

Les densités de courant j_{Ox} et j_{red} sont exprimées en fonctions de la vitesse des demi-réactions v_{Ox} et v_{red} (exprimées en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) :

$$v_{Ox} = k_{Ox}\,[Red] \quad (1.43)$$

$$v_{red} = k_{red}\,[Ox] \quad (1.44)$$

$$j_{Ox} = nFv_{Ox} = nFk_{Ox}\,[Red] \quad (1.45)$$

$$j_{red} = nFv_{red} = nFk_{red}\,[Ox] \quad (1.46)$$

La théorie des complexes activés (présentée plus en détail dans [6,12,22,34,36]) permet d'exprimer les équations (1.45) et (1.46) en fonction de j_0 et du potentiel d'électrode :

$$j_{Ox} = j_0\, exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_{Ox/red})\right) \quad (1.47)$$

$$j_{red} = j_0\, exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}(E - E_{Ox/red})\right) \quad (1.48)$$

Le terme α, compris entre 0 et 1, représente le coefficient de transfert de charge. Ce coefficient caractérise la réversibilité de la réaction. Lorsque ce coefficient est proche de 0, la réaction d'oxydation est prédominante et vice versa quand il est proche de 1, c'est la réduction qui est prédominante. Et lorsque α = 0.5, la réaction est parfaitement symétrique.

De plus, comme expliqué précédemment, ces réactions d'oxydoréduction nécessitent un processus d'activation. La surtension d'activation (n_{act}) est définie par la différence entre le potentiel d'électrode E et le potentiel du couple redox $E_{ox/red}$:

$$\eta_{act} = E - E_{Ox/red} \quad (1.49)$$

Les équations (1.47) et (1.48) deviennent :

$$j_{Ox} = j_0 \, exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_{act}\right) \quad (1.50)$$

$$j_{red} = j_0 \, exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta_{act}\right) \quad (1.51)$$

En utilisant les dernières équations (1.50) et (1.51), l'expression de j_f (1.40) peut être réécrite d'une autre façon (1.52) :

$$j_f = j_0 \left[exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_{act}\right) - exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta_{act}\right)\right] \quad (1.52)$$

L'équation (1.52) est plus connue sous le nom d'équation de *Butler-Volmer*. Cette équation décrit la relation entre la densité de courant net produit par la réaction électrochimique et la surtension d'activation.

Lors du fonctionnement de la pile à combustible, la concentration des espèces et des réactifs à la surface de l'électrode peuvent être affectées. De ce fait, l'évolution de la concentration des espèces doit être prise en compte, l'équation (1.52) devient, dans des conditions standard :

$$j_f = j_0 \left[\frac{[red]}{[red]_0} exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta_{act}\right) - \frac{[Ox]}{[Ox]_0} exp\left(\frac{-\alpha nF}{RT}\eta_{act}\right)\right] \quad (1.53)$$

Avec $[red]_0$ et $[Ox]_0$ les concentrations de référence respectives du réducteur et de l'oxydant lorsque l'électrode est à l'équilibre. Dans ces conditions standards, la surtension d'activation est généralement exprimée en fonction du potentiel d'équilibre du couple redox : $\eta_{act} = E - E^0_{Ox/red}$.

L'équation de Butler-Volmer peut être simplifiée selon la valeur de n_{act} :

- Pour les **faibles valeurs de n_{act}**, à faible densité de courant, l'exponentielle peut être écrite de la manière suivante : $e^x = 1 + x$. Le tout en supposant qu'il n'y a pas de différence de concentration dans la pile, $[red/Ox] = [red/Ox]_0$. La valeur de la densité de courant net peut alors être exprimée par :

$$j_f = j_0 \left[\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_{act} \right) + \left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta_{act} \right) \right] = j_0 \frac{nF}{RT} \eta_{act} \quad (1.54)$$

De ce fait, la surtension d'activation peut être exprimée par :

$$\eta_{act} = \frac{j_f}{j_0} \frac{RT}{nF} \quad (1.55)$$

- Pour les **grandes valeurs de n_{act},** l'une des exponentielles peut être négligée en fonction de l'autre. Du côté de l'anode, l'équation est simplifiée pour le couple H^+/H_2 et côté cathode, pour le couple O_2/H_2O.

$$j_f^a = j_0 \left[\frac{[H_2]}{[H_2]_0} exp\left(\frac{\alpha_{H_2} nF}{RT} \eta_{act}^a \right) \right] \quad (1.56)$$

$$j_f^c = -j_0 \left[\frac{[O_2]}{[O_2]_0} exp\left(\frac{-\alpha_{O_2} nF}{RT} \eta_{act}^c \right) \right] \quad (1.57)$$

De ce fait, la surtension d'activation peut être exprimée par :

$$\eta_{act} = a + b \ln(j_f) \quad (1.58)$$

L'équation (1.58) est connue sous le nom de loi de Tafel. Les valeurs a et b sont des paramètres qui dépendent de la cinétique de réaction. Elles sont reliées à la densité de courant j_0 et à α. b représente la pente de Tafel.

Les pentes de Tafel pour l'oxydation de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène sont :

$$b_{H_2} = \frac{RT}{\alpha_{H_2} nF} \quad (1.59)$$

$$b_{O_2} = \frac{RT}{\alpha_{O_2} nF} \quad (1.60)$$

Le coefficient a_i ($i = H_2, O_2$) est défini par l'équation suivante :

$$a_i = -b \ln(j_0 \frac{[i]}{[i]_0}) \quad (1.61)$$

Les paramètres a et b peuvent être déterminés par spectroscopie d'impédance électrochimique ou à partir de la courbe de polarisation [22,37,38]. Pour illustrer ces paramètres, les ordres de grandeurs sont [15,21,22,37,38] :

- HOR : $j_0 \sim 10^{-1} - 10^{-3}\ A/cm^2_{Pt}$, $a \sim 0.5,\ b \sim 3 - 30\ mV/dec$
- ORR : $j_0 \sim 10^{-5} - 10^{-10}\ A/cm^2_{Pt}$, $a \sim 0.2 - 1,\ b \sim 20 - 120\ mV/dec$

Impact de la cinétique sur la surtension de concentration.

Ces surtensions apparaissent généralement loin du potentiel d'équilibre. On retrouve de ce fait pour l'oxydation l'équation (1.56) et pour la réduction l'équation (1.57).

En considérant la pile comme une électrode plane, il est possible de simplifier le problème pour obtenir une expression de la densité de courant limite. L'expression de la densité de courant pour une réduction peut être écrite comme :

$$j = -nFD_{eff} \frac{[Ox]_0 - [Ox]}{\delta_{GDL}} \quad (1.62)$$

Avec D_{eff} (m^2/s), la valeur de la diffusion effective de l'oxygène, δ_{GDL} (m), l'épaisseur de la couche de diffusion, $[Ox]_0$, la concentration au bulk (mol/m^3) et $[Ox]$, la concentration à l'interface électrode/GDL (mol/m^3). Pour obtenir la valeurs limite de l'équation (1.62), il faut que la concentration en réactif devienne nulle à l'interface. Avec cette condition, la valeur maximum de la densité de courant est atteinte et notée j_L.

$$j_L = -\frac{nFD_{eff}}{\delta_{GDL}}[Ox]_0 \quad (1.63)$$

En soustrayant les deux équations précédentes (1.63) et (1.62) :

$$j_L - j = \frac{nFD_{eff}}{\delta_{GDL}}[Ox] \quad (1.64)$$

D'où :

$$j = \left(\frac{j_L - j}{j_L}\right) j_0 \, exp\left(\frac{-\alpha_{O_2} nF}{RT}\eta\right) \quad (1.65)$$

De ce fait, l'expression de la surtension de concentration peut être écrite de la façon suivante :

$$\eta_{conc}^{cin} = -\frac{RT}{\alpha_{O_2} nF} ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) \quad (1.66)$$

De plus, lors de la consommation des réactifs, l'eau peut condenser dans l'électrode ce qui perturbe l'acheminement de l'oxygène, et diminue le potentiel réversible. De ce fait, la surtension de concentration est cette fois-ci déterminée avec la loi de Nernst :

$$\eta_{conc}^{Nernst} = E_{th}([Ox]_0) - E_{th}([Ox]) = \frac{RT}{4F} ln\left(\frac{[Ox]_0}{[Ox]}\right) = \frac{RT}{4F} ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) \quad (1.67)$$

Et finalement, la surtension de concentration totale due aux gradients de concentration est décrite par l'équation (1.68) :

$$\eta_{conc} = \eta_{conc}^{cin} + \eta_{conc}^{Nernst} = b_{red} (1 + \alpha_{red}) ln\left(\frac{j_L}{j_L - j}\right) \quad (1.68)$$

1.3- Composants de la pile à combustible et modes de dégradation

1.3.1- Membrane

Les propriétés de la membrane électrolyte vont jouer un rôle important, autant sur les performances que sur la durabilité de la cellule. Elle joue le rôle de séparateur, en isolant hermétiquement les deux compartiments des gaz (hydrogène et oxygène) et électriquement les deux électrodes. Elle permet de transférer les protons, en tant qu'électrolyte, entre l'anode et la cathode. Elle doit de ce fait posséder la meilleure conduction protonique possible, une résistance contre les fortes contraintes mécaniques induits par la pression des dents des plaques bipolaires et une stabilité thermique pour assurer une durabilité suffisante.

Parmi les familles de membranes utilisées dans les PEMFC (Figure 1-6), les membranes Perfluorosulfonic Acide (PFSA) répondent aux derniers critères cités [39].

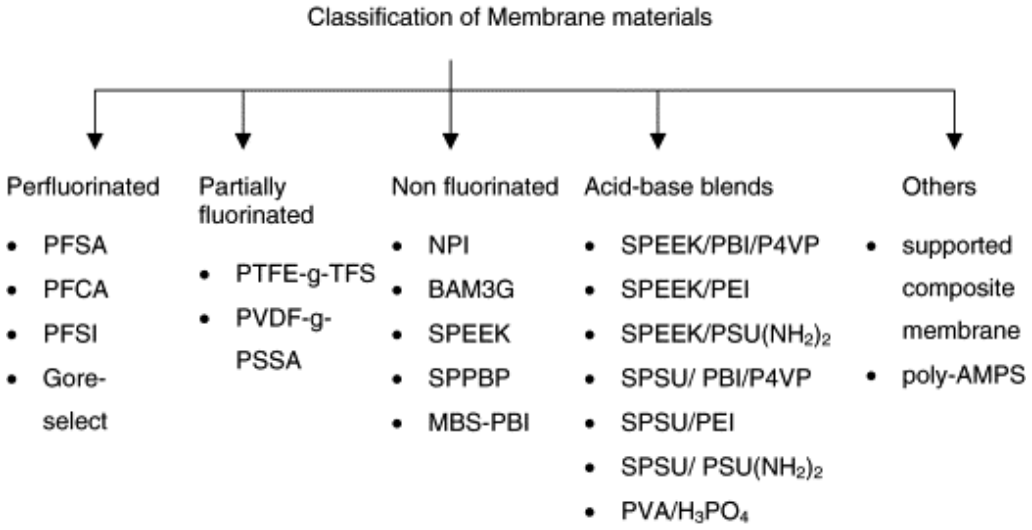


***Figure 1-6** : Différentes familles de membranes, Image tirée de* [39].

Les membranes PFSA sont des membranes avec de longues chaînes latérales (Figure 1-7) telles que les membranes Nafion®, Flemion®, Aciplex® et Gore-Select®. La chaîne principale est composée de polytetrafluoroethylène (PTFE) hydrophobe sur lequel sont greffées des chaînes latérales se terminant par des groupements d'acide sulfonique (SO_3H) qui sont hydrophiles. Grâce à ce groupement, la membrane est capable de transférer les protons d'une électrode à l'autre (l'hydrogène du groupe sulfonique qui se déplace). De plus, il existe des membranes PSFA de type SSC (Short Side Chain) qui sont étudiées dans la littérature [40–42]. Parmi les membranes de types SSC, on trouve par exemple les membranes Aquivion® mais ces dernières ne seront pas étudiées par la suite de ce manuscrit.

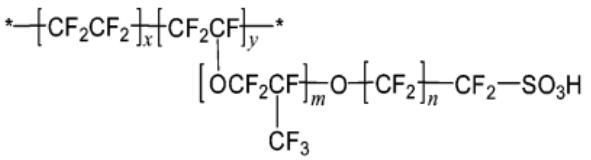


***Figure 1-7 :** Structure des membranes à chaînes longue* [43].

De plus, les membranes se distinguent par le nombre de groupes sulfoniques disponibles. Le nombre de groupements sulfoniques est lié au nombre de chaines latérales. Ce dernier va jouer sur la quantité de sites acides disponibles. Cette quantité correspond à la capacité d'échange ionique (Ionic Exchange Capacity, IEC) qui est l'inverse du poids équivalent (Equivalent Weight, EW) :

$$EW = \frac{1000}{IEC} = \frac{masse\ de\ polymère\ sec}{nombre\ de\ moles\ de\ SO_3^-} \quad (1.69)$$

Plusieurs travaux ont été réalisés visant à comprendre l'origine des dégradations de la membrane de type PFSA afin d'améliorer leur durabilité [44–46].

Dégradations chimiques

Les dégradations chimiques des membranes d'une pile à combustible ont été identifiées durant ces dernières années [46–48]. Elles résultent principalement de l'attaque des radicaux libre sur la membrane, tels que l'hydrogène (H*), l'hydroxyle (HO*) et l'hydroperoxyle (HOO*). Il est admis que ces radicaux sont produits par la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'origine de ce peroxyde d'hydrogène n'est pas totalement claire dans la communauté scientifique : il semble qu'il puisse être produit par une réaction électrochimique ou chimique, quelle que soit l'électrode, à la cathode ou à l'anode [47,49–52].

Au niveau de la cathode, Pozio et al. [53] ont suggéré une réaction de réduction incomplète de l'oxygène sur la surface du platine :

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E^0_{O_2/H_2O_2} = 0.67\ V\ vs\ SHE \quad (1.70)$$

Cette réaction de réduction parasitaire est exacerbée lorsque que la tension de la pile est inférieure à 0.67 V, au détriment de l'ORR. De plus, les membrane PFSA ne sont pas totalement imperméables aux gaz : l'oxygène peut traverser la membrane pour aller vers l'anode et former du peroxyde d'hydrogène compte tenu du potentiel anodique plus faible [49,54]. Avec l'oxygène qui traverse la membrane, LaConti et al. [49] ont proposé un mécanisme de réaction où celui-ci réagit avec l'hydrogène qui est chimisorbé sur le catalyseur, comme le montre les équations suivantes (1.71) (1.72) et (1.73) :

$$H_2 \rightarrow 2\,H^* \quad (1.71)$$

$$H^* + O_2 \rightarrow OOH^* \quad (1.72)$$

$$OOH^* + H^* \rightarrow H_2O_2 \quad (1.73)$$

La perméation des gaz et la présence du platine comme catalyseur rend la formation de H_2O_2 possible lors du fonctionnement de la pile à combustible. Cette formation peut être observée à l'anode ou directement dans la membrane. Cependant, les peroxydes d'hydrogène formés peuvent diffuser vers la cathode à travers la membrane. La présence seule du peroxyde d'hydrogène ne mène à aucune dégradation de la structure polymère, mais sa décomposition en radicaux dégrade chimiquement la membrane [55].

La dégradation de la structure polymère de la membrane dû au peroxyde d'hydrogène se déroule principalement en présence de cations métalliques M^{2+}, tels que Fe^{2+}, Cu^{2+}, $Co^{2+} or\ Ni^{2+}$. Ces différents cations peuvent venir de la corrosion des plaques bipolaires, du catalyseur ou simplement des impuretés liées aux processus de fabrication de l'AME [11,49,53,56–61]. Ces différents cations et le peroxyde d'hydrogène présents dans la pile produisent des radicaux suivant les réactions de Fenton [62–65]:

$$H_2O_2 + M^{2+} \rightarrow M^{3+} + OH^- + OH^* \quad (1.74)$$

$$H_2O_2 + M^{3+} \rightarrow M^{2+} + H^+ + OOH^* \quad (1.75)$$

$$H_2O_2 + OH^* \rightarrow H_2O + OOH^* \quad (1.76)$$

Certains radicaux hydroxyles réagissent ensuite avec une molécule de peroxyde d'hydrogène pour produire un radical hydroperoxyle (1.76). Cette réaction se produit dans la membrane [34].

De plus, la formation de peroxyde d'hydrogène peut également avoir lieu au niveau de la cathode. Cette réaction parasitaire au niveau de la cathode correspond à moins de 1% par rapport à la formation totale d'eau [66]. Ces peroxydes d'hydrogène formés (1.77) peuvent aussi conduire à la formation de radicaux hydroxyles (1.74) et de radicaux hydroperoxyles (1.75) et (1.76).

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (1.77)$$

Une fois les radicaux formés, les radicaux hydroxyle OH^* viennent attaquer la terminaison carboxyle COOH de la membrane selon le mécanisme proposé par Curtin et al. [64] :

$$R_f - CF_2COOH + OH^* \rightarrow R_f - CF_2^* + CO_2 + H_2O \quad (1.78)$$

$$R_f - CF_2^* + OH^* \rightarrow R_f - CF_2OH \rightarrow R_f - CFO + HF \quad (1.79)$$

$$R_f - CFO + H_2O \rightarrow R_f - COOH + HF \quad (1.80)$$

Le mécanisme de dégradation initié par le groupement $-CF_2COOH$ conduit à une dégradation progressive des chaînes principales et l'apparition d'un nouveau groupement carboxyle COOH en fin de chaîne. Ce mécanisme de dégradation conduit à une dépolymérisation de la membrane.

En ce qui concerne les PEMFC, il existe certaines conditions de fonctionnement qui peuvent accélérer cette dégradation chimique de la membrane. La condition de fonctionnement qui dégrade le plus la membrane se trouve être le fonctionnement à circuit ouvert (OCV) : la non consommation des réactifs aux interfaces membrane/électrodes augmente leur pression partielle, ce qui favorise la perméation [67–71].

Dégradation mécanique

Lors du fonctionnement de la PEMFC, la membrane subit des contraintes mécaniques qui proviennent des variations de température et d'humidité. Quand ces différentes variations se répètent, cela peut former des microfissures, des déchirures et/ou des trous.

La Figure 1-8 met en valeur les propriétés mécaniques de plusieurs AME qui sont soumis à un test de contrainte après 100 cycles de variation d'humidité relative entre 35% et 80%. Le test est réalisé à 65°C [72]. Sur la surface de ces échantillons, des microfissures sont observées. De plus, le nombre de cycles imposés aux échantillons est un facteur déterminant pour la limite de déformation de la membrane. Cette dernière diminue avec le nombre de cycles.

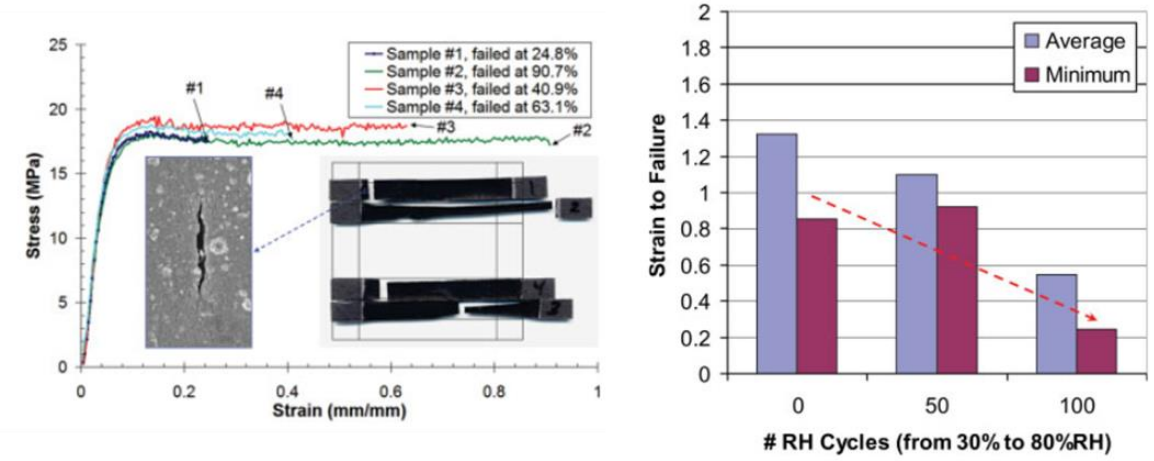


Figure 1-8 *: Gauche : Courbes de contrainte-déformation de la membrane après 100 cycles entre 30% et 80% d'humidité relative, avec image Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Test réalisé à 65°C. Droite : Valeurs moyennes et minimales de la déformation jusqu'à la rupture en fonction du nombre de cycles d'humidité relative. Ces images proviennent de* [72].

Les dégradations peuvent aussi provenir de l'assemblage de la PEMFC. Le processus d'assemblage des piles à combustible engendre des contraintes mécaniques telles que des contraintes de cisaillement et/ou de compression. Ces contraintes sont non-uniformes sur la membrane : généralement plus présentes dans les zone en bordure d'AME ou à l'interface entre la GDL et les canaux [73,74].

La température de fonctionnement d'une pile à combustible est comprise entre 25 et 100°C. Cependant la résistance mécanique de la membrane est dépendante de la température : plus la température augmente, plus la résistance de la membrane diminue. La Figure 1-9 montre l'évolution des courbes de contrainte-déformation pour du Gore-Select et du Nafion 112 à 50% HR. Par ailleurs, la température de transition vitreuse pour des membrane PFSA est comprise entre 100 et 150°C [75].

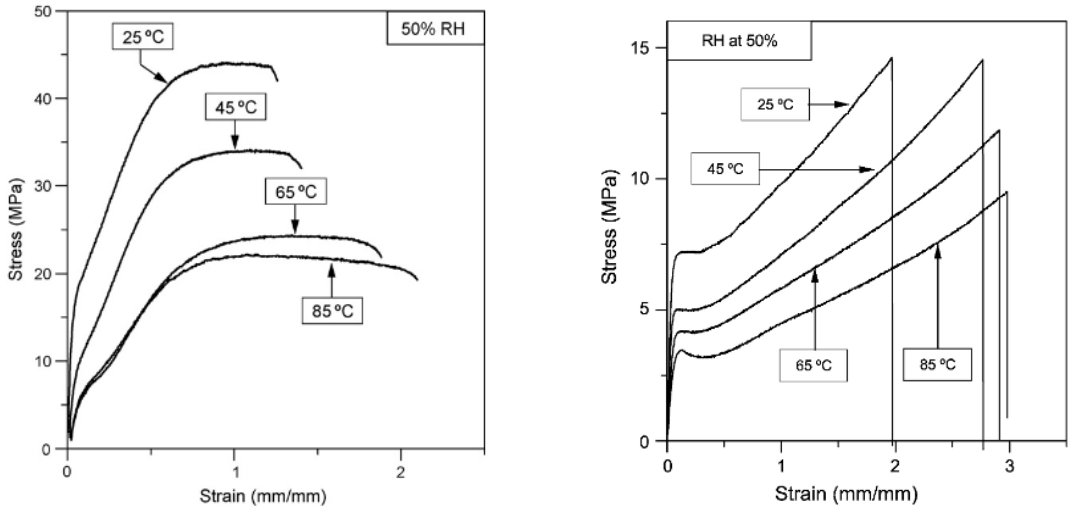


Figure 1-9 : *Courbes de contrainte-déformation à 50% HR pour différentes températures. Gauche : Gore-Select. Droite : Nafion 112. Les figures proviennent de* [76,77].

Bruijn et al. ont proposé une synthèse des causes et effets des différents mécanismes de dégradation des membranes PFSA pour les piles à combustible PEM [78], Figure 1-10.

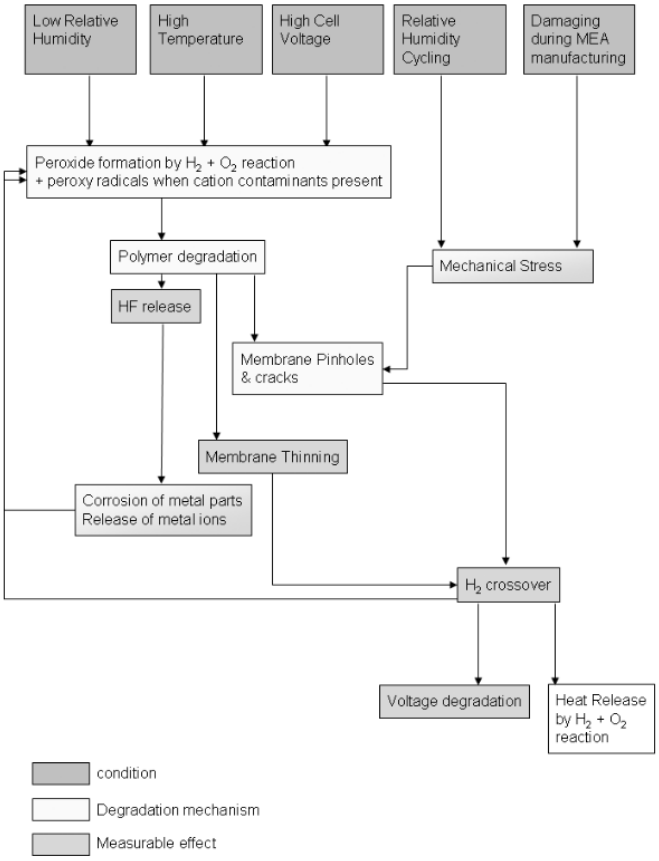


Figure 1-10 : *Synthèse des principaux mécanismes de dégradation des membranes. Image tirée de* [78].

1.3.2- Electrodes

Les électrodes, ou couches actives (anode et cathode), sont en contact direct avec la membrane. Ces deux couches sont les lieux où les demi-réactions électrochimiques opèrent : l'oxydation de l'hydrogène à l'anode (1.1) et la réduction de l'oxygène à la cathode (1.2). Pour cela elles doivent combiner plusieurs caractéristiques :

- Permettre de supporter le catalyseur des réactions (platine ou un platinoïde). Ce catalyseur est présent sous la forme de nanoparticules, d'un diamètre compris entre 2 et 5 nm.
- Permettre la diffusion des gaz réactifs jusqu'aux sites de réaction, puis permettre l'évacuation des produits. De ce fait, les électrodes doivent avoir une structure poreuse.
- Permettre d'assurer la conduction ionique. Un ionomère est utilisé pour assurer le transport des protons entre la membrane et la couche catalytique.
- Permettre d'assurer la conduction électronique. Pour cela, un support carboné est utilisé comme conducteur. Ce support carboné est constitué de particules de carbone d'un diamètre compris entre 20 et 70 nm. Ces dernières permettent de former un chemin le long de la couche catalytique qui permettra le transfert électronique.

Puisque la cinétique de l'HOR est plus élevée que celle de l'ORR, la quantité de platine nécessaire est de ce fait moins importante à l'anode qu'à la cathode. Typiquement, les chargements en platine cathodique et anodique sont de l'ordre de 0.1 – 0.5 mg/cm² et 0.05 – 0.2 mg/cm². Cette différence de chargement implique aussi une épaisseur d'électrode différente pour les deux électrodes, la cathode est généralement plus épaisse que l'anode (Figure 1-12).

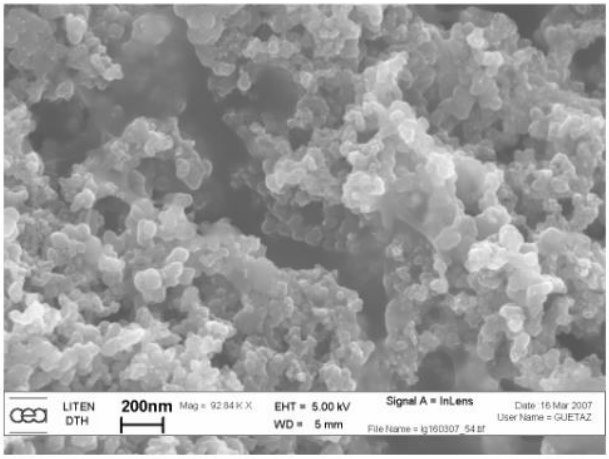
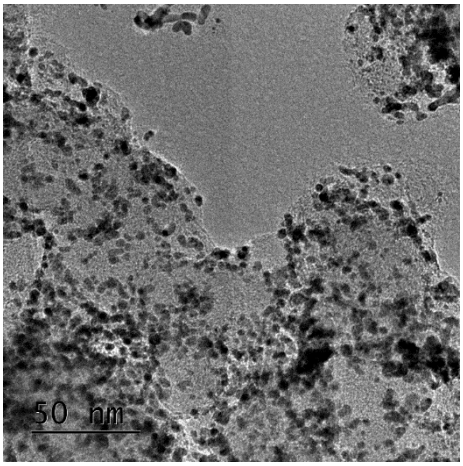


Figure 1-11 : *Image par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'une couche catalytique à base de Pt/C. Image tirée de* [79].



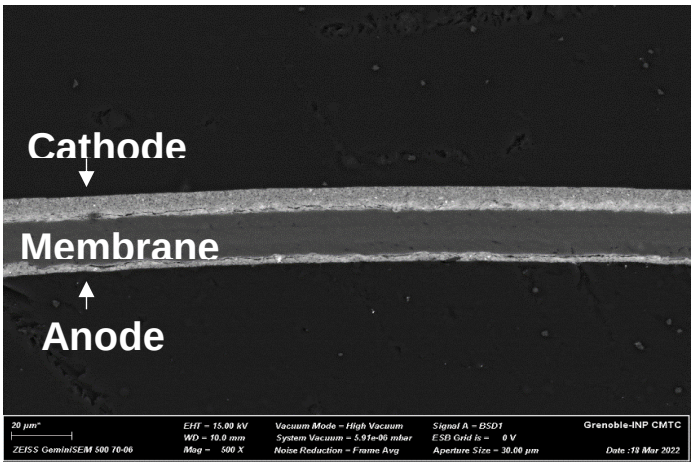


Figure 1-12 *: Image faite par Microscopie Electronique en transmission (MET) d'un catalyseur Pt/C (gauche)* [80]. *Image d'une coupe d'AME faite par MEB.*

La Figure 1-11 est une image par MEB (Microscopie Electronique à Balayage) d'une couche catalytique à base de Pt/C. A l'aide de cette image, on observe les agglomérats des particules de carbone liées entre elles à l'aide de films minces d'ionomère, formant de fait une structure poreuse. La Figure 1-12 montre la répartition des particules de platine (point noir) sur le carbone pour un chargement de 0.3 mg_{pt}/cm^2.

L'ensemble de la membrane et les deux électrodes donne ce qu'on appelle un assemblage membrane-électrode (AME). Cet AME peut être fabriqué de deux façons différents : la méthode de Catalyst Coated Membrane (CCM) et la méthode de Catalyst Coated Backing (CCB).

- La première méthode de fabrication, la méthode CCM consiste à déposer directement l'électrode sur la membrane. Pour cela, l'électrode est faite par la technique de spray (« spray coating ») ou par transfert thermique (méthode « decal transfer »). Pour cette dernière, l'électrode est enduite sur une feuille polymère (généralement du Teflon) puis ensuite transférée sur la membrane par pressage à chaud.
- La deuxième méthode, CCB, consiste à déposer l'électrode sur la GDL, par technique de spray ou de sérigraphie. Dans ce cas-là, ce qui est formée est la GDE (Gas Diffusion Electrode), qui est constituée de la couche active avec la couche de diffusion. Puis avec deux GDE et une membrane entre les deux, l'AME peut être réalisée par pressage à chaud.

Il a été montré via de nombreuses études que les CCM donnent de meilleures performances que les CCB, ainsi qu'une meilleure durabilité [81–85] (Figure 1-13).

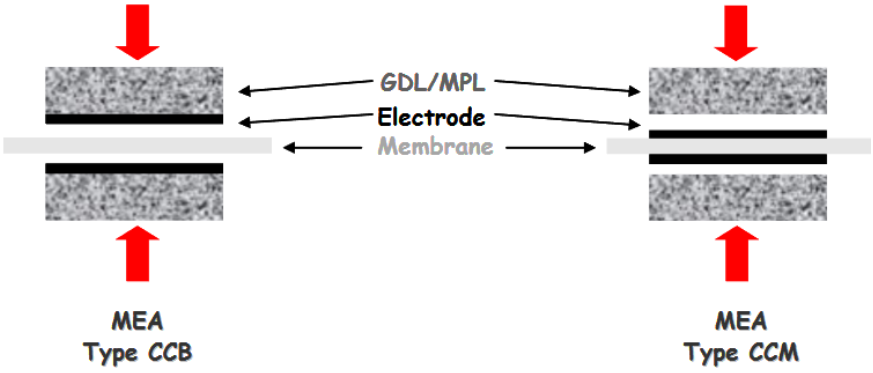


Figure 1-13 : *Représentation des deux procédés de fabrication d'une AME par méthode CCB et CCM. Image tirée de* [86].

Les réactions électrochimiques qui se déroulent dans les électrodes se font dans une zone appelée « zone de triple contact » (Triple Phase Boundary, TPB). Cette zone triple se situe à l'interface du catalyseur, du support carboné et du ionomère (Figure 1-14). Toutefois, le TPB reste un concept qui ne peut fonctionner en pratique : la surface d'un point ou d'une ligne étant nulle, cela correspondrait à des densités surfaciques de flux de matières et de chaleur infinies.

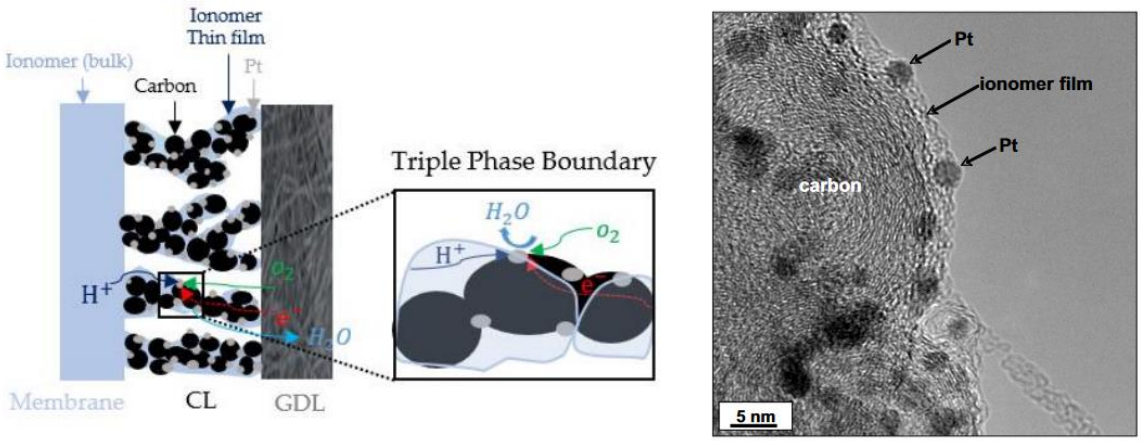


Figure 1-14 : *A gauche, représentation de la couche catalytique avec le point de triple contact. A droite, Image faite par MET montrant un catalyseur Pt/C entouré d'un film d'ionomère. Images tirées de* [21][87].

Catalyseur

Les électrocatalyseurs les plus utilisés sont généralement des catalyseurs à base de platine, en raison de leur stabilité et activité dans un milieu acide [88]. L'efficacité d'un catalyseur est déterminée par son activité électrochimique, qui s'exprime par la densité de courant d'échange j_0 (expliqué §I.2.4). La courbe en volcan (Figure 1-4) montre l'évolution de l'activité électrochimique en fonction de l'enthalpie d'adsorption d'hydrogène sur différents métaux.

Les métaux du groupe des platinoïdes (tels que : Pt, Re, Rh et Ir) sont actuellement les catalyseurs les plus efficaces : ils présentent la meilleure densité de courant d'échange pour une enthalpie d'adsorption modérée. Dans ce groupe des platinoïdes, le platine reste de loin le métal avec la meilleure activité en tant que catalyseur. Toutefois, le platine est un métal noble très onéreux et qui se trouve être une ressource en quantité limitée sur la Terre, d'où l'objectif de cette thèse (Projet ALPE, Advanced Low-Platinum hierarchical Elctrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells) visant à réduire la quantité de platine contenue dans les électrodes tout en gardant des performances élevées. Les efforts portent principalement sur la réduction du chargement de la cathode dû à une cinétique de réduction d'oxygène plus lente, la quantité de platine nécessaire est donc plus importante que pour l'anode. Pour cette raison plus de 40% du coût actuel des PEMFC (40 USD $k.W^{-1}$) viennent des catalyseurs de platine utilisés à la cathode [88].

L'utilisation de nanostructure d'alliage de Pt-M (avec M un métal moins noble) permet de réduire la quantité de platine tout en ayant une activité catalytique équivalant ou supérieure [89,90]. On peut retrouver des alliages binaires tels que Pt-Ru, Pt-Co, Pt-Ni ou Pt-Cr [91–94] ou des alliages ternaires tels que Pt-Ru-(Mo, Ni, Co ou Cr), Pt-Mn-(Fe, Co, Ni, Cu, Mo ou Sn) ou Pt-Co-Cr [94–96].

Dans certains cas, le fait d'utiliser des métaux moins nobles comme le cobalt, leurs dissolution peuvent engendrer des problèmes de pollution de la membrane et des électrodes [97].

En outre, des catalyseurs sans platinoïdes ont été développés. Ces catalyseurs sont faits à base de carbones co-dopés aux métaux de transition et à l'azote, M-N-C avec M=Fe, Co ou/et Mn. Ils présentent des activités et des stabilités prometteuses pour de l'ORR en milieu acide [88,98–102].

Dégradation de l'électrode

L'une des principales causes des pertes de performances provient de la perte de surface active (ECSA) des électrodes Pt/C durant le fonctionnement de la pile. Ce phénomène de dégradation fût longuement étudié dans la littérature : il provient de quatre mécanismes de dégradation [103–105] :

- La corrosion du support carboné.
- Le mécanisme de migration et de coalescence des particules de Pt.
- Le mécanisme de dissolution/précipitation électrochimique du Pt
- Le mécanisme de dissolution/précipitation dans la membrane

La Figure 1-15 représente de manière schématique les quatre mécanismes de dégradation des électrodes à base de Pt/C

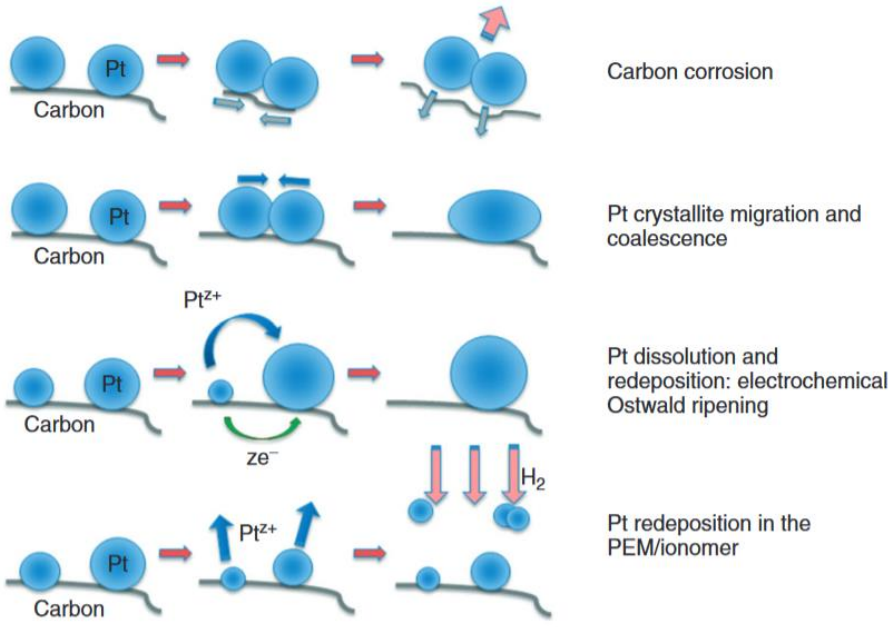


Figure 1-15 : *Représentation schématique des quatre mécanismes de dégradation des électrodes à base de Pt/c. Image tirée* [106].

La corrosion du support carboné entraîne un détachement des nanoparticules (Figure 1-15). Une fois que les particules de platine sont détachées du support carboné, elles sont susceptibles

de se retrouver sans interaction avec le ionomère ou/et le carbone. Ce qui entraine une diminution de la surface active électrochimique.

Le mécanisme de migration et de coalescence des particules de platine se traduit par un déplacement des particules de platine l'une vers l'autre pour n'en former qu'une seule. Ceci s'appelle la coalescence des particules de platine. Ce processus engendre des particules plus stables tout en minimisant leurs énergies de surface, mais au détriment de la surface active. Ce processus serait responsable de la perte de surface active quand la cellule fonctionne à des tensions faibles : la solubilité des particules de platine est en effet considérée comme négligeable au-dessous de 0.7 V [103].

Le mécanisme de dissolution/précipitation électrochimique du Pt ou appelé **la maturation d'Ostwald** se traduit par la dissolution des petites particules de platine et leur précipitation sur des particules plus grosses. Cette dissolution du platine peut se faire soit en une seule étape (1.81) ou selon le mécanisme donné par Rinaldo et al. [107] en deux étapes : une production d'oxyde (1.82) puis une réaction chimique en milieu acide (1.83).

$$Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^- \qquad E^0 = 1.19 + 0.029 \log[Pt^{2+}] \qquad (1.81)$$

$$Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = 0.98 - 0.059pH \qquad (1.82)$$

$$PtO + 2H^+ \rightarrow Pt + H_2O \qquad \log[Pt^{2+}] = -7.06 - 2pH \qquad (1.83)$$

De plus, les oxydes de platine PtO peuvent former d'autres oxydes de surface PtO_2 (1.84) et se dissoudre électrochimiquement (1.85) :

$$PtO + H_2O \rightarrow PtO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad E^0 = 1.045 - 0.0591pH \qquad (1.84)$$

$$PtO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pt^{2+} + H_2O \qquad E^0 = 0.837 - 0.118pH - 0.0295 \log[\mathrm{Pt2+}] \qquad (1.85)$$

Les ions Pt^{2+} produits lors de la dissolution des particules de platine diffusent à travers la couche de ionomère à l'échelle nanométrique. Puis ils précipitent sur des particules plus grandes déjà existantes (Figure 1-15), ce qui entraine une augmentation de la taille des grosses particules et une disparition des petites particules [103,108,109]. Cette disparition serait à l'origine de la perte de surface active lorsque la tension de la cathode est supérieure à 0.8 V vs RHE : aux potentiels élevés, le mécanisme dissolution/précipitation est prédominant sur le mécanisme de migration/coalescence [110,111]. Certains auteurs suggèrent toutefois que les deux mécanismes se produisent malgré tout en parallèle [112,113].

La dissolution et précipitation dans la membrane se traduit aussi par une dissolution du platine. Ce platine dissout est réduit chimiquement par des molécules de dihydrogène (Figure 1-15). La diffusion de l'hydrogène à travers la membrane depuis l'anode joue un rôle essentiel dans la déposition du platine : il favorise la réduction des ions platine qui sont dissout à haut potentiel à la cathode. Cette diffusion a lieu à l'échelle micrométrique. Ce mécanisme conduit à une perte de platine et d'activité d'électrode, mais aussi à une formation d'une bande de platine dans la membrane (Figure 1-16) souvent observée lors de test de vieillissement [108,114]. L'emplacement de la bande de platine dans la membrane dépend des conditions opératoires de la pile à combustible, telles que la pression partielle des réactifs aux électrodes, la perméabilité de la membrane aux gaz, la température de fonctionnement, le potentiel etc… (Figure 1-16) [68,108,114–118].

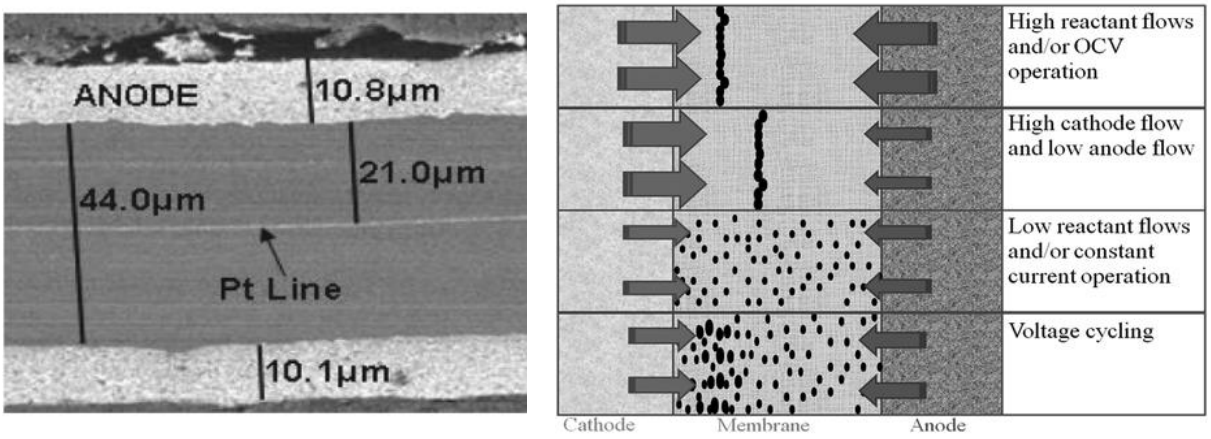


Figure 1-16 : *Gauche : Coupe transversale d'une AME faite par MEB après un fonctionnement de 700h à l'OCV sous un flux de H_2/O_2 aux conditions : 95°C, 100% HR et 300 kPaabs. Droite : Représentation schématique des différents comportements du platine dans la membrane dans conditions de fonctionnement. Images tirées de* [47,119].

Dégradation du support carboné.

Les particules de platine sont dispersées sur un support carboné, ce qui permet d'augmenter la surface spécifique du catalyseur. Le carbone apporte à l'électrode la conductivité électronique et la stabilité mécanique nécessaire à son fonctionnement. Le carbone est en effet un matériau très abondant et peu coûteux ce qui permet sa grande utilisation. Même avec tous ces avantages, le carbone a des inconvénients importants : à relativement faible potentiel, il devient thermodynamiquement instable et le potentiel de la cathode est suffisant pour qu'il s'oxyde.

De ce fait, la dégradation du support carboné est un autre facteur important de la durabilité des couches actives [120–123]. La réaction d'oxydation du carbone peut se produire dès que le potentiel de l'électrode devient supérieur à 0.207 V vs RHE (potentiel thermodynamique de la réaction, E^0) [121,124]. Le carbone peut s'oxyder en dioxyde de carbone CO_2 (1.86) et en monoxyde de carbone CO (1.87) aux potentiels standards 0.207 et 0.518 V vs RHE.

$$C + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E^0 = 0.207\,V\ vs\ RHE \qquad (1.86)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + 2H^+ + 2e^- \qquad E^{\,0} = 0.518\,V\ vs\ RHE \qquad (1.87)$$

La formation de CO_2 peut prévenir de la formation de CO dû à sa cinétique élevée, en suivant une réaction en deux étapes, par l'adsorption d'oxygène sur la surface (1.88) et (1.89) [125] :

$$C + H_2O \rightarrow CO_{ad} + 2H^+ + 2e^- \qquad (1.88)$$

$$CO_{ad} + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (1.89)$$

L'oxydation du carbone entraîne une dégradation de la surface active du catalyseur [126], une diminution de l'hydrophobicité de la couche active [123,127] et une perte de la connectivité électrique [128]. Dans certaines conditions, telle qu'une teneur en eau élevée, les réactions (1.86) et (1.87) sont favorisées, ce qui entraîne une corrosion du carbone plus importante [121,129,130]. De plus, une température de fonctionnement élevée [130–132], un chargement de platine important [43,120,133,134] et/ou un fonctionnement à un haut potentiel [121,132] peuvent entraîner également une augmentation de la cinétique de la corrosion du carbone

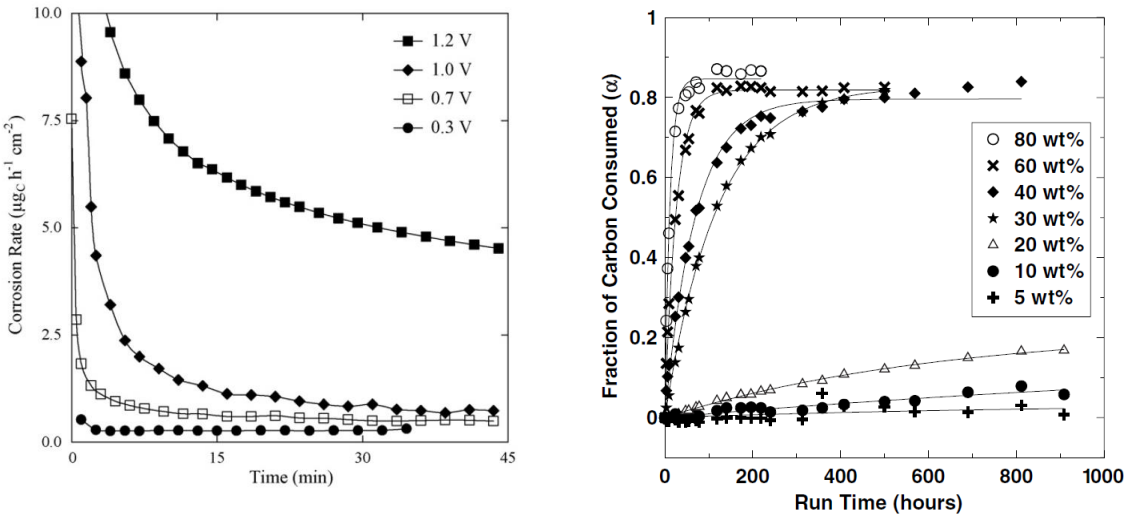


Figure 1-17 : *Gauche : Taux de corrosion du carbone pour différents potentiels (compris entre 0.3 – 1.2 V) en fonction du temps. Droite : Fraction de carbone pour différents pourcentage massique de platine (compris entre 5-80%) en fonction du temps, à un potentiel de 1.2 V et une température de 195°C. Figures tirées de* [121] *et* [120].

Maass et al [121] ont étudié le taux de corrosion du carbone en fonction du temps de fonctionnement à différents potentiels (entre 0.3 – 1.2 V) pour des électrodes à base de Pt/C (Figure 1-17, gauche). Leurs résultats montrent que la corrosion du carbone augmente fortement quand le potentiel de l'électrode dépasse les 1 V. En complément de l'étude de Maass et al

[121], Stevens et al. [120] ont caractérisé la fraction de carbone consommée selon différents pourcentages massiques de platine lors d'un fonctionnement à 1.2V et à 195°C. Ils ont constaté que lorsque le pourcentage massique de platine augmente, cela augmente la vitesse de réaction de la corrosion du carbone (Figure 1-17, droite).

En outre, Maass et al. [121] ont proposé un mécanisme qui peut expliquer l'accélération de la corrosion du carbone avec l'augmentation du pourcentage massique en platine. Ce mécanisme se base sur l'équation (1.89), où les oxydes de carbone adsorbés à la surface se transforment en CO_2 au contact d'oxyde de platine ($PtOH_{ad}$) selon les équations (1.90) et (1.91).

$$Pt + H_2O \rightarrow PtOH_{ad} + H^+ + e^- \quad (1.90)$$

$$CO_{ad} + PtOH_{ad} \rightarrow Pt + CO_2 + H^+ + e^- \quad (1.91)$$

La corrosion du carbone n'entraîne pas seulement une dégradation de la conductivité électronique du support carboné mais peut aussi se traduire par des phénomènes d'agglomération ou de détachement des nanoparticules de platine ainsi qu'une modification de la structure des pores et l'amincissement de l'électrode (Figure 1-18) [106,133,135,136]. Ces différentes dégradations engendrent une baisse de la surface active électrochimique et donc une perte des performances générales de la pile à combustible.

Dubau et al. [122] ont montré un lien direct entre la perte de porosité du carbone dans la couche cathodique et la défaillance de la membrane (micro-trous). Cette étude a été réalisée sur un stack PEMFC constitué de 110 cellules après un fonctionnement de longue durée (12860 h, soit 18 mois environ). Leurs résultats montrent que le support à base de carbone à haute surface spécifique (HSAC – High Surface Area Carbon) est corrodé irréversiblement à l'endroit où la membrane est trouée. Cette corrosion est dû à des radicaux qui sont formés par la perméation de l'hydrogène à travers les trous de la membrane.

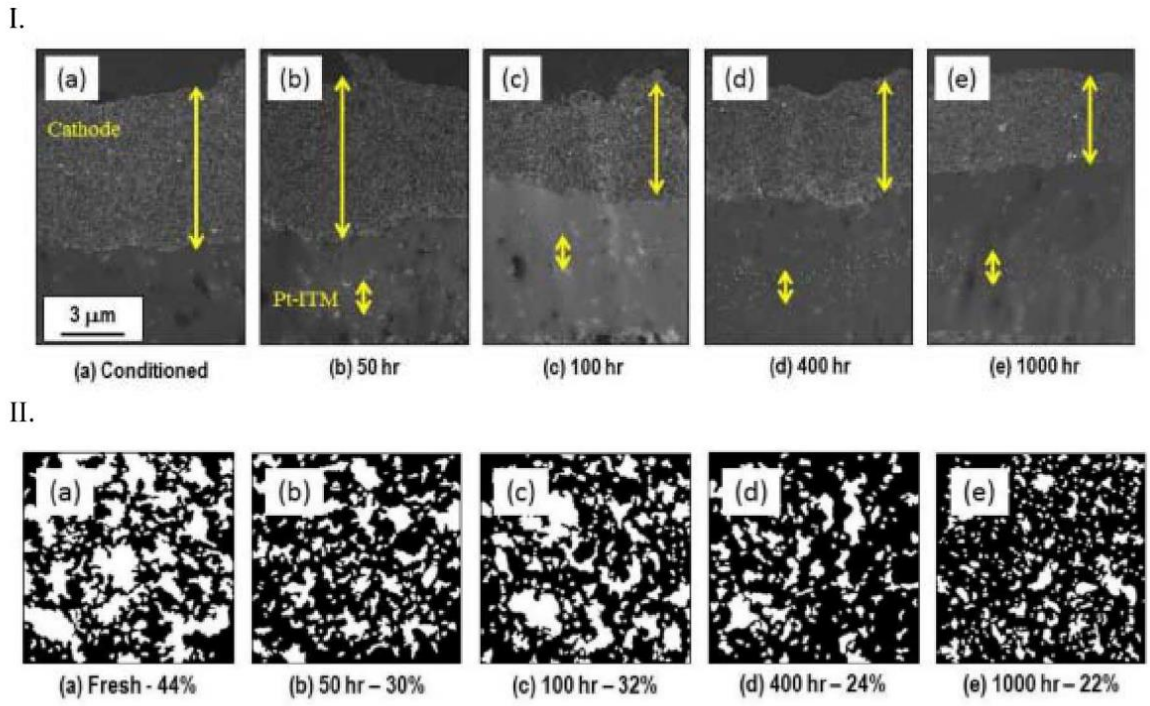


Figure 1-18 : *I - Série d'image en coupe transversale des couches cathodiques à base de Pt/Vulcan faite par HAADF-STEM. Les flèches jaunes correspondent aux épaisseurs. II – Série d'image de la structure des couches cathodiques faite par MET binaire. Le noir correspond à la structure de carbone et le blanc à la porosité. (a) après conditionnement (BOL – Beginning of Life), (b) après 50h, (c) après 100h, (d) après 400h et (e) après 1000h de test de vieillissement, basé sur un cyclage en potentiel en conditions humides. Image tirée de* [123].

En outre, Macauley et al [123] ont observé une réduction de l'épaisseur de la couche cathodique à base de Pt/Vulcan lors d'un vieillissement en potentiel. De plus, lors de leur caractérisation, il a été aussi observé une diminution de la porosité, ce qui permet d'expliquer les pertes de performance de la pile à combustible à forte densité des courant. D'autres travaux ont été réalisés sur la corrosion du carbone par cyclage en potentiel en modifiant le profil du cycle, l'amplitude, voire la fréquence [78,127,135,137–140]

La dégradation du support carboné peut aussi être engendrée par d'autres sources telles que les conditions de démarrage/arrêt [141,142] et le *fuel starvation* [143]. Le *fuel starvation* correspond au phénomène de déficit local (ou global) en hydrogène à l'anode. Ce phénomène engendre une montée locale des potentiels anodique et cathodique. Cela conduit à une dégradation prématurée des électrodes (Ce phénomène est détaillé davantage dans la thèse de Sofyane Abbou [15]) .

Dégradation du liant ionomère

Comme pour les deux autres composants d'une électrode, le liant ionomère de l'électrode est sujet à des dégradations. Contrairement aux autres composants de l'électrode, il y a très peu de travaux sur l'étude de la dégradation du liant. Les deux raisons majeures à ce manque de travaux

sont la faible proportion de ionomère dans l'électrode et de la difficulté à différencier sa dégradation de celle de la membrane, notamment lors de l'analyse des produits de dégradation.

Parmi les travaux sur cette dégradation, Danerol et al. [144] ont observé une modification de la structure du liant ionomère après 13970 heure, soit environ 1,6 ans de fonctionnement à 60°C, à l'aide de mesures de diffraction des rayons X (DRX). Cette modification de structure correspond à une augmentation de la cristallinité du ionomère présent dans les électrodes.

Aoki et al. [145] ont étudié la dégradation du liant ionomère dû au crossover des gaz à l'aide d'une approche ex-situ. Un suivi des émissions d'ions fluorures (F^-) a permis de mettre en évidence cette dégradation (caractéristique de la dégradation du PFSA). Les auteurs montrent que l'humidité relative des gaz et la nature du liant ionomère ont un rôle sur sa dégradation.

Takazaki et al. [146] ont étudié la dégradation du liant ionomère PFSA après des tests de dégradation accélérés (cyclage en potentiel et à l'OCV) en utilisant la spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) ^{19}F. Lors de leur étude, ils ont observé six produits de dégradation issus de la décomposition de la chaine latérale du ionomère. Enfin, El Kaddouri et al. [147] ont étudié la dégradation du ionomère dans les électrodes d'une AME ayant fonctionné pendant 10400h. A l'aide de la RMN, après une extraction Soxhlet des électrodes, ils ont identifié un produit de dégradation dominant : $H\text{-}CF(CF_3)\text{-}O\text{-}CF_2\text{-}CF_2\text{-}SO_3H$ (1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,2,2,2-tetrafluoroethoxy) ethanesulfonic acid). Ce dernier fut également retrouvé dans les travaux de Takazaki et al. Ce produit était observé aux deux électrodes, ce qui permet de conclure que le mécanisme de dégradation est le même aux deux électrodes. La dégradation du liant ionomère a été observée à la cathode comme à l'anode. A l'aide de ces résultats, un mécanisme de dégradation du ionomère présent dans les électrodes fût proposé [147].

Bruijn et al. [78] ont proposé une synthèse des causes et mécanismes de dégradation des électrodes à base de Pt/C pour les PEMFC (Figure 1-19).

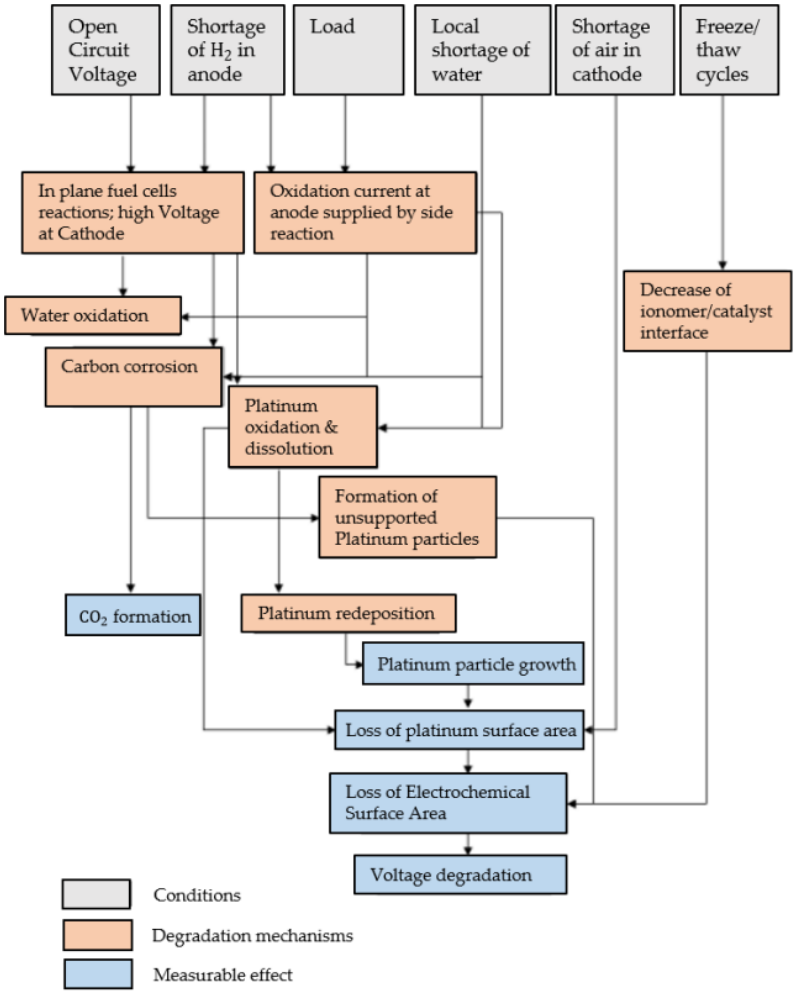


Figure 1-19 : *Synthèse des cause et mécanismes de dégradation des électrodes à base de Pt/C pour les PEMFC proposée par Bruijn et al. Image tirée de* [78].

1.3.3- Couches de diffusion (GDL)

On retrouve de chaque côté de l'AME, les couche de diffusion des gaz, ou GDL. Ces dernières sont composées généralement de deux couches différentes (Figure 1-20) : une couche microporeuse (MPL – Microporous Layer) une couche macroporeuse. La couche microporeuse est la plus fine des deux. Elle est composée de noir de carbone et d'un agent hydrophobe. La MPL est destinée à augmenter la capacité à expulser l'eau des couches catalytiques vers les canaux de gaz [148–150]. De plus, l'utilisation d'une MPL a des bénéficies pour la GDL : elle améliore l'utilisation d'une plus grande partie du catalyseur, elle améliore également l'interface entre la couche catalytique et la couche macroporeuse, donc permet de réduit la résistance de contact avec la couche catalytique et protège cette dernière des dégradations physiques que la couche macroporeuse peut apporter [151–155]. La couche macroporeuse est composée

principalement de matériaux carbonés, sous forme de papier, de tissu ou de feutre (Figure 1-21), avec ou sans agent hydrophobe.

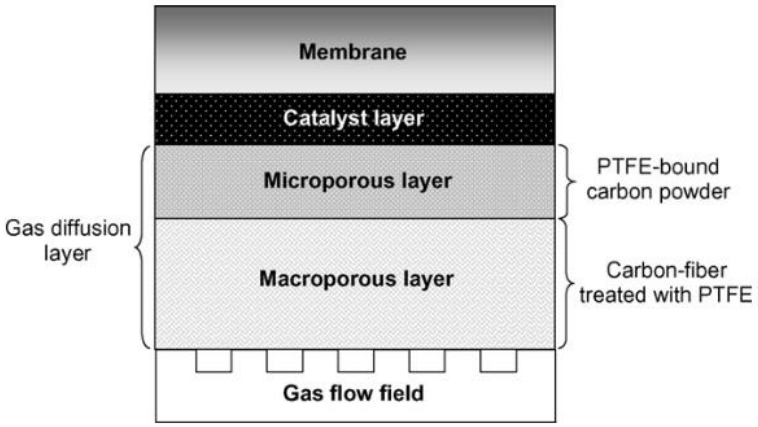


Figure 1-20 : *Schéma d'une demi-pile composée de la membrane, une couche catalytique et de la couche de diffusion (couche microporeuse + macroporeuse). Image tirée de* [149].

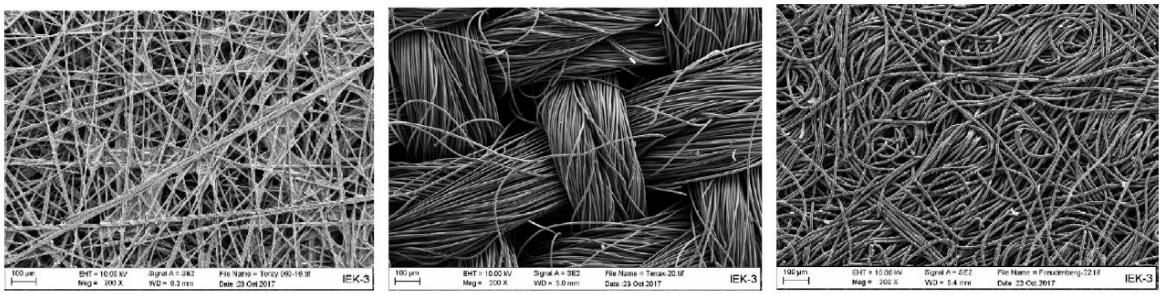


Figure 1-21 : *Image faite par MEB de plusieurs couches macroporeuses. (a) papier Toray, (b) tissu Tenax et (c) feutre Freudenberg. Image tirée de* [156].

La GDL assure différentes fonctions importantes [148,151,157] :

- La répartition homogène des gaz vers les sites de réaction de la cathode ou de l'anode.
- L'évacuation des produits de réaction. Elle permet d'évacuer l'eau sous forme liquide ou vapeur de la couche catalytique vers les canaux.
- L'élimination de la chaleur.
- La conductivité électronique.
- Support mécanique de l'AME.

Pour que la GDL possède de bonne performance, plusieurs facteurs sont à prendre en compte : son épaisseur, sa porosité, la taille des pores, sa teneur en carbone, sa perméabilité au gaz réactifs, son énergie de surface, sa conductivité thermique ainsi que son hydrophobicité [135,152,154,157,158].

Dégradation de la GDL.

De même que les deux précédentes couches de la pile à combustible, les GDL subissent différents types de dégradations. Les dégradations les plus courantes sont l'oxydation chimique, la corrosion électrochimique, la dissolution des matériaux, la dégradation mécanique et l'érosion.

L'oxydation chimique de la GDL résulte notamment de la présence de peroxyde d'hydrogène formés électrochimiquement et/ou chimiquement à l'anode et/ou à la cathode (voir §I.1.3.1-). Le carbone se corrode pour former du CO_2 selon un mécanisme en deux étape (1.92) et (1.93) :

$$C + H_2O_2 \rightarrow CO_{ad} + H_2O \quad (1.92)$$

$$CO_{ad} + H_2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (1.93)$$

La présence des peroxydes d'hydrogène provoque la corrosion chimique du carbone suivant les équations (1.92) et (1.93), ainsi que la perte de PTFE [159–162]. Les oxydes de surface formés lors de (1.92) entraînent une diminution de l'hydrophobicité, étant donné qu'ils sont plus hydrophiles. Cette corrosion peut aussi entraîner une perte de matière. Avec la perte de PTFE, la combinaison des deux résulte à une détérioration plus ou moins importante de la capacité de la GDL à évacuer l'eau.

La corrosion chimique du carbone découle de son oxydation (1.86) et (1.87). Ces deux réactions d'oxydation ont une cinétique de réaction lente. De ce fait, elles sont généralement négligées lors d'un fonctionnement normal. Mais lors de phases de fonctionnement plus agressives , comme pour des cycles de démarrage/arrêt, cette corrosion chimique du carbone de la GDL peut être impactante [163–165].

La dissolution des matériaux due à l'eau. La présence de conditions acides ou d'oxygène dans l'eau -sans même la présence de peroxyde d'hydrogène permet la dissolution des matériaux de la GDL. Ceci conduit à des modifications de la surface et la dissolution du PTFE, donc à une perte de l'hydrophobicité de la GDL [161,166].

La dégradation mécanique due à la compression lors de l'assemblage de la cellule. Cette force appliquée lors de l'assemblage a un effet important sur les propriétés de la GDL et aussi sur les performances de la cellule. La pression exercée lors du serrage de la cellule provoque un amincissement des GDL, qui a pour effet de diminuer leur porosité et leur capacité de transport de matière [167–170]. Une compression trop importante peut engendrer une dégradation permanente de la GDL pouvant aller jusqu'à la rupture ou le délaminage des fibres de carbone de la couche macroporeuse, le détachement du revêtement PTFE [171–174] et la rupture de la MPL [175]. De plus, lorsque la pile à combustible fonctionne, cela peut induire une dégradation

mécanique due à une compression cyclique liée au gonflement/rétrécissement de la membrane et aux vibrations/chocs externes [176,177].

Erosion de la GDL par le flux de gaz. Ce phénomène provient des gaz entrants dans les GDL pouvant atteindre des vitesses élevées, ce qui entraîne un frottement entre eux et la surface de la GDL provoquant de ce fait une dégradation pouvant être importante à long terme [166,178,179]. Cette érosion apparaît principalement côté cathode. Latorrata et al. [166] ont réalisé un test avec une cellule fictive sans couche catalytique (en gardant la membrane – donc sans phénomènes chimiques/électrochimiques), alimentée avec un fort débit d'air. Après 1000h de fonctionnement, ils ont observé une érosion de la surface de la GDL.

Les cycles de gel et dégel. Lors de démarrages à des températures négatives, la présence d'eau résiduelle ou générée par le fonctionnement peut subir un gel/dégel. Cela provoque des dilatations de volume et obstrue la structure poreuse de la GDL [180,181]. De ce fait, ce phénomène engendre des dégradations telles que des fissures sur les couches macro et microporeuse [182–184], de la perte de PTFE [185] et de la délamination entre les couches catalytiques et les GDL [186].

La Figure 1-22 présente une synthèse sur les différents conditions et mécanismes de dégradation de la GDL. L'image est tirée de [21] et adaptée de [163].

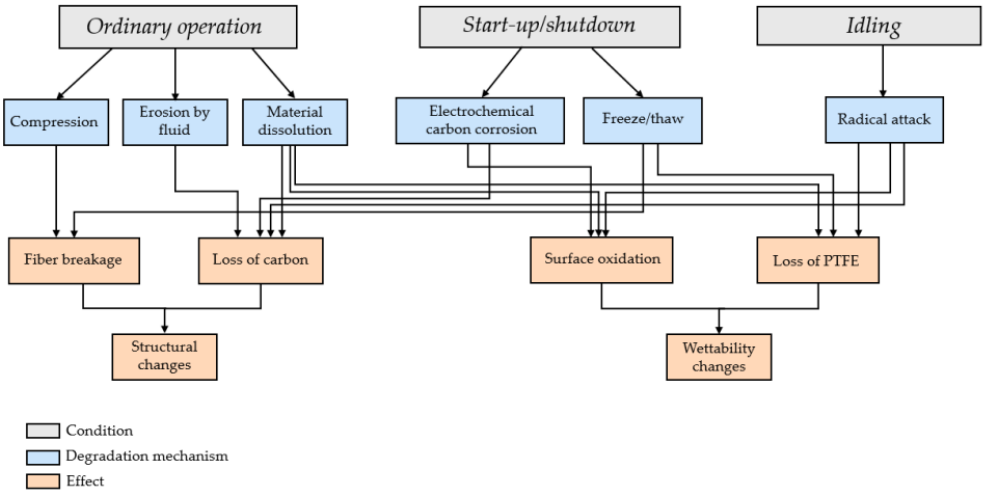


Figure 1-22 : *Synthèse sur les conditions, mécanismes et conséquences de la dégradation d'une GDL. Image tirée de* [21] *adapté de* [163].

1.4- Faible chargement en platine

Comme expliqué lors de la partie sur les électrodes (§I.1.3.2-), le but du projet européen ALPE qui finance ma thèse consiste à diminuer la teneur en platine à la cathode, pour les applications transport. Le but étant de viser une électrode avec un chargement en platine de 0.1 mg_{Pt}/cm^2. Avec un objectif de puissance équivalente minimum de 8 W/mg_{Pt} à une tension de

fonctionnement de 0.6 V et un objectif principale d'atteindre 10 $W/mg_{Pt.}$ De ce fait, par la suite de ce manuscrit, seule la valeur minimale est prise en objectif dans un premier temps.

Depuis quelques années, certains scientifiques obtiennent des résultats anormaux quand ils baissent le chargement en platine [187–189]. Weber et al. [190] ont résumé différents résultats de la littérature en une seule figure (Figure 1-23).

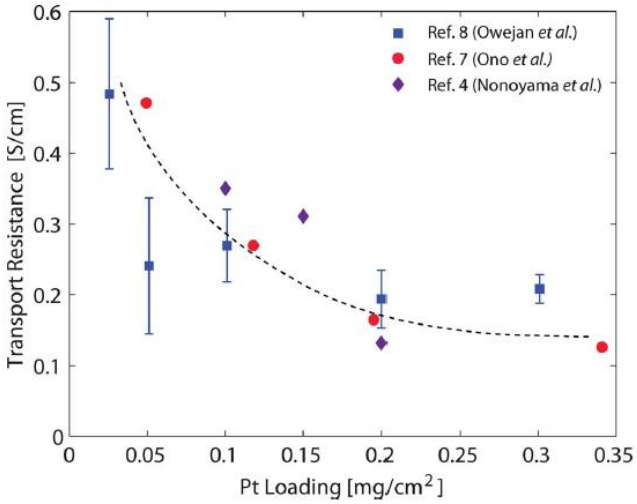


***Figure 1-23** : Résistance indéfinie de la cellule en fonction du chargement en platine (100% HR). La référence 8 de la figure correspond à* [188]*, 7 à* [189] *et 4 à* [187]*. La figure est tirée de* [190].

Lorsqu'on diminue le chargement en platine des électrodes, on observe une augmentation des résistances de transport. Cette résistance vient qu'importe la méthode d'élaboration de l'électrode à faible chargement, soit en diminuant l'épaisseur de cette dernière ou simplement en diluant le catalyseur par du carbone (c'est-à-dire baisser le ratio Pt/C tout en gardant l'épaisseur constante). Selon Weber et al. [190], cette résistance serait due à des effets locaux du catalyseur. Plus le chargement en platine diminue, plus le flux de gaz par sites de platine augmente ce qui engendrerait une augmentation des résistances de transport (Figure 1-24).

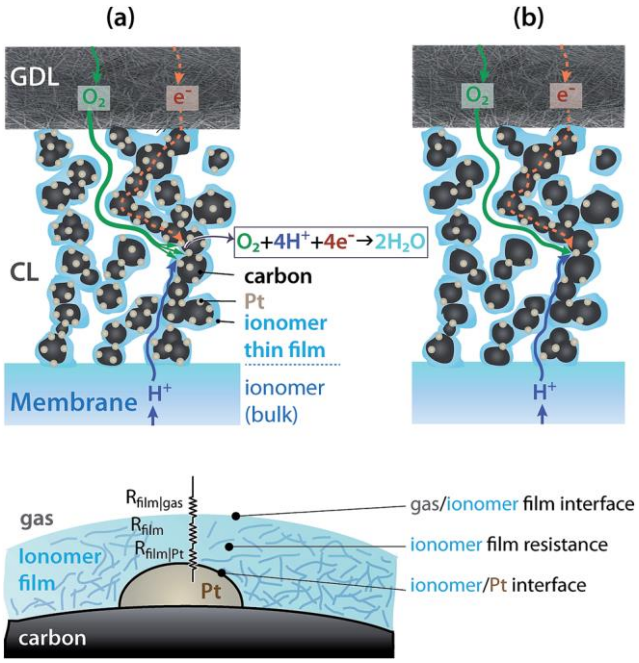


Figure 1-24 : *Schémas de la structure poreuse de la pile à combustible et le transport de l'O_2 et les électrons à travers (a) une couche avec un fort chargement en platine et (b) une couche avec un faible chargement en Pt. (c) zoom sur le transport à travers le film de ionomère recouvrant le site de platine. Figures tirées de* [190].

Cette résistance sera étudiée plus en détail lors du chapitre III à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

1.5- Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'importance de chaque composant d'une pile à combustible, leur utilité, leurs compositions et pour finir leurs phénomènes de dégradations. Parmi les différents composants d'une pile à combustible, l'AME (membrane + CL) est en grande partie responsable de la perte de performance de la PEMFC, dû à des dégradations de nature électrochimique, chimique, voire mécanique.

De plus, lors d'utilisation d'électrode à faible chargement de platine, d'autres facteurs perturbateurs sont présents tel qu'une augmentation de la résistance de transport de l'oxygène.

Dans les prochains chapitres, une étude de spectroscopie d'impédance électrochimique sur la couche qui limite la diffusion de l'oxygène sera présentée. Pour réaliser cette étude, plusieurs géométries de cellule et de chargement furent utilisées. Ensuite, les chapitres IV et V porteront sur les différentes caractérisations (Cartographie en performance et AST) faites sur différents AME (référence et projet).

1.6- Références

[1] J. Ramousse, Transferts couples masse-charge-chaleur dans une cellule de pile a combustible, (2005). files/245/TRANSFERTS COUPLES MASSE-CHARGE-CHALEUR dans cellule de pile à combustible.pdf.

[2] W. Nernst, Experimental and theoretical applications of thermodynamics to chemistry, Yale Unive, 1907.

[3] W. Nernst, Traité de chimie générale. Partie 1, Propriétés générales des corps, atome et molécule, A. Hermann, 1911.

[4] W. Nernst, Traité de chimie générale. Partie 2, Transformations de la matière et de l'énergie, A. Hermann, 1912.

[5] J. Ramousse, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet, Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells, J. Power Sources. 192 (2009) 435–441. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.038.

[6] T. Gaumont, Resistance protonique d'electrodes de piles a combustible a membrane (PEMFC) : effets de l'humidite et des degradations, Université de Lorraine, 2017.

[7] C. Francia, V.S. Ijeri, S. Specchia, P. Spinelli, Estimation of hydrogen crossover through Nafion® membranes in PEMFCs, J. Power Sources. 196 (2011) 1833–1839. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.058.

[8] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Zhang, H. Wang, PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C, J. Power Sources. 163 (2006) 532–537. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.026.

[9] S.A. Vilekar, R. Datta, The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources. 195 (2010) 2241–2247. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.023.

[10] S.T. Revankar, P. Majumdar, Fuel cells: Principles, design, and analysis. CRC Press, 2016. https://doi.org/10.1201/b15965

[11] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.S. Liu, H. Wang, J. Shen, A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, J. Power Sources. 165 (2007) 739–756. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.012.

[12] R.P. O'Hayre, Fuel cell fundamentals. John Wiley and Sons, 2006.

[13] M.K. Debe, Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, Nature. 486 (2012) 43–51. https://doi.org/10.1038/nature11115.

[14] A.L. Dicks, D.A.J. Rand, Fuel Cell Systems Explained. John Wiley and Sons, 2018.

[15] S. ABBOU, Phénomènes locaux instationnaires dans les piles à combustible à membrane (PEMFC) fonctionnant en mode bouché (dead-end), Université de Lorraine, 2015.

[16] A.A. Kulikovsky, A Physically–Based Analytical Polarization Curve of a PEM Fuel Cell, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) F263–F270. https://doi.org/10.1149/2.028403jes.

[17] O.Z. Sharaf, M.F. Orhan, An overview of fuel cell technology: Fundamentals and

applications, Renew. Sustain. Energy Rev. 32 (2014) 810–853. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.012.

[18] J. Kim, S. Lee, S. Srinivasan, C.E. Chamberlin, Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 2670–2674. https://doi.org/10.1149/1.2050072.

[19] K.C. Neyerlin, H.A. Gasteiger, C.K. Mittelsteadt, J. Jorne, W. Gu, Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1073. https://doi.org/10.1149/1.1897368.

[20] J.N. Schwämmlein, P.J. Rheinländer, Y. Chen, K.T. Freyer, H.A. Gasteiger, Anode Aging during PEMFC Start-Up and Shut-Down: H 2 -Air Fronts vs Voltage Cycles , J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F1312–F1322. https://doi.org/10.1149/2.0611816jes.

[21] S. Touhami, Apparition, détection et propagation des défauts à l'anode des piles à combustible à membrane échangeuse de protons, Université de Lorraine, 2022.

[22] J. Mainka, Local impedance in H2/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and experimental investigations, Université de Lorraine, 2011.

[23] W. Sheng, H.A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) B1529. https://doi.org/10.1149/1.3483106.

[24] R.M.Q. Mello, E.A. Ticianelli, D.Q. De Sho, C. Usp, platinum and Nafion @ covered platinum electrodes, Science (80-.). 42 (1997) 1031–1039.

[25] B.E. Conway, B. V. Tilak, Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H2, and the role of chemisorbed H, Electrochim. Acta. 47 (2002) 3571–3594. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00329-8.

[26] A.K. Meland, D. Bedeaux, S. Kjelstrup, A Gerischer phase element in the impedance diagram of the polymer electrolyte membrane fuel cell anode, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 21380–21388. https://doi.org/10.1021/jp050635q.

[27] S.A. Vilekar, I. Fishtik, R. Datta, Kinetics of the Hydrogen Electrode Reaction, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) B1040. https://doi.org/10.1149/1.3385391.

[28] J. Barber, S. Morin, B.E. Conway, Specificity of the kinetics of H2 evolution to the structure of single-crystal Pt surfaces, and the relation between opd and upd H, J. Electroanal. Chem. 446 (1998) 125–138. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00652-9.

[29] H. Wendt, B. Institut, T.U. Darmstadt, W. Ingenieure, D. Str, D.- Dieburg, E. V Spinacé, A. Oliveira, M. Linardi, I. De Pesquisas, A. Prof, L. Prestes, S.P. Sp, <QuimNova vol 28 (2005).pdf>, 28 (2005) 1066–1075. https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600023

[30] S. Trasatti, Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions, J. Electroanal. Chem. 39 (1972) 163–184. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80485-6.

[31] K. Kinoshita, Electrochemical Oxygen Technology, John Wiley & Sons, 1992.

[32] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®, J. Electroanal. Chem. 499 (2001) 85–94.

https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00492-7.

[33] N.M. Marković, T.J. Schmidt, V. Stamenković, P.N. Ross, Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review, Fuel Cells. 1 (2001) 105–116. https://doi.org/10.1002/1615-6854(200107)1:2<105::AID-FUCE105>3.0.CO;2-9.

[34] A. Lamibrac, Etude des dégradations dans les piles à combustible PEMFC pendant les phases de démarrage/arrêt, Université de Lorraine, 2013.

[35] J. Deseure, Coupling RTD and EIS modelling to characterize operating non-uniformities on PEM cathodes, J. Power Sources. 178 (2008) 323–333. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.071.

[36] P. Atkins, J. de Paula, Atkins' Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 2006.

[37] Y. Bultel, K. Wiezell, F. Jaouen, P. Ozil, G. Lindbergh, Investigation of mass transport in gas diffusion layer at the air cathode of a PEMFC, Electrochim. Acta. 51 (2005) 474–488. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.007.

[38] M. Ciureanu, R. Roberge, Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostics and modeling of air cathodes, J. Phys. Chem. B. 105 (2002) 3531–3539. https://doi.org/10.1021/jp003273p.

[39] B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review, J. Memb. Sci. 259 (2005) 10–26. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.035.

[40] A.S. Arico', V. Baglio, A. Di Blasi, V. Antonucci, L. Cirillo, A. Ghielmi, V. Arcella, Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer for high temperature direct methanol fuel cells, Desalination. 199 (2006) 271–273. https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.065.

[41] M.P. Rodgers, B.P. Pearman, N. Mohajeri, L.J. Bonville, D.K. Slattery, Effect of perfluorosulfonic acid membrane equivalent weight on degradation under accelerated stress conditions, Electrochim. Acta. 100 (2013) 180–187. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.112.

[42] J. Li, M. Pan, H. Tang, Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, RSC Adv. 4 (2014) 3944–3965. https://doi.org/10.1039/c3ra43735c.

[43] R. Borup, J. Meyers, B.S. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, X.J. Boncella, J.E. Mcgrath, O.M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, Chem. Rev. (2007) 3904–3951. doi: 10.1021/cr050182l

[44] M. Robert, A. El Kaddouri, J.C. Perrin, K. Mozet, J. Dillet, J.Y. Morel, O. Lottin, The impact of chemical-mechanical ex situ aging on PFSA membranes for fuel cells, Membranes (Basel). 11 (2021). https://doi.org/10.3390/membranes11050366.

[45] R. Mukundan, A.M. Baker, A. Kusoglu, P. Beattie, S. Knights, A.Z. Weber, R.L. Borup, Membrane Accelerated Stress Test Development for Polymer Electrolyte Fuel Cell

Durability Validated Using Field and Drive Cycle Testing, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F3085–F3093. https://doi.org/10.1149/2.0101806jes.

[46] M. Zatoń, J. Rozière, D.J. Jones, Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: A review, Sustain. Energy Fuels. 1 (2017) 409–438. https://doi.org/10.1039/c7se00038c.

[47] M.P. Rodgers, L.J. Bonville, H.R. Kunz, D.K. Slattery, J.M. Fenton, Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime, (2012). https://doi.org/10.1021/cr200424d

[48] A. Collier, H. Wang, X. Zi, J. Zhang, D.P. Wilkinson, Degradation of polymer electrolyte membranes, 31 (2006) 1838–1854. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.006.

[49] A.B. Laconti, M. Hamdan, R.C. Mcdonald, Mechanisms of membrane degradation, Wiley (2010). https://doi.org/10.1002/9780470974001.f303055

[50] L. Ghassemzadeh, K. Kreuer, J. Maier, K. Mu, Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy, (2010) 14635–14645. https://doi.org/10.1021/jp102533v

[51] L. Gubler, S.M. Dockheer, W.H. Koppenol, Radical (HO , H and HOO) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells, 158 (2011). https://doi.org/10.1149/1.3581040.

[52] V.A. Online, P. Fru, G. Gescheidt, J.T. To, Holistic approach to chemical degradation of Nafion membranes in fuel cells : modelling and predictions †, (2020) 5647–5666. https://doi.org/10.1039/c9cp04986j.

[53] A. Pozio, R.F. Sil, M. De Francesco, L. Giorgi, Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination, 48 (2003) 1543–1549. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00026-4.

[54] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, Electrochim. Acta. 51 (2006) 5746–5753. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.008.

[55] V. Mittal, R. Kunz, J. Fenton, H 2 O 2 Formation Mechanism in PEMFC , ECS Trans. 1 (2006) 295–301. https://doi.org/10.1149/1.2214562.

[56] T. Okada, Effect of ionic contaminants, in: Handb. Fuel Cells, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2010. https://doi.org/10.1002/9780470974001.f303054.

[57] J.G. Goodwin, K. Hongsirikarn, S. Greenway, S. Creager, Effect of cations (Na+, Ca2+, Fe3+) on the conductivity of a Nafion membrane, J. Power Sources. 195 (2010) 7213–7220. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.005.

[58] T. Wilberforce, O. Ijaodola, E. Ogungbemi, F.N. Khatib, T. Leslie, Z. El-Hassan, J. Thomposon, A.G. Olabi, Technical evaluation of proton exchange membrane (PEM) fuel cell performance – A review of the effects of bipolar plates coating, Renew. Sustain. Energy Rev. 113 (2019) 109286. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109286.

[59] Y. Yang, X. Ning, H. Tang, L. Guo, H. Liu, Effects of Potential on Corrosion Behavior of Uncoated SS316L Bipolar Plate in Simulated PEM Fuel Cell Cathode Environment, Fuel Cells. 14 (2014) 868–875. https://doi.org/10.1002/fuce.201300288.

[60] J. Xie, D.L. Wood, D.M. Wayne, T.A. Zawodzinski, P. Atanassov, R.L. Borup, Durability of PEFCs at High Humidity Conditions, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A104. https://doi.org/10.1149/1.1830355.

[61] M. Danilczuk, F.D. Corns, S. Schlick, Visualizing chemical reactions and crossover processes in a fuel cell inserted in the esr resonator: Detection by spin trapping of oxygen radicals, nafion-derived fragments, and hydrogen and deuterium atoms, J. Phys. Chem. B. 113 (2009) 8031–8042. https://doi.org/10.1021/jp901597f.

[62] The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci. 147 (1934) 332–351. https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221.

[63] T. Tsuneda, Fenton reaction mechanism generating no OH radicals in Nafion membrane decomposition, Sci. Rep. 10 (2020) 1–13. https://doi.org/10.1038/s41598-020-74646-0.

[64] D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, M.E. Tisack, Advanced materials for improved PEMFC performance and life, J. Power Sources. 131 (2004) 41–48. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.023.

[65] M. Robert, A. El Kaddouri, J.C. Perrin, J. Raya, O. Lottin, Time-resolved monitoring of composite Nafion^{TM} XL membrane degradation induced by Fenton's reaction, J. Memb. Sci. 621 (2021). https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118977.

[66] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study, J. Electroanal. Chem. 495 (2001) 134–145. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00407-1.

[67] F.N. Büchi, M. Inaba, T.J. Schmidt, eds., Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability, Springer New York, New York, NY, 2009. https://doi.org/10.1007/978-0-387-85536-3.

[68] A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, Membrane degradation mechanism during open-circuit voltage hold test, J. Power Sources. 182 (2008) 39–47. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.03.078.

[69] N. Zhao, Y. Chu, Z. Xie, K. Eggen, F. Girard, Z. Shi, Effects of Fuel Cell Operating Conditions on Proton Exchange Membrane Durability at Open-Circuit Voltage, Fuel Cells. 20 (2020) 176–184. https://doi.org/10.1002/fuce.201900173.

[70] P.M. Ngo, T. Karimata, T. Saitou, K. Ito, Effect of current density on membrane degradation under the combined chemical and mechanical stress test in the PEMFCs, J. Power Sources. 556 (2023) 232446. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232446.

[71] R. Singh, P.C. Sui, K.H. Wong, E. Kjeang, S. Knights, N. Djilali, Modeling the Effect of Chemical Membrane Degradation on PEMFC Performance, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F3328–F3336. https://doi.org/10.1149/2.0351806jes.

[72] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, T. Madden, Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 44 (2006) 2346–2357. https://doi.org/10.1002/polb.20863.

[73] S.J. Lee, C. De Hsu, C.H. Huang, Analyses of the fuel cell stack assembly pressure, J. Power Sources. 145 (2005) 353–361. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.057.

[74] M. Pan, C. Pan, C. Li, J. Zhao, A review of membranes in proton exchange membrane fuel cells: Transport phenomena, performance and durability, Renew. Sustain. Energy Rev. 141 (2021) 110771. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110771.

[75] S.C. Yeo, A. Eisenberg, Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers, J. Appl. Polym. Sci. 21 (1977) 875–898. https://doi.org/10.1002/app.1977.070210401.

[76] Y. Tang, A. Kusoglu, A.M. Karlsson, M.H. Santare, S. Cleghorn, W.B. Johnson, Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrolyte membrane and its simulated performance in PEM fuel cells, J. Power Sources. 175 (2008) 817–825. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.093.

[77] Y. Tang, A.M. Karlsson, M.H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, W.B. Johnson, An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane, Mater. Sci. Eng. A. 425 (2006) 297–304. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.055.

[78] F.A. De Bruijn, V.A.T. Dam, G.J.M. Janssen, Review: Durability and degradation issues of PEM fuel cell components, Fuel Cells. 8 (2008) 3–22. https://doi.org/10.1002/fuce.200700053.

[79] B. Vion-Dury, Mécanismes de vieillissement des électrocatalyseurs de pile à combustible de type PEMFC, Université de Grenoble, 2011.

[80] R. Sgarbi De Moraes, W. Ait Idir, Q. Labarde, M. Mermoux, P. Wu, J. Mainka, J. Dillet, C. Marty, F. Micoud, O. Lottin, M. Chatenet, Does the platinum-loading in proton-exchange membrane fuel cell cathodes influence the durability of the membrane-electrode assembly?, Ind. Chem. Mater. (2023). https://doi.org/10.1039/D3IM00059A.

[81] S. Vierrath, M. Breitwieser, M. Klingele, B. Britton, S. Holdcroft, R. Zengerle, S. Thiele, The reasons for the high power density of fuel cells fabricated with directly deposited membranes, J. Power Sources. 326 (2016) 170–175. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.132.

[82] S.A. Mauger, J.R. Pfeilsticker, M. Wang, S. Medina, A.C. Yang-Neyerlin, K.C. Neyerlin, C. Stetson, S. Pylypenko, M. Ulsh, Fabrication of high-performance gas-diffusion-electrode based membrane-electrode assemblies, J. Power Sources. 450 (2020) 227581. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227581.

[83] M. Prasanna, H.Y. Ha, E.A. Cho, S.A. Hong, I.H. Oh, Investigation of oxygen gain in polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources. 137 (2004) 1–8. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.05.034.

[84] H. Tang, S. Wang, S.P. Jiang, M. Pan, A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells, J. Power Sources. 170 (2007) 140–144. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.062.

[85] A.C. Bhosale, P.C. Ghosh, L. Assaud, Preparation methods of membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells and unitized regenerative fuel cells: A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 133 (2020) 110286. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110286.

[86] A. El Kaddouri, Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère des électrodes de pile à combustible, Université de Grenoble, 2014.

[87] K. More, R. Borup, K. Reeves, Identifying Contributing Degradation Phenomena in PEM Fuel Cell Membrane Electride Assemblies Via Electron Microscopy, ECS Trans. 3 (2006) 717–733. https://doi.org/10.1149/1.2356192.

[88] X.X. Wang, M.T. Swihart, G. Wu, Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation, Nat. Catal. 2 (2019) 578–589. https://doi.org/10.1038/s41929-019-0304-9.

[89] A. Kongkanand, M.F. Mathias, The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, J. Phys. Chem. Lett. 7 (2016) 1127–1137. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b00216.

[90] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y.M. Choi, P. Liu, M.B. Vukmirovic, J.X. Wang, R.R. Adzic, Core-protected platinum monolayer shell high-stability electrocatalysts for fuel-cell cathodes, Angew. Chemie - Int. Ed. 49 (2010) 8602–8607. https://doi.org/10.1002/anie.201004287.

[91] M. Lopez-Haro, L. Dubau, L. Guétaz, P. Bayle-Guillemaud, M. Chatenet, J. André, N. Caqué, E. Rossinot, F. Maillard, Atomic-scale structure and composition of Pt3Co/C nanocrystallites during real PEMFC operation: A STEM-EELS study, Appl. Catal. B Environ. 152–153 (2014) 300–308. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.034.

[92] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces, Nat. Mater. 6 (2007) 241–247. https://doi.org/10.1038/nmat1840.

[93] S. Mukerjee, S. Srinivasan, Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells, J. Electroanal. Chem. 357 (1993) 201–224. https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80380-Z.

[94] M. Ammam, E.B. Easton, Oxygen reduction activity of binary PtMn/C, ternary PtMnX/C (X = Fe, Co, Ni, Cu, Mo and, Sn) and quaternary PtMnCuX/C (X = Fe, Co, Ni, and Sn) and PtMnMoX/C (X = Fe, Co, Ni, Cu and Sn) alloy catalysts, J. Power Sources. 236 (2013) 311–320. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.029.

[95] V. Mehta, J.S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, J. Power Sources. 114 (2003) 32–53. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00542-6.

[96] B. Moreno, J.R. Jurado, E. Chinarro, Pt-Ru-Co catalysts for PEMFC synthesized by combustion, Catal. Commun. 11 (2009) 123–126. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.09.010.

[97] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, Heterogeneities of aging within a PEMFC MEA, Fuel Cells. 12 (2012) 188–198. https://doi.org/10.1002/fuce.201100073.

[98] H. Zhang, S. Hwang, M. Wang, Z. Feng, S. Karakalos, L. Luo, Z. Qiao, X. Xie, C. Wang, D. Su, Y. Shao, G. Wu, Single Atomic Iron Catalysts for Oxygen Reduction in Acidic Media: Particle Size Control and Thermal Activation, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 14143–14149. https://doi.org/10.1021/jacs.7b06514.

[99] H.T. Chung, D.A. Cullen, D. Higgins, B.T. Sneed, E.F. Holby, K.L. More, P. Zelenay, Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR

catalyst, Science (80-.). 357 (2017) 479–484. https://doi.org/10.1126/science.aan2255.

[100] L. Osmieri, D.A. Cullen, H.T. Chung, R.K. Ahluwalia, K.C. Neyerlin, Durability evaluation of a Fe–N–C catalyst in polymer electrolyte fuel cell environment via accelerated stress tests, Nano Energy. 78 (2020) 105209. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105209.

[101] R. Othman, A.L. Dicks, Z. Zhu, Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 357–372. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.095.

[102] A. Serov, M.H. Robson, B. Halevi, K. Artyushkova, P. Atanassov, Highly active and durable templated non-PGM cathode catalysts derived from iron and aminoantipyrine, Electrochem. Commun. 22 (2012) 53–56. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.04.029.

[103] Y. Shao-Horn, W.C. Sheng, S. Chen, P.J. Ferreira, E.F. Holby, D. Morgan, Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells, Top. Catal. 46 (2007) 285–305. https://doi.org/10.1007/s11244-007-9000-0.

[104] P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H.A. Gasteiger, Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A2256. https://doi.org/10.1149/1.2050347.

[105] B. Vion-Dury, M. Chatenet, L. Guétaz, F. Maillard, Determination of Aging Markers and their Use as a Tool to Characterize Pt/C Nanoparticles Degradation Mechanism in Model PEMFC Cathode Environment, ECS Trans. 41 (2011) 697–708. https://doi.org/10.1149/1.3635604.

[106] L. Dubau, L. Castanheira, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, G. Maranzana, J. Dillet, A. Lamibrac, J.C. Perrin, E. Moukheiber, A. Elkaddouri, G. De Moor, C. Bas, L. Flandin, N. Caqué, A review of PEM fuel cell durability: Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies, Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ. 3 (2014) 540–560. https://doi.org/10.1002/wene.113.

[107] S.G. Rinaldo, J. Stumper, M. Eikerling, Physical theory of platinum nanoparticle dissolution in polymer electrolyte fuel cells, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 5773–5785. https://doi.org/10.1021/jp9101509.

[108] M. Mench, E.C. Kumbur, T.N. Veziroglu, Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation, Elsevier, 2011. https://doi.org/10.1016/C2010-0-67819-9.

[109] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B1106. https://doi.org/10.1149/1.2775218.

[110] F.N. Büchi, T.J. Schmidt, M. Inaba, Polymer electrolyte fuel cell durability, Springer New York, New York, NY, 2009. https://doi.org/10.1007/978-0-387-85536-3.

[111] A. Honji, T. Mori, K. Tamura, Y. Hishinuma, Agglomeration of Platinum Particles Supported on Carbon in Phosphoric Acid, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 355–359. https://doi.org/10.1149/1.2095614.

[112] M.S. Wilson, F.H. Garzon, K.E. Sickafus, S. Gottesfeld, Surface Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 2872–2877.

https://doi.org/10.1149/1.2220925.

[113] J. Xie, D.L. Wood, K.L. More, P. Atanassov, R.L. Borup, Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1011. https://doi.org/10.1149/1.1873492.

[114] K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Siroma, Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling, Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006) 746–752. https://doi.org/10.1039/b514342j.

[115] W. Bi, G.E. Gray, T.F. Fuller, PEM fuel cell PtC dissolution and deposition in nafion electrolyte, Electrochem. Solid-State Lett. 10 (2007) 101–104. https://doi.org/10.1149/1.2712796.

[116] S.F. Burlatsky, M. Gummalla, V. V. Atrazhev, D. V. Dmitriev, N.Y. Kuzminyh, N.S. Erikhman, The Dynamics of Platinum Precipitation in an Ion Exchange Membrane, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) B322. https://doi.org/10.1149/1.3532956.

[117] T.T.H. Cheng, E. Rogers, A.P. Young, S. Ye, V. Colbow, S. Wessel, Effects of crossover hydrogen on platinum dissolution and agglomeration, J. Power Sources. 196 (2011) 7985–7988. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.034.

[118] W. Yoon, X. Huang, Study of Polymer Electrolyte Membrane Degradation under OCV Hold Using Bilayer MEAs, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) B599. https://doi.org/10.1149/1.3305965.

[119] J. Zhang, B.A. Litteer, W. Gu, H. Liu, H.A. Gasteiger, Effect of Hydrogen and Oxygen Partial Pressure on Pt Precipitation within the Membrane of PEMFCs, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B1006. https://doi.org/10.1149/1.2764240.

[120] D.A. Stevens, J.R. Dahn, Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells, Carbon N. Y. 43 (2005) 179–188. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.004.

[121] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes, J. Power Sources. 176 (2008) 444–451. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.053.

[122] L. Dubau, L. Castanheira, M. Chatenet, F. Maillard, J. Dillet, G. Maranzana, S. Abbou, O. Lottin, G. De Moor, A. El Kaddouri, C. Bas, L. Flandin, E. Rossinot, N. Caqué, Carbon corrosion induced by membrane failure: The weak link of PEMFC long-term performance, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 21902–21914. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.099.

[123] N. Macauley, D.D. Papadias, J. Fairweather, D. Spernjak, D. Langlois, R. Ahluwalia, K.L. More, R. Mukundan, R.L. Borup, Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F3148–F3160. https://doi.org/10.1149/2.0061806jes.

[124] J. Zhao, Z. Tu, S.H. Chan, Carbon corrosion mechanism and mitigation strategies in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): A review, J. Power Sources. 488 (2021) 229434. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229434.

[125] E. Passalacqua, P.L. Antonucci, M. Vivaldi, A. Patti, V. Antonucci, N. Giordano, K. Kinoshita, The influence of Pt on the electrooxidation behaviour of carbon in phosphoric

acid, Electrochim. Acta. 37 (1992) 2725–2730. https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85199-U.

[126] E. Antolini, Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells, J. Mater. Sci. 38 (2003) 2995–3005. https://doi.org/10.1023/A:1024771618027.

[127] F. Hegge, J. Sharman, R. Moroni, S. Thiele, R. Zengerle, M. Breitwieser, S. Vierrath, Impact of Carbon Support Corrosion on Performance Losses in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 166 (2019) F956–F962. https://doi.org/10.1149/2.0611913jes.

[128] H. Tang, Z. Qi, M. Ramani, J.F. Elter, PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode, J. Power Sources. 158 (2006) 1306–1312. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.059.

[129] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, M.A. Inbody, PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements, J. Power Sources. 163 (2006) 76–81. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.009.

[130] K.H. Lim, H.S. Oh, S.E. Jang, Y.J. Ko, H.J. Kim, H. Kim, Effect of operating conditions on carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources. 193 (2009) 575–579. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.04.006.

[131] W. Bi, T.F. Fuller, Temperature Effects on PEM Fuel Cells Pt/C Catalyst Degradation, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) B215. https://doi.org/10.1149/1.2819680.

[132] X. Yu, S. Ye, Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst, J. Power Sources. 172 (2007) 145–154. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.048.

[133] Y. Shao, G. Yin, Y. Gao, Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell, J. Power Sources. 171 (2007) 558–566. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.004.

[134] L.M. Roen, C.H. Paik, T.D. Jarvi, Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes, Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) 8–12. https://doi.org/10.1149/1.1630412.

[135] Y.C. Park, K. Kakinuma, M. Uchida, D.A. Tryk, T. Kamino, H. Uchida, M. Watanabe, Investigation of the corrosion of carbon supports in polymer electrolyte fuel cells using simulated start-up/shutdown cycling, Electrochim. Acta. 91 (2013) 195–207. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.082.

[136] S. Komini Babu, D. Spernjak, J. Dillet, A. Lamibrac, G. Maranzana, S. Didierjean, O. Lottin, R.L. Borup, R. Mukundan, Spatially resolved degradation during startup and shutdown in polymer electrolyte membrane fuel cell operation, Appl. Energy. 254 (2019) 113659. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113659.

[137] A. Pandy, Z. Yang, M. Gummalla, V. V. Atrazhev, N.Y. Kuzminyh, V.I. Sultanov, S. Burlatsky, A Carbon Corrosion Model to Evaluate the Effect of Steady State and Transient Operation of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) F972–F979. https://doi.org/10.1149/2.036309jes.

[138] M. Uchimura, S.S. Kocha, The Impact of Cycle Profile on PEMFC Durability, ECS Trans. 11 (2007) 1215–1226. https://doi.org/10.1149/1.2781035.

[139] A.P. Hitchcock, V. Berejnov, V. Lee, M. West, V. Colbow, M. Dutta, S. Wessel, Carbon corrosion of proton exchange membrane fuel cell catalyst layers studied by scanning transmission X-ray microscopy, J. Power Sources. 266 (2014) 66–78. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.119.

[140] J. Zhao, X. Li, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications: Degradation modes and experimental techniques, Energy Convers. Manag. 199 (2019) 112022. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112022.

[141] A. Lamibrac, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, J. Mainka, S. Didierjean, A. Thomas, C. Moyne, Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell, J. Power Sources. 196 (2011) 9451–9458. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.013.

[142] J. Dillet, D. Spernjak, A. Lamibrac, G. Maranzana, R. Mukundan, J. Fairweather, S. Didierjean, R.L. Borup, O. Lottin, Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources. 250 (2014) 68–79. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.141.

[143] Z.Y. Liu, B.K. Brady, R.N. Carter, B. Litteer, M. Budinski, J.K. Hyun, D.A. Muller, Characterization of Carbon Corrosion-Induced Structural Damage of PEM Fuel Cell Cathode Electrodes Caused by Local Fuel Starvation, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) B979. https://doi.org/10.1149/1.2956198.

[144] A.S. Danerol, C. Bas, L. Flandin, E. Claude, N.D. Alberola, Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces, J. Power Sources. 196 (2011) 3479–3484. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.014.

[145] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells, Electrochem. Commun. 8 (2006) 1509–1513. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.07.017.

[146] M. Takasaki, Y. Nakagawa, Y. Sakiyama, K. Tanabe, K. Ookubo, N. Sato, T. Minamide, H. Nakayama, M. Hori, Degradation Study of Perfluorosulfonic Acid Polymer Electrolytes: Approach from Decomposition Product Analysis, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) F413–F416. https://doi.org/10.1149/2.076304jes.

[147] A. El Kaddouri, L. Flandin, C. Bas, Chemical degradation of PFSA ionomer binder in PEMFC's catalyst layer, Int. J. Hydrogen Energy. 43 (2018) 15386–15397. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.049.

[148] E.H. Majlan, D. Rohendi, W.R.W. Daud, T. Husaini, M.A. Haque, Electrode for proton exchange membrane fuel cells: A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 89 (2018) 117–134. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.007.

[149] S. Park, J.W. Lee, B.N. Popov, Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance, J. Power Sources. 163 (2006) 357–363. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.020.

[150] A. Ozden, S. Shahgaldi, J. Zhao, X. Li, F. Hamdullahpur, Assessment of graphene as an

alternative microporous layer material for proton exchange membrane fuel cells, Fuel. 215 (2018) 726–734. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.109.

[151] L.R. Jordan, A.K. Shukla, T. Behrsing, N.R. Avery, B.C. Muddle, M. Forsyth, Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance, J. Power Sources. 86 (2000) 250–254. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00489-9.

[152] T. Kitahara, H. Nakajima, K. Mori, Hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer for enhancing performance of polymer electrolyte fuel cells under no-humidification at the cathode, J. Power Sources. 199 (2012) 29–36. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.002.

[153] A.Z. Weber, J. Newman, Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A677. https://doi.org/10.1149/1.1861194.

[154] S. Park, J.W. Lee, B.N. Popov, A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 5850–5865. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.148.

[155] C.S. Kong, D.Y. Kim, H.K. Lee, Y.G. Shul, T.H. Lee, Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells, J. Power Sources. 108 (2002) 185–191. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00028-9.

[156] D. Qiu, H. Janßen, L. Peng, P. Irmscher, X. Lai, W. Lehnert, Electrical resistance and microstructure of typical gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cell under compression, Appl. Energy. 231 (2018) 127–137. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.09.117.

[157] A. Arvay, E. Yli-Rantala, C.H. Liu, X.H. Peng, P. Koski, L. Cindrella, P. Kauranen, P.M. Wilde, A.M. Kannan, Characterization techniques for gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells - A review, J. Power Sources. 213 (2012) 317–337. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.026.

[158] T. Kitahara, T. Konomi, H. Nakajima, Microporous layer coated gas diffusion layers for enhanced performance of polymer electrolyte fuel cells, J. Power Sources. 195 (2010) 2202–2211. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.089.

[159] T. Arlt, M. Klages, M. Messerschmidt, J. Scholta, I. Manke, Influence of artificially aged gas diffusion layers on the water management of polymer electrolyte membrane fuel cells analyzed with in-operando synchrotron imaging, Energy. 118 (2017) 502–511. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.10.061.

[160] H. Liu, M.G. George, N. Ge, D. Muirhead, P. Shrestha, J. Lee, R. Banerjee, R. Zeis, M. Messerschmidt, J. Scholta, P. Krolla, A. Bazylak, Microporous Layer Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F3271–F3280. https://doi.org/10.1149/2.0291806jes.

[161] S. Yu, X. Li, J. Li, S. Liu, W. Lu, Z. Shao, B. Yi, Study on hydrophobicity degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells, Energy Convers. Manag. 76 (2013) 301–306. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.034.

[162] H. Liu, M.G. George, M. Messerschmidt, R. Zeis, D. Kramer, J. Scholta, A. Bazylak, Accelerated Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) F695–F703.

https://doi.org/10.1149/2.0071707jes.

[163] Y. Pan, H. Wang, N.P. Brandon, Gas diffusion layer degradation in proton exchange membrane fuel cells: Mechanisms, characterization techniques and modelling approaches, J. Power Sources. 513 (2021) 230560. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230560.

[164] F. Lapicque, M. Belhadj, C. Bonnet, J. Pauchet, Y. Thomas, A critical review on gas diffusion micro and macroporous layers degradations for improved membrane fuel cell durability, J. Power Sources. 336 (2016) 40–53. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.037.

[165] D. Spernjak, J. Fairweather, R. Mukundan, T. Rockward, R.L. Borup, Influence of the microporous layer on carbon corrosion in the catalyst layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell, J. Power Sources. 214 (2012) 386–398. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.04.086.

[166] S. Latorrata, P.G. Stampino, C. Cristiani, G. Dotelli, Development of an optimal gas diffusion medium for polymer electrolyte membrane fuel cells and assessment of its degradation mechani, Int. J. Hydrogen Energy. 40 (2015) 14596–14608. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.05.100.

[167] I. Nitta, T. Hottinen, O. Himanen, M. Mikkola, Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer. Part I. Experimental, J. Power Sources. 171 (2007) 26–36. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.018.

[168] M. Mortazavi, A.D. Santamaria, V. Chauhan, J.Z. Benner, M. Heidari, E.F. Médici, Effect of PEM fuel cell porous media compression on in-plane transport phenomena, J. Power Sources Adv. 1 (2020). https://doi.org/10.1016/j.powera.2020.100001.

[169] S. El Oualid, R. Lachat, D. Candusso, Y. Meyer, Characterization process to measure the electrical contact resistance of Gas Diffusion Layers under mechanical static compressive loads, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 23920–23931. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.130.

[170] W.R. Chang, J.J. Hwang, F.B. Weng, S.H. Chan, Effect of clamping pressure on the performance of a PEM fuel cell, J. Power Sources. 166 (2007) 149–154. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.015.

[171] T. Matsuura, M. Kato, M. Hori, Study on metallic bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell, J. Power Sources. 161 (2006) 74–78. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.064.

[172] A. Bazylak, D. Sinton, Z.S. Liu, N. Djilali, Effect of compression on liquid water transport and microstructure of PEMFC gas diffusion layers, J. Power Sources. 163 (2007) 784–792. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.045.

[173] K.K. Poornesh, C.D. Cho, G.B. Lee, Y.S. Tak, Gradation of mechanical properties in gas diffusion electrode. Part 1: Influence of nano-scale heterogeneity in catalyst layer on interfacial strength between catalyst layer and membrane, J. Power Sources. 195 (2010) 2709–2717. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.101.

[174] C. Carral, P. Mélé, A constitutive law to predict the compression of gas diffusion layers, Int. J. Hydrogen Energy. 43 (2018) 19721–19729.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.210.

[175] K.D. Baik, S. Il Kim, B.K. Hong, K. Han, M.S. Kim, Effects of gas diffusion layer structure on the open circuit voltage and hydrogen crossover of polymer electrolyte membrane fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 9916–9925. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.088.

[176] V. Radhakrishnan, P. Haridoss, Effect of cyclic compression on structure and properties of a Gas Diffusion Layer used in PEM fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 11107–11118. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.009.

[177] E. Sadeghi, N. Djilali, M. Bahrami, Effective thermal conductivity and thermal contact resistance of gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells. Part 2: Hysteresis effect under cyclic compressive load, J. Power Sources. 195 (2010) 8104–8109. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.051.

[178] J.H. Chun, D.H. Jo, S.G. Kim, S.H. Park, C.H. Lee, S.H. Kim, Improvement of the mechanical durability of micro porous layer in a proton exchange membrane fuel cell by elimination of surface cracks, Renew. Energy. 48 (2012) 35–41. https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.04.011.

[179] S. Latorrata, P.G. Stampino, C. Cristiani, G. Dotelli, Performance evaluation and durability enhancement of FEP-based gas diffusion media for PEM fuel cells, Energies. 10 (2017). https://doi.org/10.3390/en10122063.

[180] X. Xie, R. Wang, K. Jiao, G. Zhang, J. Zhou, Q. Du, Investigation of the effect of micro-porous layer on PEM fuel cell cold start operation, Renew. Energy. 117 (2018) 125–134. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.039.

[181] L. Li, S. Wang, L. Yue, G. Wang, Cold-start icing characteristics of proton-exchange membrane fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 44 (2019) 12033–12042. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.115.

[182] Y. Lee, B. Kim, Y. Kim, X. Li, Degradation of gas diffusion layers through repetitive freezing, Appl. Energy. 88 (2011) 5111–5119. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.07.011.

[183] A. Ozden, S. Shahgaldi, J. Zhao, X. Li, F. Hamdullahpur, Degradations in porous components of a proton exchange membrane fuel cell under freeze-thaw cycles: Morphology and microstructure effects, Int. J. Hydrogen Energy. 45 (2020) 3618–3631. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.209.

[184] D. Ko, S. Doh, D.I. Yu, H.S. Park, M.H. Kim, The Change of Water Distribution in Porous Media of the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell after Freeze/thaw Cycles, Fuel Cells. 18 (2018) 413–421. https://doi.org/10.1002/fuce.201700121.

[185] Y. Chen, C. Jiang, C. Cho, Characterization of effective in-plane electrical resistivity of a gas diffusion layer in polymer electrolyte membrane fuel cells through freeze–thaw thermal cycles, Energies. 13 (2019). https://doi.org/10.3390/en13010145.

[186] S. Kim, B.K. Ahn, M.M. Mench, Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Diffusion media effects, J. Power Sources. 179 (2008) 140–146. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.114.

[187] N. Nonoyama, S. Okazaki, A.Z. Weber, Y. Ikogi, T. Yoshida, Analysis of Oxygen-

Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) B416. https://doi.org/10.1149/1.3546038.

[188] J.P. Owejan, J.E. Owejan, W. Gu, Impact of Platinum Loading and Catalyst Layer Structure on PEMFC Performance, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) F824–F833. https://doi.org/10.1149/2.072308jes.

[189] Y. Ono, T. Mashio, S. Takaichi, A. Ohma, H. Kanasaka, K. Shinohara, The analysis of performance loss with low platinum loaded cathode catalyst layers, ECS Trans. 28 (2010) 69–78.

[190] A.Z. Weber, A. Kusoglu, Unexplained transport resistances for low-loaded fuel-cell catalyst layers, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 17207–17211. https://doi.org/10.1039/c4ta02952f.

CHAPITRE 2 : METHODES DE CARACTERISATION ET DISPOSITIF UTILISES

Sommaire

2.1- Figures 65
2.2- Introduction 67
2.3- Outils de caractérisation 67
2.3.1- Courbes de polarisation 67
2.3.2- Spectroscopie d'impédance électrochimique 68
2.3.3- Voltamétrie cyclique : mesure de la surface active électrochimique 77
2.3.4- Courant de perméation d'hydrogène 82
2.4- Dispositifs expérimentaux 84
2.4.1- Cellules expérimentales 84
2.4.2- Bancs expérimentaux 85
2.4.3- Assemblage de la cellule 87
2.5- Conclusion 88
2.6- Références 90

2.1- Figures

Figure 2-1 *: Gauche : profil de la tension et de la densité de courant en fonction du temps pendant la mesure de la courbe de polarisation. Droite : Courbes de polarisation, en noir courbe balayage d'aller, rouge courbe balayage de retour et bleu courbe moyenne. Ces mesures ont été prises sur une cellule 5x5 cm² avec un AME produit pour le projet ALPE, avec un chargement en Pt de 0.1 mg$_{Pt}$/cm² aux deux électrodes. Pour un fonctionnement à 50% Humidité Relative (HR), 1.5 bar et une stœchiométrie de 1.5 et 1.75 pour l'hydrogène et oxygène respectivement. Zoom des courbes entre 1.4 et 1.5 V.* 68
Figure 2-2 *: Représentation schématique du principe de la mesure de la spectroscopie d'impédance sur un point de mesure de la courbe de polarisation ave une variation* ΔI *et une réponse* ΔE*. Image modifié de* [10]. 70
Figure 2-3 *: Représentation schématique d'un diagramme de Nyquist idéal d'une pile à combustible* [10] 71
Figure 2-4 *: Diagramme de Nyquist de l'impédance mesurée sur deux cellules différentes. A gauche, mono-cellule de 7 cm² avec un mono canal en serpentin. A droite, cellule segmentée de 25 cm²avec 5 canaux parallèles en serpentin. Les deux sont mesuré dans une gamme de*

fréquence entre 20 mHz à 10K Hz. La cellule de gauche (mono canal) fonctionne à 0.5 A/cm², P = 1 bar, T = 70°C et HR = 60% avec une stœchiométrie de 1,5/4 (H_2/Air). La cellule de droite (cellule segmentée) fonctionne à 1 A/cm², P = 1,5 bar, T = 80°C et HR = 50% avec une stœchiométrie de 1,5/4 (H_2/Air). 72
Figure 2-5 : *Diagramme de Bode. Le module Z et le déphasage $\varphi(\omega)$ en fonction de la fréquence. Image tirée de* [10] 72
Figure 2-6 : *Représentation du circuit électrique équivalent d'un ensemble membrane + une électrode (à gauche) et son spectre d'impédance dans un diagramme de Nyquist (à droite). Image tirées de* [42]..... 75
Figure 2-7 *: Représentation d'un circuit de Randles – limitation diffusion de l'oxygène par la CCL.* 75
Figure 2-8 *: Représentation d'un circuit de Randles modifié avec l'impédance de transport de l'oxygène – élément de Kulikovsky – limitation diffusion de l'oxygène par la GDL.* 76
Figure 2-9 : *Schéma du dispositif expérimental pour réaliser une mesure de voltamétrie cyclique. Mesure de l'ECSA d'une électrode. Image tirée de* [10] 78
Figure 2-10 : *Gauche : voltamétrie cyclique composée de deux cycles de variation linéaire du potentiel de la cellule entre 0.1 et 0.7 V en fonction du temps. A droite : voltamogramme réalisé entre 0.1 et 0.7 V. La zone verte correspond à la zone d'oxydation de l'hydrogène et la zone bleue correspond à la zone de réduction de l'hydrogène.* 78
Figure 2-11 *: Schéma des réactions mises en œuvre lors de la mesure du courant de perméation de l'hydrogène de l'anode vers la cathode. Image tirée de* [10]..... 83
Figure 2-12 *: Image des différentes cellules avec leurs canaux d'alimentations. (a) : Image de la cathode segmentée (plaque à gauche) et cathode (plaque à droite). (b) : montage des deux plaques de la cellule segmentée. (c) : image du mono canal d'alimentation des gaz. (d) : image des 4 canaux serpentins et parallèles d'alimentation des gaz.* 85
Figure 2-13 : *Photo des bancs expérimentaux utilisés durant la thèse. Photo de gauche : Banc expérimental pour la cellule segmentée. Photo de droite : Banc expérimental pour les mono-cellules.*..... 85
Figure 2-14 *: Diagramme du banc expérimental de la cellule segmentée.* 87
Figure 2-15 *: Illustration du montage pour réaliser un AME de type CCB (image de gauche) et illustration du montage de la cellule avec un AME de type CCM (image à droite)* 88

2.2- Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer sur l'explication des différentes méthodes de caractérisation utilisées durant cette thèse. Ces différents tests permettent de mettre en évidence certaines dégradations évoquées lors du Chapitre I. Ils se déroulent lorsque la pile à combustible est en état de marche. Ces différentes caractérisations in-situ de la pile à combustible sont la mesure de sa courbe de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy), la voltamétrie cyclique et la mesure de la perméation de l'hydrogène. Les caractérisations in-situ sont souvent associées à des analyses ex-situ. Les tests ex-situ sont des caractérisations réalisées après la période de fonctionnement de la cellule ; elles sont utilisées pour élucider des dégradations irréversibles des matériaux.

Dans la première partie de ce chapitre, nous expliquerons ces différentes techniques de caractérisations in-situ. Ces techniques permettront d'évaluer les performances et dégradations de l'AME (Assemblage Membrane Electrodes).

Quant à la deuxième partie du chapitre, elle portera sur les dispositifs expérimentaux utilisés durant ces trois années de travaux. Ces dispositifs expérimentaux comprennent l'utilisation d'une cellule divisée en 20 segments équivalents. Cette cellule permet de mesurer le courant ainsi que l'impédance localement.

2.3- Outils de caractérisation

2.3.1- Courbes de polarisation

La courbe de polarisation est une des techniques principales pour la mesure des performances de la pile à combustible. Comme expliqué dans le dernier chapitre (§I.2.3), la courbe de polarisation est la représentation de la variation de la tension de la cellule en fonction de sa densité de courant. Elle permet de suivre l'évolution des pertes de performances dues aux surtensions d'activation et aux pertes ohmiques.

Cette technique permet d'étudier les performances de la pile à combustible selon différentes conditions de fonctionnement. Cela permet d'étudier l'effet de la variation de la température, de la stœchiométrie des gaz, leur humidité et la pression de la cellule sur les performances globales de la pile à combustible [1]. De plus, la structure et les matériaux qui composent la pile à combustible ont un impact sur les performances [2–5].

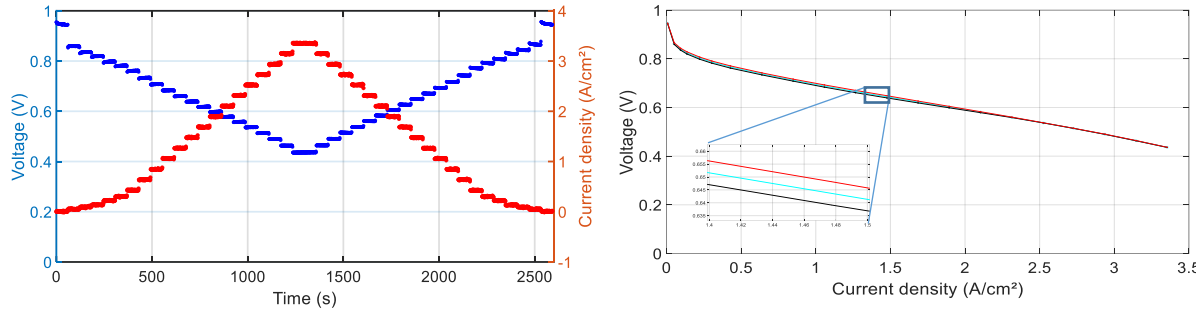


***Figure 2-1** : Gauche : profil de la tension et de la densité de courant en fonction du temps pendant la mesure de la courbe de polarisation. Droite : Courbes de polarisation, en noir courbe balayage d'aller, rouge courbe balayage de retour et bleu courbe moyenne. Ces mesures ont été prises sur une cellule 5x5 cm² avec un AME produit pour le projet ALPE, avec un chargement en Pt de 0.1 mg$_{Pt}$/cm² aux deux électrodes. Pour un fonctionnement à 50% Humidité Relative (HR), 1.5 bar et une stœchiométrie de 1.5 et 1.75 pour l'hydrogène et oxygène respectivement. Zoom des courbes entre 1.4 et 1.5 V.*

La mesure d'une courbe de polarisation se fait en deux étapes : un premier balayage du courant, des faibles valeurs vers les valeurs élevées, tout en mesurant la tension, puis un balayage en sens inverse.

Le balayage en courant se passe en plusieurs étapes :

- Une augmentation progressive du courant de 0 à 10 A : 0 – 1 – 2 – 3 – 5 – 7 – 10 A
- Puis une augmentation de 5 A entre chaque palier jusqu'à ce que le potentiel équivalent de la cellule atteigne 0.3 V.

Chaque palier de courant dure 60 secondes (Figure 2-1 à gauche). Une fois les deux balayages effectués, la courbe moyenne est ensuite calculée avec les valeurs moyennes des 30 dernières secondes de chaque palier des balayages aller et retour (Figure 2-1 à droite). Une différence entre les courbes aller et retour peut être observée dans certains cas : cette différence peut être due à la formation d'oxydes de platine, PtO, à haut potentiel, et/ou à des variations d'états d'hydratation de la membrane [6,7].

2.3.2- Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique, EIS, est une technique de caractérisation largement utilisée pour l'analyse des PEMFC [8,9] grâce à sa simplicité d'implémentation et le fait qu'elle soit non-intrusive. Cette méthode permet de caractériser l'impédance de l'ensemble du système ou celle de certains de ses composants [10] en étudiant la réponse dans le domaine fréquentiel. Ceci permet d'analyser séparément diverses contributions à son fonctionnement telles que la cinétique de réaction, le transport de masse, le transfert de charge ainsi que les résistances de contact et les inductances des dispositifs de connexion. Dans le cas de la PEMFC, la spectroscopie d'impédance peut être utilisée pour évaluer l'impact des conditions de fonctionnement telles que l'humidité relative, la pression, la température, ou la densité de

courant sur les performances de la cellule. Cela permet d'optimiser la composition de l'AME ou même de suivre la dégradation des matériaux [11–20].

Principe de mesure

Le principe de la spectroscopie d'impédance consiste à imposer une variation (perturbation) sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement et de mesurer la réponse équivalente sur une plage de fréquences donnée. Cette technique de caractérisation peut être faite en mode galvanostastique ou en mode potentiostatique. En mode galvanostatique, on impose une perturbation de courant I pour une réponse en potentiel (Figure 2-2) alors qu'en mode potentiostatique, la perturbation se fait autour d'un potentiel E, ce qui permet d'avoir une réponse en courant.

Pour une mesure de spectroscopie d'impédance, deux conditions doivent être respectées :

- Une linéarité entre le point de fonctionnement et la réponse. Sachant qu'une PEMFC est un système qui n'est pas linéaire, le courant et la tension de la cellule sont liés par l'équation de Butler-Volmer (équation (1.51) §I.2.5). Ainsi, il est nécessaire de travailler avec une amplitude des perturbations relativement petite pour pouvoir être dans un régime quasi-linéaire. Dans le cas d'une mesure galvonostatique, la variation de la réponse en tension ne doit pas excéder la valeur du potentiel thermique E_T ($E_t = RT/F \approx 30\ mV$, avec T = 353K, R constante des gaz parfaits -J/molK- et F constante de Faraday -C/mol-)[21]. Dans la pratique la perturbation du potentiel est comprise entre 10 et 30 mV, ce qui correspond généralement à une amplitude de perturbation comprise entre 5 – 10% du point de fonctionnement [22,23]
- Le système doit être stable durant toute la période de mesure.

Dans le cas de ma thèse, la spectroscopie d'impédance électrochimique est réalisée en mode galvanostatique : la PEMFC ayant un comportement d'un générateur de tension, il est plus simple de contrôler son courant. On applique de ce fait une perturbation sinusoïdale au signal d'entrée, $\Delta I(t)$ (2.1):

$$\Delta I(t) = I(t) - \langle I \rangle_t = \Delta \bar{I} \sin(\omega t) = \Delta \bar{I} e^{i\omega t} \qquad (2.1)$$

avec ω la vitesse angulaire liée à la fréquence fen Hz (ω = 2πf) et i l'unité imaginaire ($i^2 = -1$). La réponse du système en potentiel $\Delta E(t)$ est donnée par (2.2):

$$\Delta E(t) = \mathrm{E}(t) - \langle E \rangle_t = \Delta \bar{E} \sin(\omega t + \varphi) = \Delta \bar{E} e^{i(\omega t + \varphi(\omega))} \qquad (2.2)$$

où φ représente le déphasage entre le courant et le potentiel. L'impédance Z est définie comme le rapport entre la réponse en potentiel et la perturbation en courant (2.3) :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(t)}{\Delta I(t)} = \frac{\Delta \bar{E} e^{i(\omega t + \varphi(\omega))}}{\Delta \bar{I} e^{i\omega t}} = \Delta \bar{Z}\, e^{i\varphi(\omega)} = Re\big(Z(\omega)\big) + i\, Im(Z(\omega)) \qquad (2.3)$$

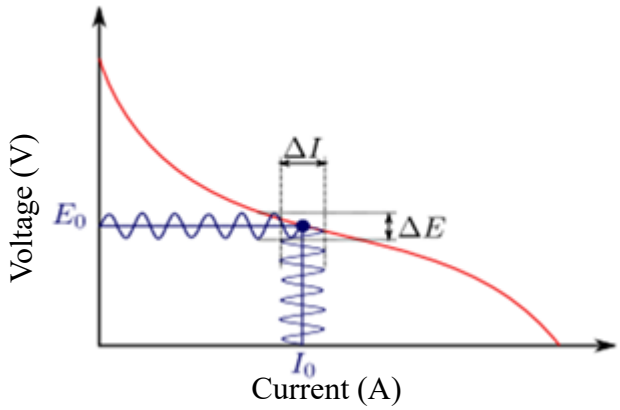


Figure 2-2 *: Représentation schématique du principe de la mesure de la spectroscopie d'impédance sur un point de mesure de la courbe de polarisation ave une variation ΔI et une réponse ΔE. Image modifié de* [10].

Représentation de l'impédance

L'impédance Z du système est un nombre complexe avec une partie réelle et une partie imaginaire qui varie en fonction de la fréquence. L'une des manières de présenter l'impédance est le diagramme de Nyquist qui consiste à tracer l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance, -Im(ω), en fonction de la partie réelle, Re(ω) avec les fréquences qui diminuent de la droite vers la gauche. On trace l'opposé de la partie imaginaire pour des raisons de lisibilité, puisque la partie imaginaire de l'impédance d'une pile à combustible est négative, sauf dans les cas extrêmes à très hautes ou très basses fréquences. De plus, les échelles des axes d'un diagramme de Nyquist sont orthonormées.

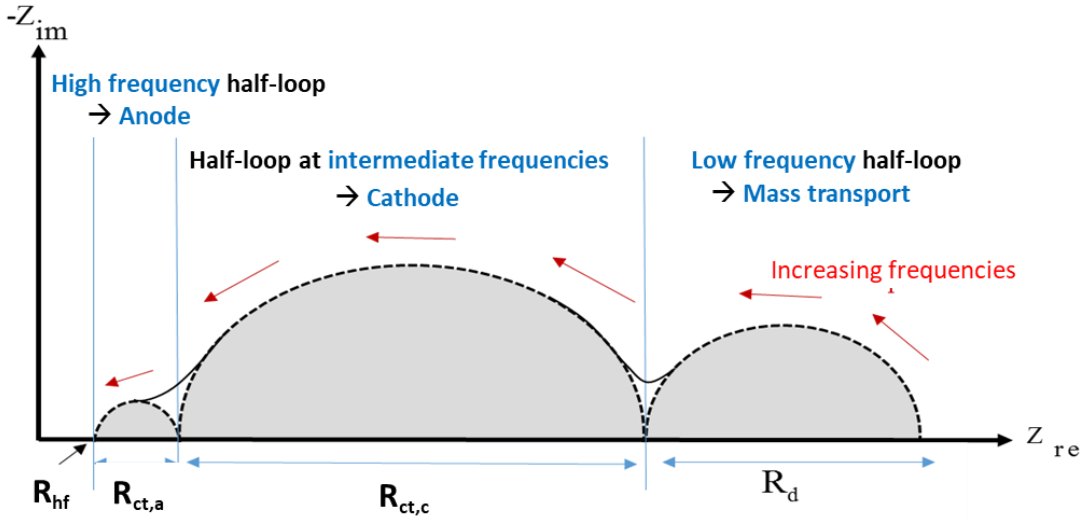


***Figure 2-3** : Représentation schématique d'un diagramme de Nyquist idéal d'une pile à combustible* [10]

La Figure 2-3 représente un diagramme de Nyquist théorique pour une PEMFC en fonctionnement sous H_2 et air. Sur ce diagramme théorique, il y a trois demi-cercles visibles :

- Le demi-cercle aux basses fréquences correspond à la résistance aux transports des gaz réactifs de la cathode (air).

Cette boucle peut être plus ou moins identifiable selon les conditions opératoires. Cette boucle est généralement associée aux limitations du transport de l'oxygène à la cathode [24]. De ce fait, l'utilisation d'oxygène ou d'air peut influencer la taille de cette boucle. De plus, la géométrie de la cellule aura une influence sur la forme de la boucle. La Figure 2-4 montre deux diagrammes de Nyquist de l'impédance mesurée sur deux cellules de géométrie différentes (7cm² mono-cellule à gauche et 25cm² segmentée à droite), la boucle lié aux transport de l'oxygène est plus visible lorsqu'on utilise plusieurs canaux d'alimentation de gaz.

Les deux autres demi-cercles correspondent aux réactions à chaque électrode (cathode pour la réduction de l'oxygène et anode pour l'oxydation de l'hydrogène).

- La boucles aux fréquences intermédiaires correspond à la cinétique de réaction de la cathode.
- Celle aux hautes fréquences correspond à l'oxydation de l'hydrogène à l'anode.

La différence de taille entre la boucle de la cathode et celle de l'anode provient principalement de la différence entre les cinétiques de réaction. La cinétique de réduction de l'oxygène étant plus lente que celle de l'oxydation de l'hydrogène, donc la boucle de l'oxydation sera plus petite.

Ce diagramme diffère selon le point de fonctionnement : certains demi-cercles seront plus ou moins visibles que d'autres. Dans la pratique, souvent seulement deux boucles sur trois sont visibles : celle aux faibles fréquences et celle aux fréquences intermédiaires.

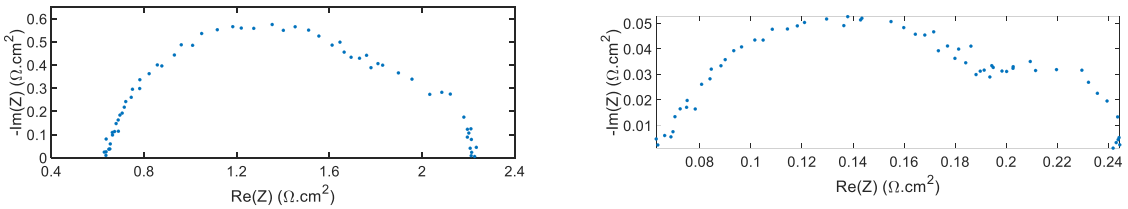


Figure 2-4 *: Diagramme de Nyquist de l'impédance mesurée sur deux cellules différentes. A gauche, mono-cellule de 7 cm² avec un mono canal en serpentin. A droite, cellule segmentée de 25 cm²avec 5 canaux parallèles en serpentin. Les deux sont mesurer dans une gamme de fréquences entre 20 mHz à 10K Hz. La cellule de gauche (mono canal) fonctionne à 0.5 A/cm², P = 1 bar, T = 70°C et HR = 60% avec une stœchiométrie de 1,5/4 (H_2/Air). La cellule de droite (cellule segmentée) fonctionne à 1 A/cm², P = 1,5 bar, T = 80°C et HR = 50% avec une stœchiométrie de 1,5/4 (H_2/Air).*

Une deuxième méthode existe pour représenter l'impédance, le diagramme de Bode. Cette représentation montre l'évolution de la norme de l'impédance $|Z|$ (2.4) et le déphasage $\varphi(\omega)$ (2.5) en fonction de la fréquence avec une échelle semi-logarithmique (Figure 2-5)

$$|Z| = \sqrt{Re\big(Z(\omega)\big)^2 + Im\big(Z(\omega)\big)^2} \qquad (2.4)$$

$$\varphi(\omega) = tan^{-1}\Big(Im\big(Z(\omega)\big)/Re\big(Z(\omega)\big)\Big) \qquad (2.5)$$

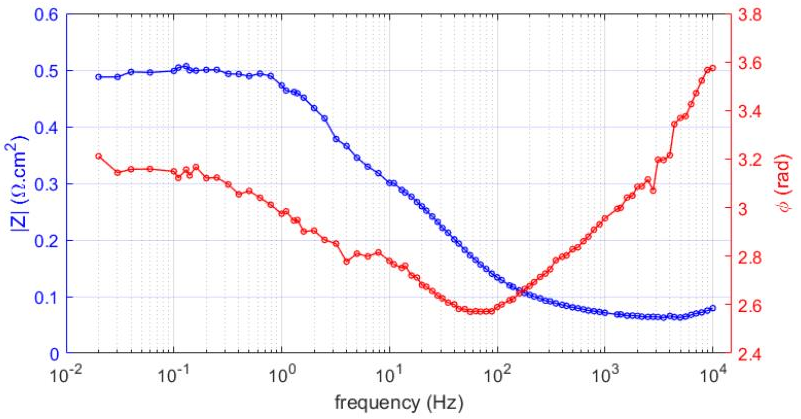


Figure 2-5 : *Diagramme de Bode. Le module $|Z|$ et le déphasage $\varphi(\omega)$ en fonction de la fréquence. Image tirée de* [10]

Lors de cette thèse, les impédances électrochimiques des différents AME caractérisés seront représentées dans des diagrammes de Nyquist.

Interprétation des spectres d'impédance

Les spectres d'impédances des PEMFC peuvent être interprétés de différentes manières. D'abord à l'aide de modèles physiques qui se basent sur la résolution analytique des équations décrivant les propriétés physico-chimiques tels que le transport de matière, la conduction ionique et électronique au sein de la cellule [25–27]. Une autre manière d'interpréter les

impédances est de faire une analogie électrique dérivée idéalement de modèles physiques et visant à reproduire les propriétés électriques [9,28,29]. Cette dernière méthode d'interprétation est la plus utilisée due à sa simplicité d'utilisation, sa rapidité d'analyse et sa capacité d'adaptation à différents systèmes.

L'analogie électrique de l'impédance du système est faite à l'aide d'un circuit électrique équivalent (EEC – Equivalent Electrical Circuit). Ce circuit est composé d'éléments électriques connectés en série et/ou en parallèle. L'ensemble de ces éléments permet de décrire les phénomènes qui se déroulent dans le système.

Les éléments électriques qu'on retrouve le plus souvent dans un circuit électrique équivalent sont les suivants :

- Les **résistances** sont utilisées pour la représentation des pertes ohmiques de la cellule. Ces pertes proviennent de divers phénomènes tels que le transport de charges ioniques, électroniques ou simplement les résistances aux interfaces des différents composants d'une pile à combustible [30]. Ce sont des impédances réelles qui ne varient pas en fonction de la fréquence.
- Les **capacités** sont utilisées pour la représentation du stockage des charges, ioniques ou électroniques, dans les couches poreuses de l'électrode et de l'électrolyte (double couche électrique).

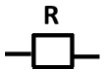
En plus de ces deux éléments, d'autres peuvent être utilisés en fonction des besoins. On trouve :

- Les **éléments à phase constante** (Constante Phase Element – CPE) permettent de mieux interpoler les spectres expérimentaux. Ils sont utilisés lorsque le demi-cercle de la réaction faradique est incliné [31]. Cette inclinaison est expliquée par plusieurs phénomènes reliés à la nature poreuse des électrodes [32–35]. La différence avec une capacité normale réside sur l'utilisation d'un exposant α sur le terme de la fréquence (Tableau 2-1). Cet exposant est un nombre adimensionnel compris entre 0 et 1 : lorsque qu'il est égal à 1, le CPE se comporte comme une capacité normale puis il se comporte comme une résistance lorsque $\alpha = 0$. D'autres cas sont possibles tels que : $\alpha = -1$ pour une induction ; $\alpha = 0,5$ pour une diffusion de Warburg ; $0 < \alpha < 1$ pour une diffusion en milieu poreux
- Les **inductances**, qui permettent d'ajuster les modèles aux hautes fréquences lorsque ces dernières ont des valeurs imaginaires négatives sur la représentation de Nyquist. Aux hautes fréquences, ce phénomène est propre aux connectiques électriques du systèmes [30,36].

Il existe aux basses fréquences (< 1 Hz), un phénomène « inductif » qui n'est pas modélisé. Ce phénomène « inductif » peut être attribué à plusieurs phénomènes, tels que les réactions chimiques secondaires des espèces intermédiaires [8,37,38], le transport de l'eau [15,39,40] et l'empoisonnement au monoxyde de carbone [13].

Ces quatre éléments sont listés avec leur expression d'impédance et symbole équivalent pour un circuit électrique dans le Tableau 2-1.

***Tableau 2-1** : Expression et symbole des différents éléments électriques.*

Elément	Expression de l'impédance	Symbole
Résistance	$Z_R(\omega) = R$	
Capacité	$Z_C(\omega) = \frac{1}{i\omega C}$	
Inductance	$Z_L(\omega) = i\omega L$	
CPE	$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{(i\omega)^{\alpha} C}$	

Un circuit équivalent qui utilise ces derniers éléments est couramment utilisé pour l'analyse des différents processus d'une PEMFC. Ce circuit est composé d'une résistance à haute fréquence, R_{hf} : cette résistance prend en compte la résistance ionique de la membrane, ainsi que les résistances ioniques et électroniques des composants de l'AME et de la cellule. Ensuite, la résistance de transfert de charge, R_{ct}, caractérise la cinétique de la réaction électrochimique. Quant à la capacité, en parallèle de la R_{ct}, elle représente la capacité de double-couche, C_{dl}, qui est assimilé un à condensateur plan, étant un indicateur de la capacité de séparation des charges de l'électrode. Ces deux éléments permettent de décrire le processus de réaction électrochimique et de stockage/déstockage des charges qui se déroule à l'interface membrane/électrode. L'ensemble de ces trois éléments est représenté sur la Figure 2-6.

$$Z(\omega) = R_{hf} + \left(\frac{1}{R_{ct}} + i\omega C_{dl}\right)^{-1} \qquad (2.6)$$

L'équation (2.6) correspond à l'impédance d'une électrode (cathode, électrode limitante) avec la membrane. Il se compose d'une demi-boucle avec un diamètre R_{ct} pour une valeur imaginaire maximale à la fréquence angulaire $\omega_{max} = 1/(C_{dl}R_{ct})$. La valeur de R_{hf} est matérialisée par l'intersection du spectre avec l'axe des impédances réelles aux hautes fréquences (Figure 2-6).

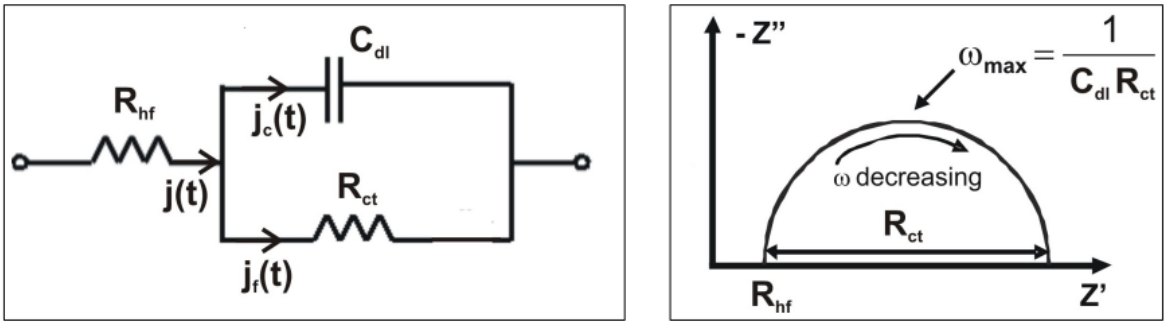


Figure 2-6 : *Représentation du circuit électrique équivalent d'un ensemble membrane + une électrode (à gauche) et son spectre d'impédance dans un diagramme de Nyquist (à droite). Image tirées de* [42].

Ce circuit équivalent ne prend pas en compte les limitations de transport de matière dans l'électrode aux basses fréquences. Cette limitation provient du transport de l'oxygène vers les sites réactionnels de la cathode. Pour cela, une impédance de transport d'oxygène est ajoutée à ce circuit. Cette dernière est généralement (et plus précisément dans le circuit de Randles [41]) l'élément de Warburg, $Z_w(\tau_d,R_d)$ qui obéit à l'équation (2.7) et qui provient des lois de diffusion de Fick et de l'équation de Butler-Volmer [43]. Cette impédance dépend de deux paramètres : R_d, la résistance de diffusion et τ_d, le temps caractéristique de diffusion. L'élément de Warburg se place en série avec la résistance de transfert de charge R_{ct}, tout en étant parallèle à la capacité de double couche C_{dl}, ce qui donne le circuit équivalent de Randles (Figure 2-7).

$$Z_w(\omega) = R_d \frac{tan\sqrt{i\omega\tau_d}}{\sqrt{i\omega\tau_d}} \qquad (2.7)$$

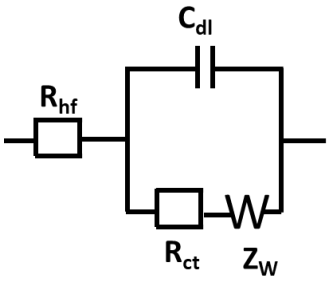


Figure 2-7 *: Représentation d'un circuit de Randles – limitation diffusion de l'oxygène par la CCL.*

Cependant, l'élément de Warburg n'est pas la seule représentation possible de l'impédance de transport d'oxygène : une équation a été proposé par Kulikovsky en 2017 relative à la diffusion de l'oxygène dans une GDL [44]. La différence entre les deux expressions sont les hypothèses prises pour de la dérivation à partir des lois de Fick et de l'équation de Butler-Volmer.

Impédance de Warburg :

L'expression se base sur les hypothèses d'une diffusion binaire unidimensionnelle de l'oxygène et de l'eau. Les conditions limites sont une réaction surfacique à l'interface CCL/membrane (condition limite de Neumann ou de second type, le flux d'oxygène étant régi par la densité de courant) et une concentration constante en oxygène (condition limite de Dirichlet ou de premier type) à l'interface CCL/GDL ou GDL/canal d'air. Il faut noter que ni la présence d'azote [45,46], ni celui d'un flux convectif global [25] (c'est-à-dire le flux moléculaire moyen d'oxygène et d'eau est nul en diffusion binaire), ni l'appauvrissement en oxygène le long des canaux de gaz [47] ne sont pris en compte.

Impédance de Kulikovsky :

Kulikovsky a montré [44] que la capacité de double-couche de la CCL poreuse a un fort impact sur l'impédance de transport de l'oxygène dans une GDL. Cette influence est responsable d'un déphasage entre la densité de courant faradique et le flux d'oxygène. Cette impédance de transport de l'oxygène est exprimée en fonction de l'impédance de Warburg et des paramètres d'impédance de la cinétique de l'ORR (2.8) :

$$Z_K(\omega) = \frac{Z_w}{1 + i\omega C_{dl} R_{ct}} \qquad (2.8)$$

Or le circuit équivalent de la Figure 2-7 implique l'hypothèse d'une limitation de la diffusion de l'oxygène par la CCL (impédance de Warburg dans le circuit de l'ORR) et de ce fait ne convient pas pour une limitation par la GDL. Pour l'utilisation de l'impédance de Kulikovsky, il convient d'utiliser le circuit équivalent de la Figure 2-8.

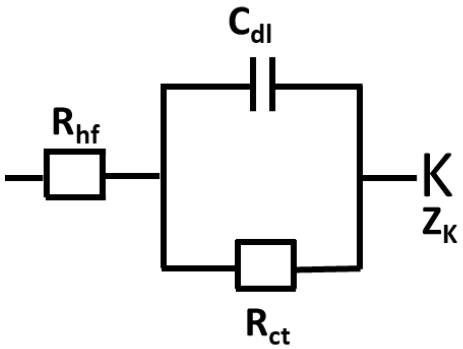


Figure 2-8 *: Représentation d'un circuit de Randles modifié avec l'impédance de transport de l'oxygène – élément de Kulikovsky – limitation diffusion de l'oxygène par la GDL.*

Limitations de la spectroscopie d'impédance

Même si les analogies électriques sont efficaces et simples d'utilisation pour interpréter les données d'impédance pour une PEMFC, elles peuvent impliquer des ambiguïtés et des

incertitudes comme de nombreux modèles pouvant être capables d'interpréter le même jeux de données. Il est donc difficile de déterminer quel circuit est le plus approprié pour l'analyse et l'interprétation physico-chimique, sachant qu'un circuit inapproprié conduira à des résultats erronés. De plus, lorsqu'il y a un nombre important de paramètres à identifier, il est probable que certains d'entre eux soient corrélés, ce qui complique leur identification.

De plus, il existe différents artéfacts de mesure qui affectent l'interprétation des spectres d'impédance. Ces artéfacts sont présents aux basses et hautes fréquences. On y retrouve les oscillations de courant imposées lors de la mesure de l'impédance qui génèrent des oscillations de concentration en oxygène le long des canaux, ce qui génère des perturbations aux basses fréquences. Ce phénomène a été modélisé par exemple par Maranzana et al. [48].

De plus, à hautes fréquences, un effet inductif des câbles électriques qui servent pour les connections électriques de la pile à combustible peut apparaitre et conduire à des erreurs dans l'interprétations des données expérimentales. Cruz-Manzo et al. [36] ont montré que l'utilisation d'une inductance en série peut perturber la mesure de la résistance haute fréquence.

2.3.3- Voltamétrie cyclique : mesure de la surface active électrochimique

La voltamétrie cyclique (CV – Cyclic Voltammetry) permet d'étudier de manière quantitative et qualitative les phénomènes électrochimiques aux interfaces électrodes/électrolyte, ce qui permet de mesurer par un bilan coulométrique la surface active électrochimique de l'électrode (ECSA – ElectroChemical Surface Area). Cette dernière est reliée à la structure de l'électrode, plus précisément aux sites réactionnels du catalyseur. La voltamétrie cyclique est beaucoup utilisée durant les tests de vieillissement afin de quantifier la dégradation des électrodes et comprendre les mécanismes à son origine.

Principe de mesure

Dans le cas des PEMFC, il existe deux méthodes pour quantifier la valeur de l'ECSA : une méthode d'adsorption/désorption du monoxyde de carbone, le CO-stripping et une méthode d'adsorption/désorption de l'hydrogène, l'Hydrogen Underpotentieal Deposition. La méthode de CO-stripping consiste à saturer la surface du catalyseur en CO puis à réaliser une voltamétrie cyclique pour nettoyer la surface saturée en CO du catalyseur. L'intégration de pic d'oxydation du CO_{ad} permet d'obtenir la valeur de la surface active électrochimique du catalyseur. Cette méthode étant complexe à mettre en place et de ce fait, elle n'est pas retenue pour la mesure de la surface active ici. La méthode utilisée est celle de l'adsorption/désorption de l'hydrogène.

Cette méthode (Figure 2-9) consiste à alimenter une électrode (anode ou cathode) en hydrogène et l'autre en azote. Dans cette configuration, l'électrode avec l'hydrogène jouera le rôle d'électrode de référence et de contre électrode, avec un potentiel V_m^{ref} supposé stable et égal à

$E^0_{H^+/H_2}(\approx 0)$. Quant à l'électrode sous azote, elle agira en tant qu'électrode de travail avec un potentiel $U = V_m^w - V_m^{ref} \approx V_m^w$.

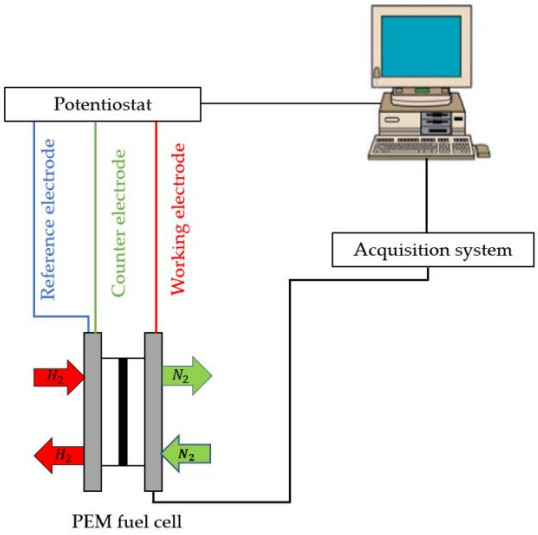


Figure 2-9 : *Schéma du dispositif expérimental pour réaliser une mesure de voltamétrie cyclique. Mesure de l'ECSA d'une électrode. Image tirée de* [10]

Pour pouvoir réaliser cette caractérisation, il est nécessaire de réaliser un balayage sous azote suffisamment longtemps pour enlever toute trace d'oxygène (pendant 600 secondes).

L'électrode de travail sera ensuite balayée entre deux valeurs de potentiels V_1 et V_2 à une vitesse de balayage de 50 mV/s (Figure 2-10 - Gauche). Deux cycles sont réalisés pendant la caractérisation et seul le deuxième cycle est pris en compte : le premier sert à saturer en hydrogène les sites catalytiques à la surface de l'électrode. Dans notre cas, avec $V_1 = 0.1\,V$ et $V_2 = 0.7\,V$, on obtient le voltamogramme (Figure 2-10 – Droite).

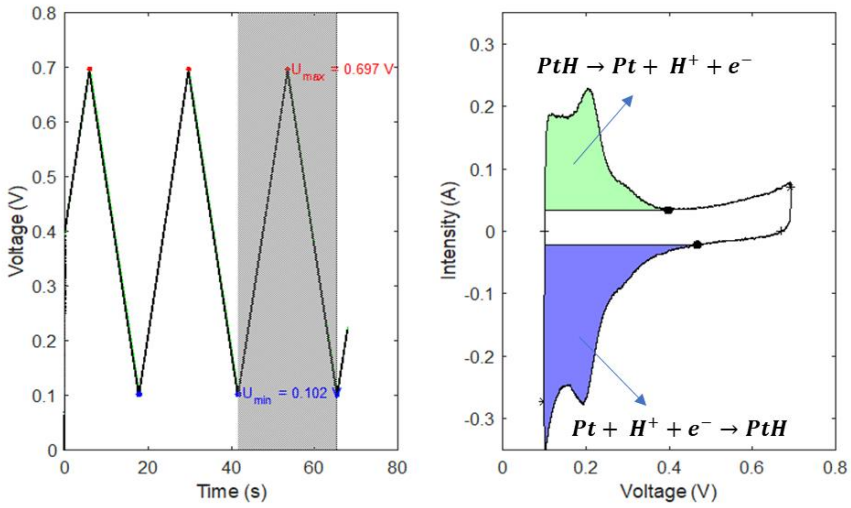


Figure 2-10 : *Gauche : voltamétrie cyclique composée de deux cycles de variation linéaire du potentiel de la cellule entre 0.1 et 0.7 V en fonction du temps. A droite : voltamogramme réalisé entre 0.1 et 0.7 V. La zone verte correspond à la zone d'oxydation de l'hydrogène et la zone bleue correspond à la zone de réduction de l'hydrogène.*

Réactions électrochimiques

Pendant la voltamétrie cyclique, plusieurs réactions se déroulent aux bas et hauts potentiels :

- Aux bas potentiels, l'hydrogène est adsorbé sur le platine lors de la descente en potentiel du cycle. Puis l'hydrogène adsorbé s'oxyde lorsque que le potentiel remonte. Les deux réactions sont écrites sur la Figure 2-10. Ces deux réactions sont traduites par deux zones distinctes du voltamogramme, le pic en bleu correspond à l'adsorption de l'hydrogène sur le platine et le pic vert quant à lui correspond à l'oxydation de ce dernier.
- Aux potentiels intermédiaires (aux alentours de 0.4 V), le courant reste stable. Cela se traduit par la charge et décharge de la capacité de double-couche à l'interface membrane/électrode.
- Aux hauts potentiels (> 0.7 V), le platine s'oxyde en PtO. Cette oxydation se traduit par un nouveau pic sur le voltamogramme.

Dans notre cas, seule la partie des bas potentiels nous intéresse. Lors de l'adsorption de l'hydrogène, le pic d'adsorption permet d'obtenir la quantité de charges échangées lors de l'adsorption Q_{ads}. Lors de l'oxydation, un nombre de charges de désorption Q_{des} est estimé à l'aide du pic correspondant.

Mesure de la surface active ECSA

L'ECSA est la représentation de la surface du catalyseur qui participe à la réaction électrochimique. Elle est déterminée à partir de la charge totale échangée (Q_H), ce qui nécessite plusieurs étapes à partir du voltamogramme.

La première étape consiste à soustraire le courant capacitif (j_{dl}) au courant global (j) pour obtenir le courant faradique (j_f) qui correspond au courant de transfert des charges des réactions électrochimiques.

$$j = j_f + j_{dl} \tag{2.9}$$

Le courant capacitif est lié au changement de la répartition des charges électroniques à l'interface électrode/membrane. Il peut s'écrire en fonction de la capacité de double-couche (C_{dl}) et de la variation du potentiel (E) :

$$j_{dl}(t) = C_{dl}\frac{dE(t)}{dt} \tag{2.10}$$

Lors de la voltamétrie cyclique, la vitesse de balayage du potentiel ν ($\nu = \frac{dE(t)}{dt}$) est constante. Si on suppose que la capacité de double-couche ne dépend pas du potentiel, le courant capacitif s'exprime :

$$j_{dl}(t) = \nu\, C_{dl} = j_{dl} \qquad (2.11)$$

Le courant capacitif est déterminé dans la zone aux potentiels intermédiaires (aux alentours de 0.4 V) : étant donné qu'il n'y a pas de réaction faradique, seule la capacité de l'électrode est responsable du courant échangé.

La deuxième étape consiste à intégrer le courant faradique dans le temps pour obtenir la charge libérée (Q_H) exprimée en C (Coulomb). La charge Q_H peut être déterminée en faisant la moyenne de l'adsorption et de la désorption (2.12) ou seulement en prenant en compte la désorption (2.13).

$$Q_H = \frac{|Q_{ads}| + Q_{des}}{2} \qquad (2.12)$$

$$Q_H = Q_{des} \qquad (2.13)$$

Avec :

$$|Q_{ads}| = \int (j_{ads} - j_{dl})dt \qquad (2.14)$$

$$Q_{des} = \int (j_{des} - j_{dl})dt \qquad (2.15)$$

Enfin, la surface active est déduite en utilisant le nombre de charges (Q_{pt}) pouvant interagir à la surface du catalyseur, habituellement le platine. (Q_{pt} = 210 µC/cm² [49,50]) :

$$ECSA\ (cm^2_{Pt}) = \frac{Q_h}{Q_{pt}} \qquad (2.16)$$

Il est possible de normaliser cette surface de platine par la surface de travail de l'électrode, S_{cell} (cm^2) :

$$ECSA\ (cm^2_{Pt}/cm^2_{électrode}) = \frac{ECSA(cm^2_{Pt})}{S_{cell}} \qquad (2.17)$$

Enfin, la surface active peut également être normalisée par la charge en platine de l'électrode, L_{pt} (mg_{Pt}/cm^2) :

$$ECSA\ (cm^2_{Pt}/mg_{Pt}) = \frac{ECSA(cm^2_{Pt}/cm^2_{électrode})}{L_{Pt}} \qquad (2.18)$$

Cette valeur d'ECSA obtenue avec l'équation (2.18) peut varier selon la taille des particules de platine présentes sur l'électrode. En diminuant la taille des particules, cela permet d'augmenter le ratio surface/volume, ce qui provoque une augmentation de la surface spécifique [51].

Limites de la mesure de l'ECSA

Bien que la méthode de mesure de la surface active par la voltamétrie cyclique soit une méthode intéressante, elle présente tout de même quelques limites. Ces limites peuvent être classées en deux catégories. La première concerne la détermination et l'interprétation de la surface active.

- L'électrode possède différents plans cristallographiques tels que $\{100\}_{Pt}$, $\{110\}_{Pt}$ et $\{111\}_{Pt}$. La somme de ces trois surfaces actives forme le pic de désorption de l'hydrogène [52–55]. Quant à la mesure par voltamétrie cyclique, elle donne la somme de la surface de ces différents plans, elle ne permet pas de différencier la contribution de chaque plan cristallographique.
- L'hypothèse faite lors du calcul du courant capacitif (équation (2.11)) reste discutable. Il serait plus judicieux de prendre la moyenne des courants qui sont mesurés dans la gamme des potentiels intermédiaires vu que la valeur de j_{dl} diffère selon le sens de balayage en potentiel.
- L'utilisation de la valeur des charges pouvant réagir sur le platine, Q_{pt} = 210 µC/cm², reste discutable. Cette valeur a été donnée par Biegler et al. [50] pour une surface cristalline lisse qui ne prend pas en compte la distribution des particules de platine dans un volume poreux.
- Une surestimation de la valeur peut se produire si certains des sites catalytiques qui sont pris en compte durant la caractérisation se révèlent inatteignables durant le fonctionnement de la cellule. Cela s'explique par deux façons différentes. La première provient de la différence de cinétique de réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. La cinétique de réaction de l'hydrogène étant plus rapide, elle permet d'avoir accès à des sites que l'oxygène ne pourrait pas avoir. La deuxième provient de la porosité de l'électrode. L'hydrogène étant plus petite en taille que l'oxygène, il peut atteindre plus de sites que l'oxygène.

La deuxième catégorie de limites repose sur l'aspect non-intrusif de la mesure.

- Pour réaliser la voltamétrie cyclique, le balayage en azote nécessite que la pile à combustible soit à l'arrêt. Cela engendre un démarrage/arrêt, ce qui peut entraîner des dégradations des électrodes [56–58].
- Lors de la voltamétrie cyclique, des réactions non-réversibles peuvent se produire aux hauts potentiels comme l'oxydation du carbone. Lorsque cette caractérisation est répétée un grand nombre de fois, elle ne peut plus être considérée comme non-intrusive si le potentiel dépasse 0.8 V, comme cela est montré dans la thèse d'A. Lamibrac [59]. De ce fait durant cette thèse, le balayage en potentiel est fait entre 0.1 et 0.7 V pour limiter ces dégradations.

2.3.4- Courant de perméation d'hydrogène

La membrane est un élément important pour le bon fonctionnement d'une pile à combustible : Au-delà d'assurer la conduction des ions H+ de l'anode vers la cathode, elle crée une barrière entre les deux électrodes qui permet d'éviter tout contact entre les deux réactifs. De ce fait, le courant de perméation qui détermine la quantité d'hydrogène qui traverse la membrane (anode vers cathode) est un élément important pour l'étude de la durée de vie d'une pile à combustible. Le suivi de ce courant au cours d'un vieillissement permet de caractériser la dégradation de la membrane. La mesure permet de détecter la présence ou non de microfissures ou de trous qui résultent des contraintes mécaniques et/ou chimiques [60–62]. Le courant de perméation est influencé par la structure chimique de la membrane utilisée, son épaisseur [63,64] et par les conditions de fonctionnement de la cellule [65,66].

Lors de cette thèse, la mesure du courant de perméation est réalisée par une méthode électrochimique nommée la chronoampérométrie. Pour réaliser cette méthode, de l'hydrogène et de l'azote humide sont utilisés à l'anode et à la cathode, respectivement. Un potentiel supérieur à celui de la réaction d'oxydation de l'hydrogène est ensuite imposé entre l'anode et la cathode. L'anode sert dans ce cas d'électrode de référence et de contre-électrode et la cathode comme électrode de travail.

Due à la différence de potentiel, les molécules d'hydrogène traversent la membrane et s'oxydent instantanément à la cathode. Cette oxydation génère un courant de perméation proportionnel au nombre de molécules d'hydrogène qui ont traversé la membrane. En ce qui concerne les protons et les électrons produits par cette oxydation, ils sont transportés à l'anode par la membrane (pour les protons) et par le circuit externe (électrons). Une fois à l'anode, les protons sont réduits en hydrogène. La Figure 2-11 représente les différentes réactions qui se produisent lors de la mesure du courant de perméation.

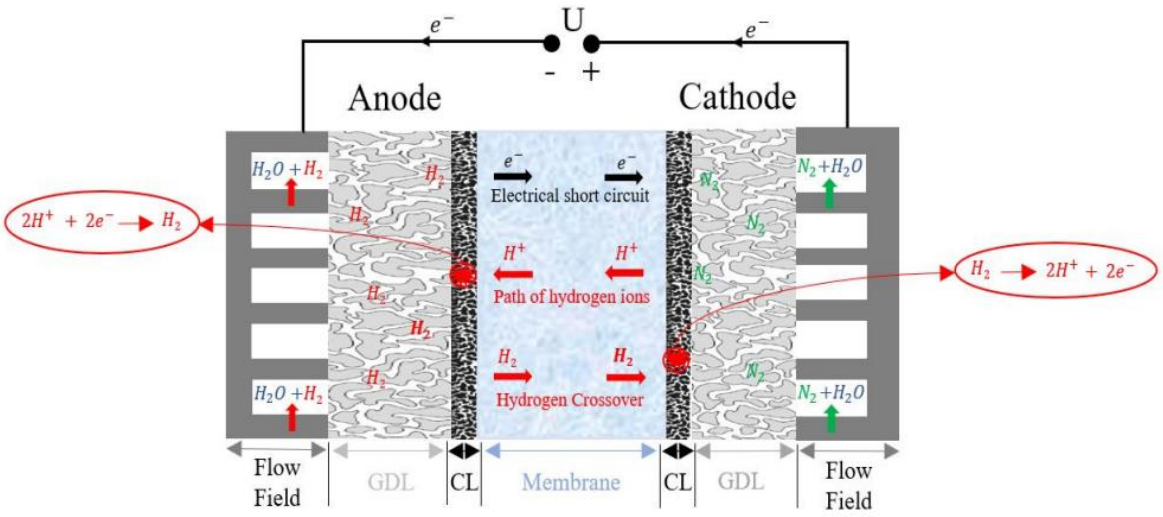


Figure 2-11 *: Schéma des réactions mises en œuvre lors de la mesure du courant de perméation de l'hydrogène de l'anode vers la cathode. Image tirée de* [10].

Le courant de perméation résulte en réalité de plusieurs phénomènes : l'oxydation des molécules d'hydrogène qui ont diffusé de l'anode vers la cathode à travers la membrane (j_{diff}), l'oxydation des molécules qui traversent par les micropores et les trous de la membrane par convection (j_{conv}) et enfin les courts-circuits électroniques à travers la membrane (j_{cc}) [67]. Le courant de perméation s'écrit donc (2.19) :

$$j_{perm} = j_{diff} + j_{conv} + j_{cc} \qquad (2.19)$$

- Le courant de diffusion de l'hydrogène à travers la membrane s'exprime par *(2.20)* :

$$j_{diff} = \frac{FAkP_{H_2}}{e} \qquad (2.20)$$

Avec F la constante de Faraday (96485 C/mol), A la surface de la membrane en cm², e l'épaisseur de la membrane en cm, k la perméabilité en H_2 de la membrane exprimée en mol.cm^{-1}Pa^{-1}s^{-1} (dépend de la température et de l'humidité relatives des gaz) et P_{H_2} la pression partielle de l'hydrogène à l'anode en Pa.

- Le courant de convection de l'hydrogène est exprimé par l'équation (2.21) :

$$j_{conv} = \frac{Fm_{H_2}}{A} \qquad (2.21)$$

Avec m_{H_2} le flux de H_2 à travers les microfissures et les trous exprimé en mol/s

- Le courant des courts-circuits électroniques à travers la membrane se calcule à l'aide de la loi d'Ohm (2.22) :

$$j_{cc} = \frac{U}{AR_{cc}} \qquad (2.22)$$

Avec U la tension de la cellule exprimée en V et R_{cc} la résistance de court-circuit exprimée en Ω.

Avec cette méthode de mesure, le courant qui est mesuré ne permet pas de différencier la contribution des différents paramètres cités ci-dessus. Lorsque le courant de perméation augmente durant les tests de vieillissement, cette augmentation est généralement associée à une augmentation du flux convectif qui se traduit par une augmentation des micropores et trous de la membrane [68].

2.4- Dispositifs expérimentaux

Dans cette partie, nous introduisons les différentes cellules et bancs expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail.

2.4.1- Cellules expérimentales

Durant la thèse, il y a eu trois cellules différentes utilisées dans le cadre du projet ALPE :

- Une cellule segmentée d'une surface active de 25 cm² ($5 \times 5\,cm$) avec 5 canaux d'alimentation parallèles en serpentin à l'anode et à la cathode (Figure 2-12 - a). La profondeur de ces canaux est de 0.6 mm avec une largeur de 1 mm. Seule la cathode est segmentée en 20 segments ($1.25 \times 1\,cm$), qui sont isolés électriquement, cela permet de mesurer le courant indépendamment sur chacun.
- Une mono-cellule d'une surface de 6.66 cm² (1,8 x 3,7 cm). Elle possède un canal serpentin d'alimentation des gaz avec une profondeur de 0.7 mm et une largeur de 1 mm (Figure 2-12 – c).
- Une mono-cellule d'une surface de 6.66 cm² (1,8 x 3,7 cm). Elle possède 4 canaux d'alimentation des gaz serpentins en parallèle avec 0.25 mm de profondeur et pour 0.6 mm de largeur (Figure 2-12 - d).

Concernant les deux mono-cellules de 6.66 cm², les plaques anodiques et cathodiques sont identiques et non-segmentées.

De plus, d'autre cellules furent utilisées en dehors du cadre du projet ALPE, elles sont décrites en détails dans le Chapitre III.

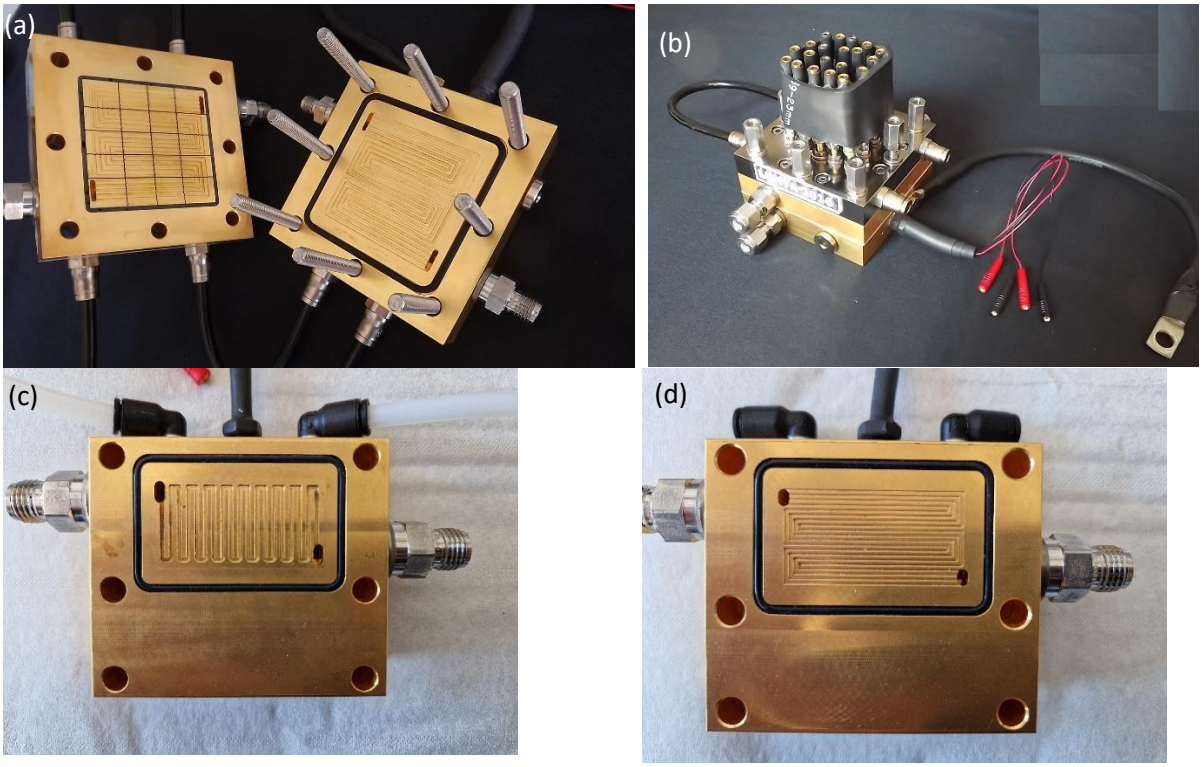


***Figure 2-12** : Image des différentes cellules avec leurs canaux d'alimentations. (a) : Image de la cathode segmentée (plaque à gauche) et cathode (plaque à droite). (b) : montage des deux plaques de la cellule segmentée. (c) : image du mono canal d'alimentation des gaz. (d) : image des 4 canaux serpentins et parallèles d'alimentation des gaz.*

Les cellules sont fabriquées en acier inoxydable 316L recouvert d'une couche d'or qui sert à abaisser la résistance de contact entre les plaques et les GDL. De plus, les plaques sont percées sur les côtés pour pouvoir assurer un contrôle de la température à l'aide d'un bain thermostaté.

2.4.2- Bancs expérimentaux

Les différentes caractérisations réalisées sur les AME ont été faites à l'aide de plusieurs bancs expérimentaux : un banc pour la caractérisation de la pile segmentée 25 cm² (Figure 2-13 à gauche) et un deuxième pour la caractérisation des mono-cellules (Figure 2-13 à droite).

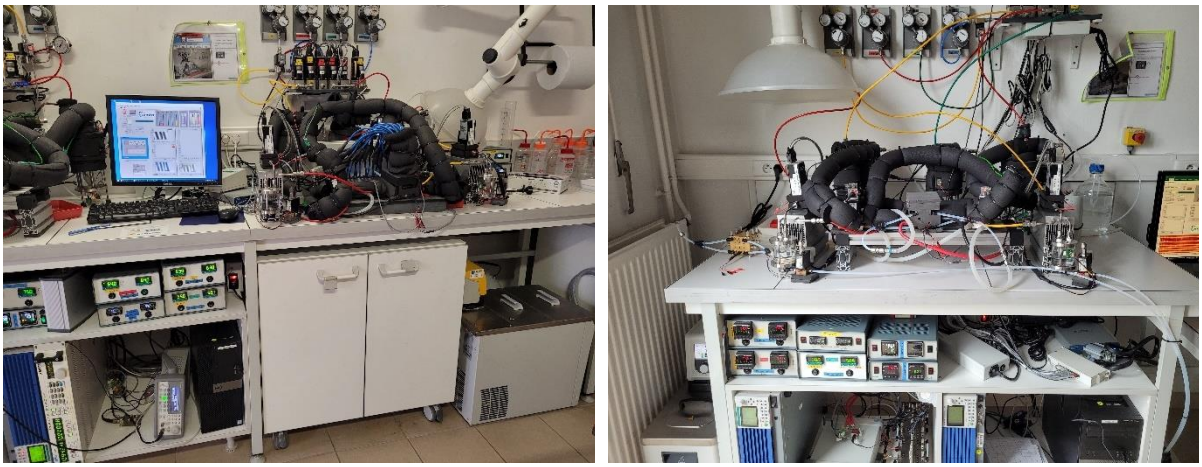


***Figure 2-13 :** Photo des bancs expérimentaux utilisés durant la thèse. Photo de gauche : Banc expérimental pour la cellule segmentée. Photo de droite : Banc expérimental pour les mono-cellules.*

Les deux bancs fonctionnent de la même manière, la seule différence provient de la taille de cellule caractérisable. La Figure 2-14 illustre les différents composants des bancs expérimentaux ainsi que les connexions pour la pile segmentée.

Sur chaque banc, la cathode de la pile peut être alimentée en air ou en oxygène et une alimentation en hydrogène pour l'anode. De plus, la pression de chaque compartiment peut être contrôlée, de la pression atmosphérique jusqu'à une pression absolue de 2 bars.

Les débits des gaz sont contrôlés à l'aide de débitmètres pilotés par le PC de supervision. Les différents débits utilisés durant les caractérisations sont imposés par la stœchiométrie et non par un flux constant. Les gaz passent ensuite dans un humidificateur : le pourcentage d'humidification des gaz peut varier de 35% à 80% selon la température des humidificateurs.

L'humidité relative des gaz se calcule à l'aide de la pression de vapeur d'eau et la pression de vapeur d'eau saturante avec les équations (2.23) et (2.24) ($T = T_{vap}\ ou\ T_{sat}$) [69] :

$$P_{vap/sat} = \left(a_0 + T\left(a_1 + T\left(a_2 + T\left(a_3 + T\left(a_4 + T\left(a_5 + a_6\,T\right)\right)\right)\right)\right)\right) * 100 \quad (2.23)$$

$$HR = \frac{P_{vap}}{P_{sat}} \quad (2.24)$$

Avec pour l'eau :

$a_0 = 6.107799961$

$a_1 = 4.436518521.10^{-1}$

$a_2 = 1.428945805.10^{-2}$

$a_3 = 2.650648471.10^{-4}$

$a_4 = 3.031240396.10^{-6}$

$a_5 = 2.034080948.10^{-8}$

$a_6 = 6.136820929.10^{-11}$

Pour éviter la condensation de l'eau lors de l'acheminement des gaz, les tuyaux des gaz sont maintenus à une température supérieure à celle de l'humidificateur par des câbles chauffants. Quant à la cellule, elle est thermorégulée via un bain thermostaté.

L'ensemble des acquisitions de données est géré à l'aide d'un boitier d'acquisition National Instrument et l'enregistrement se fait via à une interface Labview.

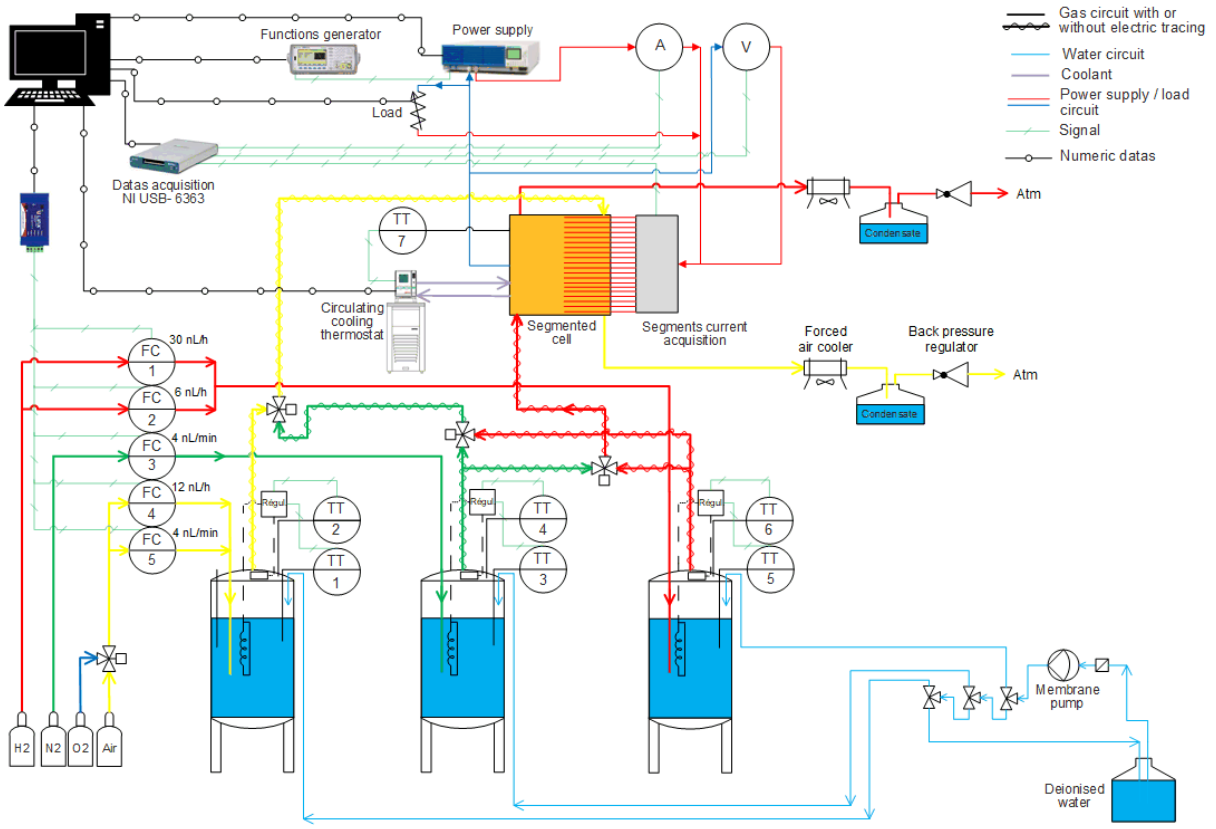


Figure 2-14 *: Diagramme du banc expérimental de la cellule segmentée.*

2.4.3- Assemblage de la cellule

Lors de la thèse, différentes AME ont été caractérisés. Les différences peuvent venir soit du fabricant ou simplement de la composition de l'AME :

- Les fabricants d'AME : HyPlat et EXT sont deux fabricants commerciaux d'AME. Deux autres organismes ont réalisé des AME, le CEA-LITEN à Grenoble et BRETON, une entreprise italienne. Les deux sont impliqués dans le cadre du projet Européen.
- Les membranes : Gore Select 820.15, Gore Select 775.15, Nafion® XL 100.
- Le type de carbone : Vulcan et HSAC (High Surface Area Carbon).
- Les GDL : Sigracet® 22BB et Sigracet® 28BC

L'intérêt de caractériser des AME commerciales provenant de HyPlat et EXT est de pouvoir avoir une comparaison avec des technologies actuelles.

Pour les différentes caractérisations durant la thèse, des AME de type CCB ou CCM (explication dans le Chapitre I.4.2) furent utilisés. Seuls les assemblages provenant de HyPlat sont des AME de type CCB.

Le montage de la cellule diffère selon le type d'AME utilisée.

Lors de l'utilisation d'AME de type CCB, il faut réaliser une étape de pressage à chaud pour améliorer le contact entre la membrane et les GDE (Gas Diffusion Electrode, une électrode déposée directement sur la GDL). De ce fait, le montage suivant est réalisé pour ce protocole (Figure 2-15 : image à gauche) :

- Une membrane est insérée entre deux renforts en polyéthylène téréphtalate (PET) avec une épaisseur de 23 µm. Cette couche permet d'améliorer la rigidité de l'assemblage, éviter le contact direct avec la membrane et de contrôler la compression de la GDL lors de l'assemblage en cellule.
- Ensuite, on place deux GDE de part et d'autre de l'étape précédente qui sont maintenues par des feuilles en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Cet assemblage est maintenu par deux plaques en aluminium recouvertes de PTFE. Ces plaques sont ensuite placées dans une presse thermique à 135°C et une pression de 50 N pendant 8 min pour obtenir une température homogène sur tout l'assemblage. Puis, la pression est augmentée à 3000 N pour un assemblage de 7cm² et 10 kN pour un assemblage de 25cm², pendant 3 min et 30 sec. Une fois le pressage fini, un joint en PTFE d'épaisseur 150 µm est ajouté à la cathode et l'anode pour obtenir la cellule complète.

Lors de l'utilisation d'AME de type CCM, le montage de l'assemblage se fait selon la Figure 2-15 (image à droite), l'AME en placé au centre du montage avec de part et d'autre des renforts en PET de 23 µm. On retrouve ensuite les GDL puis pour finir les joints en PTFE de 150 µm.

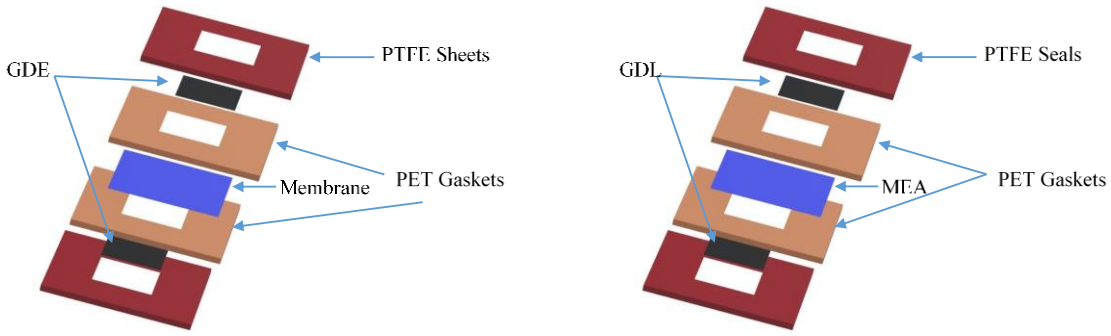


***Figure 2-15** : Illustration du montage pour réaliser un AME de type CCB (image de gauche) et illustration du montage de la cellule avec un AME de type CCM (image à droite)*

2.5- Conclusion

La caractérisation des performances de la pile à combustible est une phase importante pour la compréhension du fonctionnement de cette dernière et permet d'évaluer sa dégradation, par exemple au cours des tests de vieillissement. Ce chapitre a permis de montrer et d'expliquer les différentes techniques in-situ utilisées durant ce travail :

- La courbe de polarisation permet d'évaluer les performances électriques du système.
- La spectroscopie d'impédance permet d'évaluer les paramètres intrinsèques de l'assemblage tels que les paramètres de cinétiques des réactions et les paramètres de

diffusion de l'oxygène (gaz limitant la pile à combustible). A l'aide de ce différents paramètres, il est possible de déterminer quelle est la couche qui limite la diffusion de l'oxygène dans l'assemblage.

- La voltamétrie cyclique permet d'évaluer la surface catalytique active de l'électrode.
- Le courant de perméation d'hydrogène permet d'évaluer l'état de santé de la membrane.

Le chapitre III sera consacré à une étude sur la détermination de la couche limitant la diffusion de l'oxygène dans une PEMFC à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour cela, trois cellules différentes (géométries et conditions de fonctionnements) seront étudiées. Sur l'une des cellules, une étude sur l'impact du chargement en Pt à la cathode sur la diffusion de l'oxygène est également réalisée.

Le chapitre IV quant à lui sera consacré à une comparaison des performances entre les différents AME eu durant la thèse à l'aide d'un protocole de cartographie en performances. Pour réaliser ceci, une étude sur l'impact des géométries des canaux d'alimentations des mono-cellules sur les performances des AME sera réalisée pour déterminer la géométrie optimale à utiliser. Ensuite une étude sur l'impact de la surface de travail des AME sur les performances est faite. Et pour finir une comparaison des performances pour les différentes versions d'ALPE avec les AME commerciaux.

Le chapitre V sera consacré à l'étude du comportement des performances lors du protocole de vieillissement accéléré des différents AME qui ont été étudiés durant le chapitre 4.

2.6- Références

[1] J.H. Jang, H.C. Chiu, W.M. Yan, W.L. Sun, Effects of operating conditions on the performances of individual cell and stack of PEM fuel cell, J. Power Sources. 180 (2008) 476–483. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.001.

[2] H.A. Dhahad, W.H. Alawee, A.K. Hassan, Experimental study of the effect of flow field design to PEM fuel cells performance, Renew. Energy Focus. 30 (2019) 71–77. https://doi.org/10.1016/j.ref.2019.05.002.

[3] S.A. Ghadhban, W.H. Alawee, H.A. Dhahad, Study effects of bio-inspired flow filed design on Polymer Electrolyte Membrane fuel cell performance, Case Stud. Therm. Eng. 24 (2021) 100841. https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.100841.

[4] F.B. Weng, C.Y. Hsu, M.C. Su, Experimental study of micro-porous layers for PEMFC with gradient hydrophobicity under various humidity conditions, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 13708–13714. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.141.

[5] H.K. Atiyeh, K. Karan, B. Peppley, A. Phoenix, E. Halliop, J. Pharoah, Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell, J. Power Sources. 170 (2007) 111–121. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.016.

[6] M. Uchimura, S.S. Kocha, The Impact of Cycle Profile on PEMFC Durability, ECS Trans. 11 (2007) 1215–1226. https://doi.org/10.1149/1.2781035.

[7] T. Gaumont, Resistance protonique d'electrodes de piles a combustible a membrane (PEMFC) : effets de l'humidite et des degradations, Université de Lorraine, 2017.

[8] I. Pivac, F. Barbir, Inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells – A review, J. Power Sources. 326 (2016) 112–119. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.119.

[9] P.M. Gomadam, J.W. Weidner, Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells, Int. J. Energy Res. 29 (2005) 1133–1151. https://doi.org/10.1002/er.1144.

[10] S. Touhami, Apparition, détection et propagation des défauts à l'anode des piles à combustible à membrane échangeuse de protons, Université de Lorraine, 2022.

[11] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, X. Cheng, J. Zhang, H. Wang, PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23-120 °C, Electrochim. Acta. 52 (2007) 5095–5101. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.002.

[12] W. Mérida, D.A. Harrington, J.M. Le Canut, G. McLean, Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy, J. Power Sources. 161 (2006) 264–274. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.067.

[13] J.-M. Le Canut, R.M. Abouatallah, D.A. Harrington, Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A857. https://doi.org/10.1149/1.2179200.

[14] J.W. Lim, Y.-H. Cho, M. Ahn, D.Y. Chung, Y.-H. Cho, N. Jung, Y.S. Kang, O.-H. Kim,

M.J. Lee, M. Kim, Y.-E. Sung, Ionic Resistance of a Cathode Catalyst Layer with Various Thicknesses by Electrochemical Impedance Spectroscopy for PEMFC, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) B378–B384. https://doi.org/10.1149/2.030204jes.

[15] I. Pivac, B. Šimić, F. Barbir, Experimental diagnostics and modeling of inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells, J. Power Sources. 365 (2017) 240–248. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.08.087.

[16] Z. Tang, Q.A. Huang, Y.J. Wang, F. Zhang, W. Li, A. Li, L. Zhang, J. Zhang, Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance, J. Power Sources. 468 (2020) 228361. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228361.

[17] Y. Liu, M. Murphy, D. Baker, W. Gu, C. Ji, J. Jorne, H.A. Gasteiger, Determination of Electrode Sheet Resistance in Cathode Catalyst Layer by AC Impedance, ECS Meet. Abstr. MA2007-02 (2007) 425–425. https://doi.org/10.1149/ma2007-02/9/425.

[18] S. Shahgaldi, A. Ozden, X. Li, F. Hamdullahpur, Cathode catalyst layer design with gradients of ionomer distribution for proton exchange membrane fuel cells, Energy Convers. Manag. 171 (2018) 1476–1486. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.06.078.

[19] K.H. Lim, H.S. Oh, S.E. Jang, Y.J. Ko, H.J. Kim, H. Kim, Effect of operating conditions on carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources. 193 (2009) 575–579. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.04.006.

[20] N. Macauley, D.D. Papadias, J. Fairweather, D. Spernjak, D. Langlois, R. Ahluwalia, K.L. More, R. Mukundan, R.L. Borup, Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F3148–F3160. https://doi.org/10.1149/2.0061806jes.

[21] J. Mainka, Local impedance in H2/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and experimental investigations, Université de Lorraine, 2011.

[22] S.M. Rezaei Niya, M. Hoorfar, Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review, J. Power Sources. 240 (2013) 281–293. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.011.

[23] N. V. Dale, M.D. Mann, H. Salehfar, A.M. Dhirde, T. Han, Ac impedance study of a proton exchange membrane fuel cell stack under various loading conditions, J. Fuel Cell Sci. Technol. 7 (2010) 0310101–03101010. https://doi.org/10.1115/1.3207871.

[24] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 587–599. https://doi.org/10.1149/1.1836485.

[25] J. Mainka, G. Maranzana, A. Thomas, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, One-dimensional model of oxygen transport impedance accounting for convection perpendicular to the electrode, Fuel Cells. 12 (2012) 848–861. https://doi.org/10.1002/fuce.201100193.

[26] A.A. Kulikovsky, A Model for Local Impedance of the Cathode Side of PEM Fuel Cell with Segmented Electrodes, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) F294–F300.

https://doi.org/10.1149/2.066207jes.

[27] A. Kulikovsky, Proton and Electron Transport Impedance of Inactive Catalyst Layer Embedded in PEM Fuel Cell, J. Electrochem. Soc. 168 (2021) 034501. https://doi.org/10.1149/1945-7111/abe7a4.

[28] S.M. Rezaei Niya, M. Hoorfar, Process modeling of electrodes in proton exchange membrane fuel cells, J. Electroanal. Chem. 747 (2015) 112–122. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.04.015.

[29] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, On the estimation of high frequency parameters of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy, J. Power Sources. 253 (2014) 381–391. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.064.

[30] A.G. Hombrados, L. González, M.A. Rubio, W. Agila, E. Villanueva, D. Guinea, E. Chinarro, B. Moreno, J.R. Jurado, Symmetrical electrode mode for PEMFC characterisation using impedance spectroscopy, J. Power Sources. 151 (2005) 25–31. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.081.

[31] M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) B129. https://doi.org/10.1149/1.2168377.

[32] M.E. Orazem, P. Shukla, M.A. Membrino, Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements, Electrochim. Acta. 47 (2002) 2027–2034. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00065-8.

[33] C.H. Kim, S. Il Pyun, J.H. Kim, An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations, Electrochim. Acta. 48 (2003) 3455–3463. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00464-X.

[34] L. Nyikos, T. Pajkossy, Fractal dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes, Electrochim. Acta. 30 (1985) 1533–1540. https://doi.org/10.1016/0013-4686(85)80016-5.

[35] Z. Lukács, The numerical evaluation of the distortion of EIS data due to the distribution of parameters, J. Electroanal. Chem. 432 (1997) 79–83. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00217-9.

[36] S. Cruz-Manzo, R. Chen, P. Rama, Inductive effect on the fuel cell cathode impedance spectrum at high frequencies, J. Fuel Cell Sci. Technol. 9 (2012) 1–8. https://doi.org/10.1115/1.4007115.

[37] O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®, J. Electroanal. Chem. 499 (2001) 85–94. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00492-7.

[38] S.K. Roy, M.E. Orazem, B. Tribollet, Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B1378. https://doi.org/10.1149/1.2789377.

[39] N. Holmström, K. Wiezell, G. Lindbergh, Studying Low-Humidity Effects in PEFCs Using EIS, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) F369–F378.

https://doi.org/10.1149/2.005208jes.

[40] I.A. Schneider, M.H. Bayer, A. Wokaun, G.G. Scherer, Impedance Response of the Proton Exchange Membrane in Polymer Electrolyte Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) B783. https://doi.org/10.1149/1.2929823.

[41] J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, Discuss. Faraday Soc. 1 (1947) 11. https://doi.org/10.1039/df9470100011.

[42] R.P. O'Hayre, Fuel cell fundamentals, John Wiley and Sons, 2006.

[43] E. Warburg, Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisirbarer Elektroden gegen Wechselstrom, Ann. Der Phys. Und Chemie. 303 (1899) 493–499. https://doi.org/10.1002/andp.18993030302.

[44] A. Kulikovsky, Electrochemistry Communications, Why impedance of the gas diffusion layer in a PEM fuel cell differs from the Warburg finite-length impedance ?, 84 (2017) 28–31.

[45] O. Lottin, B. Antoine, T. Colinart, S. Didierjean, G. Maranzana, C. Moyne, J. Ramousse, Modelling of the operation of Polymer Exchange Membrane Fuel Cells in the presence of electrodes flooding, Int. J. Therm. Sci. 48 (2009) 133–145. https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2008.03.013.

[46] J. Ramousse, J. Deseure, O. Lottin, S. Didierjean, D. Maillet, Modelling of heat, mass and charge transfer in a PEMFC single cell, J. Power Sources. 145 (2005) 416–427. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.067.

[47] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, Effect of Oxygen Depletion Along the Air Channel of a PEMFC on the Warburg Diffusion Impedance, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) B1561. https://doi.org/10.1149/1.3481560.

[48] G. Maranzana, J. Mainka, O. Lottin, J. Dillet, A. Lamibrac, A. Thomas, S. 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, Electrochim. Acta. 83 (2012) 13–27. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.065.

[49] B.E. Conway, G. Jerkiewicz, Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the `volcano curve' for cathodic H2 evolution kinetics, Electrochim. Acta. 45 (2000) 4075–4083. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00523-5.

[50] T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Woods, Limiting oxygen coverage on platinized platinum; Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption, J. Electroanal. Chem. 29 (1971) 269–277. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80089-X.

[51] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 14433–14440. https://doi.org/10.1021/jp051735z.

[52] B.E. Conway, B. V. Tilak, Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H2, and the role of chemisorbed H, Electrochim. Acta. 47 (2002) 3571–3594. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00329-8.

[53] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, Electrochemical characterization of platinum nanoparticles prepared by microemulsion: How to clean them without loss of crystalline surface structure, J. Electroanal. Chem. 491 (2000) 69–77. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00306-5.

[54] N.M. Markoví, P.N. Ross, Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts, Surf. Sci. Rep. 45 (2002) 117–229. https://doi.org/10.1016/s0167-5729(01)00022-x.

[55] G. Jerkiewicz, Hydrogen sorption ATIN electrodes, Prog. Surf. Sci. 57 (1998) 137–186. https://doi.org/10.1016/S0079-6816(98)00015-X.

[56] J. Dillet, D. Spernjak, A. Lamibrac, G. Maranzana, R. Mukundan, J. Fairweather, S. Didierjean, R.L. Borup, O. Lottin, Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources. 250 (2014) 68–79. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.141.

[57] A. Lamibrac, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, J. Mainka, S. Didierjean, A. Thomas, C. Moyne, Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell, J. Power Sources. 196 (2011) 9451–9458. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.013.

[58] A. Lamibrac, G. Maranzana, J. Dillet, O. Lottin, S. Didierjean, J. Durst, L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, Local degradations resulting from repeated start-ups and shutdowns in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC), Energy Procedia. 29 (2012) 318–324. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.09.038.

[59] A. Lamibrac, Etude des dégradations dans les piles à combustible PEMFC pendant les phases de démarrage/arrêt, Université de Lorraine, 2013.

[60] R. Mukundan, A.M. Baker, A. Kusoglu, P. Beattie, S. Knights, A.Z. Weber, R.L. Borup, Membrane Accelerated Stress Test Development for Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability Validated Using Field and Drive Cycle Testing, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F3085–F3093. https://doi.org/10.1149/2.0101806jes.

[61] C. Lim, L. Ghassemzadeh, F. Van Hove, M. Lauritzen, J. Kolodziej, G.G. Wang, S. Holdcroft, E. Kjeang, Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells, J. Power Sources. 257 (2014) 102–110. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.106.

[62] S. Kreitmeier, G.A. Schuler, A. Wokaun, F.N. Büchi, Investigation of membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells using local gas permeation analysis, J. Power Sources. 212 (2012) 139–147. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.071.

[63] S. ABBOU, Phénomènes locaux instationnaires dans les piles à combustible à membrane (PEMFC) fonctionnant en mode bouché (dead-end), Université de Lorraine, 2015.

[64] S. Zhang, X.Z. Yuan, R. Hiesgen, K.A. Friedrich, H. Wang, M. Schulze, A. Haug, H. Li, Effect of open circuit voltage on degradation of a short proton exchange membrane fuel cell stack with bilayer membrane configurations, J. Power Sources. 205 (2012) 290–300. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.031.

[65] X. Cheng, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, J. Shen, D. Song, J. Zhang, Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells, J. Power Sources. 167 (2007) 25–31. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.02.027.

[66] K.D. Baik, S. Il Kim, B.K. Hong, K. Han, M.S. Kim, Effects of gas diffusion layer structure on the open circuit voltage and hydrogen crossover of polymer electrolyte membrane fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 9916–9925. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.088.

[67] Y.-H. Lai, K.M. Rahmoeller, J.H. Hurst, R.S. Kukreja, M. Atwan, A.J. Maslyn, C.S. Gittleman, Accelerated Stress Testing of Fuel Cell Membranes Subjected to Combined Mechanical/Chemical Stressors and Cerium Migration, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F3217–F3229. https://doi.org/10.1149/2.0241806jes.

[68] B.T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lapicque, S. Leclerc, M. Hinaje, S. Raël, Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell aging in PEMFC, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 543–550. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.058.

[69] P.R. Lowe, THE COMPUTATION OF SATURATION VAPOR PRESSURE, 1974. https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/AD0778316.pdf.

CHAPITRE 3 : IMPEDANCE DE DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS UNE PILE A COMBUSTIBLE

Sommaire

3.1- Figures 97
3.2- Introduction 99
3.3- Dispositif expérimental 99
3.3.1- Cellules à canaux parallèles droits (cellules A) 100
3.3.1.1- Cellule A1 – collecteur de courant segmentée 100
3.3.1.2- Cellule A2 - collecteur de courant normal 101
3.3.2- Cellules avec canaux serpentins (cellules B et C) 101
3.3.2.1- Cellule B - collecteur de courant normal avec un seul canal 101
3.3.2.2- Cellule C - Collecteur de courant segmentée avec cinq canaux parallèles 101
3.3.3- Conditions de fonctionnement 102
3.4- Modèles 102
3.4.1- Circuits électriques équivalents 102
3.4.2- Impédance de transport de l'oxygène 104
3.5- Résultats 105
3.5.1- Étude théorique de l'impédance de transport de l'oxygène et des spectres de la PEMFC 106
3.5.2- Analyses du modèle d'impédance de diffusion de l'oxygène à partir de données expérimentales 110
3.5.2.1- Cellule A1 - cellule linéaire avec collecteur de courant segmenté 110
3.5.2.2- Autres cellules - impact de la géométrie de la cellule et de la composition de l'AME 117
3.6- Conclusions 125
3.7- Références 128

3.1- Figures

Figure 3-1 : *Mono cellules : (a) cellule segmentée A1 (1 x 30 cm) avec 20 segments à la cathode et 5 canaux linéaires ; (b) mono cellule A2 (98 x 20 mm) avec 10 canaux linéaires ; (c) mono cellule B (19 x 38 mm) avec 1 canal serpentin ; (d) mono cellule C (5 x 5 cm) avec 20 segments à la cathode et 5 canaux serpentins.* 100
Figure 3-2 : *Circuits équivalents électriques utilisés dans ce travail : la membrane et la cathode (lignes pleines) sont modélisées soit par (a) un circuit de Randles habituel avec l'impédance de diffusion (Warburg) à l'intérieur du circuit CCL impliquant un transport d'oxygène limité par la couche catalytique de la cathode (pores ou couche ionomère), soit (b) un circuit de Randles modifié avec l'impédance de diffusion (Warburg ou Kulikovsky) en série avec le circuit CCL impliquant la limitation de la GDL pour la diffusion de l'O_2. L'anode est éventuellement prise en compte par le biais d'une connexion parallèle d'une résistance de transfert de charge $R_{ct,a}$ et d'une capacité à double couche $C_{dl,a}$ (lignes pointillées)* 103
Figure 3-3 : *Courbes de Nyquist des spectres d'impédance de cellule simulés à partir des valeurs du Tableau 3-1 pour des fréquences allant de 10 mHz à 10 kHz. Les spectres associés à une origine des limitations de diffusion dans la couche catalytique de la cathode (ionomère et pores) sont simulés à l'aide d'un circuit électrique équivalent classique de Randles (eq. (3.3), Figure 3-2a), celui supposant la limitation de la GDL pour la diffusion est obtenu avec le circuit électrique équivalent modifiée de Randles (eq. (3.4), Figure 3-2b).* 109
Figure 3-4 : *Diagramme de Nyquist expérimental mesuré in operando (0,5 A/cm² et 0,68 V, sous H_2/air) avec la cellule A1 dans les conditions de fonctionnement décrites dans la section 3.3.3 et courbes de modélisation obtenues avec les différentes circuits électrique équivalent représentées dans la Figure 3-2* [4]. 110
Figure 3-5 : *Courbes de Nyquist des données mesurées sur les 5 premiers segments (entrée d'air/sortie d'hydrogène) de la cellule A1 à 0,5 A/cm² (H_2/air) dans les conditions de fonctionnement décrites à la section 3.3.3. Les courbes de modélisation ont été obtenues avec les circuits électrique équivalent décrites dans la Figure 3-2.* 114
Figure 3-6 : *Diagrammes de Nyquist des données d'impédance mesurées à 0,5 A/cm² (sous H_2/air) avec (a) la cellule A2* [3], *(b) la cellule B - NR211 et (c) la cellule B - XL100 dans les conditions de fonctionnement indiquées dans la section 3.3.3 et les courbes de modélisation obtenues avec les différents circuits électriques équivalents représentés dans la Figure 3-2a et b (lignes pleines). L'anode est négligée.* 118
Figure 3-7 : *Diagrammes de Nyquist des données d'impédance mesurées à 1 A/cm² (H_2/air) avec la cellule C utilisant des AME avec différents chargements de Pt à la cathode dans les conditions de fonctionnement indiquées à la section 3.3.3 et courbes de simulation obtenues avec les circuits représentées à la Figure 3-2a et b (anode incluse). Les tensions des cellules pendant la caractérisation sont les suivantes : (a) 0,60 V ; (b) : 0,55 V ; (c) : 0,51 V et (d) : 0,45 V.* 121
Figure 3-8 : *Courbes de Nyquist des spectres d'impédance locale mesurés sur la cellule C à 1 A/cm² (H_2/air) dans les conditions de fonctionnement décrites à la section 3.3.3. Les données correspondent à une MEA avec un chargement de Pt à la cathode de 0,05 mgPt/cm². Le segment*

1 correspond à l'entrée d'air/sortie d'hydrogène et le segment 20 à la sortie d'air/entrée d'hydrogène. Il faut noter que les segments de la cellule fonctionnent à des densités de courant différentes puisque la tension de la cellule est homogène : les points de fonctionnement locaux sont tous différents. 123

3.2- Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous concentrer sur l'étude de l'impédance de transport de l'oxygène à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) obtenue sur différentes cellules.

Pour réaliser cette étude, la position de l'impédance de diffusion de l'oxygène au sein du circuit électrique équivalent sera étudiée mais aussi son expression - deux expressions différentes : Warburg [1] et Kulikovsky [2].

Différents circuits électriques équivalent peuvent être utilisés pour cette étude : un circuit de Randles ou un TLM (Transmission Line Model). Le TLM assimile la couche catalytique comme une multitude de couches actives les unes sur les autres avec une résistance ionique entre chaque couche active. Cette résistance est visible par une courbe à 45° à haute fréquence. La différence entre les deux circuits réside été sur la qualité d'ajustement des hautes fréquences. La thèse de Salah Touhami [3] a montré qu'un circuit de Randles est une généralisation d'un TLM lorsque l'épaisseur de l'électrode est fine. De ce fait, seul le circuit de Randles est gardé.

En ce qui concerne la position de l'impédance, deux configurations de circuits électriques équivalents sont comparées :

- Le circuit classique de Randles (Figure 3-2a), qui implique que la couche catalytique de la cathode, CCL (pores ou ionomère) est à l'origine de la limitation de la diffusion de l'oxygène. Dans ce circuit, l'impédance de diffusion de l'oxygène est modélisée par une impédance de Warburg.
- Un circuit de Randles modifié (Figure 3-2b) avec l'impédance de diffusion de l'oxygène connectée en série au circuit CCL, ce qui implique que la principale limitation au transport de l'oxygène provient de la GDL. Dans ce cas, les impédances de Warburg et de Kulikovsky sont comparées.

Ces différents circuits sont testés sur des données mesurées dans une large gamme de conditions de fonctionnement et pour différentes géométries de cellule et de champs d'écoulement, ainsi que pour différents matériaux d'AME.

3.3- Dispositif expérimental

Quatre cellules différentes ont été utilisées dans cette étude :

- Deux avec des canaux d'écoulement parallèles droits (cellules A : A1 avec collecte de courant segmentée, et A2 avec collecte de courant régulière),
- Une avec un seul canal en serpentin (cellule B),
- Une cellule avec cinq canaux en serpentin parallèles et une collecte de courant segmentée (cellule C).

Ces cellules sont illustrées sur la Figure 3-1. Toutes les plaques des canaux d'alimentation ont été usinées dans de l'acier inoxydable 316L et recouvertes d'or pour améliorer le contact électrique avec la GDL. Différentes cellules et AME ont été utilisées, comme indiqué ci-après.

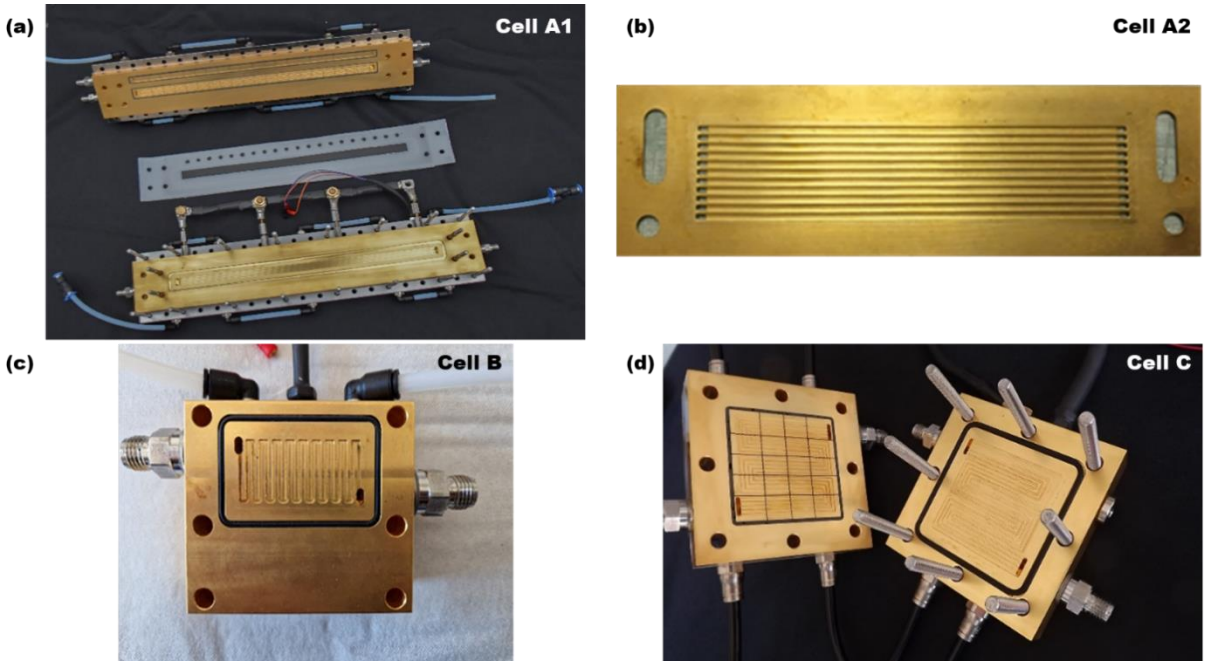


Figure 3-1 : *Mono cellules : (a) cellule segmentée A1 (1 x 30 cm) avec 20 segments à la cathode et 5 canaux linéaires ; (b) mono cellule A2 (98 x 20 mm) avec 10 canaux linéaires ; (c) mono cellule B (19 x 38 mm) avec 1 canal serpentin ; (d) mono cellule C (5 x 5 cm) avec 20 segments à la cathode et 5 canaux serpentins.*

3.3.1- Cellules à canaux parallèles droits (cellules A)

3.3.1.1- Cellule A1 – collecteur de courant segmentée

La cellule A1 a une surface active de 30 cm² (300 mm×10 mm) et des canaux d'alimentation des gaz identiques du côté de l'anode et de la cathode, avec 5 canaux droits parallèles. La largeur et la profondeur des canaux sont respectivement de 1 mm et de 0,7 mm. La plaque d'alimentation cathodique est constituée de 20 collecteurs de courant électriquement isolés permettant de mesurer les courants locaux et les potentiels d'électrode grâce à l'électrode d'hydrogène de référence (RHE) avec une résolution spatiale de 1 cm. L'architecture détaillée et les principes de fonctionnement de cette cellule sont décrits dans plusieurs des travaux antérieurs du laboratoire [3–5]. Des AME sur mesure fabriqués par un fournisseur externe avec des membranes Nafion® XL 100 ont été utilisés avec cette cellule. Les chargements de Pt étaient de 0,1 mg_{Pt}/cm^2 pour l'anode et de 0,3 mg_{Pt}/cm^2 pour la cathode. Les couches de diffusion de gaz étaient des Sigracet 28 BC de 235 µm d'épaisseur, comprimées à 175 µm à l'aide de joints en PTFE pour contrôler leur épaisseur.

3.3.1.2- Cellule A2 - collecteur de courant normal

La cellule A2 possède une surface active de 19,6 cm² (98 mm×20 mm) et des canaux d'alimentation identiques du côté de l'anode et de la cathode, avec 10 canaux parallèles. Leur largeur et leur profondeur étaient respectivement égales à 1 mm et 0,4 mm. Les AME ont été achetés auprès d'un fournisseur externe avec un chargement de Pt à la cathode estimé à près de 0,4 mg_{Pt}/cm^2, la valeur exacte n'étant pas divulguée par le fabricant. La référence de la membrane n'a pas été divulguée, mais des travaux antérieurs ont montré qu'il s'agissait d'un ionomère composite (renforcé) à longue chaîne latérale en polytétrafluoroéthylène/acide perfluorosulfonique (PTFE/PFSA) de 30 µm d'épaisseur [6]. Des GDL de 235 µm d'épaisseur revêtues d'une couche microporeuse (MPL) (SGL 24BC de SGL Carbon) ont été utilisées des deux côtés et elles ont été comprimés à 200 µm à l'aide de joints en PTFE.

3.3.2- Cellules avec canaux serpentins (cellules B et C)

3.3.2.1- Cellule B - collecteur de courant normal avec un seul canal

Cette cellule a été conçue pour fonctionner avec un AME de 7,22 cm² (19 mm×38 mm) de surface active. Les plaques d'alimentation sont identiques des deux côtés, avec un seul canal en forme de serpentin. La largeur et la profondeur étaient respectivement de 1 mm et 0,7 mm. Toutes les AME utilisés dans cette cellule ont été assemblés par pressage à chaud (à 135°C et 6,2 MPa, pendant 3 minutes et 30 secondes), en utilisant soit une membrane Nafion® 211 (cellule B-NR211), soit une membrane Nafion® XL 100 (cellule B-XL100) et des électrodes de diffusion gazeuse (GDE) achetées chez HyPlat avec un chargement de Pt de 0,3 mg_{Pt}/cm^2 pour les deux électrodes. Les GDL étaient des SGL 28BC comprimées à 175 µm à l'aide de joints en PTFE.

3.3.2.2- Cellule C - Collecteur de courant segmentée avec cinq canaux parallèles

La cellule C possède une surface active de 25 cm² (50 mm×5 mm) et des canaux d'alimentation identiques du côté de l'anode et de la cathode, avec 5 canaux parallèles en serpentin. La largeur et la profondeur des canaux étaient respectivement égales à 1 mm et 0,6 mm. La plaque cathodique des canaux d'alimentation des gaz est constituée de 20 collecteurs de courant isolés électriquement, ce qui permet de mesurer les courants globaux et locaux. Nous avons utilisé des AME fabriqués par le CEA-LITEN en enduisant les couches actives par transfert classique sur des membranes Gore MX 820,15 comme décrit précédemment [7]. Des nanoparticules de Pt commerciales (carbone Vulcan ; XC72) de TANAKA Kikinzoku Kogyo (50 wt% Pt, TEC10V50E) ont été utilisées pour les couches catalytiques avec un chargement de Pt de 0,1 mg_{Pt}/cm^2 à l'anode et des chargements variant entre 0,3 et 0,05 mg_{Pt}/cm^2 à la cathode. Ces AME nous ont permis d'analyser l'impact de la charge de Pt à la cathode sur l'impédance de diffusion.

Les couches de diffusion de gaz étaient des Sigracet 22 BB d'une épaisseur de 215 µm, comprimée à 173 µm à l'aide d'un joint PTFE.

3.3.3- Conditions de fonctionnement

Les conditions de fonctionnement de chaque cellule sont énumérées dans le Tableau 3-1. Les analyses effectuées dans ce chapitre devraient donc nous conduire à des conclusions générales s'appliquant dans une gamme relativement large de conditions de fonctionnement, et dans différentes géométries de cellules.

Tableau 3-1 : *Conditions de fonctionnement des différentes cellules. Les humidités relatives d'entrée des gaz ont toujours été identiques du côté de l'anode et du côté de la cathode. Une description détaillée des conditions de fonctionnement et des procédures de mesure est donnée dans les travaux précédents* [3–5].

Cellule	Température de la cellule	Humidité relative des gaz	Stœchiométrie Air	Stœchiométrie Hydrogène
A1	80°C	70%	2	1,2
A2	60°C	50%	3	1,5
B	70°C	60%	4	1,5
C	80°C	50%	4	1,5

Les données d'impédance ont été mesurées en mode galvanostatique, à 0,5 A/cm² pour les cellules A et B et à 1 A/cm² pour la cellule C - sauf indication contraire - avec une amplitude de perturbation de 10% pour des fréquences allant de 10 mHz à 10 kHz, et avec 10 points de données par décade. Une description détaillée des conditions de fonctionnement et des procédures de mesure est donnée dans des travaux antérieurs [3–5].

3.4- Modèles

3.4.1- Circuits électriques équivalents

Trois configurations de circuits équivalents ont été testées pour analyser l'impédance des quatre cellules présentées dans la Figure 3-2 : un modèle de Randles classique (Figure 3-2a) et un modèle de Randles modifié (Figure 3-2b) représentant la couche catalytique de la cathode, la membrane et la GDL. Dans ces modèles, R_{hf} (la résistance de haute fréquence) est généralement associée à la résistance au transport ionique de la membrane, bien qu'en pratique elle comprenne également les résistances électriques d'autres composants tels que la GDL et les plaques d'alimentation des gaz, ainsi que les interfaces entre eux. La réaction de réduction de l'oxygène dans la CCL est modélisée par une connexion parallèle d'une résistance de transfert de charge R_{ct} qui rend compte de la cinétique de la réaction, et d'une capacité de double couche C_{dl}, qui représente la capacité de l'électrode poreuse à stocker des charges dans la double couche électrique à l'interface carbone/catalyseur/électrolyte [8–10]. Il a également été nécessaire de

prendre en compte l'anode dans les circuits équivalents de la Figure 3-2 pour obtenir une qualité d'ajustement satisfaisante avec les cellules A1 et C en raison d'une demi-boucle à haute fréquence (bien que peu visible) dans les spectres expérimentaux. Dans ce cas, l'anode a été modélisée par une connexion parallèle d'une capacité de double couche $C_{dl,a}$ et d'une résistance de transfert de charge $R_{ct,a}$. Il n'y a pas d'impédance de transport de masse à cette électrode en raison du coefficient d'autodiffusion élevé de l'hydrogène. Lorsqu'il est utilisé, le circuit équivalent anodique est connecté en série avec la membrane et le circuit équivalent cathodique (lignes pointillées dans la Figure 3-2) [11].

La différence entre les circuits équivalents des Figure 3-2a, b réside dans la position et le type d'impédance de transport de l'oxygène : soit un élément fini de Warburg Z_W (3.1), soit une expression alternative dérivée par Kulikovsky pour la GDL Z_K (3.2). Dans la configuration classique de Randles, Z_W est connecté en série avec la résistance de transfert de charge (Figure 3-2a). Implicitement, cette configuration implique que les principales limitations au transport de l'oxygène sont situées dans la CCL (c'est-à-dire dans les pores ou dans la couche d'ionomère recouvrant les sites de réaction) bien que, dans la pratique, la GDL puisse également contribuer de manière significative [3]. Par conséquent, une version modifiée du circuit de Randles (Figure 3-2b) a été testée dans laquelle l'impédance de diffusion de l'oxygène est connectée en série avec le circuit CCL et les résultats obtenus avec les deux expressions (Z_W et Z_K) sont comparés. Bien que rarement utilisée, cette dernière configuration est cohérente avec l'hypothèse selon laquelle la GDL est la principale composante régissant l'impédance de transport de l'oxygène [3]. Ces impédances de transport de l'oxygène sont expliquées en détail ci-après.

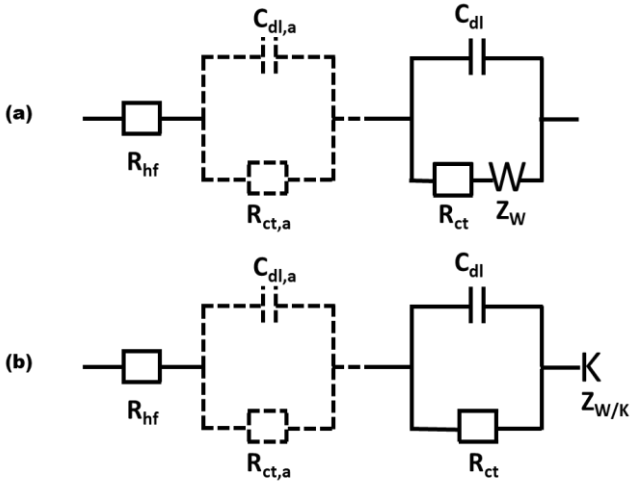


Figure 3-2 : *Circuits équivalents électriques utilisés dans ce travail : la membrane et la cathode (lignes pleines) sont modélisées soit par (a) un circuit de Randles habituel avec l'impédance de diffusion (Warburg) à l'intérieur du circuit CCL impliquant un transport d'oxygène limité par la couche catalytique de la cathode (pores ou couche ionomère), soit (b) un circuit de Randles modifié avec l'impédance de diffusion (Warburg ou Kulikovsky) en série avec le circuit CCL impliquant la limitation de la GDL pour la diffusion de l'O_2. L'anode est éventuellement prise en compte par le biais d'une connexion parallèle d'une résistance de transfert de charge $R_{ct,a}$ et d'une capacité à double couche $C_{dl,a}$ (lignes pointillées)*

3.4.2- Impédance de transport de l'oxygène

Pour rappel du Chapitre II, les impédances de Warburg (3.1) [1] et de l'expression de Kulikvosky [2] (3.2) sont :

$$Z_{\mathrm{W}} = R_{\mathrm{d}} \frac{\tanh\sqrt{\mathrm{i}\omega\tau_{\mathrm{d}}}}{\sqrt{\mathrm{i}\omega\tau_{\mathrm{d}}}} \qquad (3.1)$$

où R_d correspond à la résistance à la diffusion (Ω cm²), ω=2πν à la fréquence angulaire (rad) et τ_d au temps caractéristique de diffusion (s).

$$Z_{\mathrm{K}} = \frac{Z_{\mathrm{W}}}{1 + \mathrm{i}\omega C_{\mathrm{dl}} R_{\mathrm{ct}}} \qquad (3.2)$$

avec C_{dl} la capacité de la double couche (F/cm²) et R_{ct} la résistance au transfert de charge (Ω cm²). Cette expression peut être utilisée pour modéliser l'impédance de la couche de diffusion des gaz à la cathode, et elle tend vers l'impédance de Warburg lorsque la capacité de la double couche C_{dl} tend vers zéro.

Le circuit de Randles (Figure 3-2a) est construit sur l'hypothèse implicite que la CCL est la couche limitante pour la diffusion de l'oxygène, ce qui donne l'expression d'impédance suivante [3,11,12] :

$$Z_{\mathrm{CCL}} = R_{\mathrm{hf}} + \left(\frac{1}{R_{\mathrm{ct}} + Z_{\mathrm{W}}} + \mathrm{i}\omega C_{\mathrm{dl}}\right)^{-1} \qquad (3.3)$$

En revanche, le circuit de Randles modifiée (Figure 3-2b) correspond au cas où la GDL est responsable des limitations de diffusion de l'oxygène. Son expression d'impédance s'écrit comme suit :

$$Z_{\mathrm{GDL}} = R_{\mathrm{hf}} + \left(\frac{1}{R_{\mathrm{ct}}} + \mathrm{i}\omega C_{\mathrm{dl}}\right)^{-1} + Z_{\mathrm{W/K}} \qquad (3.4)$$

Avec $Z_{W/K}$ représentant soit l'impédance de Warburg classique Z_W (3.1), soit l'impédance de Kulikovsky Z_K (3.2). Les deux ont été testées pour mettre en avant l'impact de l'expression de l'impédance de transport de l'oxygène sur l'identification des paramètres du circuit électrique équivalent. L'expression de Kulikovsky n'a été utilisée que pour l'impédance du circuit de Randles modifié Z_{GDL} (3.4) parce qu'elle a été dérivée dans le cas du transport de masse à travers

la GDL, c'est-à-dire un milieu diffusif sans terme source, contrairement à la CCL où l'oxygène est consommé à travers le volume.

Si l'on considère l'anode dans le modèle d'impédance (lignes pointillées dans la Figure 3-2), ce qui était nécessaire pour ajuster correctement les données des cellules A1 et C, l'impédance de la cellule devient :

$$Z_{\mathrm{CCL/GDLa}} = Z_{\mathrm{CCL/GDL}} + \left(\frac{1}{R_{\mathrm{ct,a}}} + \mathrm{i}\omega C_{\mathrm{dl,a}}\right)^{-1} \qquad (3.5)$$

Pour aller plus loin dans l'identification de la couche limitant la diffusion de l'oxygène et du modèle d'impédance le plus approprié, il est possible de dériver la longueur caractéristique de diffusion δ et le coefficient effectif de diffusion de l'oxygène D_{eff} à partir des paramètres du modèle d'impédance, comme indiqué [3,11]. La longueur de diffusion caractéristique peut être exprimée comme suit :

$$\delta = \left(1 + \frac{R_{\mathrm{ct}}}{R_{\mathrm{d}}}\right) \frac{j_{\mathrm{cell}} \tau_{\mathrm{d}}}{4F c^{*}_{\mathrm{O_2}}} \qquad (3.6)$$

Avec j_{cell} la densité de courant de la cellule (0,5 A/cm² sauf indication contraire), F = 96485 C/mol la constante de Faraday et $c^{*}_{\mathrm{O_2}}$ la concentration moyenne d'oxygène à l'interface GDL/canal à gaz supposée constante. Le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène est donné par :

$$D_{\mathrm{eff}} = \frac{\delta^2}{\tau_{\mathrm{d}}} \qquad (3.7)$$

Les équations ci-dessus sont obtenues d'un point de vue macroscopique, c'est-à-dire en référence à la surface plane A_{geom} de l'AME. Elles sont donc adaptées à la diffusion à travers les pores de la GDL et de la CCL. Pour la diffusion à travers le film ionomère à l'intérieur de la CCL, le raisonnement doit être fait par rapport à la surface active microscopique, définie comme $A_{\mathrm{Pt}} = \gamma A_{\mathrm{geom}}$, avec γ la rugosité de l'électrode. Ceci implique que les valeurs de δ obtenues avec l'équation (3.6) doivent être divisées par γ et celles de D_{eff} avec l'équation (3.7) par γ^2.

3.5- Résultats

Dans ce qui suit, l'utilisation des deux configurations du circuit de Randles, c'est-à-dire la version classique utilisant l'impédance de Warburg (Figure 3-2a) et la version modifiée avec l'impédance de diffusion de l'oxygène connectée en série avec l'impédance de la CCL (Figure

3-2b) sont comparées pour analyser quelle couche (CCL - pores ou ionomère - ou GDL) est à l'origine de la contribution de la diffusion de l'oxygène aux spectres d'impédance de la PEMFC. La section 3.5.1- présente une étude théorique dont l'objectif est d'estimer la réponse d'impédance qui devrait être observée si l'une des couches considérées était à l'origine de l'impédance de diffusion de l'oxygène. Dans la section 3.5.2- , la possibilité pour les différentes versions du circuit de Randles d'analyser les spectres d'impédance expérimentaux des PEMFC est testée, ceci pour différentes géométries de cellules et d'AME fonctionnant dans diverses conditions d'exploitation. La section 3.5.2.2- met l'accent sur l'impact du chargement en Pt à la cathode sur la diffusion de l'oxygène.

3.5.1- Étude théorique de l'impédance de transport de l'oxygène et des spectres de la PEMFC

Dans cette section, nous présentons une étude théorique sur les spectres d'impédance simulés à partir de valeurs standard tirées de la littérature (Tableau 3-2). L'objectif est d'estimer la réponse d'impédance qui devrait être observée si l'une des couches considérées (CCL pore/ionomère, GDL) était à l'origine de l'impédance de diffusion de l'oxygène.

Plus précisément, le temps de diffusion de l'impédance de transport τ_d est calculé avec l'équation (3.7) à partir des paramètres caractéristiques δ et D_{eff} de la couche à son origine. En outre, le LEMTA a montré dans des travaux antérieurs [3,11] que la résistance de diffusion R_d peut être exprimée d'une manière similaire par :

$$R_{\mathrm{d}} = \frac{\delta j R_{\mathrm{ct}}}{4F D_{\mathrm{eff}} c_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{out}}} \qquad (3.8)$$

Avec j la densité de courant (A/cm²) correspondant à $j_{\mathrm{cell}} = I/A_{\mathrm{geom}}$ par rapport à la surface plane A_{geom} de l'AME lorsqu'on considère le transport de l'oxygène à travers les pores de la GDL ou de la CCL. Pour la diffusion à travers le film ionomère, la densité de courant prend en compte la rugosité de l'électrode : $j = j_{\mathrm{micro}} = j_{\mathrm{cell}}/\gamma$. La rugosité de l'électrode γ est déterminé avec le rapport de la surface de Pt à la surface active $\gamma = A_{\mathrm{Pt}}/A_{\mathrm{geom}}$. Pour la présente étude théorique, la rugosité de l'électrode a été fixée à $\gamma = 100$ (cm^2_{Pt}/cm^2_{cell})[13]. La résistance au transfert de charge est liée à la pente de Tafel b_c, via [11]:

$$R_{\mathrm{ct}} = \frac{b_{\mathrm{c}}}{j_{\mathrm{cell}}} \qquad (3.9)$$

Enfin, $c_{O_2}^{out}$ correspond à la concentration en oxygène à l'interface proche de la réaction (supposée constante le long de la surface de l'AME), c'est-à-dire le film d'ionomère CCL/site de réaction, les pores CCL/film d'ionomère, ou l'interface GDL/CCL selon que l'impédance de diffusion est située dans la couche catalytique de la cathode (Figure 3-2a), ou dans la GDL (Figure 3-2b). Pour la diffusion à travers les pores de la CCL et de la GDL, cette dernière est liée à la concentration à l'interface avec la couche précédente adjacente $c_{O_2}^{GDL/*}$ par :

$$c_{O_2}^{CCL/GDL} = c_{O_2}^{GDL/*} - \frac{j_{cell}\delta_{CCL/GDL}}{4FD_{eff}^{CCL/GDL}} \tag{3.10}$$

Où $c_{O_2}^{*}$ correspond à la concentration à l'interface GDL/canal, qui est estimée à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$c_{O_2}^{*} = \frac{c_{O2_in}^{*} + c_{O2_out}^{*}}{2} = \frac{0.21}{2RT}\left((p - p_{vap}) + (p - p_{sat})\frac{S_{air} - 1}{S_{air}}\right) \tag{3.11}$$

S_{air} étant la stœchiométrie de l'air p_{vap} étant la pression de vapeur et p_{sat} étant la pression de vapeur saturante [14]. En supposant que le film ionomère dans les pores de la CCL est à l'origine de l'impédance de diffusion, $c_{O_2}^{out}$ dans l'équation (3.8) doit être calculée en utilisant l'approche microscopique par rapport à la zone active $A_{Pt} = \gamma A_{geom}$:

$$c_{O_2}^{ion} = c_{O_2}^{CCL} - \frac{j_{cell}\delta_{ion}}{\gamma 4FD_{eff}^{ion}} \tag{3.12}$$

Les équations pour τ_d (3.7) et R_d (3.8) sont identiques pour les impédances de diffusion de Warburg et de Kulikovsky. Pour les simulations numériques des spectres d'impédance électrochimique, nous avons considéré qu'il était physiquement significatif d'utiliser les valeurs liées à la CCL (ionomère ou pores) en combinaison avec l'impédance de Warburg Z_W (3.1) située à l'intérieur du circuit de la réaction de réduction de l'oxygène (Figure 3-2a), et celles liées à la GDL avec l'impédance de Kulikovsky Z_K connectée en série avec le circuit réaction de réduction de l'oxygène (Figure 3-2b).

Tableau 3-2 : *Valeurs théoriques des paramètres caractéristiques associés à chaque couche* [15–19].

Couche	C_{dl} [F/cm²]	b_c [V/dec]	δ [µm]	D_{eff} [m²/s]	ε [-]
GDL	0,055	0,12	200	$3{,}2 \times 10^{-5} \times \varepsilon^2$	$0{,}2 - 0{,}6$
CCL			10	$6{,}9 \times 10^{-6} \times \varepsilon^{3/2}$	$0{,}2 - 0{,}35$
Ionomer			0,01	$1{,}7 \times 10^{-10}$	-

Tableau 3-3 : *Valeurs théoriques des paramètres de diffusion pour les différentes couches calculées avec les valeurs typiques associées dans le Tableau 3-2 et en considérant les valeurs moyennes de la porosité ε, i.e. 0,4 pour la CCL et 0,275 pour la GDL.*

Couche	R_d [Ω cm²]	τ_d [s]	$\nu_{\tau d}$ [Hz]
GDL	0,0162	$7{,}81\ 10^{-3}$	20
CCL	0,0043	$100{,}5\ 10^{-6}$	1544
Ionomer	$2{,}54\ 10^{-5}$	$5{,}88\ 10^{-7}$	$2{,}7\ 10^{5}$

Le Tableau 3-3 présente les valeurs de R_d, τ_d et de la fréquence caractéristique associée $\nu_d = 1/(2\pi \times \tau_d)$ de diffusion à travers chaque couche en utilisant les valeurs du Tableau 3-2 et en considérant les valeurs moyennes de la porosité ε : 0,4 pour la CCL et 0,275 pour la GDL. Il convient de noter que la longueur de diffusion effective devrait être supérieure à l'épaisseur de la couche associée, car elle dépend de la porosité et de la tortuosité. La prise en compte de ces paramètres n'affecte pas l'ordre de grandeur des paramètres d'impédance de diffusion (R_d et τ_d) de chaque milieu (GDL, pores CCL et ionomère). La longueur de diffusion effective δ est donc approximée ou comparée à l'épaisseur du milieu sur l'ensemble du chapitre.

On constate aisément que les valeurs de la résistance à la diffusion dépendent fortement de la couche à l'origine et que seule celle associée à la GDL est de l'ordre de grandeur de celles typiquement identifiées sur les PEMFC [3,13,20]; celles associées à la diffusion à travers les pores de la CCL et l'ionomère sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur. De même, les temps et les fréquences dépendent également de manière significative de la couche considérée. Seule la fréquence associée à la diffusion à travers la GDL ($\nu_d = 20\ Hz$) se situe dans le régime des basses fréquences. La fréquence associée à la diffusion de l'oxygène à travers les pores de la CCL ($\nu_d = 1544\ Hz$) correspond à la gamme des hautes fréquences, et celle associée à la couche d'ionomère dans les pores de la CCL ($\nu_d = 27\ kHz$) dépasse les fréquences expérimentales appliquées ici (10 mHz - 10 kHz).

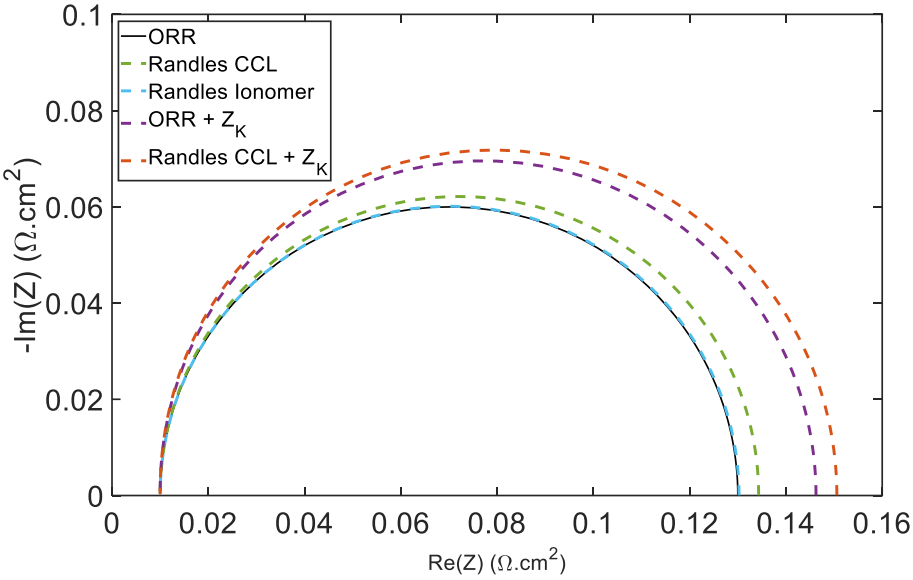


Figure 3-3 : *Courbes de Nyquist des spectres d'impédance de cellule simulés à partir des valeurs du Tableau 3-2 pour des fréquences allant de 10 mHz à 10 kHz. Les spectres associés à une origine des limitations de diffusion dans la couche catalytique de la cathode (ionomère et pores) sont simulés à l'aide d'un circuit électrique équivalent classique de Randles (eq. (3.3), Figure 3-2a), celui supposant la limitation de la GDL pour la diffusion est obtenu avec le circuit électrique équivalent modifiée de Randles (eq. (3.4), Figure 3-2b).*

La Figure 3-3 montre des spectres d'impédance de cellule simulés à partir des valeurs du Tableau 3-2 pour des fréquences allant de 10 mHz à 10 kHz. Les spectres associés à une origine des limites de diffusion dans la couche catalytique de la cathode (ionomère et pores) sont simulés à l'aide du circuit classique de Randles (eq. (3.3), Figure 3-2a). Celui qui suppose que la GDL limite la diffusion est obtenu à l'aide du circuit de Randles modifié (eq. (3.4), Figure 3-2b). Les graphiques montrent clairement que la principale contribution à l'impédance de la cellule provient des limites de diffusion dans la GDL. L'impact des pores de la CCL est significativement plus faible et celui de la couche d'ionomère est négligeable.

Ces résultats indiquent que - en utilisant ces valeurs de paramètres - c'est principalement la GDL qui est à l'origine de l'impédance de diffusion dans les spectres d'impédance des PEMFC. La contribution de la diffusion à travers les pores de la CCL est significativement plus faible et celle du film ionomère est négligeable dans les conditions actuelles. Cependant, cela peut ne pas être le cas avec des catalyseurs ORR faiblement chargés et/ou très actifs, ce qui augmente le flux d'oxygène par site catalytique actif et donc la résistance effective associée. Par conséquent, le circuit électrique équivalent le plus cohérent d'un point de vue physique serait une connexion en série d'un circuit de la réaction de réduction de l'oxygène avec l'impédance de diffusion de Kulikovsky Z_K, comme illustré dans la Figure 3-2b.

Il faut insister sur le fait que les expressions de l'impédance de transport de l'oxygène utilisées ici ne prennent en compte que la diffusion de Fick 1D. L'objectif était de discuter de la position et de l'expression physiquement le plus significative de l'impédance de diffusion dans le circuit électrique équivalent de la cellule. D'autres phénomènes tels que la convection [21], la consommation le long des canaux d'alimentation des gaz [22], ou les phénomènes de couches

minces associés au film ionomère dans les pores de la CCL, c'est-à-dire la résistance de contact avec les pores de la CCL [10], pourraient également jouer un rôle important dans le transport global de l'oxygène. Elles sont négligées dans les expressions d'impédance qui sont analysées ici, l'objectif de ce travail étant uniquement de discuter du rôle des limitations de diffusion de l'oxygène dans les spectres d'impédance des PEMFC et de la couche à l'origine de ces limitations.

Enfin, les spectres d'impédances simulés de la cellule dans la Figure 3-3 présentent une boucle unique. Nous concluons que la séparation entre les boucles associées à la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène et la diffusion qui est généralement observée dans les spectres d'impédance électrochimique expérimentaux pour les PEMFC alimentées en air (e.g. spectres expérimentaux dans ce chapitre) pourrait être due soit à d'autres phénomènes de transport que la diffusion, comme mentionné ci-dessus (convection, phénomènes d'interface...), soit liées à des artefacts de mesure dus à des oscillations de concentration induites par le courant [23–25]. L'impact de ces artefacts est discuté lors de l'interprétation des données d'impédance locale (section 3.5.2-).

3.5.2- Analyses du modèle d'impédance de diffusion de l'oxygène à partir de données expérimentales

3.5.2.1- Cellule A1 - cellule linéaire avec collecteur de courant segmenté

Spectre d'impédance global

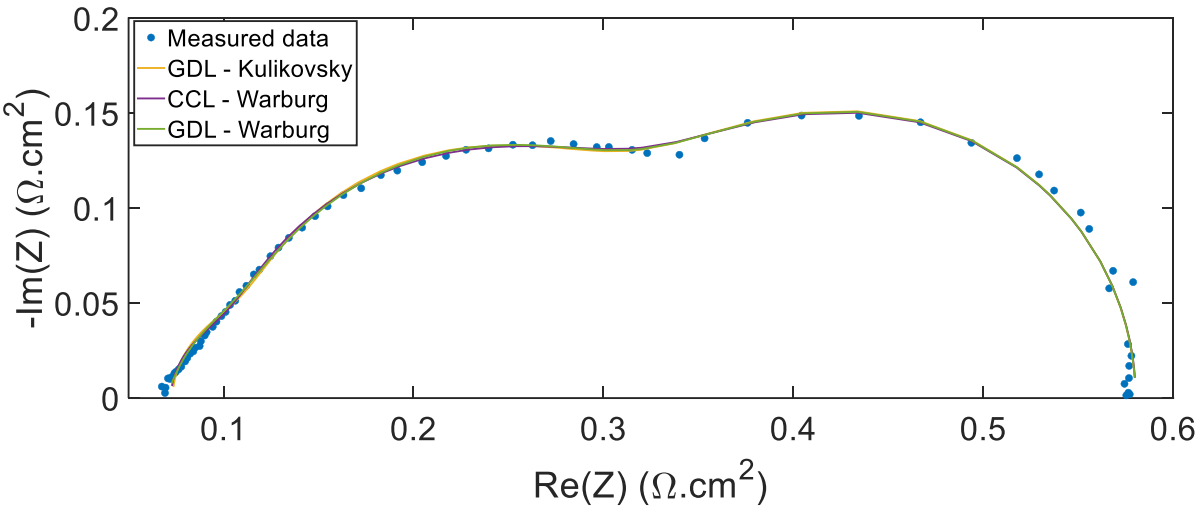


Figure 3-4 : *Diagramme de Nyquist expérimental mesuré in operando (0,5 A/cm² et 0,68 V, sous H_2/air) avec la cellule A1 dans les conditions de fonctionnement décrites dans la section 3.3.3- et courbes de modélisation obtenues avec les différentes circuits électrique équivalent représentées dans la Figure 3-2* [4].

La Figure 3-4 montre le spectre d'impédance global mesuré avec la cellule A1 (points) dans les conditions de fonctionnement décrites dans la section 3.3.3- . Les courbes obtenues avec les

circuits électriques équivalents incluant l'anode (Figure 3-2a et b) et les expressions d'impédance correspondantes eq. (3.5) sont données par les traits pleins. Les paramètres intrinsèques identifiés sont présentés dans le Tableau 3-5, sur lequel l'impact de la localisation (CCL ou GDL) et de l'expression (Warburg ou Kulikovsky) de l'impédance de diffusion de l'oxygène sera discuté dans la suite.

Tableau 3-4 : *Paramètres estimés avec les circuits électrique équivalent de la Figure 3-2 pour les données expérimentales mesurées avec la cellule A1 (Figure 3-4). Une comparaison est faite entre la localisation (CCL ou GDL) et l'expression (Z_W ou Z_K) de l'impédance de diffusion. L'expression de Kulikovsky a été dérivée pour le transport de l'O_2 à travers la GDL et est donc exclusivement utilisée pour le circuit électrique équivalent de Randles modifiée (Figure 3-2b).*

Modèle	R_{hf} [Ω cm²]	R_{ct} [Ω cm²]	C_{dl} [mF/cm²]	R_d [Ω cm²]	τ_d [s]	$R_{ct,a}$ [Ω cm²]	$C_{dl,a}$ [F/cm²]
Warburg CCL	0,072	0,212	19,5	0,262	0,128	0,033	0,011
Warburg GDL	0,068	0,169	31,2	0,320	0,137	0,024	0,020
Kulikovsky GDL	0,073	0,168	25,4	0,296	0,137	0,042	0,011

On constate que ni la localisation ni l'expression de l'impédance de transport de l'oxygène n'ont d'impact significatif sur la forme des spectres. Cependant, les valeurs estimées des paramètres d'impédance dépendent du circuit électrique équivalent choisi : l'expression de l'impédance de diffusion (Z_W ou Z_K) et sa localisation dans le circuit électrique équivalent - qu'elle soit inclue dans le circuit CCL eq. (3.3) ou connectée en série eq. (3.4) - ont un impact significatif sur les paramètres associés au transfert de masse, c'est-à-dire R_d et τ_d (la différence peut atteindre environ 20 %), mais aussi sur ceux liés à la cinétique réaction de réduction de l'oxygène (jusqu'à 60 %), c'est-à-dire la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de double couche C_{dl}. La connexion de l'impédance de diffusion en série avec le circuit CCL (configuration GDL, eq. (3.4)) augmente les valeurs des paramètres de l'impédance de diffusion de l'oxygène (R_d et τ_d), en faveur de ceux associés à la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (c.-à-d. une résistance de transfert de charges plus faible et une capacité de double couche plus élevée). L'expression de l'impédance de diffusion (Warburg ou Kulikovsky) affecte principalement la capacité de la double couche Cdl et la résistance à la diffusion R_d et, dans une moindre mesure R_{ct}. On pouvait s'y attendre puisque l'impédance de Kulikovsky Z_K eq. (2) est liée à l'impédance de Warburg Z_W, par l'intermédiaire des paramètres cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène : R_{ct} et C_{dl}. La résistance à haute fréquence R_{hf} n'est que légèrement affectée (moins de 6 %). Ceci était attendu puisque le transport de masse affecte principalement la partie basse fréquence du spectre : la fréquence caractéristique associée aux paramètres d'impédance de diffusion de l'oxygène dans le Tableau 3-4 est d'environ $\upsilon_d = 1/(2\pi\tau_d) \approx 1{,}2\ Hz$.

De manière plus surprenante, les paramètres d'impédance de l'anode dépendent également de la localisation et de l'expression de l'impédance de transport de l'oxygène (variations jusqu'à environ 80%), bien que l'impédance de cette électrode se manifeste principalement à des fréquences plus élevées que celles associées à la diffusion de l'oxygène : en utilisant les valeurs

du Tableau 3-4, la fréquence caractéristique des paramètres associés à la cinétique HOR est d'environ $\upsilon_{ct,a} = 1/(2\pi R_{\mathrm{ct,a}} C_{\mathrm{dl,a}}) \approx 400\ Hz$ ce qui est significativement plus élevé que celle de la diffusion de l'oxygène ($\upsilon_d \approx 1{,}2\ Hz$). La fréquence caractéristique de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène se référant aux paramètres du Tableau 3-4 est $\upsilon_{ct} = 1/(2\pi R_{\mathrm{ct}} C_{\mathrm{dl}}) \approx 40\ Hz$ qui se situe entre celles de l'HOR et de la diffusion de l'oxygène.

Pour résumer à ce stade, l'emplacement et l'expression de l'impédance de diffusion ont un impact sur les valeurs estimées pour tous les paramètres du modèle d'impédance, et ceux associés à la diffusion de l'oxygène et à la cinétique de l'oxydoréduction dans la plus large mesure. Cependant, toutes les configurations conduisent à des valeurs du même ordre de grandeur et en accord avec les estimations antérieures faites pour ces données [4]. Ainsi qu'à une qualité de modélisation similaire, de sorte qu'aucune conclusion ne peut être tirée sur le modèle de circuit électrique équivalent le plus approprié en termes d'impédance de diffusion de l'oxygène.

Pour aller plus loin dans l'identification de la couche limitante pour la diffusion de l'oxygène, et celle du modèle d'impédance le plus approprié, la longueur de diffusion caractéristique δ et le coefficient de diffusion effectif D_{eff} ont été estimés pour chacune des circuits ci-dessus avec les équations (3.6) et (3.7), respectivement. Les résultats obtenus avec les données d'impédance du Tableau 3-4 sont présentés dans le Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : *Paramètres de diffusion de l'oxygène obtenus à partir des paramètres d'impédance du Tableau 3-4.*

Modèle	**Warburg CCL - ionomer A_{Pt}**	**Warburg CCL – pores A_{geom}**	**Warburg GDL**	**Kulikovsky GDL**
δ [µm]	222	489	444	454
$\boldsymbol{D_{\mathrm{eff}}}$ **[10^{-6} m² s^{-1}]**	0,38	1,87	1,44	1,50

Les valeurs des colonnes relatives à la configuration GDL (Warburg et Kulikovsky GDL) et à la diffusion à travers les pores de la CCL (Warburg CCL - pores) sont obtenues en adoptant l'approche macroscopique par rapport à la surface plane A_{geom} de l'AME. Dans tous les cas, les valeurs obtenues pour δ sont de l'ordre de l'épaisseur typiquement donnée pour la GDL (quelques centaines de µm [26,27]) plutôt que de celle d'une CCL (environ 10 µm [28,29]). En outre, les valeurs de D_{eff} sont du même ordre que celles de la diffusion de l'oxygène en phase vapeur à travers la GDL (Tableau 3-6).

Les valeurs indiquées dans la première colonne du Tableau 3-5 (Warburg CCL ionomer) sont calculées à partir des valeurs obtenues avec le circuit classique de Randles et en adoptant l'approche microscopique en ce qui concerne la surface active A_{Pt} en supposant une rugosité d'électrode $\gamma = 100$ [13]. Il convient de noter que les paramètres de diffusion liés au circuit électrique équivalent GDL (Warburg et Kulikovsky) ne peuvent pas être utilisés pour une réduction d'échelle macroscopique à microscopique similaire puisque le film ionomère est situé dans la CCL. Les valeurs du coefficient de diffusion effectif D_{eff} = 0,38 10^{-6} m^2/s et de la

longueur de diffusion δ = 222 µm sont plus proches de celles d'une GDL que de celles attendues pour le film d'ionomère dans la CCL (0,01 µm – 0,1 µm [10,30,31] pour son épaisseur et environ 10^{-10} m^2/s pour le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'ionomère[19]). Cela confirme que la couche catalytique de la cathode (pores ou film ionomère) n'est pas le principal contributeur à l'impédance de diffusion de l'oxygène associée au spectre de la PEMFC de la Figure 3-4.

Tableau 3-6 : *Valeurs de référence du coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans différentes couches et phases* [15–19].

Couche	Phase	$D_{eff} = D\varepsilon^m$ [m²/s]	Porosité ε [-]	D_{eff} [m²/s]
GDL	Vapeur	$3{,}2\ 10^{-5} \times \varepsilon_{GDL}^2$	0,2 – 0,6	$1{,}3\ 10^{-6}$ – $1{,}15\ 10^{-5}$
	Liquide	$1{,}2\ 10^{-10} \times \varepsilon_{GDL}^2$		$4{,}8\ 10^{-12}$ – $4{,}3\ 10^{-11}$
Couche catalytique	Vapeur	$6{,}9\ 10^{-6} \times \varepsilon_{GDL}^{3/2}$	0,2 – 0,35	$6{,}2\ 10^{-7}$ – $1{,}4\ 10^{-6}$
	Liquide	$1{,}2\ 10^{-10} \times \varepsilon_{GDL}^{3/2}$		$1{,}1\ 10^{-11}$ – $2{,}5\ 10^{-11}$
Ionomère (Nafion)	Liquide	-	-	$1{,}7\ 10^{-10}$

Ces résultats permettent de conclure que la GDL est la principale origine de l'impédance de diffusion identifiée à partir du spectre de la Figure 3-4, avec une contribution mineure possible de la CCL. Le choix du modèle d'impédance de diffusion (Warburg eq. (3.1) ou Kulikovsky eq. (3.2)) n'a qu'un faible impact sur l'estimation des caractéristiques de diffusion. Cependant, sur la base de l'interprétation selon laquelle la GDL est le principal contributeur à l'impédance de diffusion, le circuit électrique équivalent le plus cohérent physiquement serait donc une connexion en série d'un circuit de réduction de l'oxygène avec l'impédance de diffusion Z_K de Kulikovsky, comme illustré dans la Figure 3-2b.

Il faut rappeler que la boucle basse fréquence du spectre global est affectée par les oscillations de concentration induites par le signal de mesure [23–25] et donc les paramètres d'impédance identifiés sur le graphique de la Figure 3-4. Leur impact est d'autant plus important que la concentration en gaz est faible et peut donc être atténué en augmentant la stœchiométrie du gaz. Une alternative consiste à analyser les spectres d'impédance électrochimique locaux mesurés sur les premiers segments, c'est-à-dire près de l'entrée d'oxygène, ce qui est discuté ci-dessous.

Spectres d'impédance locaux

La cellule A1 étant segmentée, avec 20 collecteurs de courant isolés électriquement, l'approche décrite ci-dessus a été réalisée en utilisant les spectres mesurés sur les cinq premiers segments correspondant à l'entrée d'air/sortie d'hydrogène (Figure 3-5).

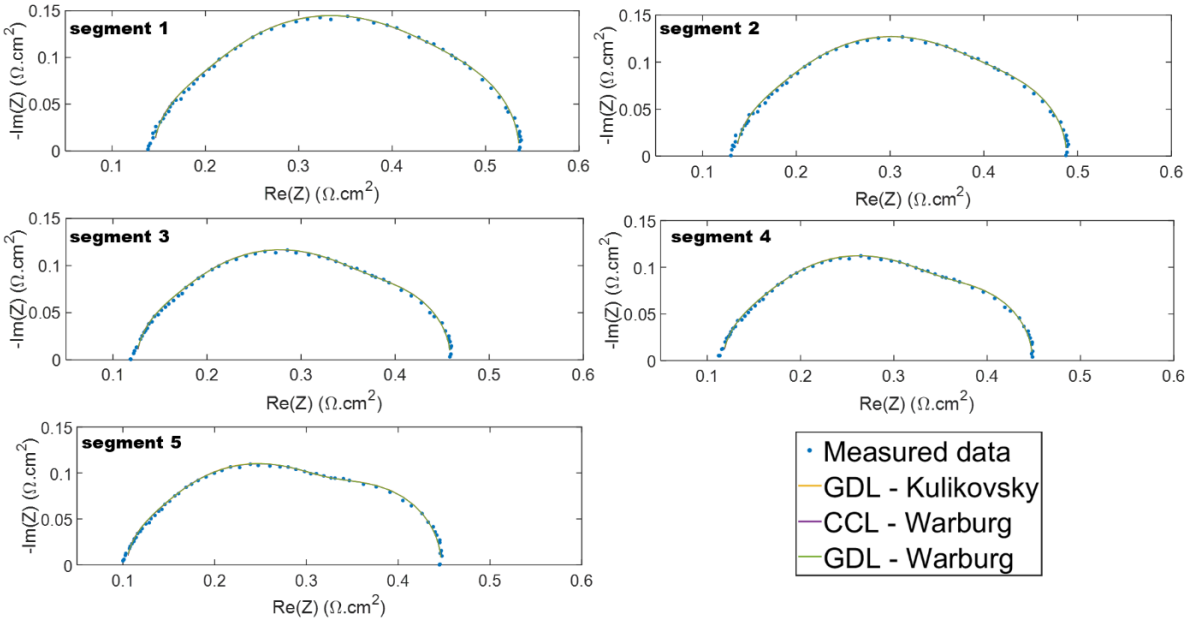


Figure 3-5 : *Courbes de Nyquist des données mesurées sur les 5 premiers segments (entrée d'air/sortie d'hydrogène) de la cellule A1 à 0,5 A/cm² (H_2/air) dans les conditions de fonctionnement décrites à la section 3.3.3- . Les courbes de modélisation ont été obtenues avec les circuits électrique équivalent décrites dans la Figure 3-2.*

Comme le montre la Figure 3-5, la boucle de basse fréquence augmente avec le numéro du segment (le long du canal d'air) et la séparation entre les boucles de fréquence intermédiaire et de basse fréquence devient également plus prononcée. Une contribution est certainement liée à l'épuisement de l'oxygène, mais les oscillations de la concentration d'oxygène induites par la densité de courant pourraient jouer un rôle majeur [22–25]. Ces observations, complétées par le fait que leur évolution avec le nombre de segments dépend de la géométrie des canaux d'alimentation (moins uniforme pour les canaux en serpentin, Figure 3-8) plaident en faveur de cette hypothèse.

Tableau 3-7 : *Paramètres estimés en modélisant les données expérimentales de la Figure 3-5 aux circuits électriques équivalents de la Figure 3-2a) (configuration CCL) et b) (configuration GDL). Une comparaison est faite entre la position de l'impédance de diffusion (CCL ou GDL) et l'expression (Warburg et Kulikovsky).*

Segment \ Modèle		R_{ct} [Ω cm²]	C_{dl} [mF cm⁻²]	R_d [Ω cm²]	τ_d [s]
Segment 1	**Warburg CCL**	0,256	10,9	0,076	0,035
	Warburg GDL	0,227	13,0	0,114	0,037
	Kulikovsky GDL	0,237	12,1	0,095	0,037
Segment 2	**Warburg CCL**	0,223	12,9	0,079	0,041
	Warburg GDL	0,196	15,7	0,113	0,044
	Kulikovsky GDL	0,200	14,4	0,096	0,043
Segment 3	**Warburg CCL**	0,180	16,4	0,100	0,050
	Warburg GDL	0,203	14,4	0,084	0,048
	Kulikovsky GDL	0,180	16,4	0,100	0,050
Segment 4	**Warburg CCL**	0,194	15,6	0,095	0,057
	Warburg GDL	0,168	19,9	0,126	0,060
	Kulikovsky GDL	0,170	17,9	0,112	0,059
Segment 5	**Warburg CCL**	0,187	16,8	0,117	0,064
	Warburg GDL	0,158	22,8	0,152	0,068
	Kulikovsky GDL	0,160	20,0	0,136	0,067

Les paramètres intrinsèques obtenus en ajustant les spectres expérimentaux de la Figure 3-5 à l'aide des circuits des Figure 3-2a et b sont présentés dans le Tableau 3-7. Par souci de simplicité, seuls les paramètres les plus influencés par le choix du modèle sont indiqués. Comme la boucle basse fréquence et les paramètres d'impédance identifiés peuvent être affectés par les oscillations de la concentration d'oxygène comme indiqué précédemment, leur évolution sur la longueur du canal, c'est-à-dire sur les cinq premiers segments, n'est pas discutée. La discussion se concentre plutôt sur l'impact de la position et de l'expression de l'impédance de diffusion de l'oxygène à l'intérieur du circuit électrique équivalent de la cellule comme pour

l'analyse du spectre global, avec une attention particulière sur le spectre mesuré sur le premier segment, qui est censé être moins affecté par ces artefacts de mesure.

Comme pour le spectre d'impédance global de la Figure 3-4, tous les circuits testés s'adaptent de manière satisfaisante et équivalente aux spectres locaux, indépendamment de la localisation (CCL ou GDL) ou de l'expression (Warburg ou Kulikovsky) de l'impédance de diffusion de l'oxygène, mais les valeurs de tous les paramètres dépendent du modèle choisi.

Pour conclure sur la couche à l'origine de l'impédance de diffusion, la longueur de diffusion caractéristique δ et le coefficient de diffusion effectif D_{eff} ont été déterminés pour les cinq premiers segments à partir des valeurs de Rd et τ_d dans le Tableau 3-7 et en utilisant les équations (3.6) et (3.7) d'un point de vue macroscopique (par rapport à la surface plane A_{geom} de l'AME) et microscopique (par rapport à la zone active $A_{\mathrm{Pt}} = \gamma A_{\mathrm{geom}}$). Elles sont présentées dans le Tableau 3-8. La même observation est obtenue pour tous les segments : les valeurs obtenues pour δ sont de l'ordre de l'épaisseur d'une GDL et celles de D_{eff} sont de l'ordre de la diffusion de l'oxygène en phase vapeur à travers cette couche (Tableau 3-6), indépendamment de l'utilisation de l'approche macroscopique ou microscopique. L'augmentation de δ le long des segments est cohérente avec l'augmentation de la boucle basse fréquence des spectres d'impédance. Néanmoins, les résultats obtenus sur tous les segments, y compris le premier qui devrait être moins sujet aux artefacts de mesure, conduisent aux mêmes conclusions.

En résumé, l'analyse des données d'impédance locale confirme les conclusions tirées du spectre global concernant la couche à l'origine des limitations de diffusion de l'oxygène : la principale contribution semble provenir de la GDL, ou à la fois de la GDL et de la CCL, cette dernière ayant une contribution significativement plus faible. Sur la base de ces observations, le circuit électrique équivalent le plus approprié pour interpréter les spectres d'impédance mesurés avec la cellule A1 serait le circuit de Randles modifiée en configuration GDL, c'est-à-dire avec une impédance de diffusion de Kulikovsky en série avec le circuit de réaction de réduction de l'oxygène (Figure 3-2b).

Tableau 3-8 : *Les paramètres de diffusion caractéristiques obtenus avec les paramètres d'impédance des 5 premiers segments de la cellule A1 sont donnés dans le Tableau 3-7.*

Segment \ Modèle		Warburg CCL - ionomer A_{Pt}	Warburg CCL – pores A_{geom}	Warburg GDL	Kulikovsky GDL
Segment 1	**δ [µm]**	185	239	174	196
	D_{eff} [m² s^{-1}] 10^{-6}	0,97	1,62	0,81	1,04
Segment 2	**δ [µm]**	186	251	192	209
	D_{eff} [m² s^{-1}] 10^{-6}	0,84	1,53	0,84	1,02
Segment 3	**δ [µm]**	192	270	215	230
	D_{eff} [m² s^{-1}] 10^{-6}	0,77	1,52	0,9	1,05
Segment 4	**δ [µm]**	197	291	237	252
	D_{eff} [m² s^{-1}] 10^{-6}	0,68	1,50	0,93	1,07
Segment 5	**δ [µm]**	180	291	243	255
	D_{eff} [m² s^{-1}] 10^{-6}	0,51	1,32	0,86	0,97

3.5.2.2- Autres cellules - impact de la géométrie de la cellule et de la composition de l'AME

Les sections suivantes présentent les résultats d'analyses équivalentes des données mesurées sur les autres cellules décrites dans la section 3.3- en comparaison avec celles de la cellule A1. L'objectif est de tester la validité des conclusions précédentes concernant le circuit électrique équivalent le plus approprié pour tenir compte des limitations de la diffusion de l'oxygène dans les spectres d'impédance des PEMFC (circuit électrique équivalent de Randles modifié avec impédance de Kulikovsky) pour différentes géométries de cellules et compositions d'AME. L'accent est mis sur les données mesurées sur les AME avec différents chargements de Pt à la cathode, qui pourraient donner une indication sur l'impact du rôle de la couche d'ionomère dans les limitations du transport de l'oxygène.

Géométrie des cellules et composition des AME (cellules A2 et B)

Cette section aborde le rôle de :

- La géométrie des cellules, plus précisément la surface de l'AME ;
- La configuration des canaux d'alimentation des gaz (5 canaux parallèles droits pour les cellules A1 et A2, 1 canal en serpentin pour la cellule B) ;
- Le type d'AME (CCM pour la cellule A2 et GDE pressés à chaud sur différentes membranes pour la cellule B).

La Figure 3-6 montre les spectres impédances électrochimiques mesurés sur chaque cellule à 0,5 A/cm² (sous H_2/air) dans les conditions de fonctionnement indiquées dans la section 3.3.3- et les courbes d'ajustement obtenues avec les circuits de la Figure 3-2a et b (lignes pleines

uniquement). Comme nous l'avons montré ci-dessus, l'anode n'a un impact sur les spectres qu'à des fréquences élevées et n'a qu'un impact négligeable sur les conclusions concernant l'impédance de diffusion. Elle est donc négligée dans les circuits électriques équivalents pour la présente étude afin de réduire les paramètres du modèle.

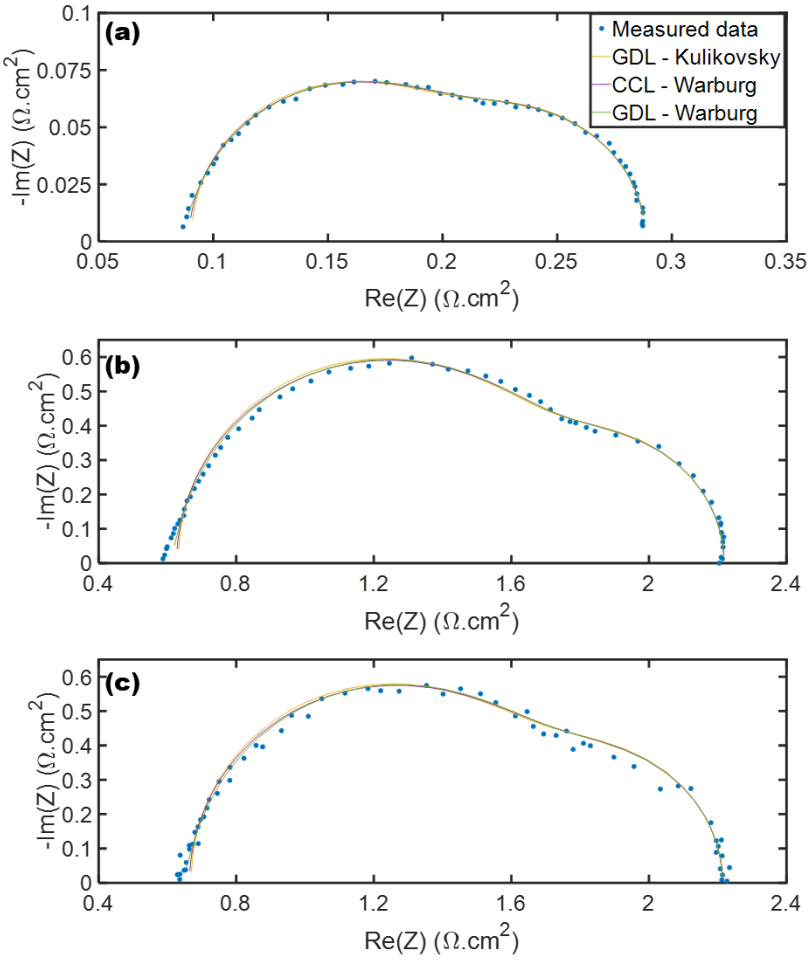


Figure 3-6 : *Diagrammes de Nyquist des données d'impédance mesurées à 0,5 A/cm² (sous H_2/air) avec (a) la cellule A2* [3], *(b) la cellule B - NR211 et (c) la cellule B - XL100 dans les conditions de fonctionnement indiquées dans la section 3.3.3- et les courbes de modélisation obtenues avec les différents circuits électriques équivalents représentés dans la Figure 3-2a et b (lignes pleines). L'anode est négligée.*

Les paramètres d'impédance identifiés sont présentés dans le Tableau 3-9. Tous les circuits électriques équivalents donnent des valeurs conformes à celles généralement observées pour ces AME [3,13,20].

Les cellules A1 et A2 ont une géométrie comparable et la même configuration des canaux d'alimentation (5 canaux droits parallèles), la cellule A2 a utilisé un AME commercial acheté auprès d'un autre fournisseur avec une surface active plus faible. La boucle anodique est complètement écrasée par celle de la cathode dans le diagramme de Nyquist de la cellule A2, ce qui confirme qu'il est judicieux de la négliger dans la cellule le circuit électrique équivalent. L'ajustement de ces données sert donc de validation complémentaire des circuits de type Randles testés dans la Figure 3-2 pour les AME commerciaux standard.

Les AME de la cellule B sont fabriqués par pressage à chaud à l'aide de GDE. On s'attend à ce que l'épaisseur de leurs électrodes soit supérieure à celle des AME commerciaux, ce qui pourrait entraîner l'apparition d'une ligne droite à haute fréquence dans le tracé de Nyquist. Cette forme est associée aux limitations de la conduction ionique à travers le volume de la cathode et pourrait être prise en compte dans la modélisation par l'utilisation de circuits de type TLM [3,4,32]. Toutefois, ce phénomène n'entre pas dans le cadre de cette étude car il n'a d'impact sur les spectres qu'à des fréquences plus élevées que celles associées à l'impédance de diffusion de l'oxygène. La conduction ionique est donc négligée dans le présent circuit électrique équivalent par souci de simplicité. La différence entre les cellules B1 et B2 est le type de membrane : Nafion 211 pour la cellule B1 et Nafion XL 100 pour la cellule B2 (non divulgué pour la cellule A2). Comme prévu, une différence est observée principalement pour la valeur de la résistance à haute fréquence R_{hf} associée à la conductivité ionique de la membrane. Les autres paramètres sont similaires.

Tableau 3-9 : *Paramètres estimés en modélisant les données expérimentales de la Figure 3-6 avec les circuits de la Figure 3-2a) et b) (anode négligée, lignes pleines). Une comparaison est faite entre la position de l'impédance de diffusion (CCL ou GDL) et l'expression (Warburg et Kulikovsky).*

Cellule\ Modèle		R_{hf} [Ω cm²]	R_{ct} [Ω cm²]	C_{dl} [mF/cm²]	R_d [Ω cm²]	τ_d [s]
Cellule A2 [3] **– 5 canaux parallèles, membrane non divulguée**	**Warburg CCL**	0,089	0,124	30,2	0,075	0,067
	Warburg GDL	0,084	0,104	41,0	0,100	0,073
	Kulikovsky GDL	0,091	0,106	33,9	0,092	0,070
Cellule B1 – 1 canal serpentin, Nafion 211	**Warburg CCL**	0,664	1,062	2,29	0,488	0,050
	Warburg GDL	0,637	0,948	2,86	0,629	0,053
	Kulikovsky GDL	0,669	0,964	2,47	0,579	0,070
Cellule B2 – 1 canal serpentin, Nafion XL 100	**Warburg CCL**	0,627	1,101	2,09	0,491	0,056
	Warburg GDL	0,602	1,001	2,55	0,615	0,058
	Kulikovsky GDL	0,632	1,016	2,25	0,569	0,056

En ce qui concerne l'impact de la position (CCL ou GDL) et de l'expression (Z_W ou Z_K) de l'impédance de diffusion de l'oxygène dans la cellule du circuit électrique équivalent, les mêmes tendances sont observées que pour la cellule A1 : toutes les configurations conduisent à des valeurs des mêmes ordres de grandeur, ainsi qu'à une qualité d'ajustement similaire, de sorte qu'aucune conclusion ne peut être tirée jusqu'à présent sur le modèle le plus approprié pour l'impédance de diffusion.

Pour déterminer la configuration du circuit électrique équivalent le plus approprié, les paramètres de diffusion caractéristiques, c'est-à-dire δ et D_{eff}, ont été déterminés à l'aide des équations (3.6) et (3.7), respectivement. Leurs valeurs sont données dans le Tableau 3-10 en considérant le flux d'oxygène par rapport à la surface plane de l'AME. Les résultats obtenus en tenant compte de la surface active catalytique $A_{Pt} = \gamma A_{geom}$ ne sont pas présentés ici car ils

sont clairement hors de portée de ceux associés au film ionomère dans la couche catalytique de la cathode, ce qui est cohérent avec les observations sur les données de la cellule A1.

Tableau 3-10 : *Les paramètres de diffusion caractéristiques obtenus avec les paramètres d'impédance des cellules A2, B1 et B2 sont donnés dans le Tableau 3-9.*

Cellule \ Modèle		**Warburg CCL**	**Warburg GDL**	**Kulikovsky GDL**
Cellule A2 – 5 canaux parallèles, membrane non divulguée	**δ [µm]**	309	260	265
	D_{eff} [m²/s] 10^{-6}	1,42	0,92	0,99
Cellule B1 – 1 canal serpentin, Nafion 211	**δ [µm]**	294	247	252
	D_{eff} [m²/s] 10^{-6}	1,75	1,15	1,25
Cellule B2 – 1 canal serpentin, Nafion XL 100	**δ [µm]**	340	281	293
	D_{eff} [m²/s] 10^{-6}	2,06	1,40	1,51

Pour toutes les cellules testées, les valeurs identifiées pour la longueur caractéristique de diffusion sont de l'ordre de l'épaisseur de la GDL [26,27] et le coefficient de diffusion effectif est de l'ordre de la diffusion de l'oxygène en phase vapeur à travers cette couche (Tableau 3-6) ce qui confirme les observations faites sur les données mesurées avec la cellule A1.

Indépendamment de la géométrie de la cellule, il semble que la diffusion de l'oxygène en phase vapeur dans les pores de la GDL (ou de la GDL et de la CCL) soit à l'origine de l'impédance de diffusion. Le modèle le plus approprié serait donc le modèle Randles modifié avec une impédance de diffusion de Kulikovsky connectée en série avec le circuit CCL, comme le montre la Figure 3-2b.

Chargement en Pt de la cathode (cellules C)

Cette partie présente les résultats obtenus en appliquant les circuits électriques équivalents pour la modélisation des données mesurées sur les AME avec différents chargements de Pt à la cathode : entre 0,05 mg_{Pt}/cm^2 et 0,3 mg_{Pt}/cm^2. Les AME ont été utilisés dans la cellule C comportant 5 canaux d'alimentation parallèles en serpentin et une collecte de courant segmentée à la cathode (Figure 3-1d).

La Figure 3-7 montre les spectres d'impédance globale mesurés pour chaque AME à 1 A/cm^2 (sous H_2/air) dans les conditions de fonctionnement indiquées dans la section 3.3.3- et les courbes de modélisation obtenues avec les circuits de la Figure 3-2a et b, y compris l'anode. On peut directement constater que l'impédance globale de la cellule augmente lorsque l'on diminue le chargement en Pt de la cathode, ce qui suggère des limitations supplémentaires pour les cathodes faiblement chargées en Pt.

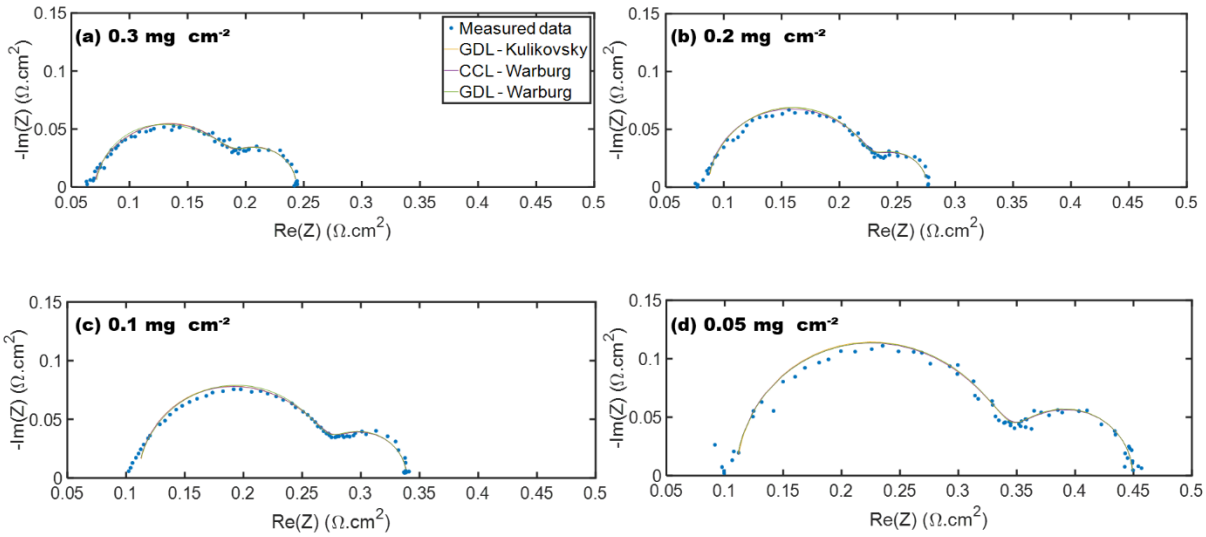


Figure 3-7 : *Diagrammes de Nyquist des données d'impédance mesurées à 1 A/cm² (H_2/air) avec la cellule C utilisant des AME avec différents chargements de Pt à la cathode dans les conditions de fonctionnement indiquées à la section 3.3.3- et courbes de simulation obtenues avec les circuits représentées à la Figure 3-2a et b (anode incluse). Les tensions des cellules pendant la caractérisation sont les suivantes : (a) 0,60 V ; (b) : 0,55 V ; (c) : 0,51 V et (d) : 0,45 V.*

Le Tableau 3-11 montre les valeurs de la résistance à haute fréquence (R_{hf}), de l'ORR (R_{ct}, C_{dl}) et des paramètres d'impédance de diffusion (R_d, τ_d) pour chaque charge de Pt cathodique identifiée à partir des spectres d'impédance globaux de la Figure 3-7 avec le circuit électrique équivalent en configuration GDL en utilisant l'impédance de diffusion de Kulikovsky et en tenant compte de l'anode (Figure 3-2b). Toutes les configurations des circuits conduisent à des valeurs similaires et leur influence sur les paramètres d'impédance identifiés est identique à celle des autres cellules. Les valeurs obtenues en utilisant l'élément de Warburg au lieu de l'impédance de Kulikovsky ont été publiées dans un travail précédent [33]. La discussion porte donc directement sur le circuit le plus pertinent d'un point de vue physique.

Tableau 3-11 : *Les valeurs des paramètres d'impédance (à l'exception de l'anode) de chaque chargement de Pt à la cathode des spectres d'impédance globaux de la cellule C (Figure 3-7) avec le circuit électrique équivalent en configuration GDL en utilisant l'impédance de diffusion de Kulikovsky et en considérant l'anode (Figure 3-2b).*

Chargement en Pt à la cathode	R_{hf} [Ω cm²]	R_{ct} [Ω cm²]	C_{dl} [mF/cm²]	R_d [Ω cm²]	τ_d [s]
0,3 mg/cm²	0,071	0,072	13,3	0,065	0,042
0,2 mg/cm²	0,088	0,094	7,1	0,056	0,040
0,1 mg/cm²	0,112	0,104	5,6	0,078	0,040
0,05 mg/cm²	0,116	0,214	1,7	0,092	0,047

On peut voir que la résistance à haute fréquence R_{hf} augmente de 0,071 Ω cm² à 0,116 Ω cm², lorsque l'on diminue le chargement en Pt de 0,3 mg_{Pt}/cm^2 à 0,05 mg_{Pt}/cm^2. La membrane, les GDL et les plaques bipolaires sont les mêmes, cela indique que l'origine de cette tendance pourrait être liée à la CCL et plus précisément au film ionomère, dont la contribution aux limitations du transport de l'oxygène devrait augmenter lorsque l'on diminue le chargement en Pt. [10]. Cette tendance est en accord avec les observations antérieures de la littérature stipulant

que l'impédance de transport d'oxygène de l'électrode est en général inversement proportionnelle au chargement en platine ou, de manière équivalente, à la surface de platine [34–36]. Il convient de noter que d'autres phénomènes peuvent contribuer à l'augmentation du R_{hf} : Les mesures EIS sont effectuées à 1 A/cm², ce qui implique une tension de cellule plus faible et donc une température plus élevée lorsque l'on diminue le chargement en Pt. Pour aller plus loin, il serait intéressant de répéter les mesures d'EIS à tension de cellule constante.

En outre, la résistance au transfert de charge R_{ct} augmente de 0,072 Ω cm² à 0,214 Ω cm² : ce qui est cohérent avec une cinétique apparente de ORR plus lente pour les électrodes à faible surface de Pt. Tandis que la capacité de la double couche C_{dl} diminue de 13,3 à 1,7 mF/cm², ce qui est cohérent avec une cinétique apparente de la réaction de réduction de l'oxygène plus lente pour les électrodes à faible surface de Pt. Enfin, la résistance à la diffusion de l'oxygène Rd augmente de 0,065 Ω cm² à 0,092 Ω cm², pour un temps de diffusion constant τd lorsque l'on diminue le chargement en Pt, ce qui est en accord avec l'augmentation de la boucle de basse fréquence des spectres.

Tableau 3-12 : *Paramètres de diffusion caractéristiques identifiés à partir des spectres d'impédance de la cellule C (Figure 3-7) avec les circuits électriques équivalents représentés dans les Figure 3-2a et b, y compris l'anode.*

Chargement en Pt à la cathode \ Modèle		**Warburg CCL – ionomer A_{Pt}**	**Warburg CCL – pores A_{geom}**	**Kulikovsky GDL**
0,3 mg/cm²	**δ [µm]**	207	349	312
	D_{eff} [m²/s] 10^{-6}	1,04	2,96	2,32
0,2 mg/cm²	**δ [µm]**	299	437	381
	D_{eff} [m²/s] 10^{-6}	2,22	4,76	3,60
0,1 mg/cm²	**δ [µm]**	249	381	325
	D_{eff} [m²/s] 10^{-6}	1,57	3,69	2,66
0,05 mg/cm²	**δ [µm]**	524	672	541
	D_{eff} [m²/s] 10^{-6}	6,00	9,91	6,31

Le Tableau 3-12 montre les paramètres de diffusion (δ et D_{eff}) identifiés à partir des spectres de la Figure 3-7 en utilisant soit l'impédance de diffusion (Warburg) à l'intérieur du circuit de la réaction de réduction de l'oxygène (modèle Randles classique, Figure 3-2a), soit en connectant l'impédance de diffusion de Kulikovsky en série avec le circuit réaction de réduction de l'oxygène (configuration GDL, Figure 3-2b). Les valeurs des colonnes relatives aux configurations des circuits électriques équivalents avec l'impédance de diffusion liée à la GDL (Kulikovsky GDL) et aux pores CCL (Warburg CCL - pores) sont obtenues en adoptant l'approche macroscopique par rapport à la surface plane A_{geom} de l'AME. Celles de la première colonne (Warburg CCL ionomère) sont obtenues à partir du circuit classique de Randles (Figure 3-2a) et en adoptant l'approche microscopique par rapport à la surface active de Pt : A_{Pt}, en

utilisant cette fois la rugosité d'électrode γ identifiée expérimentalement (3.13) pour chaque AME ($\gamma = 14,\ 26,\ 60,\ 71$ pour les chargements de 0,05/0,1/0,2/0,3 mg/cm², respectivement).

$$\gamma = ECSA\ (m^2/g) * Pt\ loading\ (g/m^2) \qquad (3.13)$$

Indépendamment du circuit électrique équivalent, les valeurs des paramètres de diffusion présentent une grande dispersion mais tendent à augmenter globalement lorsque l'on diminue le chargement en Pt, de façon plus prononcée pour δ que pour D_{eff}. Ceci est cohérent avec une augmentation du spectre d'impédance global, y compris la boucle BF et l'augmentation de R_d lorsque l'on diminue le chargement en Pt de la cathode. D'un point de vue physique, ceci est cependant en contraste avec des électrodes plus fines lorsque l'on diminue la charge de Pt [33], ce qui indique que l'impédance de diffusion pourrait ne pas être liée à la cathode, du moins pas de façon majeure.

Comme pour toutes les autres cellules et AME, les valeurs identifiées pour la longueur de diffusion caractéristique δ sont de l'ordre de l'épaisseur de la GDL [26,27] et le coefficient de diffusion effectif D_{eff} est de l'ordre de la diffusion de l'oxygène en phase vapeur à travers cette couche (Tableau 3-6).

Cela conduit à la même conclusion que ci-dessus : la GDL semble être la principale origine de l'impédance de diffusion de l'oxygène, avec une contribution mineure possible des pores de la CCL ou du film ionomère, tous deux cependant dépassés par la contribution de la GDL. Du point de vue de la modélisation, le circuit électrique équivalent qui est physiquement le plus approprié pour analyser les données d'impédance mesurées sur la cellule C est donc à nouveau le circuit de Randles modifié dans la configuration GDL avec une impédance de Kulikovsky en série avec le circuit électrique équivalent réaction de réduction de l'oxygène (Figure 3-2b). Le film ionomère à l'intérieur de la CCL pourrait contribuer à la résistance à haute fréquence, mais sa contribution exacte est difficile à identifier à ce stade.

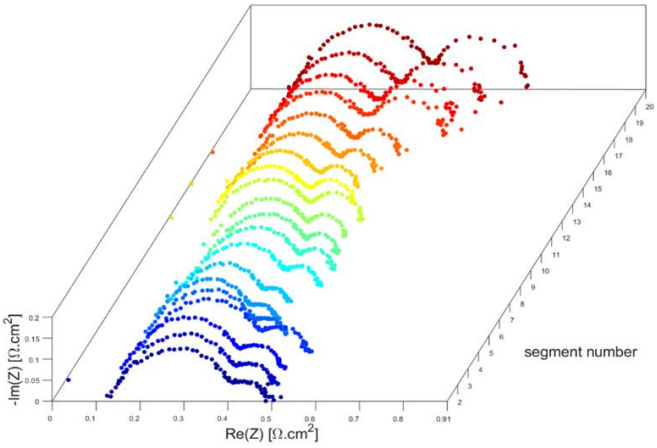


Figure 3-8 : *Courbes de Nyquist des spectres d'impédance locale mesurés sur la cellule C à 1 A/cm² (H_2/air) dans les conditions de fonctionnement décrites à la section 3.3.3- . Les données correspondent à une MEA avec un chargement de Pt à la cathode de 0,05 mgPt/cm². Le segment 1 correspond à l'entrée d'air/sortie d'hydrogène et le segment 20 à la sortie d'air/entrée d'hydrogène. Il faut noter que les segments de la cellule fonctionnent à des densités de courant différentes puisque la tension de la cellule est homogène : les points de fonctionnement locaux sont tous différents.*

La Figure 3-8 montre les spectres d'impédance locaux mesurés sur la cellule C pour l'AME avec le chargement de Pt à la cathode le plus faible, c'est-à-dire 0,05 mg_{Pt}/cm^2 (spectre global de la Figure 3-7d). Le segment 1 correspond à l'entrée d'air/la sortie d'hydrogène et le segment 20 à la sortie d'air/l'entrée d'hydrogène. L'objectif est de comparer l'impact de la géométrie des canaux d'alimentation des gaz (droit pour la cellule A1 et serpentin pour la cellule C) sur l'évolution de la boucle BF, des paramètres d'impédance et de diffusion qui lui sont associés. Comme prévu, la boucle BF augmente le long des canaux d'alimentation de l'air, c'est-à-dire avec le numéro des segments, mais elle est moins uniforme pour les canaux d'alimentation en forme de serpentin que pour les canaux linéaires (Figure 3-5). Cela confirme que les artefacts de mesure influencent de manière significative la boucle BF des spectres d'impédance électrochimique [22–25], en particulier ceux mesurés près de la sortie d'oxygène et le spectre global. Une possibilité de minimiser leur impact sur les analyses EIS pourrait être de se concentrer sur les spectres locaux mesurés près de l'entrée d'air.

Tableau 3-13 : *Paramètres de diffusion caractéristiques identifiés à partir des spectres locaux mesurés sur les 5 premiers segments de la cellule C en utilisant un AME avec un chargement cathodique de Pt de 0,05 mg_{Pt}/cm^2 (Figure 3-8) avec les circuits de la Figure 3-2a (Warburg CCL) et b (Kulikovsky GDL).*

Segment \ Modèle		**Warburg CCL – ionomer A_{Pt}**	**Warburg CCL – pores A_{geom}**	**Kulikovsky GDL**
Segment 1	**δ [µm]**	143	195	186
	D_{eff} [m²/s] 10^{-6}	0,52	0,97	0,91
Segment 2	**δ [µm]**	123	172	163
	D_{eff} [m²/s] 10^{-6}	0,42	0,82	0,77
Segment 4	**δ [µm]**	112	163	158
	D_{eff} [m²/s] 10^{-6}	0,34	0,73	0,70
Segment 5	**δ [µm]**	143	193	184
	D_{eff} [m²/s] 10^{-6}	0,59	1,08	1,01

Le Tableau 3-13 montre la longueur de diffusion caractéristique δ et le coefficient de diffusion effectif D_{eff} déterminés pour les cinq premiers segments de la cellule C obtenus en modélisant les spectres EIS locaux de la Figure 3-8 (chargement cathodique en Pt : 0,05 mg_{Pt}/cm^2) avec les circuits de la Figure 3-2a (Warburg CCL) et b (Kulikovsky GDL). Comme précédemment, l'estimation est faite en utilisant une approche macroscopique (par rapport à la surface plane A_{geom} de l'AME) pour la configuration Warburg CCL et Kulikovsky GDL, ce qui permet de se référer à la diffusion de l'oxygène à travers les pores de ces couches. Le point de vue microscopique (par rapport à la surface active de Pt $A_{Pt} = \gamma A_{geom}$) n'est appliqué que pour Z_W dans la configuration CCL-ionomère car il se réfère à la diffusion à travers le film ionomère dans les pores de la CCL.

La même observation que pour le spectre global de la Figure 3-7d est faite pour les spectres locaux de tous les segments, y compris le premier qui est le moins soumis aux oscillations de concentration : les valeurs obtenues pour δ sont de l'ordre de l'épaisseur d'une GDL, même si

elles sont légèrement inférieures à celles obtenues pour l'AME avec des chargements en Pt plus élevés. Les valeurs de D_{eff} sont de l'ordre de la diffusion de l'oxygène en phase vapeur à travers la GDL lorsque l'on adopte l'approche macroscopique et à travers les pores de la CCL lorsque l'on utilise l'approche microscopique (Tableau 3-6). L'évolution de δ et D_{eff} avec l'augmentation du numéro de segment est cohérente avec celle de la boucle BF des spectres comme indiqué ci-dessus, ce qui soutient l'hypothèse d'une contribution considérable des artefacts de mesure.

L'analyse des données d'impédance locale mesurées avec la cellule C pour un AME avec un chargement de Pt cathodique de 0,05 mg_{Pt}/cm^2 confirme les conclusions tirées du spectre d'impédance global et sur les autres cellules concernant la couche à l'origine principale de l'impédance de diffusion de l'oxygène : la contribution principale semble provenir de la GDL, ou à la fois de la GDL et des pores de la CCL. La contribution de ces derniers est plus faible que celle de la GDL. L'impact du film ionomère semble négligeable. Cette couche contribue plutôt à la résistance à haute fréquence, dont l'impact augmente lorsque l'on diminue le chargement de catalyseur. Sur la base de ces observations, le circuit électrique équivalent le plus approprié pour interpréter les spectres d'impédance mesurés avec la cellule C serait donc à nouveau un circuit de Randles modifié avec une impédance de diffusion de Kulikovsky connectée en série avec le circuit de la réaction de réduction de l'oxygène (Figure 3-2b).

3.6- Conclusions

La position et l'expression de l'impédance de diffusion dans les circuits électriques équivalents des PEMFC ont été examinées dans ce chapitre afin d'identifier la couche à son origine. Pour ce faire, deux configurations de circuits électriques équivalents sont comparées :

- Une connexion en série avec la résistance de transfert de charge à l'intérieur du circuit de la réaction de réduction de l'oxygène (modèle Randles classique) qui implique que la CCL est limitante pour la diffusion de l'oxygène ;
- Une connexion en série avec le circuit de la réaction de réduction de l'oxygène en supposant que la GDL est limitante (circuit Randles modifié - configuration GDL).

Un circuit électrique équivalent avec les deux impédances de diffusion, l'une à l'intérieur du circuit CCL et l'autre connectée en série, a également été testé. Il s'est avéré que l'une des deux impédances de diffusion devient négligeable lorsqu'on essaie d'identifier les paramètres d'impédance à partir des données expérimentales. C'est pourquoi seuls les circuits électriques équivalent avec une impédance de diffusion sont utilisées pour l'ajustement des spectres EIS expérimentaux.

En ce qui concerne l'expression de l'impédance de diffusion de l'oxygène, les résultats obtenus en utilisant une impédance finie de Warburg classique sont comparés à ceux obtenus avec une expression alternative dérivée par Kulikovsky pour la GDL. Cette expression tient compte de l'impact de la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène sur la diffusion de l'oxygène.

L'analyse porte à la fois sur des spectres simulés à partir des valeurs caractéristiques théoriques de chaque couche issues de la littérature, et sur des données expérimentales provenant de 8 configurations différentes (AME/géométrie/conditions de fonctionnement). Les résultats théoriques et expérimentaux conduisent à des conclusions identiques concernant l'impédance de diffusion de l'oxygène, résumées comme suit.

Concernant la qualité de la modélisation et les valeurs des paramètres d'impédance identifiés :

- Tous les modèles s'adaptent aussi bien aux données expérimentales, indépendamment de la position et de l'expression de l'impédance de diffusion dans le circuit électrique équivalent.
- L'emplacement et l'expression de l'impédance de diffusion ont un impact sur les valeurs estimées de tous les paramètres du circuit électrique équivalent, en particulier ceux associés à la diffusion de l'oxygène et à la cinétique de la réaction de la réduction de l'oxygène. Cependant, toutes les configurations donnent des ordres de grandeur comparables.

Pour conclure sur la couche associée à l'impédance de diffusion de l'oxygène, de ce fait sur le circuit électrique équivalent et l'impédance la plus appropriée, les paramètres de diffusion caractéristiques (la longueur caractéristique δ et le coefficient de diffusion effectif D_{eff}) ont été déterminés à partir des paramètres d'impédance. Pour toutes les configurations de circuit électrique équivalent testés et les dispositifs analysés (cellules et AME) :

- Les valeurs de la longueur de diffusion sont de l'ordre de l'épaisseur d'une GDL ;
- Le coefficient de diffusion effectif est de l'ordre de la diffusion de l'oxygène dans l'air à travers une GDL.

Ces observations sont indépendantes de la surface considérée, c'est-à-dire la surface plane A_{geom} de l'AME (approche macroscopique) ou la surface active $A_{\mathrm{Pt}} = \gamma A_{\mathrm{geom}}$ (approche microscopique). Cela permet de conclure que la couche de diffusion des gaz de la cathode devrait être le principal facteur contribuant à l'impédance de diffusion de l'oxygène. La couche catalytique de la cathode pourrait y contribuer, mais dans une bien moindre mesure.

Les analyses des spectres d'impédance mesurés sur les AME avec différentes chargements de Pt à la cathode indiquent que le film ionomère pourrait jouer un rôle dans les limitations du transport de l'oxygène, mais plutôt à travers une contribution à la résistance à haute fréquence, qui est impossible à décorréler des autres résistances de la cellule pour l'instant. Le circuit électrique équivalent le plus approprié d'un point de vue physique serait donc un circuit électrique équivalent de Randles modifié dans une configuration GDL, c'est-à-dire une impédance de diffusion de Kulikovsky connectée en série avec le circuit cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène.

Enfin, la comparaison des spectres d'impédance globaux et locaux et leur interprétation ont confirmé la contribution significative des oscillations de la concentration d'oxygène induites par le signal de mesure à la boucle de basse fréquence dans le diagramme de Nyquist. Leur influence augmente le long des canaux d'alimentation et se répercute donc également sur le

spectre global. Les résultats indiquent que l'analyse des données d'impédance locales mesurées près de l'entrée d'oxygène permet de minimiser leur impact. Néanmoins, les conclusions concernant la couche contribuant le plus à l'impédance de diffusion de l'oxygène et donc le circuit électrique équivalent le plus approprié sont indépendantes de ces artefacts.

3.7- Références

[1] E. Warburg, Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisirbarer Elektroden gegen Wechselstrom, Ann. Der Phys. Und Chemie. 303 (1899) 493–499. https://doi.org/10.1002/andp.18993030302.

[2] A. Kulikovsky, Why impedance of the gas diffusion layer in a PEM fuel cell differs from the Warburg finite-length impedance?, Electrochem. Commun. 84 (2017) 28–31. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.09.014.

[3] S. Touhami, J. Mainka, J. Dillet, S.A.H. Taleb, O. Lottin, Transmission Line Impedance Models Considering Oxygen Transport Limitations in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 166 (2019) F1209–F1217. https://doi.org/10.1149/2.0891915jes.

[4] S. Touhami, L. Dubau, J. Mainka, J. Dillet, M. Chatenet, O. Lottin, Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel Cells I: Anode monitoring by ElectroChemical impedance spectroscopy, J. Power Sources. 481 (2021) 228908. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228908.

[5] S. Touhami, M. Crouillere, J. Mainka, J. Dillet, C. Nayoze-Coynel, C. Bas, L. Dubau, A. El Kaddouri, F. Dubelley, F. Micoud, M. Chatenet, Y. Bultel, O. Lottin, Anode defects' propagation in polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources. 520 (2022) 230880. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230880.

[6] G. De Moor, C. Bas, N. Charvin, J. Dillet, G. Maranzana, O. Lottin, N. Caqué, E. Rossinot, L. Flandin, Perfluorosulfonic acid membrane degradation in the hydrogen inlet region: A macroscopic approach, Int. J. Hydrogen Energy. 41 (2016) 483–496. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.066.

[7] R. Riasse, C. Lafforgue, F. Vandenberghe, F. Micoud, A. Morin, M. Arenz, J. Durst, M. Chatenet, Benchmarking proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst at high current density: A comparison between the rotating disk electrode, the gas diffusion electrode and differential cell, J. Power Sources. 556 (2023) 232491. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232491.

[8] R. O'Hayre, D.M. Barnett, F.B. Prinz, The Triple Phase Boundary, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A439. https://doi.org/10.1149/1.1851054.

[9] D. Van Dao, G. Adilbish, T.D. Le, I.-H. Lee, Y.-T. Yu, Triple phase boundary and power density enhancement in PEMFCs of a Pt/C electrode with double catalyst layers, RSC Adv. 9 (2019) 15635–15641. https://doi.org/10.1039/C9RA01741K.

[10] A.Z. Weber, A. Kusoglu, Unexplained transport resistances for low-loaded fuel-cell catalyst layers, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 17207–17211. https://doi.org/10.1039/C4TA02952F.

[11] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, On the estimation of high frequency parameters of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy, J. Power Sources. 253 (2014) 381–391. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.064.

[12] J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, Discuss. Faraday Soc. 1 (1947) 11.

https://doi.org/10.1039/df9470100011.

[13] Y. Bultel, K. Wiezell, F. Jaouen, P. Ozil, G. Lindbergh, Investigation of mass transport in gas diffusion layer at the air cathode of a PEMFC, Electrochim. Acta. 51 (2005) 474–488. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.007.

[14] P.R. Lowe, THE COMPUTATION OF SATURATION VAPOR PRESSURE, 1974. https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/AD0778316.pdf.

[15] R.B. Bird, Transport phenomena, Appl. Mech. Rev. 55 (2002) R1–R4. https://doi.org/10.1115/1.1424298.

[16] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, M.S. Wilson, S. Gottesfeld, Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 587–599. https://doi.org/10.1149/1.1836485.

[17] J. Mainka, Local impedance in H2/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and experimental investigations, Université de Lorraine, 2011.

[18] A. Fischer, J. Jindra, H. Wendt, Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells, J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 277–282. https://doi.org/10.1023/A:1003259531775.

[19] P. Gode, G. Lindbergh, G. Sundholm, In-situ measurements of gas permeability in fuel cell membranes using a cylindrical microelectrode, J. Electroanal. Chem. 518 (2002) 115–122. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(01)00698-2.

[20] J. Ihonen, M. Mikkola, G. Lindbergh, Flooding of Gas Diffusion Backing in PEFCs, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A1152. https://doi.org/10.1149/1.1763138.

[21] J. Mainka, G. Maranzana, A. Thomas, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, One-dimensional Model of Oxygen Transport Impedance Accounting for Convection Perpendicular to the Electrode, Fuel Cells. 12 (2012) 848–861. https://doi.org/10.1002/fuce.201100193.

[22] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, Effect of Oxygen Depletion Along the Air Channel of a PEMFC on the Warburg Diffusion Impedance, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) B1561. https://doi.org/10.1149/1.3481560.

[23] I.A. Schneider, S.A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer, Oscillations in Gas Channels, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B383. https://doi.org/10.1149/1.2435706.

[24] I.A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer, Oscillations in Gas Channels, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) B770. https://doi.org/10.1149/1.2742291.

[25] G. Maranzana, J. Mainka, O. Lottin, J. Dillet, A. Lamibrac, A. Thomas, S. 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, Electrochim. Acta. 83 (2012) 13–27. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.065.

[26] No Title, (n.d.). https://www.sglcarbon.com/en/markets-solutions/material/sigracet-fuel-cell-components/.

[27] I. V. Zenyuk, P.K. Das, A.Z. Weber, Understanding Impacts of Catalyst-Layer

Thickness on Fuel-Cell Performance via Mathematical Modeling, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) F691–F703. https://doi.org/10.1149/2.1161607jes.

[28] A. Baricci, A. Bisello, A. Serov, M. Odgaard, P. Atanassov, A. Casalegno, Analysis of the effect of catalyst layer thickness on the performance and durability of platinum group metal-free catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells, Sustain. Energy Fuels. 3 (2019) 3375–3386. https://doi.org/10.1039/C9SE00252A.

[29] L. Xia, M. Ni, Q. Xu, H. Xu, K. Zheng, Optimization of catalyst layer thickness for achieving high performance and low cost of high temperature proton exchange membrane fuel cell, Appl. Energy. 294 (2021) 117012. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117012.

[30] A. Kulikovsky, The effect of Nafion film on the cathode catalyst layer performance in a low–Pt PEM fuel cell, Electrochem. Commun. 103 (2019) 61–65. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.003.

[31] X. Cheng, B. Yi, M. Han, J. Zhang, Y. Qiao, J. Yu, Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, J. Power Sources. 79 (1999) 75–81. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00046-4.

[32] S. Cruz-Manzo, P. Greenwood, Study of oxygen diffusion in the cathode catalyst layer and gas diffusion layer for polymer electrolyte fuel cells with EIS, J. Electroanal. Chem. 892 (2021) 115270. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115270.

[33] R. Sgarbi De Moraes, W. Ait Idir, Q. Labarde, M. Mermoux, P. Wu, J. Mainka, J. Dillet, C. Marty, F. Micoud, O. Lottin, M. Chatenet, Does the platinum-loading in proton-exchange membrane fuel cell cathodes influence the durability of the membrane-electrode assembly?, Ind. Chem. Mater. (2023). https://doi.org/10.1039/D3IM00059A.

[34] T.A. Greszler, D. Caulk, P. Sinha, The Impact of Platinum Loading on Oxygen Transport Resistance, J. Electrochem. Soc. 159 (2012) F831–F840. https://doi.org/10.1149/2.061212jes.

[35] P. Schneider, M. Batool, A.O. Godoy, R. Singh, D. Gerteisen, J. Jankovic, N. Zamel, Impact of Platinum Loading and Layer Thickness on Cathode Catalyst Degradation in PEM Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 170 (2023) 024506. https://doi.org/10.1149/1945-7111/acb8df.

[36] P.C. Okonkwo, O.O. Ige, E.M. Barhoumi, P.C. Uzoma, W. Emori, A. Benamor, A.M. Abdullah, Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review, Int. J. Hydrogen Energy. 46 (2021) 15850–15865. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.078.

CHAPITRE 4 : CARTOGRAPHIE DES PERFORMANCES

Sommaire

4.1- Figures 131
4.2- Introduction 133
4.3- Protocole de cartographie 133
4.4- Etude de la cartographie des performances 135
4.4.1- Etude sur l'impact des canaux d'alimentations des mono-cellules 135
4.4.1.1- Comparaison à T = 70 °C : 135
4.4.1.2- Comparaison à T = 80 °C : 139
4.4.2- Etude sur l'impact des géométries de cellule : 25 cm² vs 6,66 cm² 145
4.5- Etude des performances des versions des assemblages du projet ALPE 146
4.6- Réalisation d'une étude comparative entre les assemblages ALPE et assemblages commerciaux 148
4.6.1- Caractérisation sous air 149
4.6.2- Caractérisation sous oxygène 151
4.7- Conclusions 153
4.8- Références 155

4.1- Figures

Figure 4-1 : *Image des différentes cellules avec leurs canaux d'alimentations. (a) : Image de la cathode segmentée (plaque à gauche) et cathode (plaque à droite). (b) : montage des deux plaques de la cellule segmentée. (c) : image du mono canal d'alimentation des gaz. (d) : image des 4 canaux serpentins et parallèle d'alimentation des gaz.* 133
Figure 4-2 : *Description du protocole de cartographie des performances.* 134
Figure 4-3 *: Meilleures courbes de polarisation à chaque humidité relative, pour une pression des gaz de 1,5 bar, cellule B. Mesure faite à 70°C.* 136
Figure 4-4 : *Meilleures courbes de polarisation à chaque humidité relative, pour une pression des gaz de 2 bar, cellule D. Mesure faite à 70°C.* 137
Figure 4-5 *: Meilleures courbes de polarisation à chaque humidité relative, pour une pression des gaz de 1,5 bar, cellule D. Mesure faite à 70°C.* 137
Figure 4-6 *: Meilleures courbes de polarisation à chaque humidité relative, pour une pression des gaz de 1,5 bar, entre les cellules B et D. Mesure faite à 70°C.* 138

Figure 4-7 : *Meilleures courbes de polarisation obtenues avec la cellule B à T = 80°C. Gauche : P = 1,5 bar ; droite : P = 2 bar.* 139
Figure 4-8 : *Meilleures courbes de polarisation obtenues avec la cellule B. Comparaison entre T = 70°C et T = 80°C. Gauche : P = 1,5 bar ; droite : P = 2 bar.* 140
Figure 4-9 : *Meilleures courbes de polarisation obtenues avec la cellule D à T = 80°C. Gauche : P = 1,5 bar ; droite : P = 2 bar.* 141
Figure 4-10 : *Meilleures courbes de polarisation obtenues entre les cellule A et B à T = 80°C. Gauche : P = 1,5 bar ; droite : P = 2 bar.* 142
Figure 4-11 : *Meilleures courbes de polarisation obtenues à T = 80°C pour différentes valeurs d'humidité relative. Courbe (a) et (b) : cellule B. Courbes (c) et (d) : cellule D. Courbes de gauche : P = 1,5 bar, courbes de droite : P = 2 bar.* 143
Figure 4-12 *: Meilleures courbes de polarisation obtenues à T = 80°C entre les cellules A et B. Gauche : P = 1,5 bar ; droite : P = 2 bar. Zoom des courbes de polarisation entre 0,90 et 1,10 A/cm²* 144
Figure 4-13 *: Meilleures courbes de polarisation obtenues à T = 80°C pour différentes valeurs d'humidité relative pour la cellule de 25 cm². Courbes de gauche : P = 1,5 bar, courbes de droite : P = 2 bar.* 145
Figure 4-14 : *Comparaison des meilleurs courbes de polarisations entre les cellules de 7 et 25 cm². Courbes de gauche à 1,5 bar et courbes de droite à 2 bar. Les cellules sont maintenues à 80°C.* 145
Figure 4-15 *: Meilleures courbes de polarisation pour chaque AME du projet ALPE. Chaque AME fonctionne avec une stœchiométrie de 1,5/4 (H_2/Air) à P = 2 bar et T = 80°C. ALPE V0 est réalisé avec la cellule A et V1 / V2-1 / V2-2 avec la cellule de 25 cm².* 147
Figure 4-16 *: Courbes de puissance obtenues à partir des courbes de polarisation de la Figure 4-15. A gauche : en fonction de la densité de courant. A droite : en fonction de la tension de la cellule.* 148
Figure 4-17 : *Meilleures courbes de polarisation pour l'étude comparative sous air. Chaque AME fonctionne avec une stœchiométrie de 1,5/4 (H_2/Air) à P = 2 bar et T = 80°C avec la cellule de 25 cm².* 149
Figure 4-18 : *Courbes de puissance obtenues à partir des courbes de polarisation de la Figure 4-17. A gauche : en fonction de la densité de courant. A droite : en fonction de la tension de la cellule.* 150
Figure 4-19 : *Meilleures courbes de polarisation pour l'étude comparative sous oxygène. Chaque AME fonctionne avec une stœchiométrie de 1,5/1,75 (H_2/O_2) à P = 2 bar, T = 80°C et HR = 60% avec la cellule de 25 cm².* 152
Figure 4-20 *: Courbes de puissance obtenues à partir des courbes de polarisation de la Figure 4-19. A gauche : en fonction de la densité de courant. A droite : en fonction de la tension de la cellule.* 152

4.2- Introduction

Dans ce chapitre, une comparaison des performances des différentes cellules (6,66 cm² - Figure 4-1c & d et 25 cm² - Figure 4-1a) est effectuée à l'aide d'un protocole de cartographie, en faisant varier l'humidité relative des gaz en entrée, leur stœchiométrie, et la pression de fonctionnement. Puis une étude comparative entre différents assemblages commerciaux et les assemblages du projet ALPE fut réalisée avec la cellule segmentée de 25 cm² (Figure 4-1a & Chapitre II.4.1).

Pour la suite de ce chapitre, la cellule de 6,66 cm² avec un canal d'alimentation va être nommée cellule B (Figure 4-1c – même type de cellule que la cellule B du Chapitre III), la cellule de 6,66 cm² avec 4 canaux serpentines d'alimentation va être nommée cellule D (Figure 4-1d).

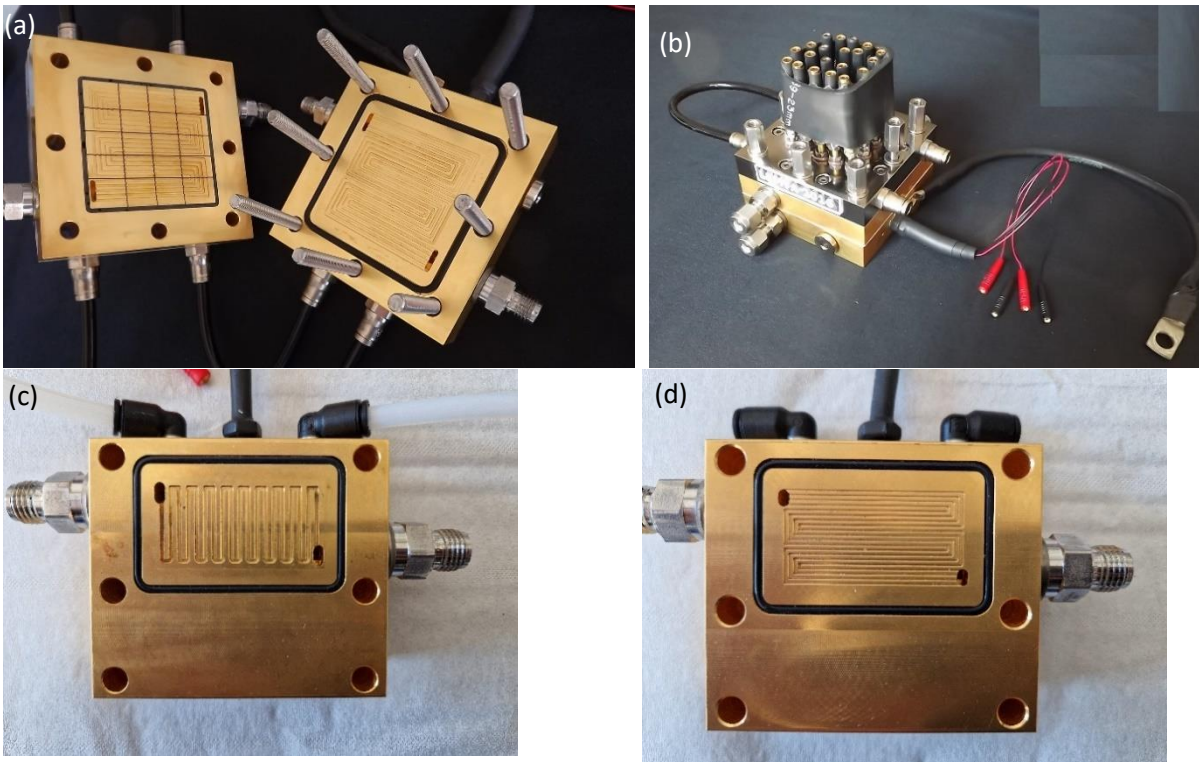


Figure 4-1 : *Image des différentes cellules avec leurs canaux d'alimentations. (a) : Image de la cathode segmentée (plaque à gauche) et cathode (plaque à droite). (b) : montage des deux plaques de la cellule segmentée. (c) : image du mono canal d'alimentation des gaz. (d) : image des 4 canaux serpentins et parallèle d'alimentation des gaz.*

4.3- Protocole de cartographie

L'objectif d'un protocole de cartographie est de déterminer quelles conditions de fonctionnement donnent les meilleures performances. Pour réaliser ce protocole, différentes étapes sont nécessaires (Figure 4-2) : un conditionnement de l'assemblage à l'aide d'un cyclage en potentiel, une mesure de surface active électrochimique par voltamétrie cyclique (explication de la méthode au Chapitre II.3.3) et une étape de caractérisation.

L'étape de caractérisation inclut les trois mesures suivantes :

- Un fonctionnement à densité de courant fixe : dans notre cas, 1 A/cm².
- Une mesure de spectroscopie d'impédance électrochimique à 1 A/cm².
- Une mesure de la courbe de polarisation.

Une fois les trois tests effectués, un changement de stœchiométrie est réalisé puis l'étape de caractérisation est de nouveau effectuée (Figure 4-2). Cela se répète pour toutes les stœchiométries listées dans le Tableau 4-1. Lorsque toutes les stœchiométries sont caractérisées, la pression des gaz est augmentée (1,5 à 2 bar) puis toutes les stœchiométries sont de nouveaux caractérisées.

Lorsque les tests à 2 bar sont finis, la valeur de l'humidité relative est augmentée (valeurs listées dans le Tableau 4-1) permettant de relancer la caractérisation des différentes stœchiométries et de pressions

Une fois toutes les valeurs d'humidité relative étudiées (Tableau 4-1), une mesure de la surface active électrochimique est faite pour vérifier s'il y a eu une dégradation lors de la cartographie. Les différentes figures de ce chapitre présenteront seulement les meilleures conditions opératoires à chaque humidité relative pour les études sur les cellules et seulement la meilleure courbe de polarisation lors de l'analyse des AME du projet ALPE.

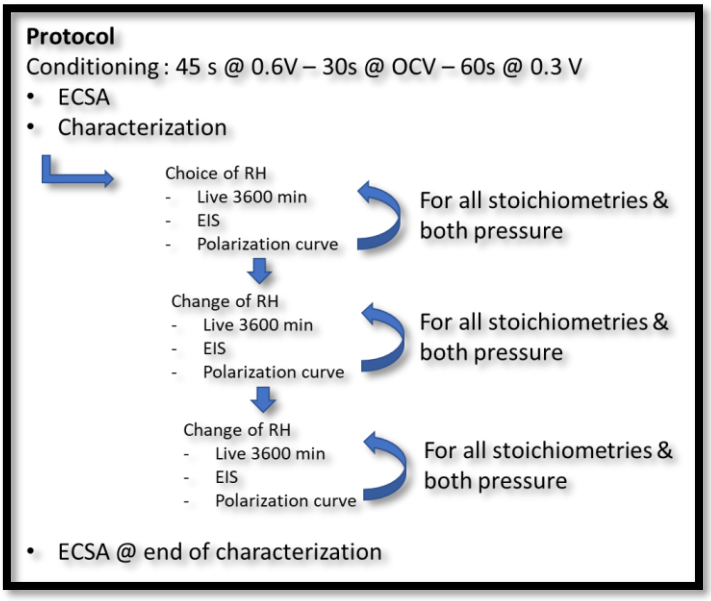


Figure 4-2 : *Description du protocole de cartographie des performances.*

L'objectif était de tester les performances des assemblages sur un large spectre des points de fonctionnement, au-delà des valeurs habituelles.

Tableau 4-1 : Liste des conditions opératoires pour le protocole de cartographie en performance.

		HR des gaz					
		35%	40%	50%	60%	70%	80%
H2/ Air Stœchiométrie	1,5/2	Seulement pour la cellule 25 cm²					
	1,5/3	Pour chaque cellule					
	1,5/4						
	2/4						
	2,5/4,5						
	2,5/5	Seulement pour la cellule 25 cm²					

La cellule de 25 cm² permet l'utilisation d'une plus grande plage de stœchiométrie que la cellule de 6,66 cm². Cette différence sera illustrée par dans la suite de ce chapitre. Celle-ci est consacrée à l'étude de l'impact de la géométrie des canaux d'alimentation des gaz des mono-cellules (mono canal et 4 canaux) ; ensuite, une étude sur la dimension de l'assemblage (6,66 cm² et 25 cm²) ; pour finir une étude comparative des meilleures performances (courbes de polarisation et de puissance) des assemblages du projet ALPE et des différents assemblages commerciaux est réalisée.

4.4- Etude de la cartographie des performances

4.4.1- Etude sur l'impact des canaux d'alimentations des mono-cellules

L'étude de l'impact des canaux d'alimentation des mono-cellules est réalisée avec deux mono-cellules de 6,66 cm² : la cellule B possède un seul mono-canal en serpentin et la cellule D possède 4 canaux serpentins en parallèles (plus d'information dans le Chapitre II.4.1).

Pour cette étude, les assemblages utilisés sont identiques pour chaque cellule : ils sont faits à l'aide de deux GDE HyPlat. La GDE est composée d'une GDL Sigracet® 29BC [1] ; la couche catalytique est faite à partir d'un catalyseur composé à 40% de platine sur un support carboné Vulcan (High Surface Area). Les GDE ont un chargement en catalyseur de 0,3 mg/cm².

De ce fait, le montage de l'AME de type CCB nécessite une étape de pressage à chaud comme expliqué dans le Chapitre II.5.3 (Figure 2-13). La membrane utilisée lors de ce montage est du Nafion® XL.

L'étude fût réalisée à deux températures différentes : 70 et 80 °C. Ces températures ont été choisies en fonction de plusieurs paramètres : une comparaison avec une autre doctorante à 70°C puis la température de fonctionnement choisie pour le projet ALPE, soit 80°C.

4.4.1.1- Comparaison à T = 70 °C :

Dans un premier temps, la cartographie des performances de la cellule B (mono canal - Chapitre II.5.1) est réalisée avec trois valeurs de stœchiométries : 1,5/3 ; 1,5/4 et 2/4.

La Figure 4-3 représente les meilleurs courbes de polarisation pour chaque valeur d'humidité relative pour une pression des gaz de 1,5 bar. Dans le cas de la cellule B, on remarque qu'à partir de 70% d'humidité relative, la courbe de polarisation a un comportement différent des autres : un creux dans la courbe de polarisation est visible dans la région des faibles densités de courant. Ce phénomène peut être lié à un problème de noyage. Étant donné la faible valeur de température de fonctionnement, 70°C, l'eau qui est produite à la cathode ou simplement provenant de l'humidification des gaz réactifs s'accumule au niveau de l'électrode et de ce fait perturbe l'acheminement des réactifs. Lorsque la densité de courant augmente, la température au cœur de l'assemblage augmente due aux réactions exothermiques, ce que permet d'améliorer l'évacuation de l'eau à l'électrode. Ce phénomène fut aussi observé durant la thèse de M. Daoudi [2].

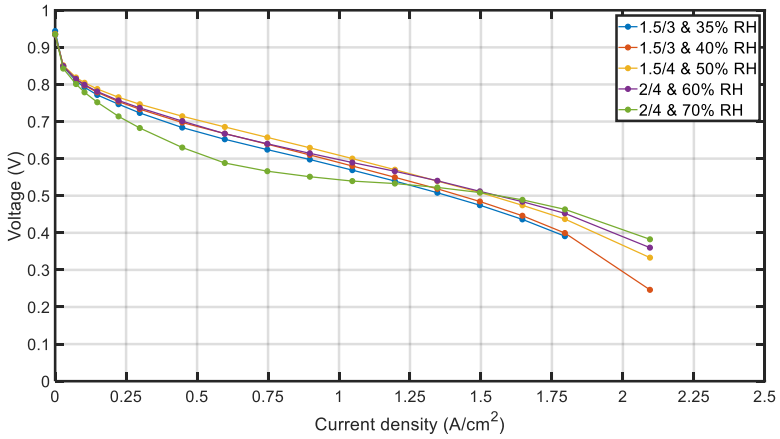


***Figure 4-3** : Meilleures courbes de polarisation à chaque humidité relative, pour une pression des gaz de 1,5 bar, cellule B. Mesure faite à 70°C.*

Cette cartographie fut également réalisée avec une pression des gaz de 2 bars (Figure 4-4). La plage d'humidité relative caractérisable diminue lorsque la pression augmente. Le noyage intervient pour des humidités relatives plus basses (50%, contre 70% à 1,5 bar). Les mesures des courbes de polarisation étant réalisées en mode galvanostatique, à 50% d'humidité relative, la courbe a atteint la valeur maximum en tension avec une faible valeur de densité de courant.

De plus, lorsqu'on observe le comportement de la courbe de polarisation à 40%, on y retrouve aux faibles densités de courant un faible creux dans la courbe de polarisation identique à celui de 70% à 1,5 bar. Ce pic disparait aux fortes densités de courant.

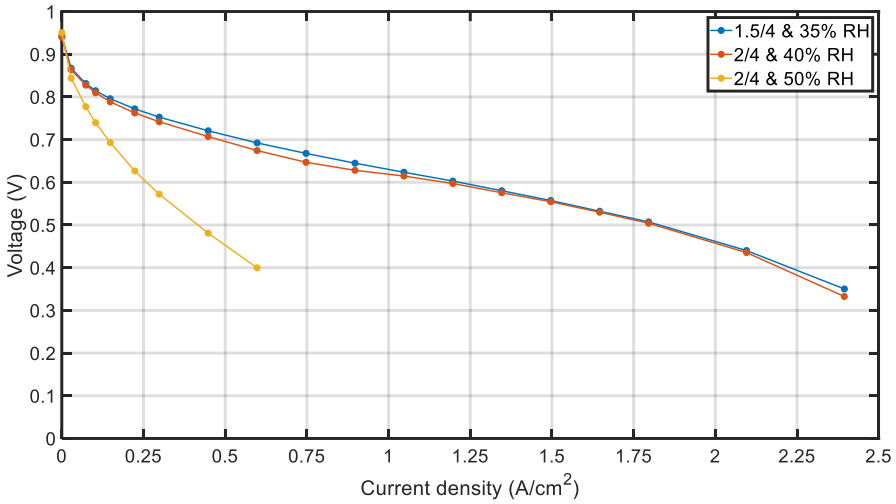


Figure 4-4 : *Meilleures courbes de polarisation à chaque humidité relative, pour une pression des gaz de 2 bar, cellule B. Mesure faite à 70°C.*

Par la suite, la cartographie est réalisée avec la cellule D (4 canaux parallèles). La Figure 4-5 représente les meilleures courbes de polarisation obtenues pour la cellule D à 1,5 bar. Cette fois-ci, la perte de performance due au noyage survient à des valeurs d'humidité relative plus faibles. La plage d'humidité relative permettant d'obtenir des densités de courants supérieures à 1A/cm² avec la cellule D est plus faible qu'avec la cellule B pour une pression des gaz de 1,5 bar : 50% d'humidité relative au maximum, contre 70 %.

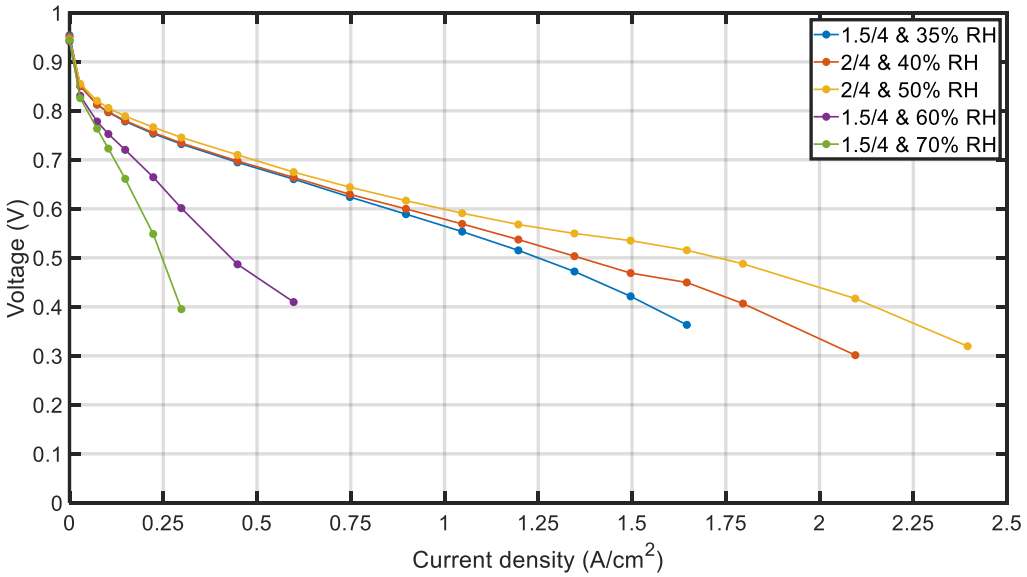


Figure 4-5 *: Meilleures courbes de polarisation à chaque humidité relative, pour une pression des gaz de 1,5 bar, cellule D. Mesure faite à 70°C.*

Concernant la cartographie à 2 bar, aucune valeur d'humidité relative ne permet d'obtenir des courbes de polarisation avec une densité de courant supérieure à 1 A/cm². Les courbes de polarisation obtenues à chaque humidité relative (à 2 bar) ont une allure similaire à 60% HR à

1,5 bar de la Figure 4-5, les meilleures performances obtenues à 2 bar ont une densité de courant maximum de 0,9 A/cm² pour 35% et 0,6 A/cm² pour 40%.

Ce comportement peut être relié à la dimension/configuration des canaux d'alimentation : la cellule D est constituée de 4 canaux serpentins possédant une profondeur plus petite que le mono-canal de la cellule B, ce qui peut engendrer des difficultés d'élimination de l'eau.

La Figure 4-6 présente une comparaison entre les meilleures performances obtenues avec les cellules B et D. Dans l'ensemble, la cellule D permet d'obtenir la courbe de polarisation avec les meilleures performances (2/4 à 50% HR) mais dans le même temps, a donné la courbe de polarisation la moins bonne (2/4 à 40% HR). Cette forte sensibilité aux conditions de fonctionnement est illustrée par le fait que la cellule D possède la plage d'humidité relative la plus étroite permettant d'atteindre des densités de courant supérieures à 1 A/cm² (seulement trois valeurs d'humidité relative à 1,5 bar : 35% - 40% - 50%). Il faut rappeler que la tension maximum qu'une courbe de polarisation peut atteindre est de 0,3 V (plus ou moins cette valeur due aux pertes liées aux câbles).

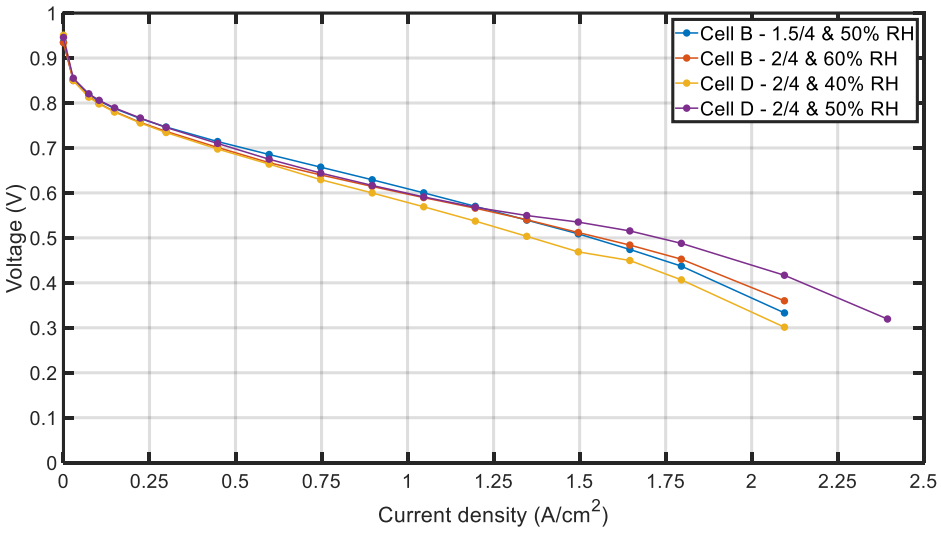


***Figure 4-6** : Meilleures courbes de polarisation à chaque humidité relative, pour une pression des gaz de 1,5 bar, entre les cellules B et D. Mesure faite à 70°C.*

Pour une meilleure comparaison des performances entre les deux cellules (B et D), les tensions lors d'un fonctionnement à 1 A/cm² pendant 1 heure sont comparées (Tableau 4-2). La cellule B permet d'obtenir de meilleures performances. De plus, la tension obtenue avec la cellule B est plus stable, ce qui se traduit par un écart-type de ses valeurs plus faible.

***Tableau 4-2 :** Valeurs de la tension moyenne sur 1h de fonctionnement à 1 A/cm² avec leur variation standard. En gras la valeur maximum de la tension obtenue à 1 A/cm².*

	Tension @ 1A/cm² (V)	**Ecart-type (V)**
Cellule B – 1,5/4 & 50%	**0,5936**	0,0006
Cellule B – 2/4 & 60%	0,5830	0,0002
Cellule D – 2/4 & 40%	0,5752	0,0013
Cellule D – 2/4 & 50%	0,5144	0,0034

En conclusion, avec cette analyse à une température de fonctionnement de 70°C et avec des assemblages similaires sur les deux cellules (AME de type CCB), la cellule B permet d'obtenir les meilleures performances. Elle possède une plus grande plage d'humidité relative possible, donne la meilleure tension lors d'un fonctionnement à une densité de courant fixe et avec la meilleure stabilité sur cette mesure de tension (faible écart-type).

4.4.1.2- Comparaison à T = 80 °C :

Cette fois ci, la température de fonctionnement est fixée à 80°C. De nouvelles AME de type CCB furent réalisées pour cette étude (identique aux tests à 70°C).

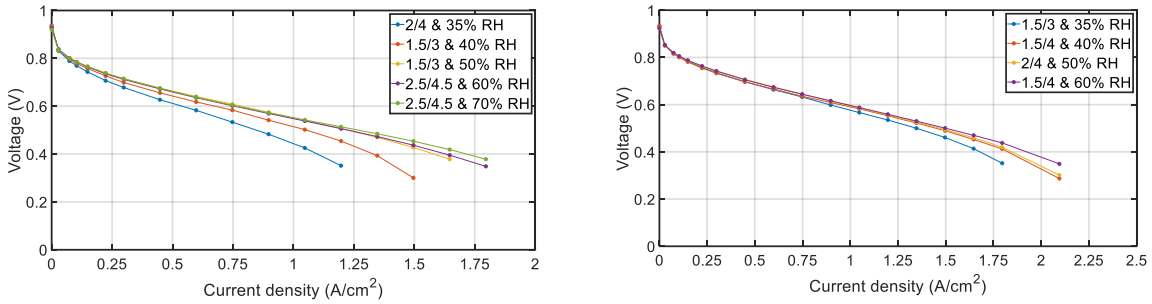


Figure 4-7 : *Meilleures courbes de polarisation obtenues avec la cellule B à T = 80°C. Gauche : P = 1,5 bar ; droite : P = 2 bar.*

La Figure 4-7 représente les meilleures courbes de polarisation pour chaque valeur d'humidité relative de la cellule B pour T = 80°C et P = 1,5 bar. A 1,5 bar, lorsque l'humidité relative augmente, cela améliore les performances des courbes de polarisation et il semble possible de monter à 70% d'humidité relative sans noyage : on n'observe pas la présence du creux à bas courant observé sur la Figure 4-3. Aucune valeur d'humidité relative ne donne de mauvaise performance ce qui signifie qu'une température de fonctionnement de 80°C permet une plus grande plage de conditions opératoires en termes de stœchiométrie et d'humidité, pour la cellule B.

Un point important à noter dans la comparaison entre P = 1,5 bar et P = 2 bar est la valeur de la stœchiométrie nécessaire pour les meilleures performances ; pour une pression de 2 bar, la stœchiométrie est plus faible : 1,5/4 seulement, contre 2,5/4,5 lors d'un fonctionnement à 1,5 bar.

Cependant, lorsque les meilleures courbes de polarisation à 80°C sont comparées à celles à 70°C (Figure 4-8), on observe des performances légèrement moins bonnes à 80°C.

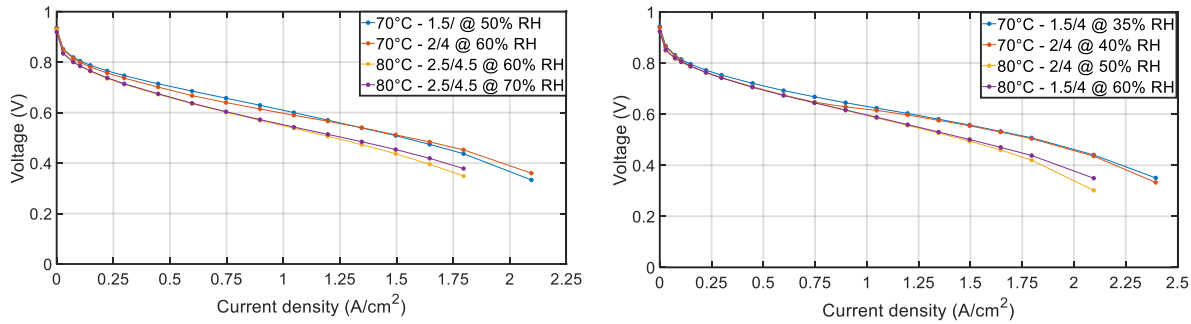


Figure 4-8 : *Meilleures courbes de polarisation obtenues avec la cellule B. Comparaison entre T = 70°C et T = 80°C. Gauche : P = 1,5 bar ; droite : P = 2 bar.*

Le Tableau 4-3 résume les valeurs des tensions mesurées à 1 A/cm² pour chaque condition opératoire permettant obtenir les meilleures courbes de polarisation, à 70 et 80°C. Les tensions à 70°C sont plus élevées qu'à 80°C, ce qui concorde avec les courbes de polarisation de la Figure 4-8. On conclusion de cette comparaison, on obtient les meilleurs performances lorsqu'on fait fonctionner la cellule à 70°C (1,5/4 à 50% pour 1,5 bar et 1,5/4 à 40% à 2 bar). Cette conclusion n'est pas logique, normalement pour des assemblages de composition identique, les performances s'améliorent avec l'augmentation de la température. La température de fonctionnement étant un élément catalytique pour les performances de la cellule, une augmentation de cette dernière permet d'obtenir des meilleures performances due à l'amélioration des cinétiques des réactions.

Tableau 4-3 *: Valeurs de la tension moyenne sur 1h de fonctionnement à 1 A/cm² avec leur variation standard pour la cellule A. Comparaison entre T= 70°C et T=80°C pour 1,5 et 2 bar. En gras la valeur maximum de la tension obtenue à 1 A/cm².*

	1.5 bar				**2 bar**			
	T = 70°C 1,5/4 @50%	**T = 70°C 2/4 @60%**	**T = 80°C 2,5/4,5 @60%**	**T = 80°C 2,5/4,5 @70%**	**T = 70°C 1,5/3 @35%**	**T =70°C 1,5/4 @40%**	**T = 80°C 2/4 @50%**	**T = 80°C 1,5/4 @60%**
Tension @ 1A/cm² (V)	**0,5936**	0,5830	0,5403	0,5586	0,5888	**0,6088**	0,5942	0,5872
Ecart-type (V)	0,0006	0,0002	0,0016	0,0018	0,0029	0,0004	0,0014	0,0010

Dans le cas de la cellule D (Figure 4-9), on retrouve un impact plus important de l'humidité relative sur les performances des courbes de polarisation que cela soit à 1,5 ou 2 bar.

Contrairement à la cellule B, la stœchiométrie de la cellule D est plus faible lors d'un fonctionnement à 1,5 bar qu'à 2 bar (1,5/4 contre 2,5/4,5).

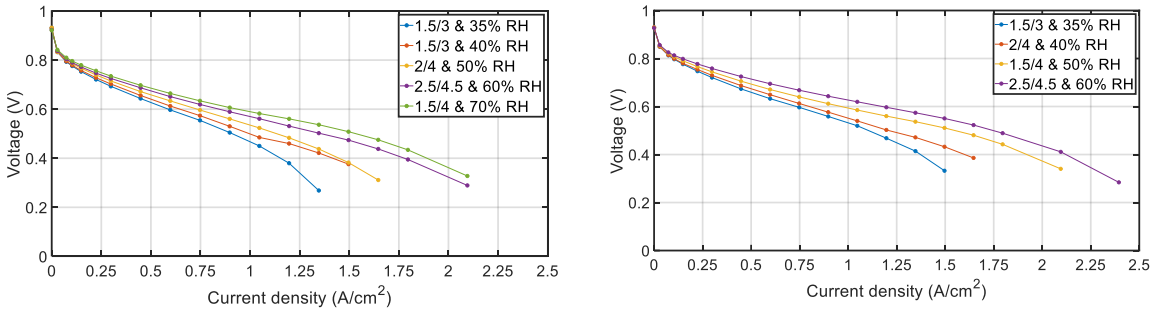


Figure 4-9 : *Meilleures courbes de polarisation obtenues avec la cellule D à T = 80°C. Gauche : P = 1,5 bar ; droite : P = 2 bar.*

Dans le cas de la cellule D, la tension à 1 A/cm² (Tableau 4-4) augmente avec la température. On retrouve de ce fait, de meilleures performances lors d'un fonctionnement à 80°C.

Pour les deux valeurs de pression, c'est à haute humidité relative, soit 70% à 1,5 bar et 60% à 2 bar, qu'on obtient les meilleures performances, contrairement à la cellule B, avec 50% à 1,5 bar et 40% à 2 bar.

De plus, il est important de noter qu'avec l'augmentation de la température de fonctionnement à 80°C, la cellule D permet d'obtenir une plus grande plage de conditions opératoires, de 35% à 70% HR pour 1,5 bar et de 35% à 60% HR pour 2 bar contre 35% à 50% HR seulement à 1,5 bar lors d'un fonctionnement à 70°C.

Tableau 4-4 : *Valeurs de la tension moyenne sur 1h de fonctionnement à 1 A/cm² avec leur variation standard pour la cellule D. Comparaison entre T= 70°C et T=80°C pour 1,5 et 2 bar. En gras la valeur maximum de la tension obtenue à 1 A/cm².*

	1,5 bar				**2 bar**			
	T = 70°C 2/4 @40%	**T = 70°C 2/4 @50%**	**T = 80°C 2,5/4,5 @60%**	**T = 80°C 1,5/4 @70%**	**T = 70°C**	**T = 70°C**	**T = 80°C 2/4 @50%**	**T = 80°C 2,5/4 ,5 @60%**
Tension @ 1A/cm² (V)	0,5752	0,5144	0,5628	**0,5843**	**Pas de données**		0,5896	**0,6270**
Ecart-type (V)	0,0013	0,0034	0,0016	0,0057			0,0015	0,0013

Comparaison cellule B et cellule D à 80°C - AME GDE :

La Figure 4-10 montre les meilleures courbes de polarisation obtenues pour chaque cellule. On remarque que les performances sont supérieures lors de l'utilisation de la cellule D.

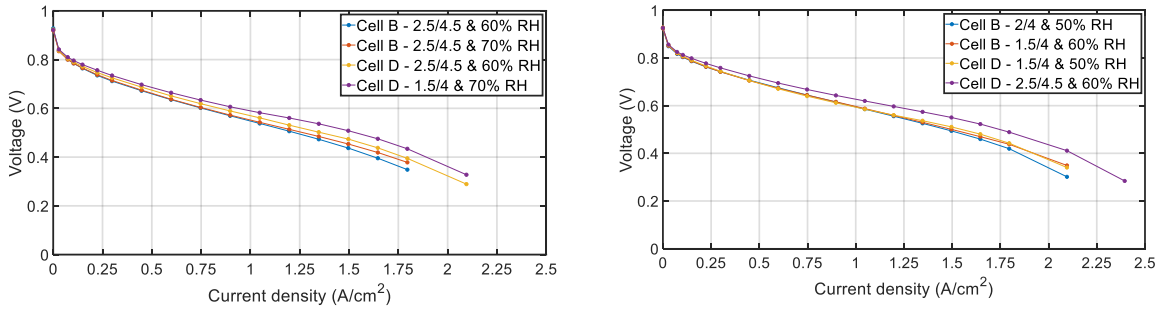


Figure 4-10 : *Meilleures courbes de polarisation obtenues entre les cellule A et B à T = 80°C. Gauche : P = 1,5 bar ; droite : P = 2 bar.*

On observe le même comportement en comparant les valeurs des tensions à 1 A/cm² : les valeurs mesurées avec la cellule D sont toujours plus importantes qu'avec la cellule B (Tableau 4-5). Cette différence de la tension entre les deux cellules est plus prononcée pour une pression des gaz de 1,5 bar que de 2 bar.

Tableau 4-5 : *Valeurs de la tension moyenne sur 1h de fonctionnement à 1 A/cm² pour T = 80°C avec leur variation standard pour les cellules B et D. Comparaison entre 1,5 et 2 bar. En gras la valeur maximum de la tension obtenue à 1 A/cm².*

	1,5 bar				**2 bar**			
	Cellule B 2,5/4,5 @60%	**Cellule B 2,5/4,5 @70%**	**Cellule D 2,5/4,5 @60%**	**Cellule D 1,5/4 @70%**	**Cellule B 2/4 @50%**	**Cellule B 1,5/4 @60%**	**Cellule D 1,5/4 @50%**	**Cellule D 2,5/4,5 @60%**
Tension @ 1A/cm² (V)	0,5403	0,5586	0,5628	**0,5843**	0,5942	0,5872	0,5896	**0,6270**
Ecart-type (V)	0,0016	0,0018	0,0016	0,0057	0,0014	0,0010	0,0015	0,0013

Pour expliquer la tension de la cellule B plus faible lors d'un fonctionnement à 80°C qu'à 70°C, il est possible de formuler deux hypothèses :

- La différence de tension entre les performances à 70 et 80°C peut provenir d'un mauvais contact entre la membrane et les électrodes qui se traduit par une valeur de résistance haute fréquence plus importante. Ce mauvais contact pourrait provenir de l'étape de pressage à chaud. Les valeurs de résistance à hautes fréquences sont listées dans le
- Tableau 4-6 : on retrouve des valeurs plus élevées lors d'un fonctionnement à 80°C.
- La deuxième hypothèse se base sur un manque possible d'hydratation de la membrane. Lors d'un fonctionnement à 70°C, la cellule a des difficulté à évacuer l'eau (présence de noyage possible à 70% HR à 1,5 bar et à partir de 50% HR à 2 bar), ce qui permet d'hydrater la membrane (se traduit par des valeurs faibles de R_{hf}). Contrairement à 70°C, le fonctionnement à 80°C ne montre pas de problème à évacuer l'eau, ce qui peut impliquer un manque d'eau pour hydrater la membrane. De ce fait, ce manque d'hydratation peut être la cause d'une augmentation de la R_{hf}.

Tableau 4-6 : *Valeurs de la résistance à haute fréquence pour les meilleures conditions opératoires pour 70° et 80°C (Tableau 4-3) de la cellule B.*

	1,5 bar				2 bar			
	T = 70°C 1,5/4 @50%	T = 70°C 2/4 @60%	T = 80°C 2,5/4,5 @60%	T = 80°C 2,5/4,5 @70%	T = 70°C 1,5/3 @35%	T = 70°C 1,5/4 @40%	T = 80°C 2/4 @50%	T = 80°C 1,5/4 @60%
R_{hf} (Ω.cm²)	0,069	0,064	0,102	0,083	0,061	0,063	0,077	0,071

Comparaison cellule B et cellule D à 80°C - AME CCM provenant du CEA-LITEN :

Pour aller plus loin dans la comparaison des performances à 80°C mesurées dans les deux cellules, d'autres assemblages furent caractérisés. Ces assemblages sont des AME de type CCM (Chapitre II.4.3, Figure 2-15) réalisés par le CEA-LITEN, un des partenaires du projet Européen ALPE.

Les AME utilisés pour cette caractérisation sont réalisés avec un catalyseur d'électrode commercial (TEC10V50E, 50% de platine sur carbone Vulcan) avec une membrane Gore MX (820.15). Le chargement en catalyseur pour les deux assemblages (cellule B et cellule D) est de 0,2 mg_{Pt}/cm^2. Les GDL sont des Sigracet® 22BB.

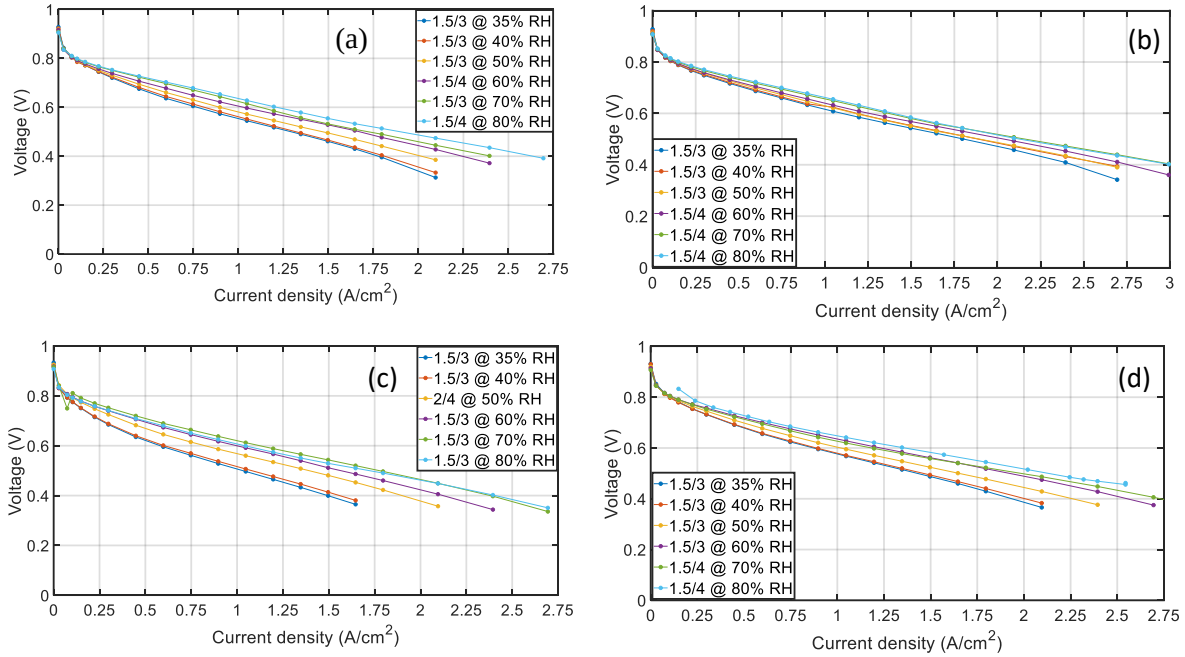


Figure 4-11 : *Meilleures courbes de polarisation obtenues à T = 80°C pour différentes valeurs d'humidité relative. Courbe (a) et (b) : cellule B. Courbes (c) et (d) : cellule D. Courbes de gauche : P = 1,5 bar, courbes de droite : P = 2 bar.*

Avec un assemblage de type CCM, les différentes courbes de polarisation sont similaires les unes aux autres : l'impact de l'humidité relative des gaz est moins prononcé. De plus, les stœchiométries donnant les meilleures performances sont dans l'ensemble plus faibles qu'avec

un d'assemblage de type CCB : 1,5/4 pour une AME de type CCM contre 2,5/4,5 pour une AME de type CCB.

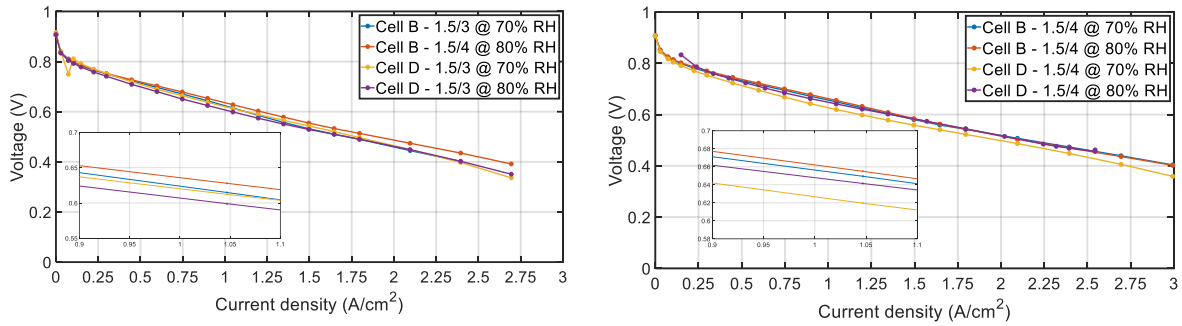


***Figure 4-12** : Meilleures courbes de polarisation obtenues à T = 80°C entre les cellules A et B. Gauche : P = 1,5 bar ; droite : P = 2 bar. Zoom des courbes de polarisation entre 0,90 et 1,10 A/cm²*

Quelles que soient les conditions de fonctionnement, on constate qu'il y a très peu d'écart entre les performances obtenues avec les deux cellules (Figure 4-12) : les géométries des canaux de gaz ont peu d'impact sur les performances des assemblages CCM.

Une différence entre les cellules apparaît cependant lorsqu'on compare les tensions à 1 A/cm² (Tableau 4-7) : la cellule B permet atteindre plus grandes valeurs de tension aux deux pressions testées. De plus, la cellule B possède dans l'ensemble une meilleure stabilité de son fonctionnement, comme avec les AME CCB. Pour cette raison, la cellule B (avec le monocanal serpentin) est utilisée pour la comparaison avec la cellule segmentée de 25 cm².

***Tableau 4-7** : Valeurs de la tension moyenne sur 1h de fonctionnement à 1 A/cm² pour T = 80°C avec leur variation standard pour les cellules B et D. Comparaison entre 1,5 et 2 bar. En gras la valeur maximum de la tension obtenue à 1 A/cm².*

	1,5 bar				**2 bar**			
	Cellule B 1,5/3 @70%	**Cellule B 1,5/4 @80%**	**Cellule D 1,5/3 @70%**	**Cellule D 1,5/3 @80%**	**Cellule B 1,5/4 @70%**	**Cellule B 1,5/4 @80%**	**Cellule D 1,5/4 @70%**	**Cellule D 1,5/4 @80%**
Tension @ 1A/cm² (V)	0,6078	**0,6318**	0,5929	0,5937	0,6561	**0,6600**	0,6178	
Ecart-type (V)	0,0015	0,0009	0,0016	0,0029	0,0015	0,0006	0,0012	

En conclusion de cette étude des géométries des canaux d'alimentation des mono-cellules (1 canal serpentin et 4 canaux parallèles serpentin) avec des assemblages de type CCM, les différences de performance lors des courbes de polarisation sont minimes entre les cellules. La seule différence notable observée pour les deux cellules est lors de la mesure de la tension à 1 A/cm², la cellule B, avec un canal en serpentin donne des valeurs supérieures à la cellule D.

4.4.2- Etude sur l'impact des géométries de cellule : 25 cm² vs 6,66 cm².

Pour la comparaison entre les géométries (taille de cellule), les données obtenues avec la cellule B dans la section précédente seront utilisées comme pour la cellule non-segmentée de 6,66 cm² (1,8 x 3,7 cm) étant donné que c'est la cellule avec les meilleures performances.

Quant à la cellule segmentée de 25 cm² (5 x 5 cm), l'assemblage utilisé pour la caractérisation est la même que pour la cellule B : un assemblage de type CCM avec un catalyseur d'électrode commercial (TEC10V50E) et une membrane Gore MX (820.15). Le chargement en catalyseur de l'AME est de 0,2 mg_{Pt}/cm^2. Les GDL étaient également des Sigracet® 22BB.

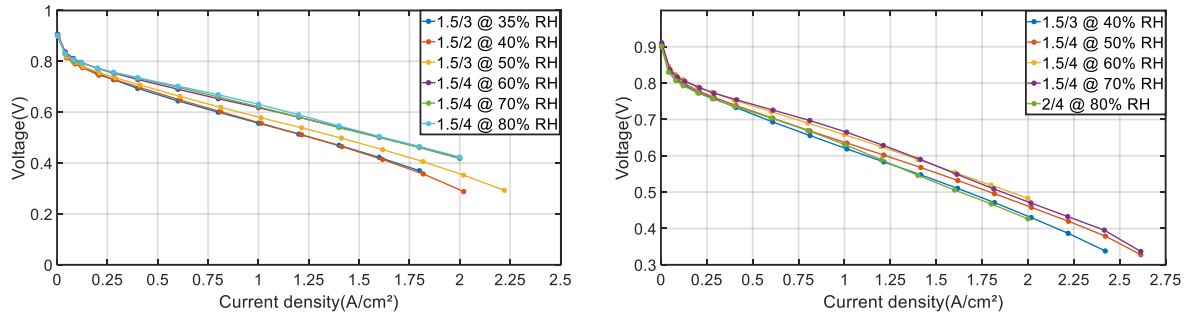


***Figure 4-13** : Meilleures courbes de polarisation obtenues à T = 80°C pour différentes valeurs d'humidité relative pour la cellule de 25 cm². Courbes de gauche : P = 1,5 bar, courbes de droite : P = 2 bar.*

La Figure 4-13 représente les meilleures courbes de polarisation à chaque valeur d'humidité relative, à gauche pour une pression de 1,5 bar, et à droite pour 2 bar. Une faible variation des courbes de polarisation est visible lorsque la valeur de l'humidité relative augmente. Cette faible variation des performances lors des courbes de polarisation permet un choix assez large de conditions opératoires.

En ce qui concerne les mesures à 2 bar, il n'y a pas de réel avantage à augmenter l'humidité relative : la meilleure courbe de polarisation est obtenue à 60% HR. En termes d'alimentation en gaz, les stœchiométries 1,5/4 pour l'hydrogène et l'air semblent donner les meilleures performances sur toute la plage de courant, et pour toutes les valeurs de HR.

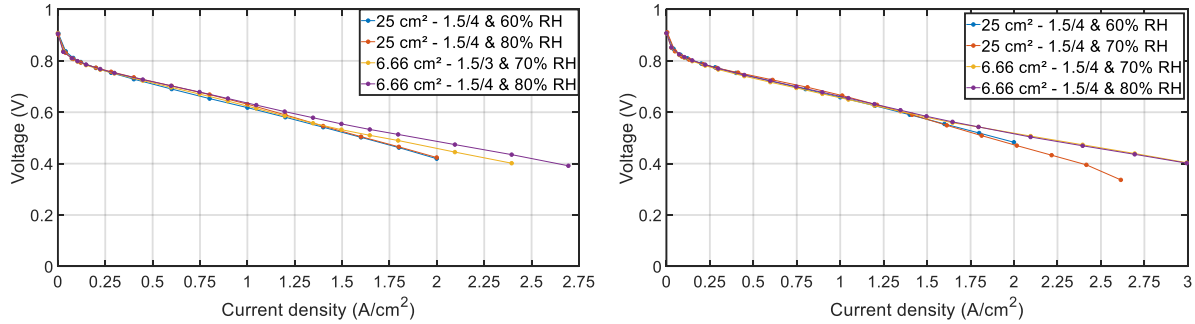


***Figure 4-14 :** Comparaison des meilleurs courbes de polarisations entre les cellules de 7 et 25 cm². Courbes de gauche à 1,5 bar et courbes de droite à 2 bar. Les cellules sont maintenues à 80°C.*

Les meilleures courbes de polarisation des deux cellules (Cellule 6,66 cm² et 25 cm² à 1,5 ou 2 bar) sont identiques aux faibles densités de courant (< 1 A/cm²) et diffèrent de 5 à 15% aux fortes densités de courant (> 1 A/cm²).

La similarité des performances entre la cellule segmentée de 25 cm² et la mono-cellule de 6,66 cm² est confirmée par la mesure de la tension de fonctionnement (Tableau 4-8) : on retrouve un écart de seulement 1 et 2 % entre les meilleures performances sous 1,5 et 2 bar, respectivement, à 1 A/cm².

De plus, les meilleures performances sont obtenues avec la même valeur de stœchiométrie, soit 1,5/4 (hydrogène et air).

***Tableau 4-8**: Valeurs de la tension moyenne sur 1h de fonctionnement à 1 A/cm² pour T = 80°C avec leur variation standard pour les cellules 6,66 et 25 cm². Comparaison entre 1,5 et 2 bar. En gras la valeur maximum de la tension obtenue à 1 A/cm².*

	1,5 bar				**2 bar**			
	6,66 cm² 1,5/3 @70%	**6,66 cm² 1,5/4 @80%**	**25 cm² 1,5/4 @60%**	**25 cm² 1,5/4 @80%**	**6,66 cm² 1,5/4 @70%**	**6,66 cm² 1,5/4 @80%**	**25 cm² 1,5/4 @60%**	**25 cm² 1,5/4 @70%**
Tension @ 1A/cm² (V)	0,6078	0,6318	0,6248	**0,6391**	0,6561	0,6600	0,6706	**0,6724**
Ecart-type (V)	0,0015	0,0009	0,0019	0,0005	0,0015	0,0006	0,0027	0,0031

Par la suite, la cellule de 25 cm² est retenue pour les différentes caractérisations qui vont se dérouler sur les assemblages du projet Européen. Les cellules étant similaires en termes de performance, la cellule de 25 cm² se démarque par le fait qu'elle est segmentée et permet de ce fait une étude plus complète des performances et du comportement des AMEs.

4.5- Etude des performances des versions des assemblages du projet ALPE

Dans cette partie, une étude des performances des différentes versions du catalyseur ALPE sera présentée. Pour cela, durant la période de la thèse, 3 versions d'assemblage furent étudiées, V0, V1 et V2. Concernant la V2, deux chargements en catalyseur furent caractérisés : 0,3 mg_{Pt}/cm^2 pour V2-1 et 0,1 mg_{Pt}/cm^2 pour V2-2. Le catalyseur utilisé pour ces assemblages est composé de Pt-Ni avec présence d'autres métaux tel que le cuivre. La composition exacte ne nous est pas connue.

La description de chaque assemblage pour chaque version est listée dans Tableau 4-9 :

***Tableau 4-9 :** Chargement en catalyseurs des AME du projet ALPE.*

	Cathode (mg/cm²)	Anode (mg/cm²)
ALPE V0	0,23	0,11
ALPE V1	0,205	0,12
ALPE V2-1	0,33	0,13
ALPE V2-2	0,12	0,14

Le premier AME produit avec le catalyseur ALPE, ALPE V0, est le seul avec une surface active de 6,66 cm². Les autres versions des AME ALPE ont eu une surface active est de 25 cm².

Les conditions opératoires de la cartographie des performances réalisée sur ces assemblages se font entre 50% à 80% HR, entre 1,5 et 2 bar pour les stœchiométries suivantes : 1,5/3 – 1,5/4 – 2/4.

La Figure 4-15 résume les meilleures courbes de polarisation des différentes versions de ces AME pour un fonctionnement à 80°C et P = 2 bar. Les stœchiométries sont identiques pour chaque version, soit 1,5/4 (H_2/Air).

On constate que les performances sont similaires pour les versions 1 et 2 (quel que soit le chargement étudié). Seule la valeur de l'humidité relative à laquelle les meilleures valeurs sont obtenues change (60 à 70%). Quant à l'AME V0, elle montre des performances très limitées soit 0,28 A/cm² à 0,18 V contre 2 A/cm² à 0,33 V pour l'assemblage V1 dans des conditions identiques (T = 80°C, P = 2 bar et 1,5/4 - H_2/Air).

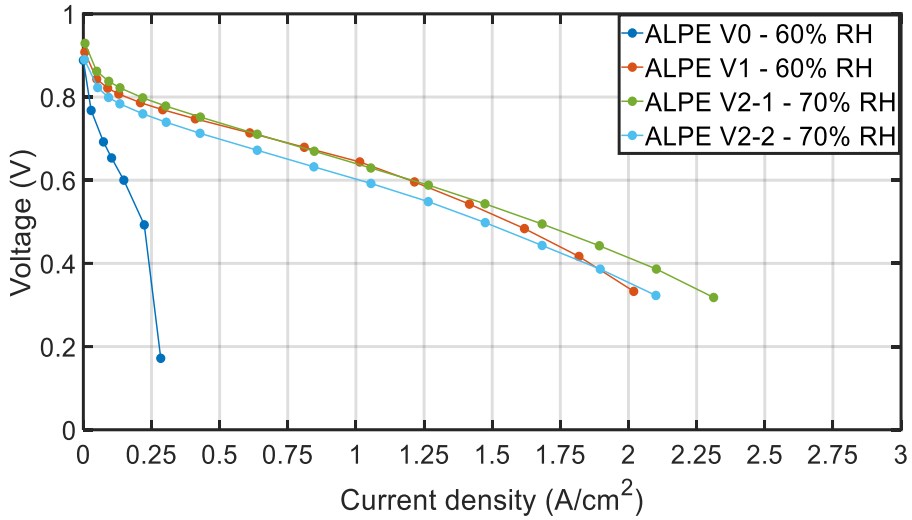


Figure 4-15 *: Meilleures courbes de polarisation pour chaque AME du projet ALPE. Chaque AME fonctionne avec une stœchiométrie de 1,5/4 (H_2/Air) à P = 2 bar et T = 80°C. ALPE V0 est réalisé avec la cellule A et V1 / V2-1 / V2-2 avec la cellule de 25 cm².*

En complément de la comparaison des performances des assemblages, ayant des chargements différents (Tableau 4-9), leurs puissances spécifique sont calculées à l'aide de j la densité de courant en A/cm², U la tension de la cellule et l_{Pt} le chargement en platine de l'assemblage en mg_{Pt}/cm^2 :

$$Puissance\ (W/mg_{Pt}) = \frac{j * U}{l_{Pt}} \qquad (4.1)$$

Les puissances sont tracées en fonction de la densité de courant (Figure 4-16 – à gauche) et de la tension de la cellule (Figure 4-16 – à droite). On retrouve le même comportement pour l'assemblage V0, celui-ci ayant des valeurs de puissance nettement inférieures aux autres AME.

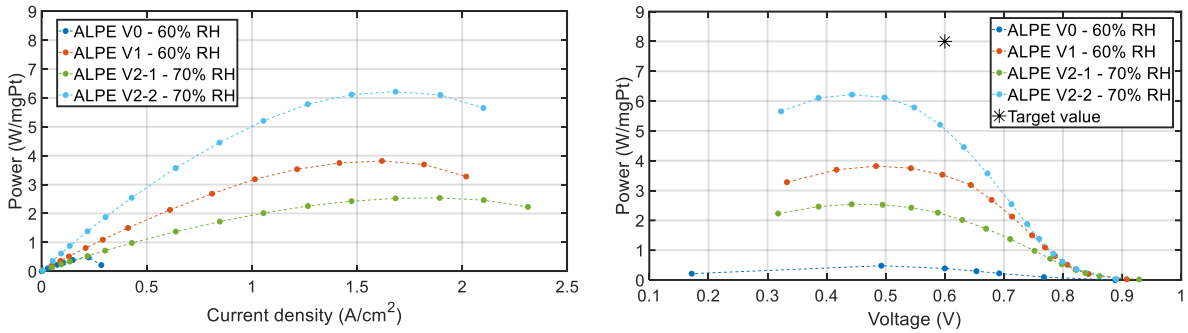


***Figure 4-16** : Courbes de puissance obtenues à partir des courbes de polarisation de la Figure 4-15. A gauche : en fonction de la densité de courant. A droite : en fonction de la tension de la cellule.*

Le Tableau 4-10 résume les valeurs de la puissance maximale et celles atteintes à 0,6 V pour chaque assemblage du projet. On retrouve des performances proches pour les versions V1 (3,56 W/mg_{Pt} à 0,6 V) et V2 (2,18 et 5,05 W/mg_{Pt} pour 0,3 et 0,1 mg_{Pt}/cm^2 respectivement).

Ces valeurs de puissance restent loin de la valeur cible du projet (étoile sur la Figure 4-16 – à droite) qui est de 8 W/mg_{Pt} à 0,6 V.

***Tableau 4-10 :** Valeurs de la puissance maximum des assemblages et leurs valeurs lorsque que le potentiel de la cellule est à 0,6 V.*

	Max W /mgPt$_{cathode}$	**W/mgPt$_{cathode}$ @ 0,6V**
ALPE V0	0,48	0,39
ALPE V1	3,82	3,56
ALPE V2-1	2,54	2,18
ALPE V2-2	6,21	5,05

4.6- Réalisation d'une étude comparative entre les assemblages ALPE et assemblages commerciaux

Par la suite, les performances des catalyseurs du projet Européen sont comparées à celles de deux catalyseurs commerciaux : EXT (50% de platine sur un carbone HSA) et TEC10V50E (50% de platine sur du Vulcan). Cette caractérisation fut faite sous air et sous oxygène pur à la cathode.

4.6.1- Caractérisation sous air

Les différents assemblages utilisés sont listés dans le Tableau 4-11. La comparaison est faite avec un chargement en catalyseur identique à l'anode.

Tableau 4-11 : *Chargement en catalyseurs des AME utilisés pour l'étude comparatif sous air.*

	Cathode (mg/cm²)	Anode (mg/cm²)
A5511	0,32	0,1
A5506	0,14	0,1
EXT	0,3	0,1
ALPE V2-1	0,33	0,1
ALPE V2-2	0,12	0,1

Les assemblages A5511 et A5506 sont faits avec un catalyseur commercial (TEC10V50E) et une membrane Gore MX (820.15). L'assemblage EXT est fait avec un catalyseur à base de 50% de platine sur du HSAC avec une membrane Gore-Select 775.15. Les GDL utilisées sont des Sigracet® 22BB.

Pour la comparaison des catalyseurs ALPE avec les assemblages commerciaux, seule la dernière version est prise en compte (V2-1 et V2-2) étant donné que cette version possède des chargements similaires aux assemblages commerciaux. ALPE V1 sera quant à lui comparé avec ALPE V2 au Chapitre 5 à l'occasion des résultats des tests de vieillissement.

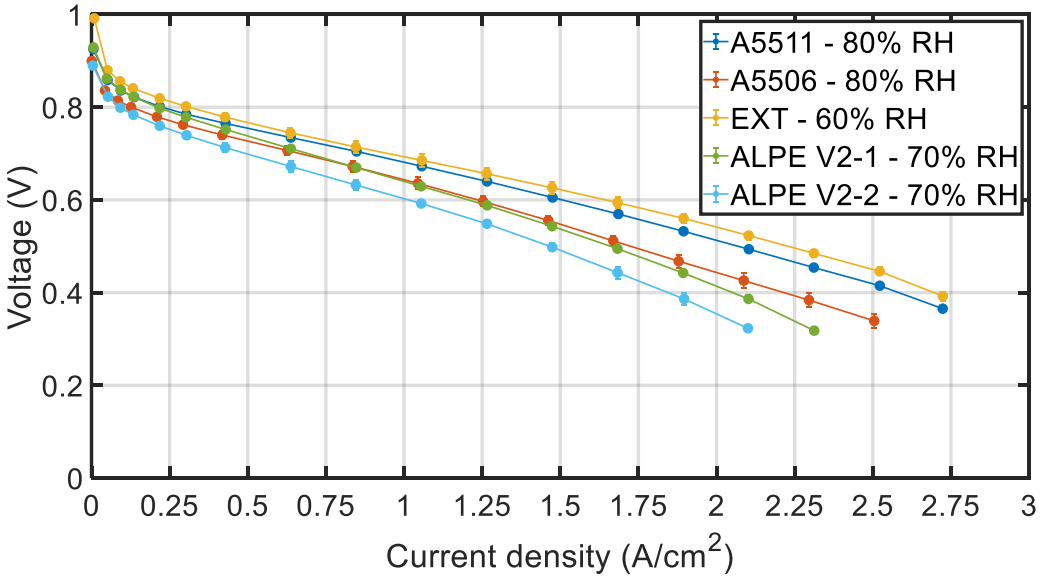


Figure 4-17 : *Meilleures courbes de polarisation pour l'étude comparative sous air. Chaque AME fonctionne avec une stœchiométrie de 1,5/4 (H_2/Air) à P = 2 bar et T = 80°C avec la cellule de 25 cm².*

La Figure 4-17 représente les meilleures courbes de polarisation des 5 AME étudiés. A chargement de catalyseur cathodique égal (0,3 mg_{Pt}/cm^2) - A5511 (bleu foncé) / EXT (jaune) / ALPE (vert) - il y a un fort écart entre les courbes de polarisation. Les performances de l'assemblage ALPE restent plus faibles que celles des assemblages commerciaux. On retrouve des écarts importants entre l'assemblage ALPE V2-1 et l'assemblage A5511 (l'assemblage le moins performant des AME commerciaux à 0,3 mg_{Pt}/cm^2), on obtient des écarts de 6% à 1 A/cm^2 et 22% à 2,1 A/cm^2.

Des performances plus faibles sont également observées à faible chargement de catalyseur cathodique soit à 0,1 mg_{Pt}/cm^2 (A5506 – orange et ALPE – bleu clair) ce qui est attendu. On obtient des écarts de 7% et 24% à 1 et 2,1 A/cm^2, respectivement.

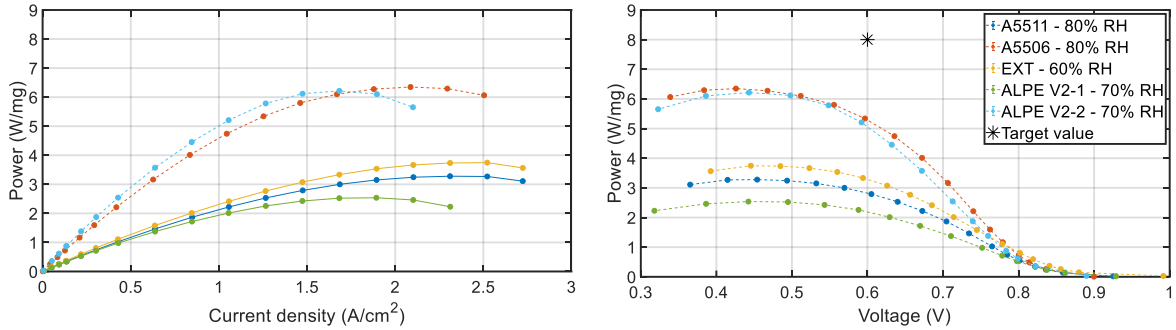


Figure 4-18 : *Courbes de puissance obtenues à partir des courbes de polarisation de la Figure 4-17. A gauche : en fonction de la densité de courant. A droite : en fonction de la tension de la cellule.*

Lorsqu'on compare les courbes de puissance de chaque assemblage (Figure 4-18), la performance avec catalyseur ALPE faiblement chargé est similaire à celle du catalyseur commercial (TEC10V50E) en termes d'allure des courbes. Les puissances maximales et à 0,6 V (Tableau 4-12) sont relativement similaires (2 et 3% d'écart).

Dans le cas d'une alimentation en air, aucun des assemblages n'atteint la valeur cible du projet ALPE (Tableau 4-12). La meilleure puissance obtenue à 0,6 V soit l'assemblage commercial A5506 reste loin de la cible du projet (8 W/mg_{Pt}) avec une valeur de 5,22 W/mgPt soit un écart de 35%.

Tableau 4-12 *: Valeurs de la puissance maximum des assemblages et leurs valeurs lorsque que le potentiel de la cellule est à 0,6 V.*

	Max W /mgPt$_{cathode}$	**W/mgPt$_{cathode}$ @ 0,6V**
A5511	3,27	2,80
A5506	6,35	5,22
EXT	3,75	3,26
ALPE V2-1	2,79	2,40
ALPE V2-2	6,21	5,05

En conclusion de cette étude comparative avec des assemblages commerciaux, les assemblages ALPE possèdent des performances plus faibles quel que soit le chargement étudié : entre 22 et 24 % de tension en moins pour les assemblages ALPE.

Concernant la puissance équivalente, l'assemblage V2-2 a des performances comparables avec l'assemblage commercial A5506 (environ 3% d'écart : 5,05 W/mg$_{Pt}$ à 5,22 W/mg$_{Pt}$). Ces puissances sont similaires entre elles mais restent loin de la valeur cible du projet de 8 W/mg$_{Pt}$. Il manque 35% pour atteindre cette valeur. De ce fait, la même étude est réalisée sous oxygène dans un second temps.

4.6.2- Caractérisation sous oxygène

Pour la réalisation des tests sous oxygène, de nouveaux assemblages sont utilisés. Ces assemblages sont listés dans le Tableau 4-13 ci-dessous.

Tableau 4-13 : *Chargement en catalyseurs des AME utilisés pour l'étude comparatif sous oxygène.*

	Cathode (mg/cm²)	Anode (mg/cm²)
A5661	0,27	0,15
A5653	0,15	0,16
EXT	0,3	0,1
ALPE V2-1	0,36	0,13
ALPE V2-2	0,13	0,15

Seules trois valeurs de la stœchiométrie d'oxygène sont testées : 1,75, 2 et 2,25. Celle de l'hydrogène était fixée à 1,5. En effet, pour tous les assemblages, la stœchiométrie en oxygène n'a eu aucun impact sur les performances. Avec la stœchiométrie la plus faible, on atteint directement les performances maximales quelle que soit la pression des gaz utilisée (1,5 ou 2 bar). De plus, les meilleures performances sont obtenues à la même valeur d'humidité relative, soit 60%.

La comparaison des AME sous oxygène (Figure 4-19) montre des performances similaires pour l'assemblage EXT et celui fortement chargé du CEA (A5661). Contrairement à la cartographie sous air, l'assemblage faiblement chargé en platine avec du catalyseur TEC10V50E (A5653) montre de très bonnes performances, similaires aux assemblages plus chargés (il y a un écart de 44% et 50% en chargement avec A5661 et EXT respectivement). Lorsqu'on compare les deux chargements avec le TEC10V50E, soit A5661 et A5653, il y un écart de seulement 2% à 1 A/cm² et 5% à 3,3 A/cm².

Quant aux assemblages avec catalyseur du projet ALPE (V2-1 et V2-2), ils possèdent tous deux de bonnes performances mais montrent des hétérogénéités (V2-1 : 3,24 A/cm² à 0,375 V. V2-2 : 3,35 A/cm² à 0,431 V). L'assemblage à fort chargement, V2-1, possède de moins bonne performance que celui faiblement chargé (V22) à forte densité de courant (14% d'écart à 3,1 A/cm²).

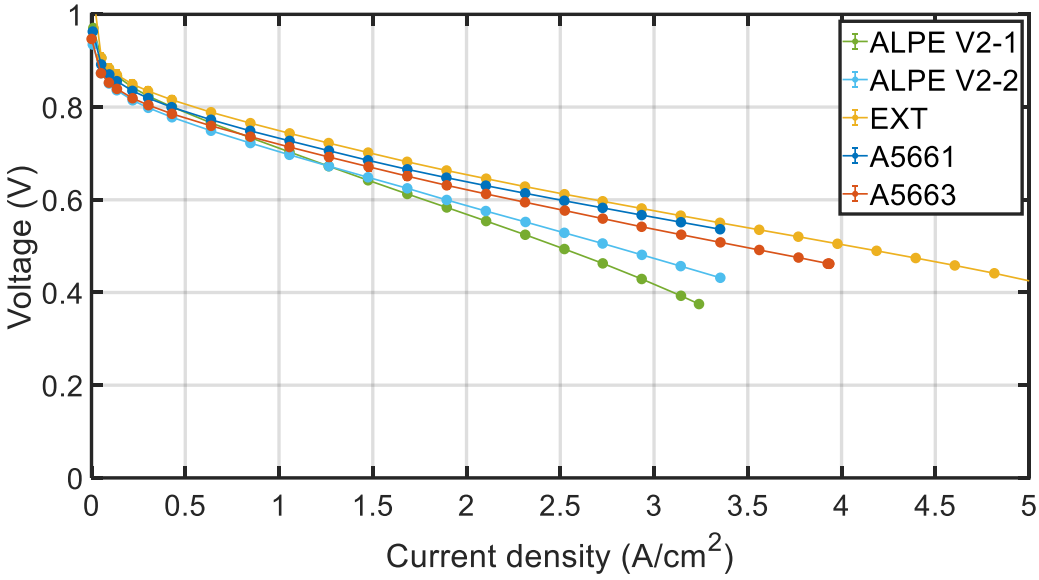


Figure 4-19 : *Meilleures courbes de polarisation pour l'étude comparative sous oxygène. Chaque AME fonctionne avec une stœchiométrie de 1,5/1,75 (H_2/O_2) à P = 2 bar, T = 80°C et HR = 60% avec la cellule de 25 cm².*

En termes de puissance (Figure 4-20), l'assemblage ALPE V2-1 atteint des valeurs très faibles comparées aux assemblages commerciaux. Alors que pour l'assemblage ALPE V2-2 (faible chargement), les puissances sont similaires à celles obtenues avec A5663 qui a le même chargement, : les écarts sont de 8% et 4% pour la valeur maximale et à 0,6 V, respectivement.

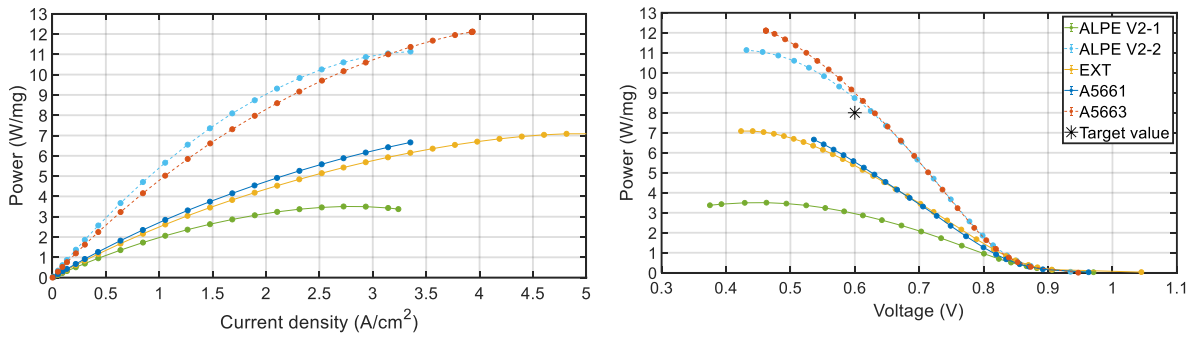


Figure 4-20 *: Courbes de puissance obtenues à partir des courbes de polarisation de la Figure 4-19. A gauche : en fonction de la densité de courant. A droite : en fonction de la tension de la cellule.*

De plus, dans le cas d'une alimentation en oxygène, deux assemblages ont dépassé la valeur cible du projet de 8W/mg_{Pt} (Tableau 4-14) : ALPE V2-2 avec 8,70 W/mg_{Pt} et A5653 avec 9,09 W/mg_{Pt}.

Tableau 4-14 : Valeurs de la puissance maximum des assemblages et leurs valeurs lorsque que le potentiel de la cellule est à 0,6 V.

	Max W /mgPt$_{cathode}$	W/mgPt$_{cathode}$ @ 0,6V
A5661	6,66	5,59
A5653	12,11	9,09
EXT	7,08	5,43
ALPE V2-1	3,50	3,22
ALPE V2-2	11,13	8,70

En conclusion de cette étude comparative avec des assemblages commerciaux sous oxygène, on retrouve des performances en courbes de polarisation similaires pour les AME commerciaux à haut chargement (EXT et A5661). De plus, l'AME A5653, faite avec du TEC10V50E (catalyseur commercial), avec un chargement de 0,15 mg/cm², donne des courbes de polarisation similaires aux assemblages avec un chargement de 0,3 mg/cm² (EXT et A5661), avec seulement un écart de 5% à 3,3 A/cm².

En comparant les performances des courbes de puissance, on retrouve comme sous air, des valeurs de puissance similaires entre les AME à faible chargement (A5653 et V2-2) avec un écart de 8% et 4% de puissance pour la puissance maximale et à 0,6 V, respectivement. De plus, cette deux AME donnent des puissances supérieures à la valeur cible du projet, avec 8,70 W/mg$_{Pt}$ pour ALPE V2-2 et 9,09 W/mg$_{Pt}$ pour A5653.

4.7- Conclusions

Dans ce chapitre, différentes cartographies de performance furent réalisées dans le but d'étudier :

- La température de fonctionnement de la cellule
- La géométrie des canaux d'alimentation des gaz
- La géométrie de la cellule
- Les performances des assemblages du projet ALPE avec des assemblages commerciaux

Pour réaliser ces différents points d'étude, différentes cellules sont utilisées :

- Deux cellules de 6,66 cm² (1,7 x 3,8 cm) : une cellule avec un canal en serpentin d'alimentation des gaz (cellule B) et une cellule avec 4 canaux serpentin parallèle (cellule D).
- Une cellule segmentée de 25 cm² (5 x 5 cm) avec 5 canaux serpentins parallèles.

De plus ces différentes études sont réalisées avec différentes composition d'assemblages :

- Différents catalyseur : HyPlat avec 40% de platine sur du Vulcan, EXT avec 50% de platine sur un carbone HSA, TEC10V50E – 50% de platine sur du Vulcan et catalyseur ALPE composé de Pt-Ni avec présence de cuivre.
- Différentes membranes : XL 100, Gore Select 775.15 et Gore MX 820.15.
- Différentes GDL : 29 BC et 22 BB.

Lors d'un fonctionnement à 70°C, il a été observé des meilleures performances avec la cellule B, cellule avec un canal serpentin. Cette cellule offre une plus grande plage d'humidité relative : entre 35% à 70% HR à 1,5 bar puis 35%-40% HR pour 2 bar contre seulement entre 35% et 50% à 1,5 bar pour la cellule D. En augmentant la température de fonctionnement à 80°C, la cellule D améliore sa plage de d'humidité relative possible (35% à 70% HR à 1,5 bar et 35% à 60% HR à 2 bar pour un fonctionnement à 80°C contre seulement entre 35% et 50% à 1,5 bar à 70°C). En changeant le type d'AME, de CCB à CCM, la valeurs de la stœchiométrie nécessaires pour obtenir les meilleures performances diminue, 1,5/4 pour une AME de type CCM contre 2,5/4,5 pour une AME de type CCB.

Aucune différence significative des performances n'a pu être observée entre une cellule de 25 cm^2 et une de 6,66 cm^2 lors de la réalisation des courbes de polarisation, ni lors de la mesure de la tension à 1 A/cm^2 : l'écart est au maximum de 2%. De ce fait, la cellule de 25 cm^2 est gardée pour la suite des caractérisations. Cette cellule permet de réaliser des études locales à l'aide des différents segments qui la composent.

Par la suite, une étude des performances des assemblages du projet ALPE fut faite. Pour cela, trois différentes versions sont caractérisées, V0, V1 et V2. Le catalyseur utilisé pour les assemblages du projet ALPE est constitué de Pt-Ni avec présence de cuivre. Lors de cette étude, la version 1 et la version 2 donnent des performances similaires.

Par la suite, une comparaison avec des assemblages commerciaux (avec des catalyseurs commerciaux) fut faite sous air et oxygène. Cette étude comparative a permis de placer les performances des assemblages ALPE avec des assemblages déjà présents sur le marché. Ensuite les puissances équivalentes pour chaque assemblage furent déterminées pour vérifier si la cible du projet ALPE, qui est de 8 W/mg_{Pt} était atteinte. Seulement deux assemblages atteignent la valeur de puissance cible : A5653 (TEC10V50E) et ALPE V2-2 sous oxygène.

Dans le chapitre 5, une étude sur la durabilité des différents assemblages du projet ALPE sera effectuée, une comparaison entre eux et avec les assemblages commerciaux. De plus, une étude du comportement du vieillissement sur différents chargements à la cathode sera réalisée.

4.8- Références

[1] Sigracet - GDL, (n.d.). https://www.fuelcellstore.com/sigracet-29bc.

[2] M. Daoudi, Performances et durabilité des membranes alternatives aux membranes PFSA, Performance and durability of alternative membranes to PFSA in PEM fuel cells, Université de lorraine, 2023.

CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA DURABILITE DES ASSEMBLAGES

Sommaire

5.1- Figures 157
5.2- Introduction 161
5.3- Protocole de vieillissement accelere 162
5.4- Impact de la surface de travail sur le vieillissement : 6,66 cm² et 25 cm² 164
5.4.1- Description des cellules et des assemblages. 164
5.4.2- Courbes de polarisation. 165
5.4.3- Evolution des tensions des deux cellules. 166
5.4.4- Surface active électrochimique. 168
5.4.5- Conclusions partielles 169
5.5- Répétabilité du protocole de vieillissement 169
5.5.1- Description des assemblages 169
5.5.2- Courbes de polarisation 170
5.5.3- Evolution des tensions des cellules 171
5.5.4- Evolution de la surface active électrochimique 172
5.5.5- Evolution du courant de perméation d'hydrogène 173
5.5.6- Conclusions partielles 173
5.6- Etude de la durabilité des assemblages du projet Européen 174
5.6.1- Description des assemblages 174
5.6.2- Courbes de polarisation 174
5.6.3- Evolution des tensions des cellules 176
5.6.4- Evolution de la surface active électrochimique 177
5.6.5- Conclusions partielles 178
5.7- Comparaison de la durabilité des assemblages de référence avec ceux utilisant les catalyseurs du projet ALPE. 178
5.7.1- Etude sous air. 179
5.7.1.1- Description des assemblages 179
5.7.1.2- Courbes de polarisation 179
5.7.1.3- Évolution des tensions des cellules 180

5.7.1.4- Évolution de la surface active électrochimique 183
5.7.1.5- Conclusions partielles 183
5.7.2- Étude sous oxygène 184
5.7.2.1- Description des assemblages 184
5.7.2.2- Courbes de polarisation 184
5.7.2.3- Évolution des tensions des cellules 186
5.7.2.4- Évolution de la surface active électrochimique 188
5.7.2.5- Conclusions partielles 189
5.8- Etude de la durabilité et performances sur différents chargements en Platine à la cathode 189
5.8.1- Description des assemblages 189
5.8.2- Courbes de polarisation 190
5.8.3- Étude des résistances des assemblages 191
5.8.4- Évolution des tensions des cellules 193
5.8.5- Évolution de la surface active électrochimique 194
5.8.6- Conclusions partielles 196
5.9- Conclusion 197
5.10- Références 200

5.1- Figures

Figure 5-1 : *Images des différentes cellules avec leurs canaux d'alimentation. (a) : Image de la cathode segmentée (plaque à gauche) et cathode (plaque à droite). (b) : montage des deux plaques de la cellule segmentée. (c) : image du mono canal d'alimentation des gaz.* 161
Figure 5-2 : *Description du protocole du vieillissement accéléré avec chaque étape* 162
Figure 5-3 *: Description d'un cycle de vieillissement. Un cycle est composé de deux étapes : Hydratation et Déshydratation. Un cycle dure 105 secondes.* 163
Figure 5-4 : *Description des conditions opératoires durant la caractérisation. Description des étapes d'hydratation et de déshydratation.* 164
Figure 5-5 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour les deux cellules. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de test. Courbes en bleu pour la cellule de 6,66 cm² et rouge pour la cellule de 25 cm².* 165
Figure 5-6 : *Evolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm² (trait plein) et l'OCV (pointillé) durant le protocole de vieillissement.* 166

Figure 5-7 : *Evolutions des tensions des bornes du protocole de vieillissement. Les courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.* 168
Figure 5-8 : *Evolution de la surface active en m^2/g_{Pt} et en relative durant tout le test de vieillissement de 12j. Les courbes de gauche correspondent à l'évolution de la surface active à la cathode. Les courbes de droite correspondent à l'évolution de la surface active à l'anode. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m^2/g.* 168
Figure 5-9 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour chaque assemblage EXT. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de vie. Tests réalisés avec la cellule segmentée de 25 cm^2.* 170
Figure 5-10 *: Evolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm^2 et l'OCV durant le protocole de vieillissement. Courbes en pointillé correspondent à l'évolution de l'OCV et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution de la tension de fonctionnement à 1 A/cm^2.* 171
Figure 5-11 : *Evolutions des tensions des bornes du protocole de vieillissement. Courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.* 172
Figure 5-12 : *Evolution de la surface active de la cathode (figure en bas à gauche) et à l'anode (figure en bas à droite. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m^2/g.* 172
Figure 5-13 : *Suivi de la valeur du courant de perméation de la membrane durant 24 jours de vieillissement* 173
Figure 5-14 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour chaque version ALPE. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de vie. Tests réalisés avec la cellule segmentée de 25 cm^2.* 175
Figure 5-15 : *Evolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm^2 et l'OCV durant le protocole de vieillissement. Courbes en pointillé correspondent à l'évolution de l'OCV et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution de la tension de fonctionnement à 1 A/cm^2.* 176
Figure 5-16 : *Evolutions des tensions des bornes du protocole de vieillissement. Courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.* 177
Figure 5-17 : *Evolution de la surface active en m^2/g_{Pt} et en relative durant tout le protocole. Les courbes de gauche correspondent à l'évolution de la surface active à la cathode. Les courbes de droite correspondent à l'évolution de la surface active à l'anode. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m^2/g.* 177

Figure 5-18 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour chaque assemblage. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de vie. Tests réalisés avec la cellule segmentée de 25 cm². Figure de gauche correspond aux assemblages avec un chargement en Pt de 0,3 mg$_{Pt}$/cm², figure de droite correspond aux assemblages avec un chargement en Pt de 0,1 mg$_{Pt}$/cm².* 180
Figure 5-19 : *Évolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm² et l'OCV durant le protocole de vieillissement. Courbes en pointillé correspondent à l'évolution de l'OCV et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution de la tension de fonctionnement à 1 A/cm².* 181
Figure 5-20 : *Evolution des bornes des tensions du protocole de vieillissement. Courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.* 182
Figure 5-21 : *Evolution de la surface active en m²/g$_{Pt}$ et en relative durant tout le protocole. Les courbes de gauche correspondent à l'évolution de la surface active à la cathode. Les courbes de droite correspondent à l'évolution de la surface active à l'anode. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m²/g.* 183
Figure 5-22 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour chaque assemblage. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de vie. Tests réalisés avec la cellule segmentée de 25 cm².* 185
Figure 5-23 : *Courbes de puissance obtenues avec les courbes de polarisation de la* ***Figure 0-65****. Figure de gauche : courbes de puissance (W/mg$_{Pt}$) en fonction de la densité de courant (A/cm²). Figure de droite : courbes de puissance (W/mg$_{Pt}$) en fonction du potentiel de la cellule (V).* 186
Figure 5-24 : *Evolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm² et à l'OCV durant le vieillissement. Courbes en pointillé correspondent à l'évolution de l'OCV et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution de la tension de fonctionnement à 1 A/cm².* 187
Figure 5-25 : *Evolutions des tensions des bornes du protocole de vieillissement. Courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.* 188
Figure 5-26 : *Evolution de la surface active en m²/g$_{Pt}$ et en relative durant tout le protocole de vieillissement. Les courbes de gauche correspondent à l'évolution de la surface active à la cathode. Les courbes de droite correspondent à l'évolution de la surface active à l'anode. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m²/g.* 188
Figure 5-27 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour les deux cellules. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes*

en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de vie. Tests réalisés avec la cellule segmentée de 25 cm². 190
Figure 5-28 : *Evolution de la résistance totale de la cellule en fonction du chargement en Pt à la cathode.* 192
Figure 5-29 : *Evolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm² et à l'OCV durant le protocole de vieillissement. Courbes en pointillé correspondent à l'évolution de l'OCV et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution de la tension de fonctionnement à 1 A/cm².* 193
Figure 5-31 : *Evolution des tensions des bornes du protocole de vieillissement. Courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.* 194
Figure 5-32 : *Evolution de la surface active en m^2/g_{Pt} et en relative durant tout le protocole. Les courbes de gauche correspondent à l'évolution de la surface active à la cathode. Les courbes de droite correspondent à l'évolution de la surface active à l'anode. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m^2/g_{Pt}.* 195
Figure 5-33 : *Tension de la cellule (V) mesurée à 1 A/cm² durant tout le protocole de vieillissement en fonction du facteur de rugosité de la cathode.* 196

5.2- Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la durabilité et les performances des différents assemblages caractérisés durant le chapitre 4. Pour réaliser cette étude, un protocole de vieillissement accéléré est utilisé.

Pour cela différentes études seront réalisées :

- Une comparaison des dégradations au cours du protocole de vieillissement avec la cellule de 6,66 cm² (Cellule B – mono canal - Figure 5-1c & Chapitre II.4.1) et la cellule segmentée de 25 cm² (Figure 5-1a).

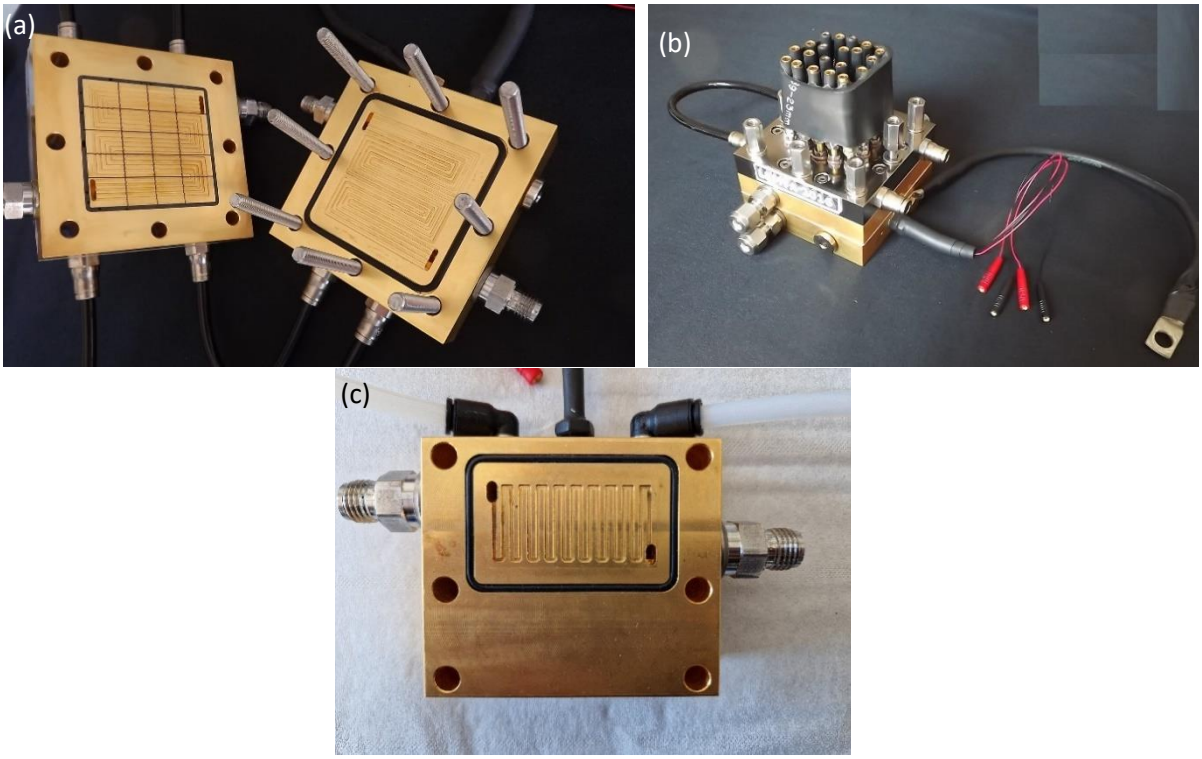


Figure 5-1 : *Images des différentes cellules avec leurs canaux d'alimentation. (a) : Image de la cathode segmentée (plaque à gauche) et cathode (plaque à droite). (b) : montage des deux plaques de la cellule segmentée. (c) : image du mono canal d'alimentation des gaz.*

- Une étude de répétabilité du protocole sera réalisée avec la cellule segmentée et pour deux chargements en platine (cathode et anode) différents.
- Une étude sur la durabilité des performances entre les différentes versions des AME du projet ALPE.
- Une étude comparative entre les assemblages commerciaux et ceux du projet ALPE sous air et oxygène.
- Une étude sur le vieillissement entre quatre chargements en platine différents à la cathode : 0,05 – 0,1 – 0,2 – 0,3 mg_{Pt}/cm^2

5.3- Protocole de vieillissement accéléré

Le protocole de vieillissement accéléré (AST) permet d'analyser les mécanismes de dégradation des matériaux d'une pile à combustible PEM sans qu'il soit nécessaire de la faire fonctionner pendant plusieurs milliers d'heures.

La communauté scientifique a développé différents tests permettant d'étudier les dégradations sur les différents éléments constituant une pile à combustible [1]. Les tests de vieillissement les plus utilisés comprennent le plus souvent les facteurs de stress suivants [2] :

- Une étape à l'OCV, qui est utilisée pour dégrader chimiquement la membrane. Elle peut se coupler avec un cyclage en humidité relative pour induire un stress mécanique supplémentaire [3].
- Un maintien en potentiel sous atmosphère d'azote pour indure une corrosion du carbone.
- Des cycles en potentiel pour induire une dégradation du catalyseur.

Le protocole de vieillissement utilisé durant la thèse (Figure 5-2) a été mis au point par un ancien doctorant du laboratoire, Salah Touhami (thèse soutenue en 2022) [2,4].

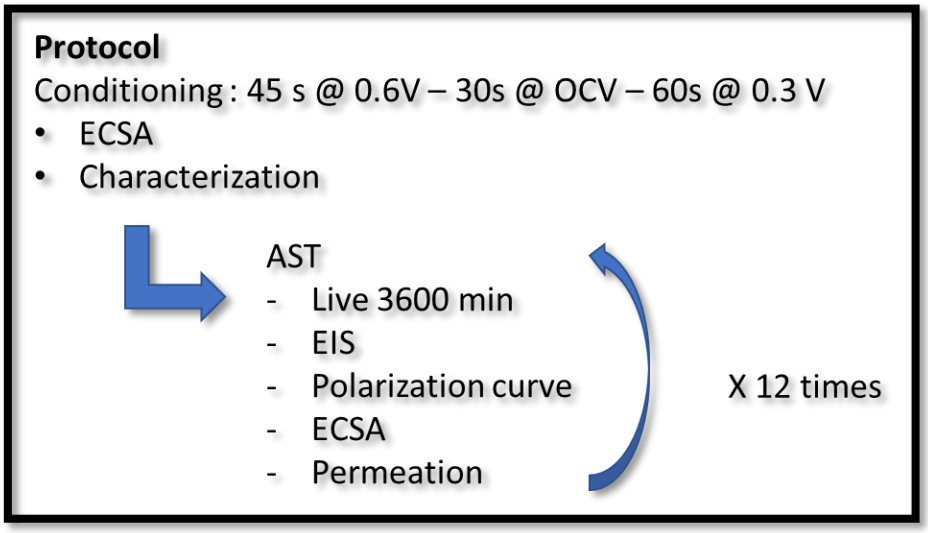


Figure 5-2 : *Description du protocole du vieillissement accéléré avec chaque étape*

Dans notre cas, le protocole est basé sur des variations d'humidité relative (HR) induites par un cycle de courant couplé à un fonctionnement à l'OCV. Pour ce faire, la cellule est maintenue à 80°C à l'aide d'un bain thermostaté tout au long du processus de vieillissement. De plus, afin de pouvoir effectuer des cycles d'humidité relative à l'aide d'une variation de courant, la cellule doit être alimentée avec des gaz possédant une humidité relative faible. On a choisi ici 50% HR.

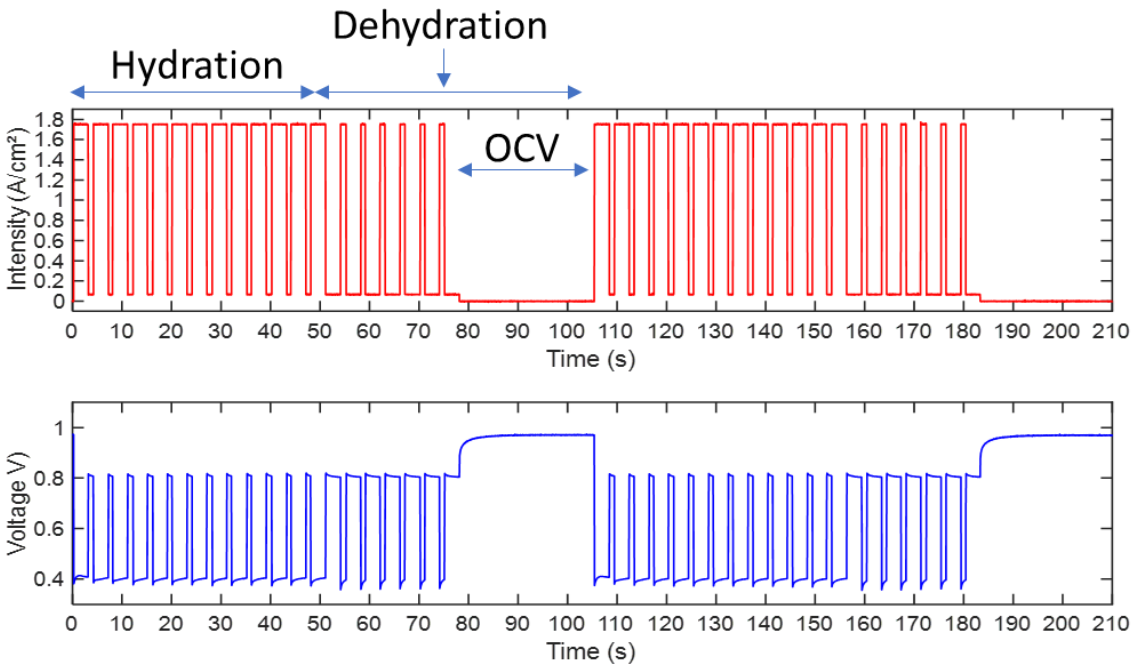


Figure 5-3 *: Description d'un cycle de vieillissement. Un cycle est composé de deux étapes : Hydratation et Déshydratation. Un cycle dure 105 secondes.*

Ce protocole de vieillissement accéléré consiste en une succession d'étapes d'humidification et de déshydratation (Figure 5-3). Pour réaliser ces différentes étapes, deux densités de courant différentes sont préalablement identifiées. Elles correspondent à une haute tension (environ 0,8 V) et à une à basse tension (environ 0,4 V). De plus, le flux de gaz est fixé selon la valeur haute de densité de courant.

La première étape du protocole est l'étape d'hydratation :

- 3 secondes à basse tension → haute densité de courant imposée (13 fois)
- 1 seconde à haute tension → basse densité de courant imposée (12 fois)

Au cours de cette étape, la cellule fonctionne principalement à haute densité de courant, générant plus d'eau, ce qui permet une humidification de l'assemblage afin d'obtenir de bonnes performances.

La deuxième étape est l'étape de déshydratation :

- 1 seconde à basse tension → haute densité de courant imposée (6 fois)
- 3 secondes à haute tension → basse densité de courant imposée (7 fois)
- OCV pendant 27 secondes

Cette fois, la pile à combustible fonctionne principalement à faible courant, générant moins d'eau. De ce fait, entre le flux de gaz entrant qui est fixé sur la valeur de densité de courant

élevée et la faible génération d'eau, cela a pour effet d'assécher la pile à combustible tout au long du processus si -comme cela est le cas- l'humidité relative d'entrée des gaz reste faible.

La séquence complète de l'AST dure 105 secondes pour chaque cycle. Elle est répétée pendant 24 heures, soit un total de 823 séquences complètes. Toutes les conditions opératoires du protocole sont listées dans la Figure 5-4 pour un fonctionnement sous air.

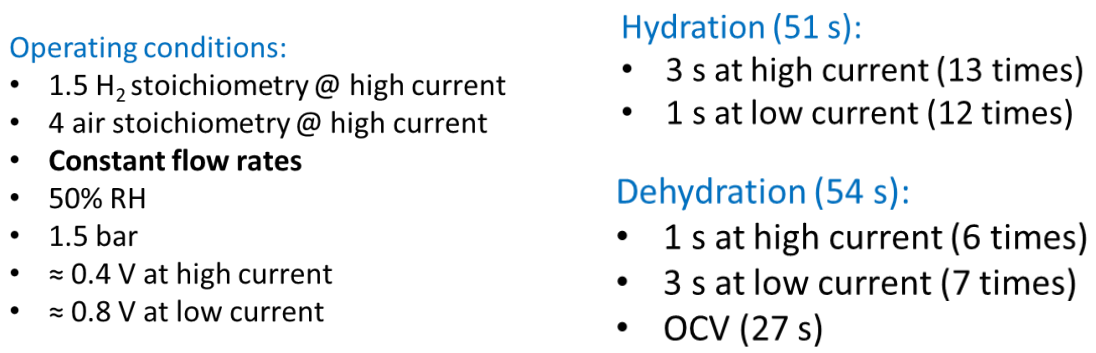


Figure 5-4 : *Description des conditions opératoires durant la caractérisation. Description des étapes d'hydratation et de déshydratation.*

Pour un fonctionnement sous oxygène, une légère différence dans le protocole est à noter : la stœchiométrie à la cathode est de 1,75 à la place de 4.

5.4- Impact de la surface de travail sur le vieillissement : 6,66 cm² et 25 cm²

5.4.1- Description des cellules et des assemblages.

Dans cette partie, une comparaison du protocole de vieillissement est réalisée entre la cellule de 6,66 cm² (1,7 x 3,8 cm) et la cellule de 25 cm² (5 x 5 cm²). La cellule de 6,66 cm² utilisée est la cellule avec un mono canal d'alimentation (Figure 5-1 - description de la cellule dans le Chapitre II).

Pour la comparaison des cellules lors du test de vieillissement, des assemblages commerciaux furent utilisés. Ces assemblages sont faits avec un catalyseur commercial, le TEC10V50E. Ce catalyseur contient 50% de platine sur un carbone Vulcan® XC72. Les couches catalytiques sont déposées sur une membrane Gore MX 820.15. La GDL utilisée est la Sigracet® 22BB. Le chargement en catalyseur à la cathode pour les deux cellules est de 0,2 mg_{Pt}/cm^2. La méthode de fabrication de ces assemblages est décrite dans la publication de R. Riasse et al. [5].

5.4.2- Courbes de polarisation.

La Figure 5-5 représente les courbes de polarisation en début de vie et en fin de test pour chaque cellule. La fin de test correspond à 12 jours de vieillissement. Les courbes en trait plein correspondent au début de vie et celles en pointillé à la fin des tests.

Les performances entre les cellules sont quasiment identiques, que cela soit en début de vie ou en fin de test (les stœchiométries sont identiques). La seule différence réside dans la valeur maximum des courant atteints : la cellule de 25 cm² atteint une densité de courant plus faible (1,62 A/cm² à 0,33 V) que celle de 6,66 cm² (2,03 A/cm² à 0,26 V).

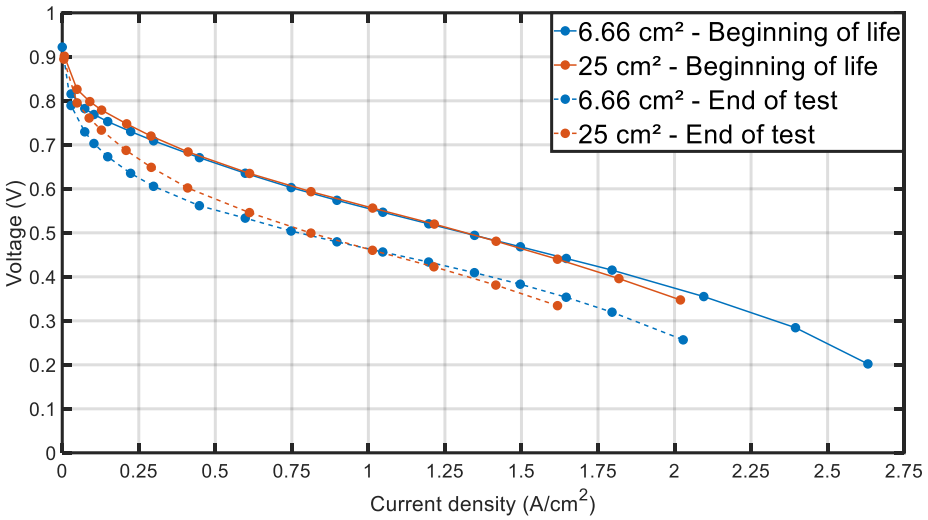


Figure 5-5 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour les deux cellules. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de test. Courbes en bleu pour la cellule de 6,66 cm² et rouge pour la cellule de 25 cm².*

De plus, pour quantifier les pertes de performance pour les deux cellules, 4 points de fonctionnement sont choisis : 0,2 A/cm² - 0,6 A/cm² - 1,25 A/cm² et la valeur maximale de la densité de courant mesurée avec vieillissement (Tableau 5-1). On constate que la perte relative de tension est quasiment similaire entre les deux cellules : 28% pour 6,66 cm² et 24% pour 25 cm².

Tableau 5-1 : *Perte relative de la tension de chaque cellule à différents points de fonctionnement.*

Cellule	Perte de tension			
	@ 0,2 A/cm²	@ 0,6 A/cm²	@ 1,25 A/cm²	Max
6,66 cm²	13%	16%	17%	28%
25 cm²	8%	14%	18%	24%

Pour une meilleure analyse des pertes de performance au cours du vieillissement, la puissance (par mg de Pt utilisé à la cathode) à 0,6 V est calculée en début de vie et en fin de test. Ces différentes valeurs sont listées dans le Tableau 5-2 :

Tableau 5-2 : *Valeurs des puissances en début et fin de test pour chaque cellule à 0,6V.*

MEA	Puissance BoL (W/mg)	Puissance EoT (W/mg)	Perte
6,66 cm²	2,05	0,82	60%
25 cm²	2,30	1,17	49%

On remarque des puissances similaires pour les deux cellules en début de vie mais un écart plus important est visible en fin de test. La cellule de 6,66 cm² montre des pertes relatives plus importantes : 60% contre 49% pour la cellule de 25 cm². Cette différence est visible sur la Figure 5-5 : à 0,6 V, un léger décalage entre les deux courbes est présent, ce qui diminue la puissance équivalente à ce point. Une différence est visible dans le domaine des chutes ohmiques ; elle pourrait provenir d'une évacuation plus difficile de l'eau dans cette région étant donné qu'à plus haute densité de courant, il n'y a plus de différence entre les deux courbes de polarisation.

5.4.3- Evolution des tensions des deux cellules.

Dans la continuité de l'analyse des pertes de performances, les valeurs de la tension de la cellule à 1 A/cm² et à l'OCV sont analysées au cours du vieillissement (Figure 5-6).

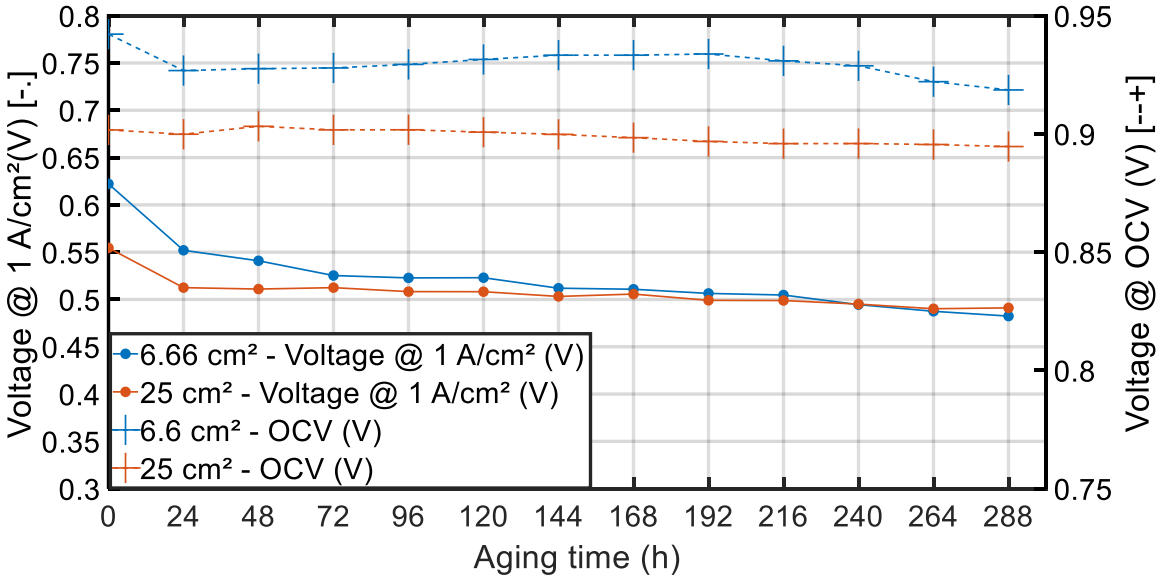


Figure 5-6 : *Evolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm² (trait plein) et l'OCV (pointillé) durant le protocole de vieillissement.*

En ce qui concerne l'évolution de l'OCV (courbes en pointillé), la variation est minime durant toute la caractérisation avec moins de 3% de perte (2,5% pour la cellule de 6,66 cm² et 0,8% pour la cellule de 25 cm²). Ces faibles pertes sont liées à l'absence de perméation significative d'hydrogène à travers la membrane durant toute la caractérisation. Pour confirmer cette information, la perméation d'hydrogène fut étudiée tout le long du protocole. Les valeurs

obtenues durant les 288h de fonctionnement sont d'environ 3 mA/cm², ce qui confirme qu'il n'y a pas eu présence de formation de micropores / trous dans la membrane.

Lors d'un fonctionnement à densité de courant constante (1 A/cm²), on retrouve le même comportement pour les deux cellules : une forte perte de tension lors des premières heures puis la tension devient plus stable. Les pentes des dégradations durant ces deux étapes sont calculées à l'aide de la régression linéaire des deux pentes (Tableau 5-3).

Avec ces valeurs de régression linéaire, les temps nécessaires pour perdre 10 et 20% de la tension initiale sont déterminés. On remarque une importante différence dans les temps caractéristiques pour perdre 10 et 20% entre les deux cellules : 21h pour la cellule de 6,66cm² et 175h pour la cellule de 25 cm² pour perdre 10% de valeur initiale. Alors que lorsqu'on compare les valeurs finales sur la Figure 5-6, les performances sont similaires entre les cellules. La différence réside dans la valeur de la tension initiale : elle est plus importante pour la cellule de 6,66cm² que pour la cellule de 25cm² : 0,62 V contre 0,55 V.

Tableau 5-3 : *Temps pour perdre 10% et 20% de la valeur initiale en tension. Valeur calculée avec les deux pentes des courbes obtenue par régression linéaire.*

MEA	Perte par heure (µV/h)		Temps (h)	
	ref. BoL à 24h (µV/h)	**ref. 24h à 288h (µV/h)**	**Perte de 10%**	**Perte de 20%**
6,66 cm²	- 2925	- 233	21	257
25 cm²	-1750	-89	175	798

Lorsqu'on compare les bornes de cyclage (Figure 5-7), les courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant durant le test de vieillissement. Les valeurs étant très stables (variation de l'ordre de 0,005V), les barres d'erreurs ne sont pas visibles. On remarque que la cellule de 25 cm² a eu un cyclage plus important durant le protocole. On observe de ce fait que ce cyclage plus intensif n'a pas eu d'impact sur la stabilité des performances. Rien ne permet d'affirmer qu'avec une amplitude plus faible de cyclage, l'assemblage aurait subi moins de dégradations.

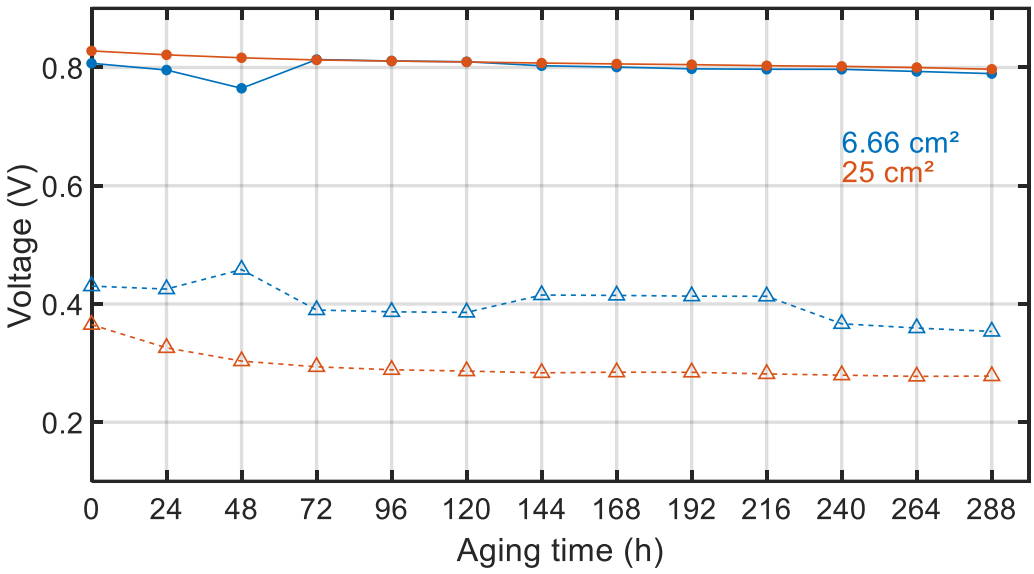


Figure 5-7 : *Evolutions des tensions des bornes du protocole de vieillissement. Les courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.*

5.4.4- Surface active électrochimique.

Cette fois-ci, lorsqu'on regarde l'évolution de la surface active côté cathode (Figure 5-8 – gauche) ou à l'anode (Figure 5-8 – droite), la valeur de la surface active électrochimique est plus importante avec la cellule de 6,66cm². Cependant, lorsqu'on observe l'évolution relative de la surface active, le taux de dégradation est similaire pour les deux cellules (environ 30% de perte). L'hypothèse qui peut être faite sur cette différence est un manque possible de dispersion du catalyseur avant la réalisation de l'électrode. Le chargement en platine à la cathode est de 0,2 mg_{Pt}/cm^2 pour les deux assemblages.

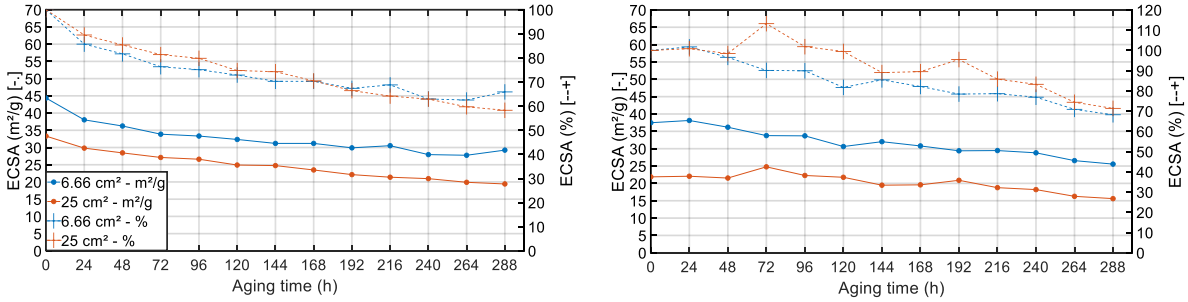


Figure 5-8 : *Evolution de la surface active en m^2/g_{Pt} et en relative durant tout le test de vieillissement de 12j. Les courbes de gauche correspondent à l'évolution de la surface active à la cathode. Les courbes de droite correspondent à l'évolution de la surface active à l'anode. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m^2/g.*

5.4.5- Conclusions partielles

En conclusion, on observe des similarités dans les performances et les dégradations obtenues durant le protocole de vieillissement entre les cellules de 6,66 cm² et 25 cm². Des différences majeures sont observées entre les deux cellules : elles proviennent des valeurs initiales (tension à 1 A/cm² et ECSA) plus importante pour la cellule de 6,66 cm².

En outre, lorsqu'on compare les valeurs relatives de la surface active électrochimique à la cathode, les dégradations sont similaires entre les cellules.

Ayant un chargement en platine à la cathode similaire, soit environ de 0,2 mg_{Pt}/cm^2, les performances initiales devraient être similaires, ce qui n'est pas le cas pour la tension à 1 A/cm² et la surface active électrochimique. L'hypothèse qui peut être faite pour expliquer ces différences de valeurs initiales (tension à 1 A/cm² et ECSA) est potentiellement une différence dans la dispersion du catalyseur avant la réalisation des électrodes.

Ayant des dégradations de performances similaires entre les deux cellules, il a été choisi de garder la cellule de 25 cm² pour la suite des caractérisations. La cellule de 25cm² consomme plus de catalyseur que celle de 6,66 cm² mais elle permet d'étudier le comportement localement sur chaque segment, contrairement à la petite cellule.

5.5- Répétabilité du protocole de vieillissement

5.5.1- Description des assemblages

Durant cette partie du chapitre, une étude de la répétabilité du protocole de vieillissement accéléré est réalisée à l'aide de quatre assemblages commerciaux (deux chargements en platine différents) provenant d'un fournisseur noté EXT. Ces assemblages sont réalisés à l'aide d'un catalyseur à base de platine : 50 % de platine, sur un carbone à haute surface active (HSAC). La membrane utilisée est une membrane Gore-Select 775.15. La GDL est une Sigracet® 22 BB. Les deux chargements en Pt (Tableau 5-4) utilisés sont 0,3/0,1 mg/cm² et 0,1/0,05 mg/cm² (Cathode/Anode).

Tableau 5-4 : *Chargement en catalyseurs des AME EXT.*

	Cathode (mg/cm²)	Anode (mg/cm²)
EXT 1	0,3	0,1
EXT 2	0,3	0,1
EXT 3	0,1	0,05
EXT 4	0,1	0,05

5.5.2- Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de début de vie et fin de test pour chaque assemblage sont montrées sur la Figure 5-9. Pour les deux chargements, on retrouve une répétabilité entre les deux assemblages. En outre, on observe une différence importante dans les courbes de polarisation entre les deux chargements. Lors de la diminution du chargement en Pt, une augmentation de la pente de la courbe de polarisation est observée. Ce qui suggère une augmentation dans les phénomènes résistifs et une cinétique de réaction plus lente

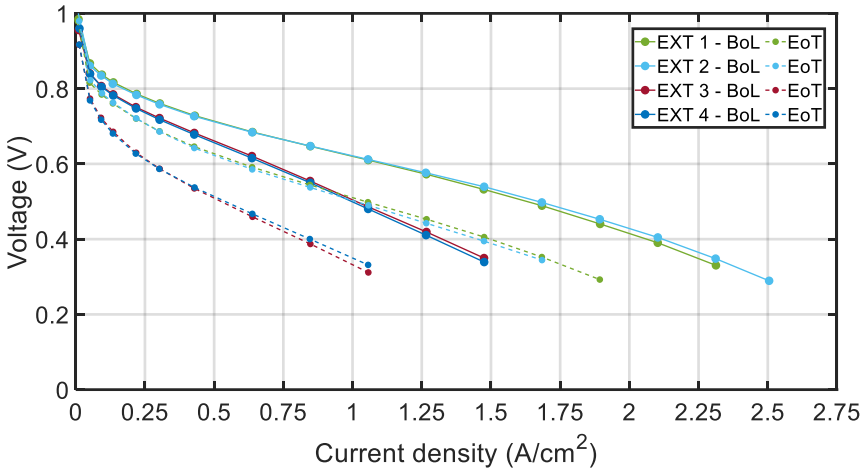


Figure 5-9 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour chaque assemblage EXT. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de vie. Tests réalisés avec la cellule segmentée de 25 cm².*

La répétabilité des résultats du protocole de vieillissement est confirmée lorsqu'on regarde la perte relative de la tension de chaque assemblage (Tableau 5-5) : les pertes sont identiques à chaque chargement (EXT 1 & 2 –EXT 3 & 4). De plus, il est observé deux fois moins de perte pour les assemblages avec un chargement en Pt classique (0,3 mg_{Pt}/cm^2) que pour ceux moins chargé (0,1 mg_{Pt}/cm^2).

Tableau 5-5 : *Perte relative de la tension de chaque AME à différents points de fonctionnement.*

AME	Pertes de tension			
	@ 0,2 A/cm²	@ 0,6 A/cm²	@ 1,25 A/cm²	Max
EXT 1	8%	14%	21%	34%
EXT 2	8%	14%	23%	31%
EXT 3	16%	26%		36%
EXT 4	16%	24%		31%

5.5.3- Evolution des tensions des cellules

Cette répétabilité est aussi observée durant la caractérisation de l'évolution de l'OCV et de la tension lors d'un fonctionnement à une densité de courant constante (Figure 5-10). La différence notable qu'on observe entre le vieillissement des assemblages EXT (support carboné de type HSAC) et les assemblages faits par le CEA (Figure 5-6, support carboné de type Vulcan) est une stabilisation de la tension moins marquée après les premières 24 heures de vieillissement pour les assemblages EXT.

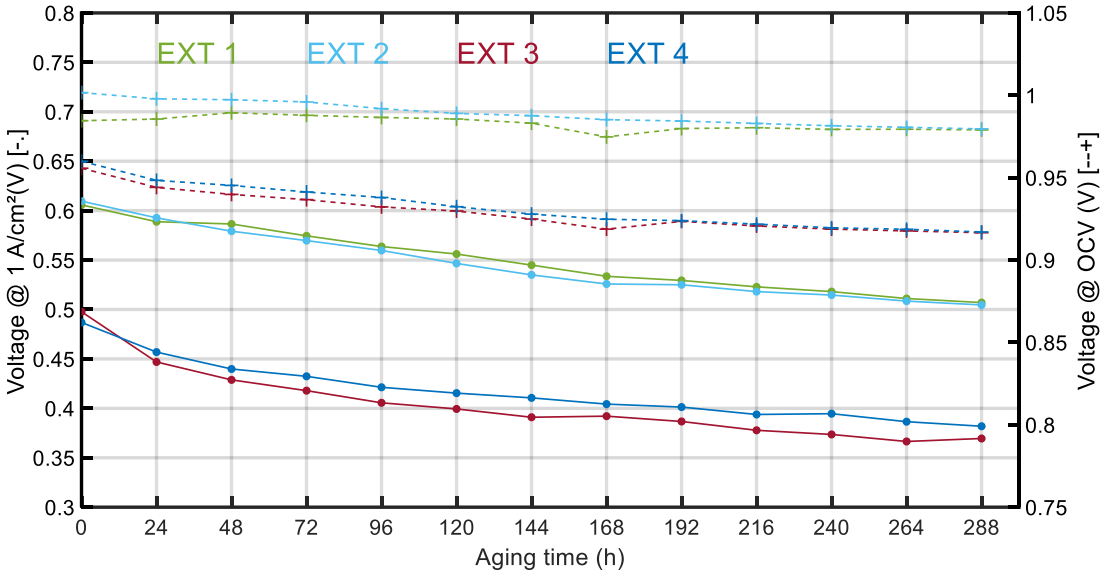


***Figure 5-10** : Evolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm² et l'OCV durant le protocole de vieillissement. Courbes en pointillé correspondent à l'évolution de l'OCV et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution de la tension de fonctionnement à 1 A/cm².*

Le Tableau 5-6 présente les valeurs des pentes de perte de tension des assemblages EXT. On observe une dégradation moins importante lors des premières 24 heures lorsqu'on compare avec les assemblages CEA (Tableau 5-3 - assemblage CEA 25 cm²), - 708 µV/h contre – 1750 µV/h. Alors qu'après les premières 24 heures, les dégradations sont plus importantes, - 330 µV/h contre 89 µV/h.

***Tableau 5-6 :** Temps pour perdre 10% et 20% de la valeur initiale en tension. Valeur calculer avec les deux pentes des courbes obtenue par régression linéaire.*

MEA	Perte par heure (µV/h)		Temps (h)	
	ref. BoL à 24h (µV/h)	**ref. 24h à 288h (µV/h)**	**Perte de 10%**	**Perte de 20%**
EXT 1	- 708	- 330	24 + 133	24 + 318
EXT 2	- 704	- 331	24 + 132	24 + 315
EXT 3	- 2117	- 276	23,5	24 + 177
EXT 4	- 1250	- 255	24 + 73	24 + 264

La Figure 5-11 représente les bornes de cyclage durant le protocole de vieillissement. On observe une similitude dans les bornes de cyclages pour chaque chargement (EXT 1 & 2 et EXT 3 & 4). Cette similitude confirme que le vieillissement entre les deux assemblages de même chargement en Pt est répétable.

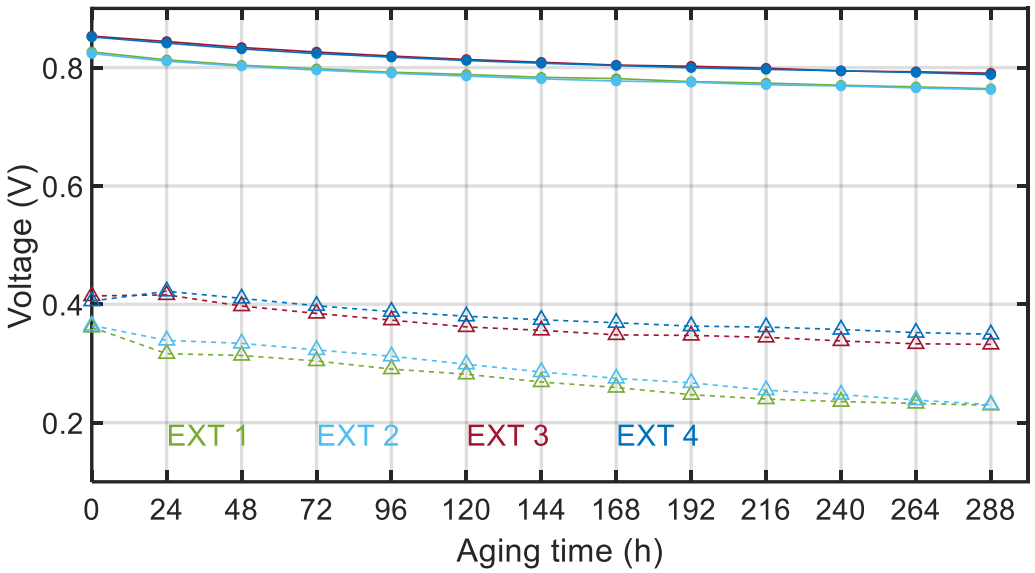


Figure 5-11 : *Evolutions des tensions des bornes du protocole de vieillissement. Courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.*

5.5.4- Evolution de la surface active électrochimique

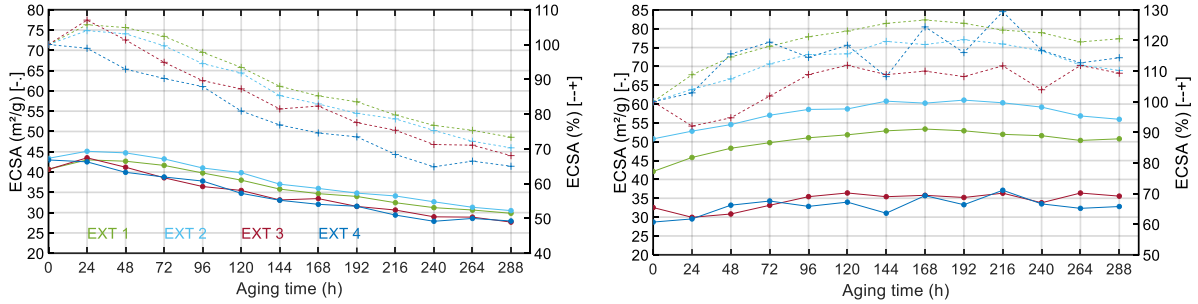


Figure 5-12 : *Evolution de la surface active de la cathode (figure en bas à gauche) et à l'anode (figure en bas à droite. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m²/g.*

Un comportement particulier se produit en ce qui concerne la surface active : une augmentation de la valeur de la surface active à la cathode est détectée lors des premières 24 heures de fonctionnement (Figure 5-12 – à gauche) pour finir avec une dégradation de 30%. De plus, du côté de l'anode (Figure 5-12 – à droite), l'augmentation de la surface active ne se fait pas seulement durant les premières heures de vieillissement mais durant tout le protocole.

Il est possible que ces augmentations soient liées au fait que le carbone à haute surface active (HSAC) a besoin d'un cyclage en potentiel plus important pour nettoyer sa surface. Le conditionnement n'étant pas assez puissant pour permettre de nettoyer la surface de l'électrode

(espèces oxydés, espèces parasites à la surface etc…). Une fois la surface entièrement nettoyée (après 24 h), celle-ci commence à se dégrader [6–10].

On observe une surface active à la cathode similaire entre les deux chargements en platine alors qu'à l'anode, on observe une diminution de cette valeur lorsqu'on diminue le chargement en Pt.

5.5.5- Evolution du courant de perméation d'hydrogène

Durant la caractérisation des différents assemblages EXT, il ne semble pas avoir eu de perméation significative d'hydrogène, comme le montre la Figure 5-10, avec la faible variation de l'OCV (≈ 4%). De ce fait, le test de vieillissement fût prolongé de 12 jours (24 jours au total) pour vérifier si le protocole de vieillissement peut engendrer une dégradation détectable de la membrane (formation de trous).

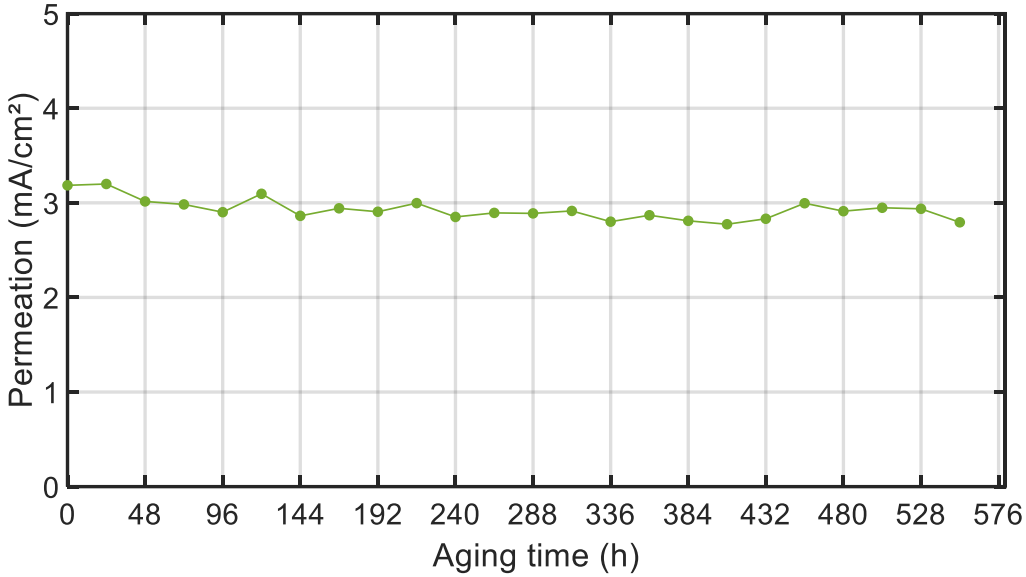


Figure 5-13 : *Suivi de la valeur du courant de perméation de la membrane durant 24 jours de vieillissement*

La Figure 5-13 montre le suivi de la valeur de la perméation durant les 24 jours de vieillissement : il apparaît que ce protocole de vieillissement n'est pas assez agressif pour induire une dégradation visible sur le courant de perméation d'hydrogène. Par la suite de ce manuscrit, le suivi de la perméation de l'hydrogène des assemblages caractérisés ne sera plus présenté.

5.5.6- Conclusions partielles

En conclusion sur cette étude de répétabilité du protocole de vieillissement, on a observé une répétabilité similaire sur deux chargements différents provenant d'un fournisseur extérieur. Cette répétabilité fut trouvée sur les différentes caractérisations faite dans le protocole (courbes de polarisation, tension à densité de courant fixe, OCV et ECSA). De plus, il a été montré durant

cette étude qu'il n'y a pas de perméation de l'hydrogène visible sur 24 jours de caractérisation : cette étude de la perméation de l'hydrogène fut poursuivie pendant le double de la durée normale.

5.6- Etude de la durabilité des assemblages du projet Européen

5.6.1- Description des assemblages

Trois assemblages du projet Européen ALPE ont été caractérisés : ALPE V1, ALPE V2-1 et ALPE V2-2. Le premier assemblage (ALPE V0) ne possédait pas des performances suffisantes pour pourvoir réaliser une comparaison avec les versions V1 et V2 (Chapitre IV.5). De ce fait, aucun test de vieillissement ne fut réalisé avec.

La différence entre l'assemblage V1 et les autres provient de la méthode de fabrication. La première version fut faite par le partenaire industriel italien, BRETON et la deuxième version faite par le CEA-LITEN.

Les chargements en catalyseur de ces assemblages sont listés dans le Tableau 5-7. Les assemblages sont faits avec le catalyseur ALPE (PtNi avec présence de cuivre), avec une membrane Gore MX 820.15 et une GDL de chez Sigracet®, 22BB. Ayant reçu très peu d'échantillons, seulement un assemblage pour chaque version fut caractérisé.

De plus, l'assemblage ALPE V2-2 présenté dans cette partie n'est pas un assemblage totalement neuf : il a été utilisé pour la réalisation de la cartographie des performances présentées dans le Chapitre IV.6.

Tableau 5-7 : *Chargement en catalyseur des AME ALPE.*

	Cathode (mg/cm²)	Anode (mg/cm²)
ALPE V1	0,2337	0,0929
ALPE V2-1	0,33	0,13
ALPE V2-2	0,12	0,14

5.6.2- Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation de début de vie et fin de test sont montrées sur la Figure 5-14. On observe des performances similaires pour ALPE V1 et V2-1 en début de vie à faibles courants et aux courants intermédiaires. Ces similitudes sont visibles au niveaux des pertes d'activation et des chutes ohmiques. Mais aux densités de courant élevées, c'est-à-dire supérieures à 1 A/cm² (domaine des pertes de transport de matière), on observe une chute dans la courbe de polarisation pour ALPE V1. Lorsque le chargement en Pt des assemblages V2 diminue, on observe une diminution des performances.

Concernant les performances en fin de test, il est observé une dégradation plus importante pour l'assemblage ALPE V1 comparé aux autres versions. Une dégradation est visible pour l'assemblage peu chargé ALPE V2-2 mais reste moins importante que pour la première version du projet.

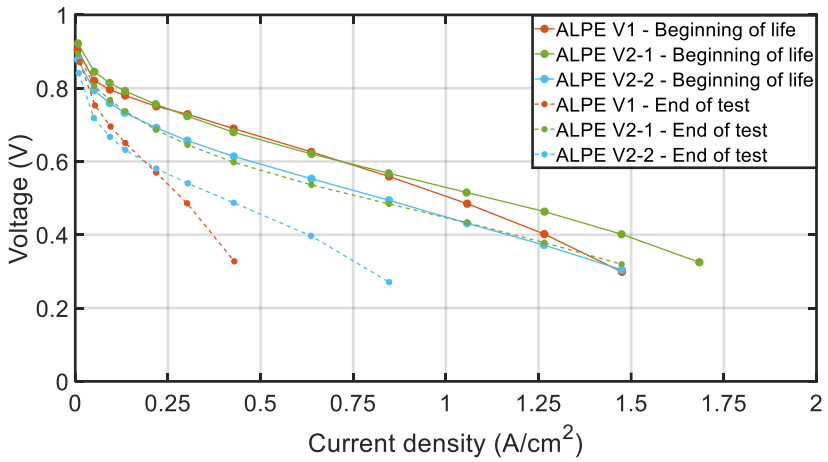


Figure 5-14 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour chaque version ALPE. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de vie. Tests réalisés avec la cellule segmentée de 25 cm².*

Ces dégradations sont quantifiées dans le Tableau 5-8 : lorsqu'on observe les valeurs des pertes de tension, on retrouve une dégradation similaire entre V1 et V2-2, avec des pertes comprises entre 55% et 46%.

La courbe de polarisation de l'assemblage V1 chute dès les faibles densités de courant : la densité de courant à la tension minimum de la mesure (Chapitre II.3.1 - 0,3 V) est égale à 0,42 A/cm² contre 0,85 A/cm² pour l'assemblage V2-2. Etant donné que V2-2 possède un chargement en platine plus faible et n'était pas neuf au début du vieillissement (cartographie en performance réalisée sur cet assemblage), la dégradation que l'assemblage V1 subit suggère que cette version n'est pas stable en termes de performance.

En outre, il est observé une dégradation plus importante lorsqu'on diminue le chargement en Pt dans les assemblages V2 : entre V2-1 et V2-2, le chargement en Pt passe de 0,33 mg_{Pt}/cm^2 à 0,12 mg_{Pt}/cm^2.

Tableau 5-8 : *Perte relative de la tension de chaque AME à différents points de fonctionnement.*

AME	Pertes de tension			
	@ 0,2 A/cm²	@ 0,6 A/cm²	@ 1,25 A/cm²	Max
ALPE V1	24%			55%
ALPE V2-1	9%	14%	18%	20%
ALPE V2-2	16%	28%		46%

5.6.3- Evolution des tensions des cellules

Cette fois-ci, en observant l'évolution de la tension à une densité de courant donnée (Figure 5-15), on remarque une baisse importante de la tension à partir de 168h pour l'assemblage V1. Cette baisse de tension atteint 71% entre 168h et 216h. Cette diminution de la tension est cohérente avec la perte importante de performance observée lors des courbes de polarisation (Figure 5-14).

Pour les deux autres assemblages, on observe une dégradation en deux temps, 0-48h (-1585 µV/h pour V2-1) et 48-288h (-89 µV/h pour V2-1). Cette différence de pente de perte de tension peut provenir de la maturation d'Oswald : une perte importante de la tension est visible durant le processus où les petites particules de platine viennent s'agréger avec d'autres particules pour former des particule plus grosse. Ce phénomène fût aussi observé par Parthasarathy et al. sur du platine [11].

La pente des pertes de tension ne sont pas calculées pour les assemblages V1 et V2-2 dû à l'état initial différent pour V2-2 et à la dégradation importante de V1.

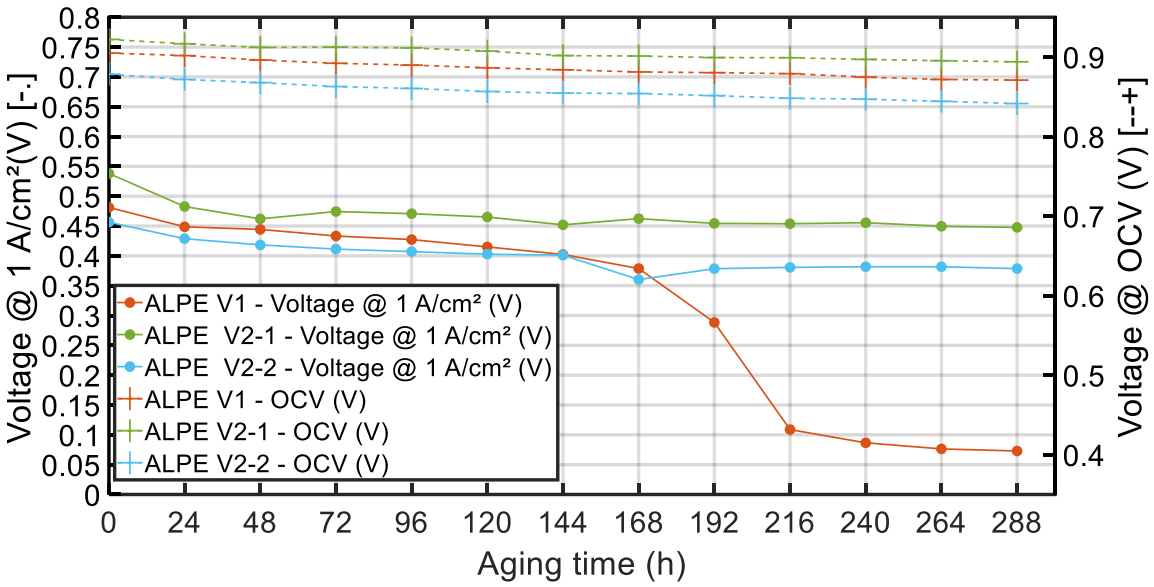


Figure 5-15 : *Evolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm² et l'OCV durant le protocole de vieillissement. Courbes en pointillé correspondent à l'évolution de l'OCV et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution de la tension de fonctionnement à 1 A/cm².*

En ce qui concerne l'OCV (Figure 5-15), il n'y a pas de différence dans l'évolution pour chaque assemblage : pas de grosse dégradation visible ni de perméation de H_2 à travers la membrane avec environ 3,5 % de perte de valeur d'OCV durant le vieillissement. Le courant de perméation est d'environ 3,5 mA/cm².

En complément des résultats de la Figure 5-15, on observe une corrélation entre le chargement en platine à la cathode et les performances globales (Tension et OCV). Lorsque le chargement en Pt diminue, la valeur de la tension à 1 A/cm² et à l'OCV diminue.

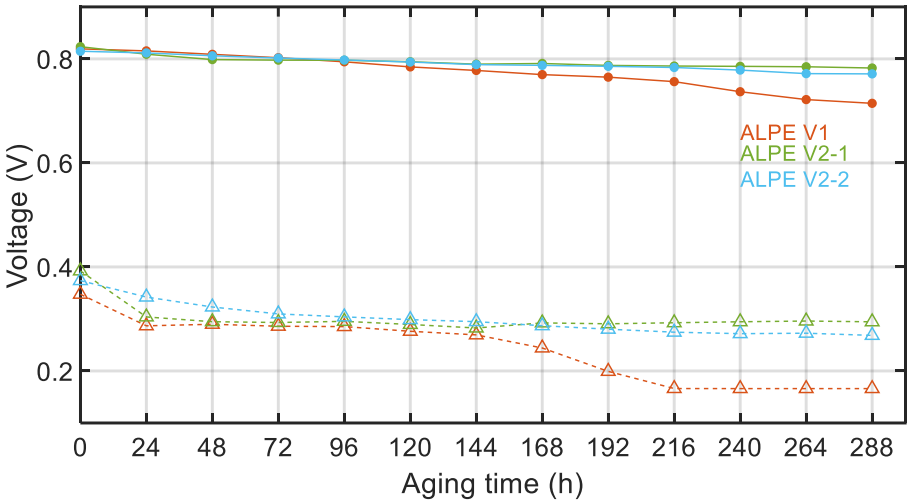


Figure 5-16 : *Evolutions des tensions des bornes du protocole de vieillissement. Courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.*

Les dégradations des tensions de cyclage (Figure 5-16) sont similaires pour les trois assemblages jusqu'à t = 168h où l'assemblage V1 commence à perdre rapidement en performance, que cela soit à la borne supérieure ou inférieure (tension minimale et maximale durant l'AST). Cette perte de tension visible dans les Figure 5-14 à Figure 5-16 pourrait être attribué à une perte de surface active électrochimique des électrodes.

5.6.4- Evolution de la surface active électrochimique

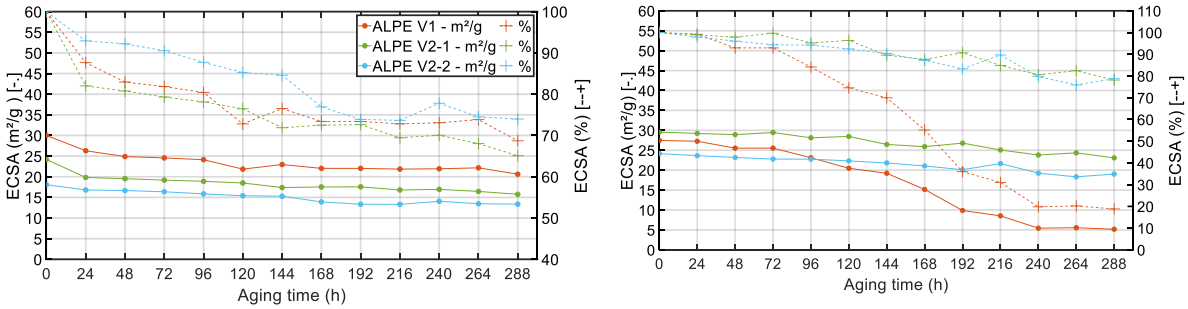


Figure 5-17 : *Evolution de la surface active en m^2/g_{Pt} et en relative durant tout le protocole. Les courbes de gauche correspondent à l'évolution de la surface active à la cathode. Les courbes de droite correspondent à l'évolution de la surface active à l'anode. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m^2/g.*

La disparité des versions est aussi visible avec les valeurs de la surface active électrochimique de la cathode (Figure 5-17 – gauche). La différence entre la première et la deuxième version peut provenir d'une réalisation d'assemblage différent : préparation de l'encre pour la couche catalytique ou méthode de réalisation de l'assemblage. La version 1 était réalisée par le partenaire industriel Breton et la deuxième par le CEA-LITEN.

Concernant l'analyse de l'évolution de la surface active de l'anode (Figure 5-17 – droite), les valeurs initiales sont proches pour tous les assemblages : entre 26 et 29 m^2/g.

La dégradation de la tension de la V1 visible sur la Figure 5-15 peut s'expliquer par la chute importante de la surface active de l'anode. A partir de 168h, l'anode a déjà perdu plus de 40% de sa valeur initiale et 70% de sa valeur initiale environ à 216h.

5.6.5- Conclusions partielles

En conclusion de cette étude de la durabilité des assemblages du projet ALPE, il est observé l'importance d'avoir une anode durable pour avoir une bonne durabilité des performances globales. Cette conclusion rejoint les résultats obtenus durant la thèse de Salah Touhami (soutenue en Mai 2022) sur l'apparition, la détection et la propagation des défauts à l'anode des PEMFC [2,4,12].

Durant les tests de vieillissement accéléré, il a été observé une forte hétérogénéité entre les différents assemblages ALPE V2. Cette hétérogénéité observée se traduit par des performances disparates entre les assemblages. Certains assemblages à fort chargement en Pt (0,3 mg_{Pt}/cm^2) possèdent des courbes de polarisation plus faibles que pour un chargement en Pt de 0,1 mg_{Pt}/cm^2 (observé durant le Chapitre IV.6). De plus, pour les assemblages à 0,1 mg_{Pt}/cm^2, il fut observé sur un assemblage des performances très faibles à l'état initial avec une valeur de l'OCV proche de 0,7 V et une surface active cathodique proche de 10 m^2/g_{Pt}.

En conclusion, il a été montré dans cette partie l'importance de la qualité de fabrication des électrodes (qualité de dispersion du catalyseur et/ou méthode de réalisation de l'électrode) pour obtenir une bonne stabilité des performances. De plus, l'impact du chargement en platine à la cathode fut observé : lorsque le chargement en Pt diminue, les performances globales (tension à 1 A/cm^2 et à l'OCV) diminuent.

5.7- Comparaison de la durabilité des assemblages de référence avec ceux utilisant les catalyseurs du projet ALPE.

Cette partie fait le lien avec la partie 6 du Chapitre IV où une étude comparative entre les assemblages ALPE (V2-1 et V2-2) et des assemblages commerciaux fut réalisée dans les meilleures conditions opératoires. Cette partie permettra de comparer les durabilités des assemblages ALPE avec les différents assemblages commerciaux. Pour cela, l'étude sera faite sous air et oxygène.

5.7.1- Etude sous air.

5.7.1.1- Description des assemblages

Pour cette étude, trois assemblages commerciaux ont été étudiés : A5512, A5508 et EXT, avec leurs chargements en catalyseur listés dans le Tableau 5-9. Les assemblages A5512 et A5508 (produits par le CEA-LITEN) sont réalisés avec du TEC10V50E comme catalyseur (50% de Pt sur un carbone Vulcan) et avec une membrane Gore MX 820.15. La GDL utilisée est une Sigracet® 22BB pour tous les assemblages (méthode de fabrication décrite dans la publication de R. Riasse [5]). L'assemblage EXT est présenté dans la partie 5 de ce chapitre.

Tableau 5-9 : *Chargements en catalyseur des AME utilisés pour les AST sous air.*

	Cathode (mg/cm²)	Anode (mg/cm²)
A5512	0,32	0,14
A5508	0,14	0,14
EXT	0,3	0,1
ALPE V2-1	0,33	0,13
ALPE V2-2	0,12	0,14

5.7.1.2- Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation présentées dans la Figure 5-18 montrent l'évolution des performances entre le début de vie et la fin de test. Pour les deux chargements différents, le catalyseur ALPE donne des performances plus faibles que les assemblages de référence.

Les deux assemblages de référence à 0,3 mg_{Pt}/cm^2 (A5512 & EXT) ont des performances similaires en début de vie.

Concernant les performances de fin de test, on observe une dégradation similaire pour les chargements en platine classiques, soit entre EXT et ALPE V2-1 (chargement en Pt de 0,3 mg_{Pt}/cm^2) durant un fonctionnement en dessous de 1,25 A/cm^2 avec seulement 3% d'écart absolu entre les deux. Un écart relatif de 41% entre EXT et V2-1 est observé sur les valeurs maximales atteintes par les courbes de polarisation à la tension minimale de la mesure. Concernant l'assemblage A5512, la dégradation est plus faible sous 1,25 A/cm^2 avec environ 40-50% d'écart relatif avec V2-1 et EXT ; puis la dégradation est similaire à celle de V2-1 à la densité de courant maximal d'environ 20%. Les dégradations sont quantifiées dans le Tableau 5-10.

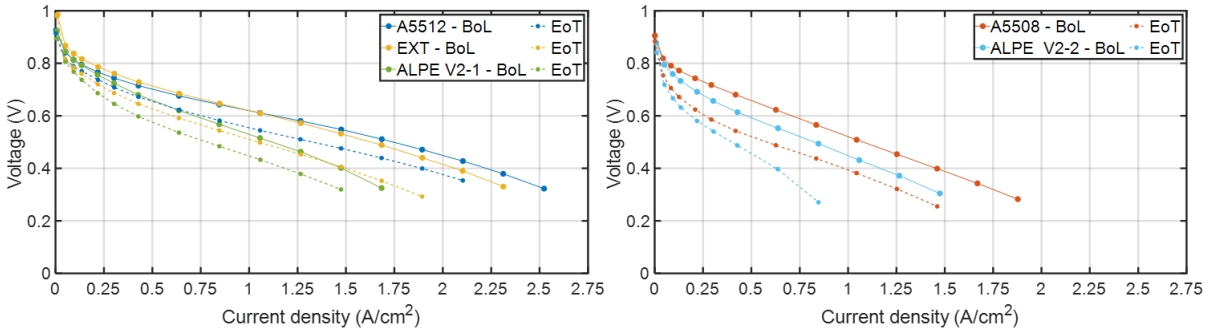


Figure 5-18 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour chaque assemblage. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de vie. Tests réalisés avec la cellule segmentée de 25 cm². Figure de gauche correspond aux assemblages avec un chargement en Pt de 0,3 mg$_{Pt}$/cm², figure de droite correspond aux assemblages avec un chargement en Pt de 0,1 mg$_{Pt}$/cm².*

Pour les assemblages à faible chargement (0,1 mg$_{Pt}$/cm²) : la dégradation de l'assemblage ALPE V2-2 est similaire à celle de l'assemblage A5508 dans la région des faibles densités de courant (< 0,6 A/cm²). Au-delà de cette région, les performances de l'assemblage ALPE se dégradent plus, avec un maximum de 46%.

Une raison possible pour cette différence de taux de dégradation est que l'assemblage n'était pas neuf lors du protocole de vieillissement : il s'agit de l'assemblage qui a été utilisé pour la réalisation de la cartographie des performances lors du Chapitre IV.

Tableau 5-10 : *Perte relative de la tension de chaque AME à différents points de fonctionnement.*

AME	Perte de tension			
	@ 0,2 A/cm²	@ 0,6 A/cm²	@ 1,25 A/cm²	Max
A5512	4%	8%	12%	21%
A5508	16%	22%	29%	36%
EXT	8%	14%	21%	34%
ALPE V2-1	9%	14%	18%	20%
ALPE V2-2	16%	28%		46%

5.7.1.3- Évolution des tensions des cellules

Cette fois-ci, en comparant l'évolution de la tension à une densité de courant donnée (Figure 5-19), on observe deux groupes différents :

- A5512 et EXT se dégradent d'une manière similaire, plutôt linéaire au long du protocole.
- Pour A5508 et les deux assemblages ALPE : cette dégradation se produit plutôt en deux étapes. La première étape est une dégradation rapide de la tension pendant 48h. Et la deuxième étape consiste en une dégradation plus légère de la tension sur le reste du protocole.

L'impact du chargement en Pt à la cathode est visible : si le chargement est réduit, les performances sont moins bonnes et elles se dégradent plus rapidement pendant les premières 48h.

On observe une durabilité moins importante pour l'assemblage ALPE V2-1 lorsque celui-ci est comparé aux assemblages commerciaux (Figure 5-19). Cette faible durabilité est illustrée par le temps nécessaire à l'assemblage pour perdre 10% de sa valeur initiale en tension (Tableau 5-11) : seulement 34h. Ce temps est 5 à 10 fois plus faible que pour les assemblages à chargement en platine identique (173h pour EXT et 329h pour A5512).

Pour les assemblages A5508, V2-1 et V2-2, une stabilité de la tension est observée après 48h de fonctionnement. La dégradation est plus légère avec -16 µV/h pour A5508 et -89 µV/h pour V2-1, ce qui permet d'obtenir des temps pour perdre 20% de la tension proche des autres assemblages : 711h pour A5508 et 401h pour V2-1.

Concernant les assemblages avec le catalyseur TEC10V50E (A5512 & A5508) : le chargement en Pt n'influence pas le temps nécessaire pour perdre 20% de la tension initiale.

Ce n'est pas le cas du type de support de carbone car une différence est visible entre le Vulcan (TEC10V50E avec A5512) et le carbone HSAC (EXT) : le temps nécessaire pour perdre 20% de la tension initiale est le double pour le Vulcan que pour HSAC. Ce qui signifie que le Vulcan est plus stable que le carbone HSAC durant ce protocole de vieillissement.

Le temps pour perdre 10% et 20% de tension pour l'assemblage ALPE V2-2 n'est pas déterminé du fait de son état initial différent des autres.

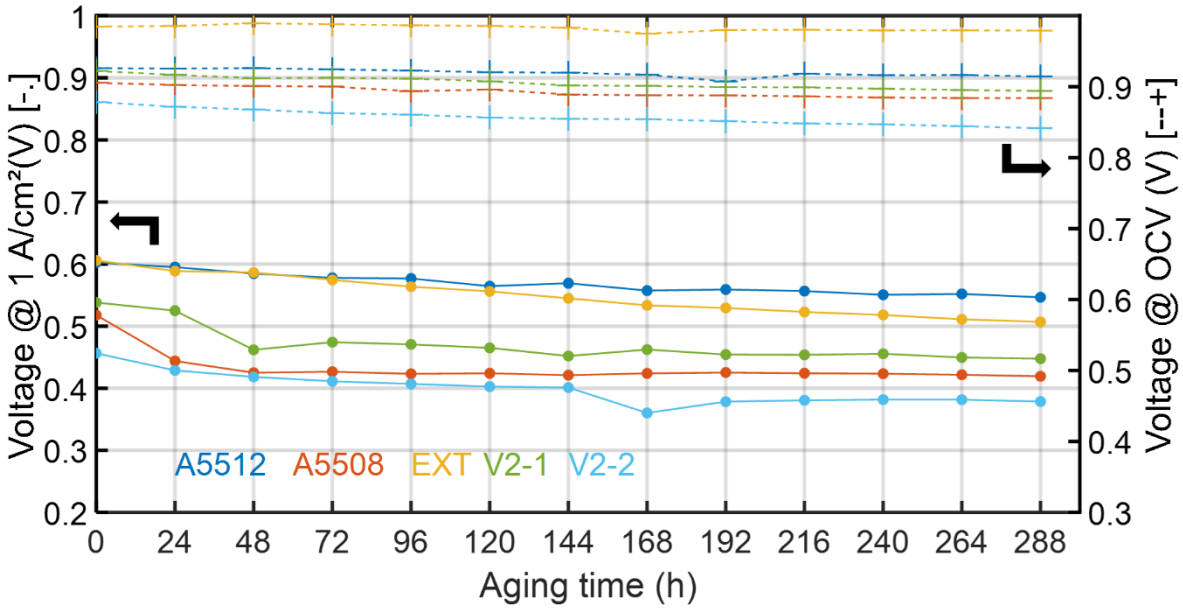


Figure 5-19 : *Évolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm² et l'OCV durant le protocole de vieillissement. Courbes en pointillé correspondent à l'évolution de l'OCV et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution de la tension de fonctionnement à 1 A/cm².*

En ce qui concerne l'évolution de l'OCV, on retrouve des valeurs similaires pour chaque assemblage, à part pour EXT qui possède une valeur plus importante : 0,979 V pour EXT contre 0,915 pour A5512. Cette différence peut provenir de la différence du support carbone, l'EXT possède un carbone à haute surface active (HSAC) alors que les autres ont un carbone Vulcan.

Tableau 5-11 : *Perte relative de la tension de chaque AME à différents points de fonctionnement.*

AME	Perte par heure (µV/h)		Temps (h)	
	ref. BoL à 48h (µV/h)	**ref. 48h à 288h (µV/h)**	**Perte de 10%**	**Perte de 20%**
A5512	- 309	- 151	48 + 281	48 + 681
A5508	- 1933	- 16	26	48 + 663
EXT	- 402	- 330	48 + 125	48 +310
ALPE V2-1	- 1585	- 89	34	48 + 353

La Figure 5-20 représente les bornes des tensions durant le cyclage du vieillissement. Une différence est observée sur la borne à faible tension : l'assemblage A5508 a une dégradation de la borne importante en 48 h. La tension chute à 0,2 V puis se stabilise à cette valeur. Contrairement aux autres assemblages, la tension diminue plus doucement.

La différence de chargement en Pt est seulement visible pour les assemblages faits à base de TEC10V50E, c'est-à-dire A5512 et A5508. Dans le cas de celui à 0,3 mg_{Pt}/cm^2 (A5512), le cyclage reste plus ou moins le même durant le vieillissement (vers 0,4 V) contre une chute à 0,2 V pour le chargement à 0,1 mg_{Pt}/cm^2 (A5508).

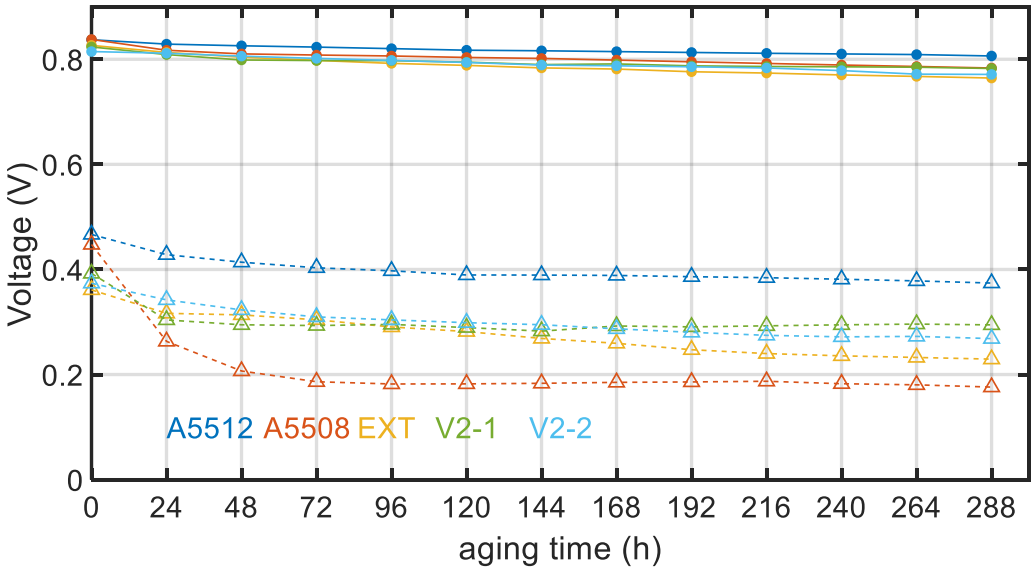


Figure 5-20 : *Evolution des bornes des tensions du protocole de vieillissement. Courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.*

5.7.1.4- Évolution de la surface active électrochimique

La Figure 5-21 montre l'évolution de la surface active électrochimique des différents assemblages. Les assemblages ALPE ont des surfaces actives électrochimiques plus faibles que les autres mais tendent vers des valeurs similaires aux assemblages TEC10V50E en fin de vie (aux alentours de 20 m²/g).

De plus, on remarque une différence importante entre les assemblages EXT et les autres, quel que soit l'électrode étudiée (anode ou cathode). Cette différence provient du support carboné différent (HSAC pour EXT et Vulcan pour les autres) : le HSAC permet d'obtenir une surface active plus importante que le Vulcan [13–17] et plus stable durant le temps [18].

Pour les assemblages ALPE ou A5512, les anodes sont similaires. Elles sont réalisées avec un catalyseur commercial, le TEC10V50E (50% de platine sur un carbone Vulcan) avec un chargement en platine de 0,1 mg_{Pt}/cm^2.

On remarque une dégradation relative similaire à l'anode quel que soit le chargement en Pt à la cathode et le type de catalyseur utilisé à la cathode (entre ALPE et TEC10V50E).

L'anode de l'assemblage A5508 n'a pas été caractérisée durant le protocole, étant donné que cet assemblage fut testé sur un banc expérimental qui ne permet pas l'étude de l'anode.

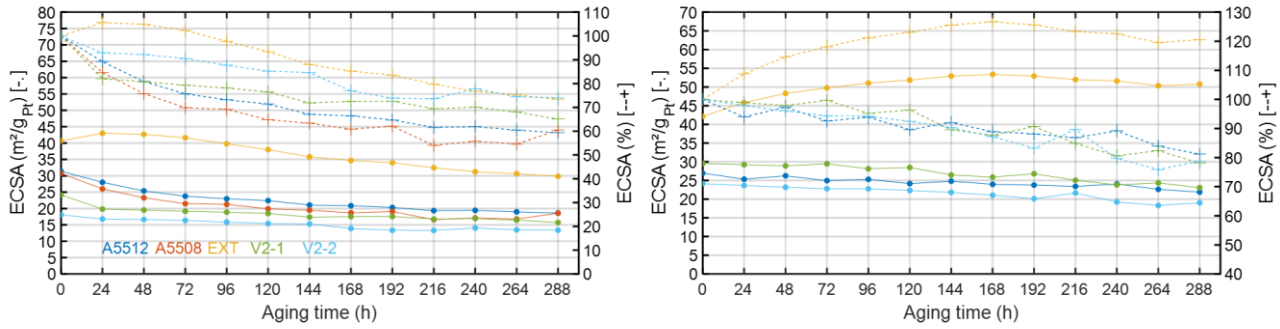


Figure 5-21 : *Evolution de la surface active en m^2/g_{Pt} et en relative durant tout le protocole. Les courbes de gauche correspondent à l'évolution de la surface active à la cathode. Les courbes de droite correspondent à l'évolution de la surface active à l'anode. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m^2/g.*

5.7.1.5- Conclusions partielles

En conclusion de cette étude comparative de la durabilité des assemblages ALPE avec des assemblages commerciaux, il a été observé des dégradations relatives similaires lors des courbes de polarisation (3% d'écart absolu) entre l'assemblage ALPE V2-1 (0,3 mg_{Pt}/cm^2) et les assemblages commerciaux. On observe des dégradations de la surface active cathodique et anodique similaires entre les assemblages possédant un support de carbone à base de Vulcan : environ 30% (ALPE et A5512/A5508) similaire. En outre, une durabilité plus faible lors d'un fonctionnement à 1 A/cm^2 est observée.

Durant cette étude, l'impact du type de carbone utilisé comme support fut étudié : l'utilisation de l'HSAC permet d'avoir des meilleures valeurs de surface active cathodique ou anodique (2 fois plus de surface active électrochimique) mais conduit à une moins bonne stabilité de la tension durant le vieillissement comparé au Vulcan : 173h contre 329h pour perdre 10% de la tension initiale et 358h contre 729h pour perdre 20% de tension.

De plus, il a été observé une diminution des performances lorsque le chargement en platine diminue. Une étude plus poussée sur la différence de chargement en Pt à la cathode sera réalisée dans la suite de ce chapitre.

5.7.2- Étude sous oxygène

5.7.2.1- Description des assemblages

Pour l'étude de la durabilité des performances des assemblages ALPE, seul l'assemblage à faible chargement (V2-2) est caractérisé par manque d'assemblage V2-1 disponible pour la réalisation de l'étude sous oxygène.

Les assemblages étudiés sous oxygène sont comparés à leurs équivalents sous air en termes de performances et durabilités.

Tableau 5-12 : *Chargements en catalyseur des AME utilisés pour les AST sous air et oxygène.*

	Cathode (mg/cm²)	Anode (mg/cm²)
A5508 (Air)	0,14	0,14
ALPE V2-2 (Air)	0,12	0,14
A5655 (O_2)	0,16	0,15
ALPE V2-2 (O_2)	0,13	0,12

5.7.2.2- Courbes de polarisation

L'assemblage ALPE V2-2 fonctionnant sous oxygène possède des performances quasiment identiques lors du début de vie avec l'électrode A5655 (Figure 5-22). Une différence apparaît entre l'assemblage ALPE V2-2 (O_2) et A5655 (assemblage avec catalyseur commercial TEC10V50E) après les 12 jours de vieillissement : environ 18% d'écart à 2,72 A/cm². De plus, les deux assemblages possèdent une meilleure stabilité que sous air.

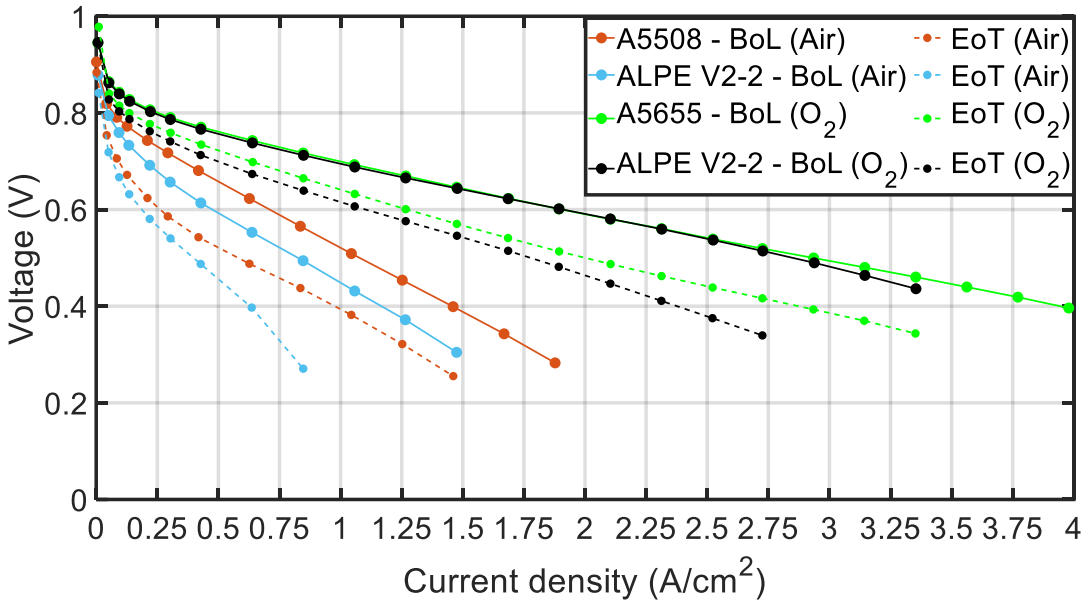


Figure 5-22 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour chaque assemblage. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de vie. Tests réalisés avec la cellule segmentée de 25 cm².*

La stabilité des courbes de polarisation observée avec la Figure 5-22 est confirmée avec les valeurs des pertes de tension mesurées à différents points de fonctionnement (Tableau 5-13). Lors d'un fonctionnement sous oxygène, il a été observé des dégradations de la tension plus faibles que sous air : environ 3 fois moins de dégradation de la tension lors d'un fonctionnement en dessous de 1,25A/cm² et environ 30% de dégradations relative en moins lors d'un fonctionnement à la densité de courant maximum atteinte.

On observe une légère différence dans les dégradations des tensions sous oxygène entre les deux assemblages : 1 à 3% absolu pour un fonctionnement en dessous de 1,25 A/cm² et 9% pour la valeur maximum.

Ayant le même historique de fonctionnement (neuf avant le protocole de vieillissement), il est possible que cet écart provienne de la différence de chargement en platine à la cathode. Lorsqu'on regarde les chargements des deux assemblages, l'assemblage commercial de référence (A5655) a un chargement de 0,16 mg_{Pt}/cm^2 alors que V2-2 a un chargement de 0,13 mg_{Pt}/cm^2, ce qui donne environ 19% de différence. Cette différence peut expliquer les performances plus stables pour A5655 que pour l'assemblage V2-2.

Tableau 5-13 : *Perte relative de la tension entre le début et fin de test de chaque AME à différents points de fonctionnement.*

Cellule	Perte de tension			
	@ 0,2 A/cm²	@ 0,6 A/cm²	@ 1,25 A/cm²	Max
A5508 (Air)	16%	22%	29%	36%
ALPE V2-2 (Air)	16%	28%		46%
A5655 (O_2)	4%	6%	10%	25%
ALPE V2-2 (O_2)	5%	9%	13%	34%

En termes de puissance équivalente (Figure 5-23), l'assemblage ALPE possède des puissances supérieures à l'assemblage commercial A5655 que cela soit en début de vie ou en fin de test. De plus, seul l'assemblage ALPE possède une puissance supérieure à la valeur cible du projet qui est de 8 W/mg$_{Pt}$ (Tableau 5-14) lors d'un fonctionnement à 1,5 bar, T = 80°C et avec 1,5/1,75 comme stœchiométrie hydrogène/oxygène.

L'assemblage ALPE a une dégradation plus importante que A5655 : environ 10% de plus, mais reste tout de même supérieur en puissance. Malgré que l'assemblage ALPE atteigne la valeur cible en début de vie, aucun assemblage ne l'atteint après le vieillissement.

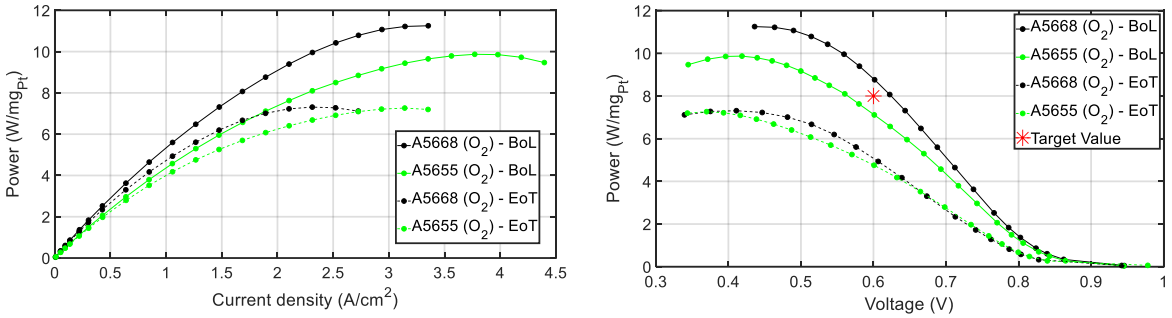


Figure 5-23 : *Courbes de puissance obtenues avec les courbes de polarisation de la Figure 5-22. Figure de gauche : courbes de puissance (W/mg$_{Pt}$) en fonction de la densité de courant (A/cm²). Figure de droite : courbes de puissance (W/mg$_{Pt}$) en fonction du potentiel de la cellule (V).*

Tableau 5-14 : *Valeurs des puissances @ 0,6 V en début et fin de tests pour chaque assemblage.*

MEA	Puissance BoL (W/mg$_{Pt}$)	Puissance EoT (W/mg$_{Pt}$)	Perte
ALPE V2-2	8,76	4,99	43%
A5655	7,11	4,75	33%

5.7.2.3- Évolution des tensions des cellules

La Figure 5-24 montre l'évolution de la tension à 1 A/cm² et à l'OCV. On observe que les courbes sous oxygène (A5655 et V2-2 (O$_2$)) ont une valeur initiale similaire (0,6931 et 0,6884 respectivement) mais durant le protocole de vieillissement, l'assemblage V2-2 (O$_2$) se dégrade plus que A5655. De plus, on observe dans les premières 48h une dégradation plus faible sous oxygène que sous air. La pente importante qui est visible pour les assemblages sous air n'est pas observée sous oxygène.

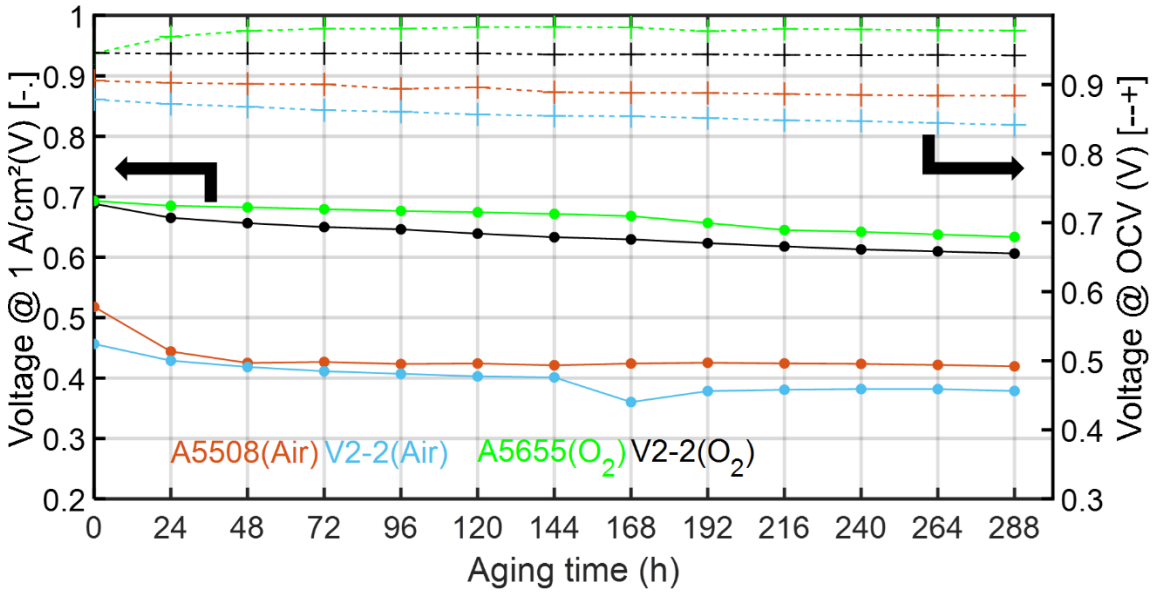


Figure 5-24 : *Evolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm² et à l'OCV durant le vieillissement. Courbes en pointillé correspondent à l'évolution de l'OCV et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution de la tension de fonctionnement à 1 A/cm².*

Les pentes des tensions durant le vieillissement sont déterminées pour les différents assemblages (sauf pour V2-2 Air qui n'est pas un assemblage neuf avant caractérisation) dans le Tableau 5-15. Les valeurs des pentes calculées confirment qu'avec un fonctionnement sous oxygène, les dégradations sont plus faibles durant les premières 48h avec 220 µV/h contre 1933 µV/h pour l'assemblage de référence.

Après 48h de vieillissement, les pentes des dégradations de la tension sous oxygène sont bien plus importantes que sous air avec 210 µV/h contre 16 µV/h.

Concernant les durées de vie des assemblages pour perdre 10% ou 20% de la tension initiale, l'assemblage V2-2 possède des temps plus faibles que celui de référence. Pour 10% de perte, V2-2 possède un temps de 223h contre 311h pour la référence : 28% d'écart entre les deux. L'écart diminue pour une perte de 20% : 550h pour V2-2 contre 611 h pour A5655 soit 11% d'écart entre les deux.

Tableau 5-15 : *Perte relative de la tension de chaque assemblage à différents points de fonctionnement.*

AME	Perte par heure (µV/h)		Temps (h)	
	ref. BoL à 48h (µV/h)	**ref. 48h à 288h (µV/h)**	**Perte de 10%**	**Perte de 20%**
A5508 (Air)	- 1933	- 16	26	48 + 663
ALPE V2-2 (O_2)	- 668	- 210	48 + 175	48 +502
A5655 (O_2)	- 220	- 223	48 + 263	48 + 574

En termes de cyclage en potentiel (Figure 5-25) durant le protocole de vieillissement, on retrouve une allure globale similaire avec une légère différence pour ALPE V2-2 sous O_2 : la borne à 0,4 V est légèrement supérieure aux autres.

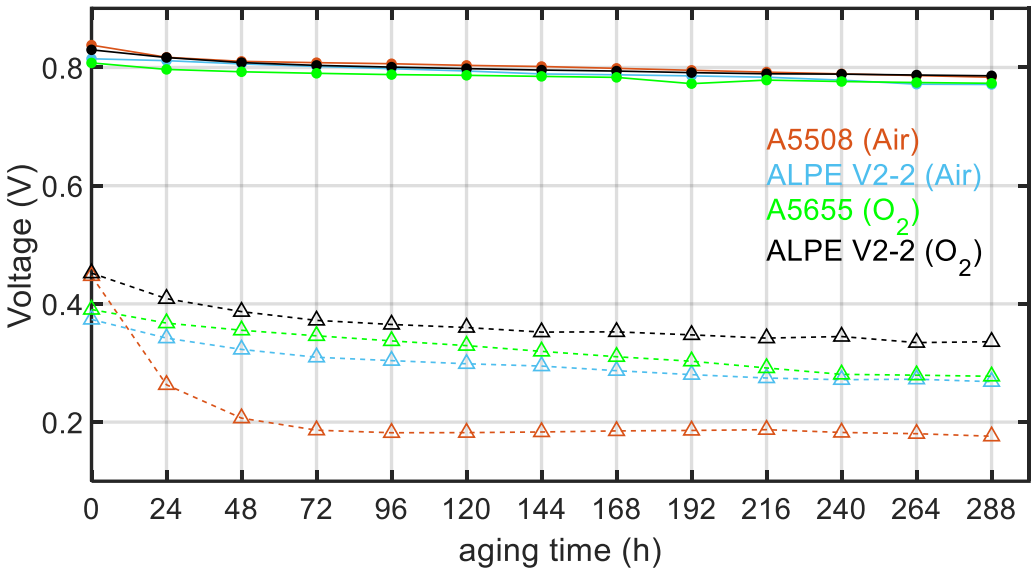


Figure 5-25 : *Evolutions des tensions des bornes du protocole de vieillissement. Courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.*

5.7.2.4- Évolution de la surface active électrochimique

La Figure 5-26 montre l'évolution de la surface électrochimique active durant le protocole de vieillissement. On retrouve des valeurs similaires à la cathode en début de vie pour chaque assemblage possédant le même type de catalyseur : A5508/A5655 ou V2-2 (Air)/V2-2 (O_2). Des dégradations relatives plus importantes lors d'un fonctionnement sous oxygène sont observées : 55% de dégradation contre 40% pour A5655/A5508 et 50% de dégradation contre 25% pour V2-2 (O_2) /V2-2(Air)).

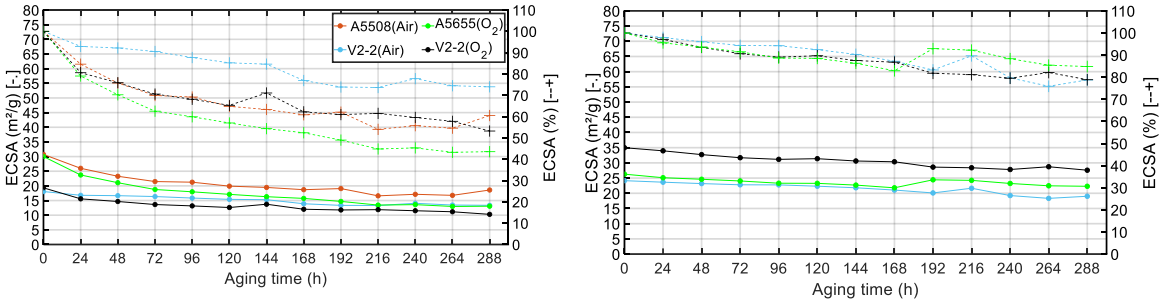


Figure 5-26 : *Evolution de la surface active en m^2/g_{Pt} et en relative durant tout le protocole de vieillissement. Les courbes de gauche correspondent à l'évolution de la surface active à la cathode. Les courbes de droite correspondent à l'évolution de la surface active à l'anode. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m^2/g.*

Concernant l'évolution de la surface anodique, on retrouve une dégradation relative similaire : environ 20% de dégradation. À savoir que les différentes anodes sont faites de la même façon, avec le catalyseur TEC10V50E avec un chargement ciblé en Pt de 0,1 mg_{Pt}/cm^2. Pour rappel, le vieillissement de A5508 fut réalisé sur un autre banc expérimental qui ne permet pas l'étude de l'anode. Ces résultats semblent montrer que le type de catalyseur et le gaz utilisé à la cathode n'impactent pas la dégradation de la surface active électrochimique de l'anode.

5.7.2.5- Conclusions partielles

En conclusion de cette analyse de la durabilité des performances des assemblages ALPE et de référence sous oxygène, on retrouve des performances similaires pour l'assemblage ALPE avec l'assemblage commercial en termes de courbe de polarisation. Les dégradations sur les courbes de polarisation sont similaires (entre 1-3% d'écart relatif pour un fonctionnement en dessous de 1,25 A/cm² et seulement 9% d'écart relatif pour un fonctionnement avec la densité de courant maximal).

En termes de tenue de la tension au cours du protocole, les assemblages sous oxygène se dégradent moins vite que sous air durant les premières 48h (avec 220µV/h contre 1933 µV/h) mais se dégradent plus après ces 48h de vieillissement (210 µV/h contre 16 µV/h).

L'étude de la puissance équivalente montre qu'un seul assemblage rempli les conditions du projet : V2-2 (O_2) avec une valeur de 8,76 W/mg_{Pt}. De plus, l'assemblage V2-2 (O2) possède une puissance supérieure à l'assemblage commerciale : avec 7,11 W/mg_{Pt}. Mais aucun des assemblages ne dépasse la valeur cible de 8 W/mg_{Pt} après vieillissement (4,99 W/mg_{Pt} et 4,75 W/mg_{Pt} respectivement V2-2(O_2) et A5655).

Concernant les valeurs de la surface active cathodique, on observe une différence entre les assemblages ALPE et le commercial : 30% de valeur initiale en moins pour les assemblages ALPE. Il est observé une dégradation plus importante lors d'un fonctionnement sous oxygène que sous air (plus de 50% de dégradation sous oxygène comparé entre 25 et 40% de dégradation sous air). En outre, du côté de l'anode, il a été observé aucune différence entre un fonctionnement sous air ou sous oxygène. De plus, le type de catalyseur à la cathode n'influence pas les dégradations anodiques.

5.8- Etude de la durabilité et performances sur différents chargements en Platine à la cathode

5.8.1- Description des assemblages

Cette partie présente le comportement de la durabilité des performances pour 4 chargements en platine différents à la cathode : 0,3 – 0,2 – 0,1 – 0,05 mg/cm² (Tableau 5-16). Ces différents assemblages sont réalisés par le CEA à l'aide d'un catalyseur commercial, le TEC10V50E (50% de platine sur un carbone Vulcan). La membrane utilisée est la Gore MX 820.15. La GDL est la Sigracet 22BB.

Tableau 5-16 : *Chargement en catalyseurs des AME.*

	Cathode (mg/cm²)	Anode (mg/cm²)
0.3 Pt/C	0,32	0,13
0.2 Pt/C	0,21	0,11
0.1 Pt/C	0,14	0,14
0.05 Pt/C	0,05	0,18

Cette étude a contribué à une publication avec le laboratoire LEPMI à Grenoble. Les caractérisations en cellule furent réalisées au LEMTA et les caractérisations post-mortem (Raman, GIXRD, MEB et MET) sont réalisées au LEPMI (titre de l'article : « Does the platinum-loading in proton-exchange membrane fuel cell cathodes influence the durability of the membrane-electrode assembly ? », publié dans le journal Industrial Chemistry & Materials [19]). Cette partie traitera seulement des résultats obtenus au LEMTA.

5.8.2- Courbes de polarisation

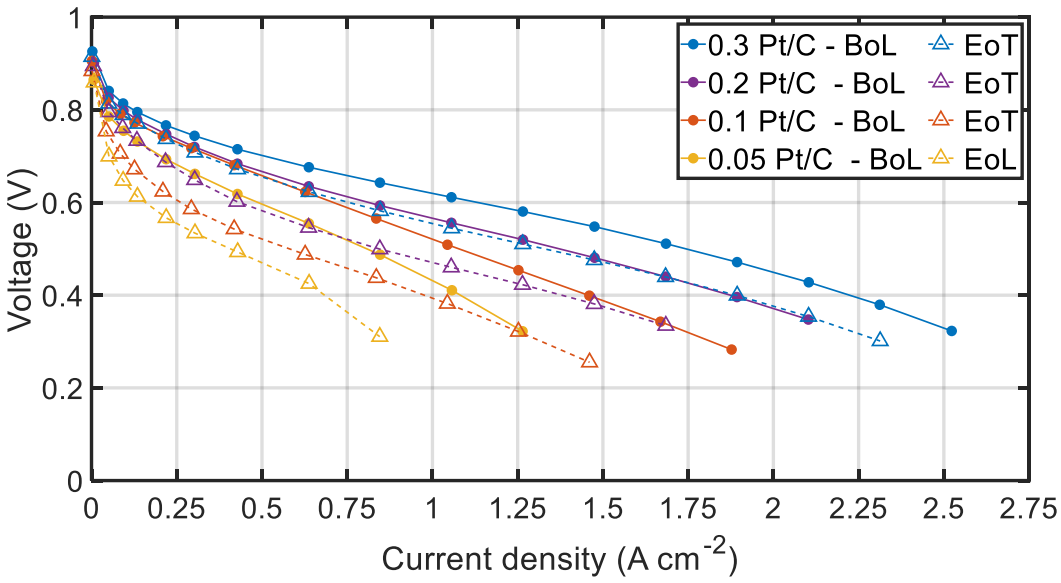


Figure 5-27 : *Courbes de polarisation en début de vie et fin de test pour les deux cellules. Les courbes en trait plein correspondent aux courbes de polarisation en début de vie. Les courbes en pointillé correspondent aux courbes de polarisation de fin de vie. Tests réalisés avec la cellule segmentée de 25 cm².*

La Figure 5-27 montre les courbes de polarisation de début de vie et en fin de test pour les 4 AME avec des chargements en platine différents. On observe une amélioration des performances lorsque que le chargement en platine à la cathode augmente de 0,05 à 0,3 mg_{Pt}/cm^2. On observe cette amélioration des performances dès les faibles densités de courants jusqu'aux fortes densités de courant [20–23].

En comparant les valeurs de début de vie à la fin de test pour les courbes de polarisations à 4 valeurs de densité de courant (Tableau 5-17), on observe que les dégradations sont plus

importantes lorsque le chargement en Pt diminue, avec l'impossibilité d'atteindre 1,25 A/cm² pour l'assemblage 0,05 mg_{Pt}/cm^2 (avec une perte maximale de la tension de 36% à 0,85 A/cm²).

Tableau 5-17 : *Perte relative de la tension de chaque assemblage à différents points de fonctionnement.*

AME	Perte de tension			
	@ 0.2 A/cm²	@ 0.6 A/cm²	@ 1.25 A/cm²	Max
0,3 Pt/C	4%	8%	12%	21%
0,2 Pt/C	8%	14%	17%	24%
0,1 Pt/C	16%	22%	29%	36%
0,05 Pt/C	18%	23%		36%

En comparaison, les deux assemblages fortement chargés en Pt à la cathode : 0,3 et 0,2 Pt/C présentent des pertes de performances plus faibles. Cela suggère qu'ils possèdent une meilleure durabilité [23,24].

5.8.3- Étude des résistances des assemblages

La diminution du chargement en Pt entraine une augmentation des différentes pentes de la courbe de polarisation : pente d'activation et pente ohmique.

Ces augmentations sont visibles avec les valeurs de la résistance à haute fréquence (R_{hf}), la résistance au transfert de charge (R_{ct}) et la résistance de diffusion (R_d). Ces différentes valeurs sont listées dans Tableau 5-18 obtenus à partir des spectres EIS présentés dans le Chapitre III (avec le circuit électrique équivalent en configuration GDL en utilisant l'impédance de diffusion de Kulikovsky et en considérant l'anode).

Tableau 5-18 : *Valeurs de la résistance de haute fréquence (R_{hf}), résistance de transfert de charge (R_{ct}) et de la résistance de diffusion (R_d) mesurées en début de vie pour les 4 chargements à 1 A/cm².*

AME	0.05 – Pt/C	0.1 – Pt/C	0.2 – Pt/C	0.3 – Pt/C
R_{hf} (Ω cm²)	0,114	0,109	0,086	0,070
R_{ct} (Ω cm²)	0,213	0,090	0,087	0,070
R_d (Ω cm²)	0,102	0,081	0,059	0,068

En augmentant le chargement en Pt à la cathode de 0,05 mg_{Pt}/cm^2 à 0,3 mg_{Pt}/cm^2, les différentes résistances diminuent, ce qui confirme que les limitations sont moins importantes à un chargement en Pt élevé. On observe une limitation prononcée pour l'assemblage faiblement chargé en Pt qui est en corrélation avec la résistance accrue au transport de l'oxygène dans la cathode aux hautes densités de courant, en accord avec la littérature [25–30].

La Figure 5-28 montre l'évolution de la résistance totale de la cellule en fonction du chargement en Pt à la cathode. Ces résultats montrent une tendance similaire avec la courbe proposée par Weber et al. [20] : la résistance augmente lorsque le chargement en pt à la cathode diminue. Il a été observé durant le Chapitre III que lorsqu'on diminue le chargement en Pt à la cathode,

tout en gardant la même formulation d'encre (diminution de l'épaisseur de l'électrode, déterminé par imagerie MEB [19]), le ionomère a une part importante dans l'augmentation des résistances (résistance de haute fréquence).

Kobayashi et al. [31] ont étudié l'impact du ratio ionomère/carbone pour un chargement en Pt à la cathode de 0,19 mg/cm². Ils ont montré que le ionomère peut bloquer l'accès aux pores dans la couche active. Ce qui entrainerai une diminution des performances. De ce fait, il sera nécessaire de modifier la quantité du ionomère dans la formulation de l'encre lorsqu'on souhaite obtenir un faible chargement en Pt à la cathode dans le but de diminuer la résistance de la cellule.

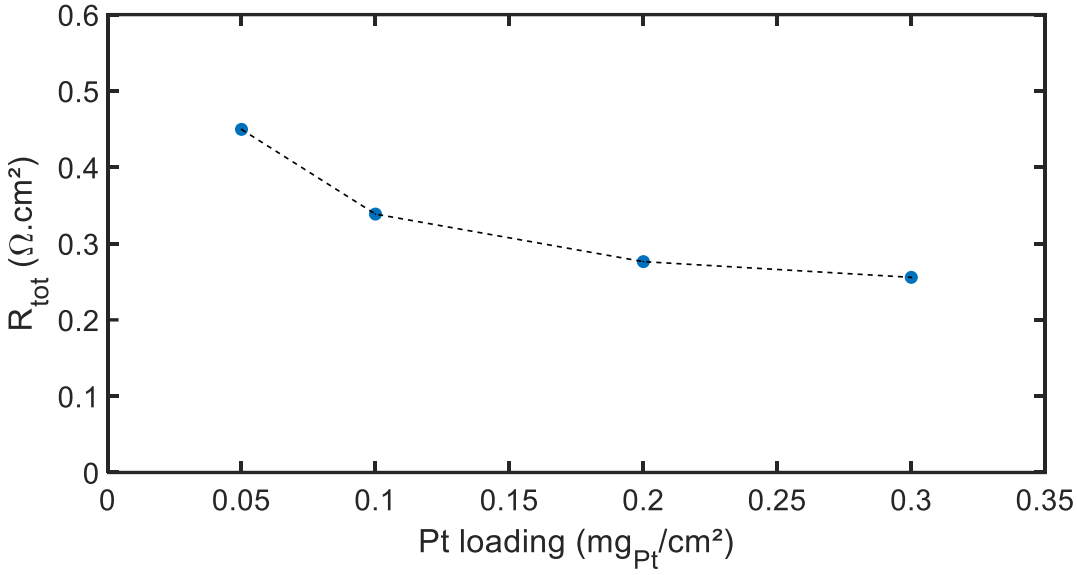


Figure 5-28 : *Evolution de la résistance totale de la cellule en fonction du chargement en Pt à la cathode.*

5.8.4- Évolution des tensions des cellules

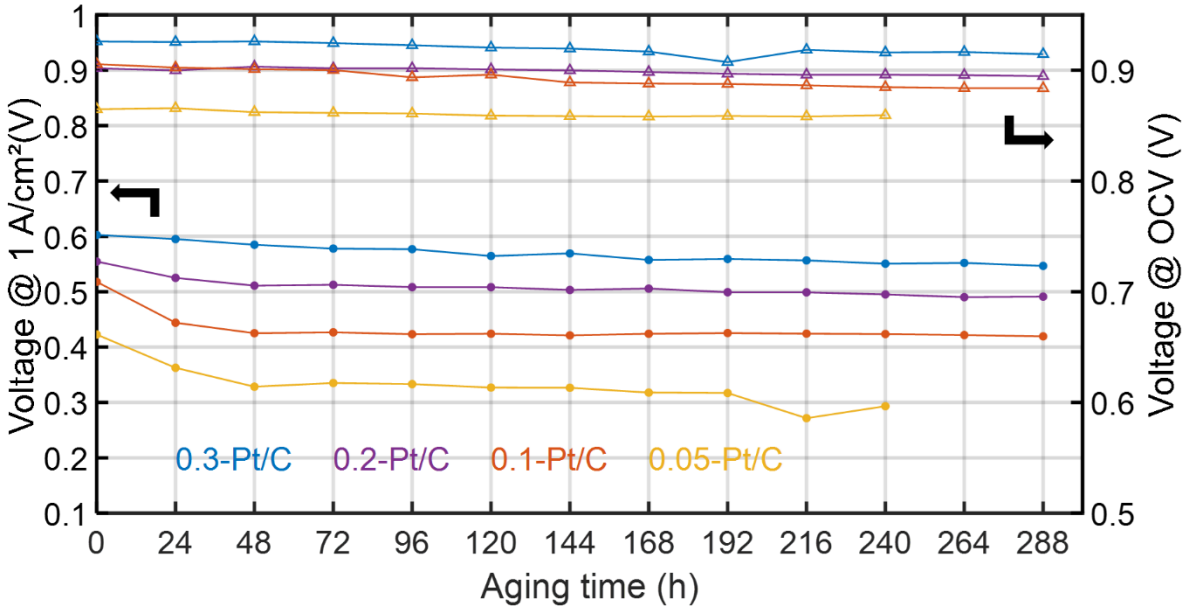


Figure 5-29 : *Evolution de la tension de la pile à combustible lors d'un fonctionnement à 1A/cm² et à l'OCV durant le protocole de vieillissement. Courbes en pointillé correspondent à l'évolution de l'OCV et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution de la tension de fonctionnement à 1 A/cm².*

La Figure 5-29 présente l'évolution de la tension de la cellule mesurée à une densité de courant imposée (1 A/cm²) durant le protocole de vieillissement. Comme observé avec les courbes de polarisation de la Figure 5-27, une diminution des performances est observée avec la diminution du chargement en Pt. Il est important de noter que pour l'assemblage avec 0,05 mg_{Pt}/cm^2 comme chargement en Pt à la cathode, seulement 10 jours de vieillissement furent réalisés (soucis d'acquisition avec le banc expérimental).

En observant les valeurs de dégradation sur 0-48h et 48h-288h du Tableau 5-19, on observe une augmentation des dégradations sur les premières heures lorsque le chargement en Pt diminue. Après les premières 48h, la tendance s'inverse, les assemblages avec un chargement en Pt plus important subissent une dégradation de la tension plus importante.

Concernant les temps de dégradation pour perdre 10% de la valeur de tension initiale, le temps diminue avec chargement en platine : de 329h pour 0,3 mg_{Pt}/cm^2 et 21h pour 0,05 mg_{Pt}/cm^2. D'autre part, le temps nécessaire pour perdre 20% de la tension initiale pour les assemblages faiblement chargés en Pt (0,05 et 0,1 mg_{Pt}/cm^2) est supérieur à celui de l'assemblage 0,2 mg_{Pt}/cm^2. Cette différence est due à une meilleure stabilisation de la tension après 48h.

Tableau 5-19 : *Perte relative de la tension de chaque assemblage à différents points de fonctionnement.*

AME	Perte par heure (µV/h)		Temps (h)	
	ref. BoL à 48h (µV/h)	**ref. 48h à 288h (µV/h)**	**Perte de 10%**	**Perte de 20%**
0,3 Pt/C	- 368	- 151	48 + 281	48 + 681
0,2 Pt/C	- 906	- 258	48 + 13	48 + 345
0,1 Pt/C	- 1933	- 16	26	48 + 663
0,05 Pt/C	- 1962	-95	21	48 + 394

La Figure 5-30 présente l'évolution des tensions aux bornes de cyclage du protocole de vieillissement. On observe un comportement similaire aux courbes de polarisation de la Figure 5-27 : plus le chargement en Pt diminue, plus la tension de la borne à faible tension chute, ce qui semble suggérer que les assemblages sont moins robuste quand le chargement en Pt diminue.

Lorsqu'on observe la borne à faible tension pour 0,3 mg_{Pt}/cm^2, on observe peu de dégradations. La tension reste aux alentours de 0,4 V (0,37 V) alors que pour 0,05 mg_{Pt}/cm^2, il y a une dégradation d'environ 50% de la valeur initiale.

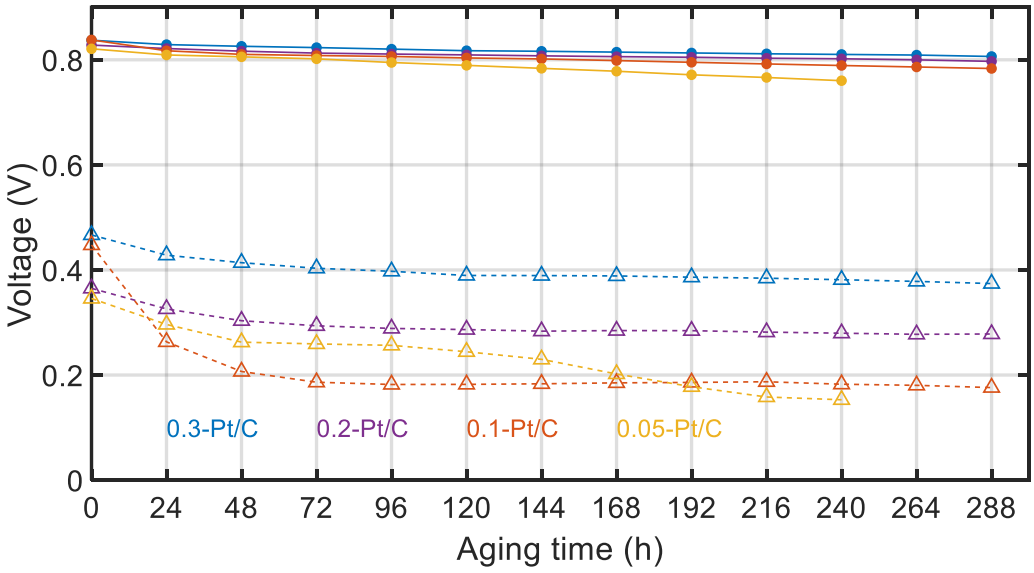


Figure 5-30 : *Evolution des tensions des bornes du protocole de vieillissement. Courbes en trait plein correspondent aux tensions à bas courant et les courbes en pointillé correspondent aux tensions à haut courant.*

5.8.5- Évolution de la surface active électrochimique

La Figure 5-31 montre l'évolution de la surface active électrochimique cathodiques des quatre chargements (à gauche) et anodique pour 0,3 et 0,05 mg_{Pt}/cm^2 (figure de droite). Les cathodes des assemblages ont une surface électrochimique active similaire (ECSA) comprise entre 30 et 35 m^2/g_{Pt} en début de vie.

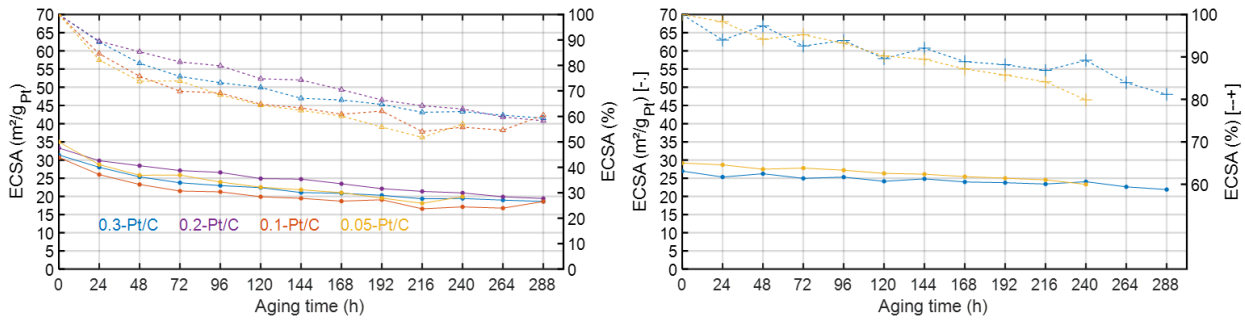


Figure 5-31 : *Evolution de la surface active en m^2/g_{Pt} et en relative durant tout le protocole. Les courbes de gauche correspondent à l'évolution de la surface active à la cathode. Les courbes de droite correspondent à l'évolution de la surface active à l'anode. Les courbes en pointillé correspondent à l'évolution relative de la surface active en % et les courbes en trait plein correspondent à l'évolution en m^2/g_{Pt}.*

On observe que les dégradations des assemblages faiblement chargés en Pt (soit 0,05 et 0,1 mg_{Pt}/cm^2) sont plus importantes dans les premières 48h : environ 50% de perte totale d'ECSA se produit dans cette période. Pour les assemblages fortement chargés en Pt (soit 0,2 et 0,3 mg_{Pt}/cm^2), la dégradation est plus homogène durant le protocole.

Néanmoins, quel que soit le chargement en Pt de la cathode, les dégradations sont similaires à la fin des 288h : les cathodes perdent environ 40% de leurs valeurs initiales.

Concernant la surface active électrochimique active de l'anode, seules les valeurs des assemblages à haut et faible chargement en Pt sont étudiées : 0,05 mg_{Pt}/cm^2 et 0,3 mg_{Pt}/cm^2. On observe des valeurs de surface active électrochimique similaires dans les deux cas (29 et 27 m^2/g_{Pt} respectivement 0,005 et 0,3 mg_{Pt}/cm^2) avec une dégradation similaire de la surface active électrochimique (environ 20%). Cela suggère que le chargement en Pt à la cathode n'influence pas la surface active électrochimique anodique, ni son évolution.

Pour une meilleure analyse de l'impact de la surface active sur les performances, la tension à 1 A/cm^2 est tracée en fonction du facteur de rugosité (calculé à l'aide de l'équation (2.17) du Chapitre II), Figure 5-32.

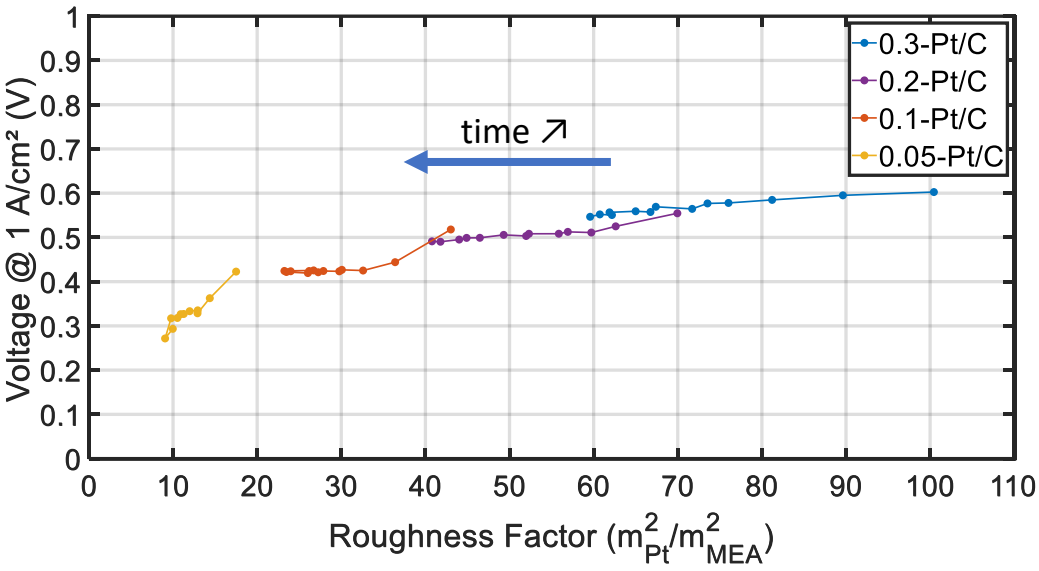


Figure 5-32 : *Tension de la cellule (V) mesurée à 1 A/cm² durant tout le protocole de vieillissement en fonction du facteur de rugosité de la cathode.*

Le facteur de rugosité est le produit du chargement en Pt avec la valeur de la surface active de la Figure 5-31, ce qui permet d'évaluer la surface de platine. La diminution du chargement en Pt entraîne une baisse du facteur de rugosité des assemblages.

De plus, on observe une diminution plus importante durant le protocole de vieillissement pour les assemblages faiblement chargés en Pt : 0,1 et 0,05 mg_{Pt}/cm^2. Ce qui suggère qu'avec une faible valeur du coefficient de rugosité, la tension de la cellule a une dégradation plus importante.

5.8.6- Conclusions partielles

En conclusion de cette partie, une diminution des performances en courbes de polarisation quand le chargement en Pt diminue fut observée. Les pentes des différentes courbes de polarisation augmentent lorsque le chargement en pt diminue, ce qui se traduit par une augmentation des différentes résistances de la cellule (résistance haute fréquence, transfert de charge et de diffusion). En outre de ces diminutions en début de vie, une augmentation des dégradations est observée lorsque le chargement en Pt diminue.

L'évolution de la tension de la cellule mesurée à une densité de courant imposé (1 A/cm^2) se déroule en deux temps : une dégradation importante pour le début de vie ($t < 48$ h) puis une dégradation plus légère.

Parthasarathy et al. [11] ont observé une diminution de la tension puis une stabilisation de cette dernière lors de l'utilisation de platine comme catalyseur. Le scénario qui expliquerait ce comportement en deux temps est les suivant :

- Durant les premières 48h, la maturation d'Oswald entraine une diminution du nombre de particules de platine donc une diminution des performances. En diminuant le chargement en platine, le nombre de particules de platine est plus faible, ce qui entraîne une dégradation plus importante de la tension.
- Ensuite après 48h, les particules de platine sont stables d'où une stabilité des performances.

La dégradation de la surface active électrochimique se fait principalement au début de l'AST pour les deux assemblages les moins chargés en Pt, 0,1 et 0,05 mg_{Pt}/cm^2 (50% de perte). Ces pertes suggèrent que l'ECSA est un facteur important sur les performances de la cellule lors d'utilisation d'assemblage à faible chargement de platine à la cathode. En outre, les dégradations relatives de l'ECSA ne dépendent pas du chargement en Pt : 40% de dégradation relative est observée sur tous les assemblages.

La surface active électrochimique anodique fut caractérisée pour deux chargements en Pt : élevé et faible (0,03 et 0,05 mg_{Pt}/cm^2). On obtient des valeurs similaires pour les deux chargements ce qui suggère que le chargement cathodique n'influence pas l'anode.

5.9- Conclusion

Dans ce chapitre, la durabilité et les performances de différents assemblages furent étudiées à l'aide d'un protocole de vieillissement accéléré. Nous avons analysé :

- L'impact de la géométrie des cellules (6.66 cm^2 vs 25 cm^2).
- La répétabilité du protocole de vieillissement.
- Les performances des différentes versions des assemblages du projet ALPE.
- La comparaison des assemblages ALPE avec les assemblages de référence, sous air et sous oxygène.
- L'impact du chargement en platine à la cathode.

Les conditions opératoires du protocole de vieillissement sont identiques pour ces différentes études : 50% d'humidité relative, P = 1.5 bar et T = 80°C. Les stœchiométries utilisées sont 1.5 pour l'hydrogène et 4 ou 1.75 pour l'air ou l'oxygène, respectivement.

Lors de l'étude de la durabilité des assemblages avec des géométries de cellules différentes, on retrouve des pertes de performance similaires quel que soit la surface de travail utilisée. La surface de travail n'est pas non plus un paramètre qui influence la dégradation des performances des assemblages : les dégradations obtenues sur les courbes de polarisations, tension à une densité de courant fixe et surface active électrochimique sont du même ordre de grandeur pour les deux cellules.

De plus, lorsqu'on compare la répétabilité des dégradations du protocole de vieillissement à l'aide de deux assemblages commerciaux (même lot) et pour deux chargements différents, on retrouve une dégradation similaire des performances : courbes de polarisation et tension à une densité de courant fixe.

En outre, il n'a été observé aucune dégradation visible de la membrane (pas d'augmentation du courant de perméation de l'hydrogène) durant le protocole de vieillissement, même si celui-ci est prolongé durant 24 jours.

Durant l'étude des assemblages ALPE, il a été observé une anode défectueuse, ce qui a entrainé une dégradation plus importante. Ce cas reste une exception dans l'étude. Cette étude est en accord avec les résultats obtenues durant la thèse de S. Touhami [12] (soutenue en Mai 2022) sur l'apparition, la détection et la propagation des défauts à l'anode des PEMFC

Lors d'un vieillissement des assemblages ALPE et d'assemblages commerciaux, il a été observé des courbes de polarisation plus basses pour les assemblages ALPE que pour les assemblages commerciaux. En termes de dégradation des performances, on obtient des dégradations similaires pour les assemblages avec un chargement en platine de 0,3 mg_{Pt}/cm^2. En dessous de 1,25 A/cm^2, les dégradations sont de l'ordre de 18% (similaire à l'assemblage EXT). A la densité de courant maximale de l'assemblage ALPE après vieillissement soit 1,475 A/cm^2, la dégradation est similaire à A5512 soit 20%. En termes de surface active électrochimique cathodique, il est observé une valeur plus faible pour les assemblages ALPE (entre 20 et 25 m^2/g_{Pt} contre environ 30 m^2/g_{Pt} pour les assemblages faits par le CEA-LITEN) mais leurs dégradations sont similaires, de l'ordre de 40%.

Concernant l'évolution de la tension à 1 A/cm^2, celle des assemblages ALPE est plus faible que celle des assemblages commerciaux et leurs dégradations sont plus importantes.

Dans le cas d'un vieillissement sous oxygène, l'assemblage ALPE donne des performances équivalentes voire supérieures à l'assemblage commercial quand on compare les courbes de puissance. L'assemblage ALPE possède une stabilité de la tension plus faible durant le fonctionnement à 1 A/cm^2 : 223h contre 311h pour la référence pour perde 10% de la tension initiale et 550h contre 611 h pour 20% de perte de tension. De plus, l'assemblage ALPE dépasse la valeur cible de la puissance du projet de 8 W/mg_{Pt} avec une valeur de 8.76 W/mg_{Pt} en début de vie contrairement à l'assemblage commercial.

Concernant l'étude du vieillissement avec différents chargements en platine à la cathode, les courbes de polarisation sont, comme attendu, moins bonnes lorsque le chargement en Pt diminue. Leur pente augmente, ce qui traduit une hausse des différentes résistances au cœur de la cellule : résistance haute fréquence, de transfert de charge et de diffusion.

En outre, les pertes de tension durant les premières 48h de l'AST sont plus importantes lorsque le chargement en Pt diminue. Cette perte de tension est très probablement liée au phénomène de maturation d'Oswald : les petites particules de Pt s'agglomèrent pour former des particules

plus grosses. Une fois la maturation d'Oswald terminée, la tension devient stable durant le reste du protocole de vieillissement.

Il a également été observé que la dégradation de la surface active électrochimique cathodique et anodique ne dépend pas du chargement en Pt : elle atteint environ 40% pour la cathode et 20% à la fin du protocole quel que soit le chargement en Pt. Lorsque le chargement en Pt diminue, le coefficient de rugosité devient plus faible. La tension de la cellule à 1 A/cm² diminue fortement lorsque la valeur de la rugosité est plus faible.

Concernant la dégradation anodique, il n'y pas présence d'un impact d'un chargement cathodique en Pt sur les dégradations. Pour les deux chargements étudiés (0,3 et 0,05 mg_{Pt}/cm^2), la dégradations est similaire vers 20% de dégradation de la valeur initiale.

5.10- Références

[1] X.Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, H. Wang, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols, J. Power Sources. 196 (2011) 9107–9116. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.082.

[2] S. Touhami, L. Dubau, J. Mainka, J. Dillet, M. Chatenet, O. Lottin, Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel Cells I: Anode monitoring by ElectroChemical impedance spectroscopy, J. Power Sources. 481 (2021). https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228908.

[3] C. Lim, L. Ghassemzadeh, F. Van Hove, M. Lauritzen, J. Kolodziej, G.G. Wang, S. Holdcroft, E. Kjeang, Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells, J. Power Sources. 257 (2014) 102–110. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.106.

[4] S. Touhami, M. Crouillere, J. Mainka, J. Dillet, C. Nayoze-Coynel, C. Bas, L. Dubau, A. El Kaddouri, F. Dubelley, F. Micoud, M. Chatenet, Y. Bultel, O. Lottin, Anode defects' propagation in polymer electrolyte membrane fuel cells, J. Power Sources. 520 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230880.

[5] R. Riasse, C. Lafforgue, F. Vandenberghe, F. Micoud, A. Morin, M. Arenz, J. Durst, M. Chatenet, Benchmarking proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst at high current density: A comparison between the rotating disk electrode, the gas diffusion electrode and differential cell, J. Power Sources. 556 (2023) 232491. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232491.

[6] L. Castanheira, L. Dubau, M. Mermoux, G. Berthomé, N. Caqué, E. Rossinot, M. Chatenet, F. Maillard, Carbon corrosion in proton-exchange membrane fuel cells: From model experiments to real-life operation in membrane electrode assemblies, ACS Catal. 4 (2014) 2258–2267. https://doi.org/10.1021/cs500449q.

[7] L. Castanheira, W.O. Silva, F.H.B. Lima, A. Crisci, L. Dubau, F. Maillard, Carbon corrosion in proton-exchange membrane fuel cells: Effect of the carbon structure, the degradation protocol, and the gas atmosphere, ACS Catal. 5 (2015) 2184–2194. https://doi.org/10.1021/cs501973j.

[8] Z. Zhao, L. Castanheira, L. Dubau, G. Berthomé, A. Crisci, F. Maillard, Carbon corrosion and platinum nanoparticles ripening under open circuit potential conditions, J. Power Sources. 230 (2013) 236–243. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.053.

[9] L. Castanheira, L. Dubau, F. Maillard, Accelerated Stress Tests of Pt/HSAC Electrocatalysts: an Identical-Location Transmission Electron Microscopy Study on the Influence of Intermediate Characterizations, Electrocatalysis. 5 (2014) 125–135. https://doi.org/10.1007/s12678-013-0173-y.

[10] N. Macauley, D.D. Papadias, J. Fairweather, D. Spernjak, D. Langlois, R. Ahluwalia, K.L. More, R. Mukundan, R.L. Borup, Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests, J. Electrochem. Soc. 165 (2018) F3148–F3160. https://doi.org/10.1149/2.0061806jes.

[11] P. Parthasarathy, A. V. Virkar, Electrochemical Ostwald ripening of Pt and Ag catalysts supported on carbon, J. Power Sources. 234 (2013) 82–90. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.115.

[12] S. Touhami, Apparition, détection et propagation des défauts à l'anode des piles à combustible à membrane échangeuse de protons, Université de Lorraine, 2022.

[13] V. Yarlagadda, N. Ramaswamy, R.S. Kukreja, S. Kumaraguru, Ordered mesoporous carbon supported fuel cell cathode catalyst for improved oxygen transport, J. Power Sources. 532 (2022) 231349. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231349.

[14] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, Appl. Catal. B Environ. 56 (2005) 9–35. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021.

[15] K. Shinozaki, J.W. Zack, S. Pylypenko, R.M. Richards, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, Benchmarking the oxygen reduction reaction activity of Pt-based catalysts using standardized rotating disk electrode methods, Int. J. Hydrogen Energy. 40 (2015) 16820–16830. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.024.

[16] K. Shinozaki, J.W. Zack, R.M. Richards, B.S. Pivovar, S.S. Kocha, Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) F1144–F1158. https://doi.org/10.1149/2.1071509jes.

[17] I. Takahashi, S.S. Kocha, Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes, J. Power Sources. 195 (2010) 6312–6322. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.04.052.

[18] E. Padgett, V. Yarlagadda, M.E. Holtz, M. Ko, B.D.A. Levin, R.S. Kukreja, J.M. Ziegelbauer, R.N. Andrews, J. Ilavsky, A. Kongkanand, D.A. Muller, Mitigation of PEM Fuel Cell Catalyst Degradation with Porous Carbon Supports, J. Electrochem. Soc. 166 (2019) F198–F207. https://doi.org/10.1149/2.0371904jes.

[19] R. Sgarbi De Moraes, W. Ait Idir, Q. Labarde, M. Mermoux, P. Wu, J. Mainka, J. Dillet, C. Marty, F. Micoud, O. Lottin, M. Chatenet, Does the platinum-loading in proton-exchange membrane fuel cell cathodes influence the durability of the membrane-electrode assembly?, Ind. Chem. Mater. (2023). https://doi.org/10.1039/D3IM00059A.

[20] A.Z. Weber, A. Kusoglu, Unexplained transport resistances for low-loaded fuel-cell catalyst layers, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 17207–17211. https://doi.org/10.1039/c4ta02952f.

[21] H.A. Gasteiger, J.E. Panels, S.G. Yan, Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading, J. Power Sources. 127 (2004) 162–171. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.013.

[22] C.R. Randall, S.C. DeCaluwe, Predicted Impacts of Pt and Ionomer Distributions on Low-Pt-Loaded PEMFC Performance, J. Electrochem. Soc. 169 (2022) 094512. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac8cb4.

[23] L. Qu, Z. Wang, X. Guo, W. Song, F. Xie, L. He, Z. Shao, B. Yi, Effect of electrode Pt-loading and cathode flow-field plate type on the degradation of PEMFC, J. Energy Chem. 35 (2019) 95–103. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.09.004.

[24] P. Gazdzicki, J. Mitzel, A.M. Dreizler, M. Schulze, K.A. Friedrich, Impact of Platinum Loading on Performance and Degradation of Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes Studied in a Rainbow Stack, Fuel Cells. 18 (2018) 270–278. https://doi.org/10.1002/fuce.201700099.

[25] X. Sun, H. Yu, L. Zhou, X. Gao, Y. Zeng, D. Yao, L. He, Z. Shao, Influence of platinum dispersity on oxygen transport resistance and performance in PEMFC, Electrochim. Acta. 332 (2020) 135474. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135474.

[26] G. Gwak, J. Lee, M. Ghasemi, J. Choi, S.W. Lee, S.S. Jang, H. Ju, Analyzing oxygen transport resistance and Pt particle growth effect in the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 45 (2020) 13414–13427. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.080.

[27] P. Schneider, M. Batool, A.O. Godoy, R. Singh, D. Gerteisen, J. Jankovic, N. Zamel, Impact of Platinum Loading and Layer Thickness on Cathode Catalyst Degradation in PEM Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 170 (2023) 024506. https://doi.org/10.1149/1945-7111/acb8df.

[28] J.P. Owejan, J.E. Owejan, W. Gu, Impact of Platinum Loading and Catalyst Layer Structure on PEMFC Performance, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) F824–F833. https://doi.org/10.1149/2.072308jes.

[29] Y. Ono, T. Mashio, S. Takaichi, A. Ohma, H. Kanasaka, K. Shinohara, The analysis of performance loss with low platinum loaded cathode catalyst layers, ECS Trans. 28 (2010) 69–78. http://dx.doi.org/10.1149/1.3496614

[30] N. Nonoyama, S. Okazaki, A.Z. Weber, Y. Ikogi, T. Yoshida, Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) B416. https://doi.org/10.1149/1.3546038.

[31] A. Kobayashi, T. Fujii, C. Harada, E. Yasumoto, K. Takeda, K. Kakinuma, M. Uchida, Effect of Pt and Ionomer Distribution on Polymer Electrolyte Fuel Cell Performance and Durability, ACS Appl. Energy Mater. 4 (2021) 2307–2317. https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02841

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous vivons dans un monde où il est nécessaire de diminuer les émissions des gaz à effet de serre. Une des méthodes consiste à remplacer les moteurs thermiques dans le domaine des transports lourds par des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Ces dernières possèdent une autonomie plus importante que celles des batteries dû au fait qu'une PEMFC est un convertisseur électrochimique qui ne stocke pas l'énergie chimique, contrairement aux batteries lithium.

Pour le bon fonctionnement d'une pile à combustible, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur pour améliorer les différentes réactions, principalement la réduction de l'oxygène qui limite le plus ses performances. Le catalyseur principalement utilisé est le platine. Ce catalyseur est le gros défaut de la commercialisation de la PEMFC dû au prix important du platine, il correspond à plus de 40% du prix de la PEMFC.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la réduction de la quantité de platine utilisée dans les électrodes par l'utilisation de catalyseurs alternatifs, plus précisément dans la cathode où la réaction de réduction de l'oxygène se déroule. La thèse se situe dans le projet Européen ALPE (Advenced Low-Platinum hierarchical Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells). Elle a été réalisée au sein du LEMTA (Laboratoire Énergies et Mécanique Théorique et Appliquée) entre 2020 et 2023, dans l'objectif d'étudier la durabilité et les performances d'assemblages avec un faible chargement en Pt à la cathode.

Dans un premier temps, une étude sur la couche qui est à l'origine de la limitation de transport de l'oxygène dans les PEMFC fut réalisée. Pour cela, la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) couplée à une modélisation avec des circuits électriques équivalents fut utilisée pour déterminer les paramètres intrinsèques des assemblages. Avec ces paramètres, la longueur caractéristique de diffusion du milieu limitant est calculée : sa valeur correspond à la couche qui est à l'origine de la limitation du transport d'oxygène dans la PEMFC associé à la boucle basse fréquence de l'impédance. Cette étude fut réalisée sur différents assemblages, qui diffèrent du point de vue :

- Des conditions de fonctionnement.
- Du chargements en Pt dans les électrodes.
- Des couches de diffusion des gaz (GDL).
- De la membrane.
- De la tailles de surface de travail.

Concernant les circuits électriques équivalents, deux circuits de la cathode furent utilisés avec deux impédances de diffusion de l'oxygène :

- Un circuit de Randles avec l'impédance de diffusion de Warburg.
- Un circuit de Randles modifié où l'impédance de l'oxygène est déplacé hors du circuit de la cathode (boucle de la capacité de double-couche en parallèle de la résistance de

transfert de charge). Les impédances de diffusion de l'oxygène utilisées sont celles de Warburg (pour un couche active) et Kulikovsky (pour une couche passive). Cette dernière fut déterminée par Kulikovsky en prenant en compte l'impact des paramètres cinétiques de la couche catalytique sur le transport dans la GDL.

Une troisième circuit fût étudié : un circuit électrique équivalent avec les deux impédances de diffusion, l'une à l'intérieur du circuit CCL et l'autre connectée en série. Il s'est avéré que l'une des deux impédances de diffusion devient négligeable lorsqu'on essaie d'identifier les paramètres d'impédance à partir des données expérimentales.

Pour chaque assemblage caractérisé, et quelles que soient les conditions de fonctionnement, nous arrivons à la même conclusion : la couche qui est à l'origine de la limitation pour le transport de l'oxygène dans une PEMFC est la couche de diffusion des gaz (GDL). De ce fait, il est nécessaire d'utiliser un circuit de Randles modifié (impédance de transport de l'oxygène en dehors de la boucle de la capacité de double-couche avec la résistance de transfert de charge) avec l'impédance de Kulikovsky. Cette dernière fut déterminée par Kulikovsky en prenant en compte l'impact des paramètres cinétiques de la couche catalytique sur le transport dans la GDL. De plus, il a été observé que l'ionomère a un impact sur l'impédance à haute fréquence, plus précisément sur la résistance haute fréquence.

Pour la réalisation des autres caractérisations faites au cours de ce travail, différentes cellules furent utilisées :

- Une mono-cellule d'une surface de 6,66 cm² (1,8 x 3,7 cm) possédant un canal en serpentin d'alimentation des gaz avec une profondeur de 0,7 mm et une largeur de 1 mm.
- Une mono-cellule d'une surface de 6,66 cm² (1,8 x 3,7 cm) possédant 4 canaux d'alimentation des gaz serpentins en parallèle de 0,25 mm de profondeur et 0,6 mm de largeur.
- Une cellule segmentée d'une surface de 25 cm² (5 x 5 cm) avec 5 canaux d'alimentation parallèles en serpentin à l'anode et à la cathode. La profondeur de ces canaux est de 0,6 mm avec une largeur de 1 mm. La cathode est segmentée en 20 segments (1,25 x 1 cm), qui sont isolés électriquement : cela permet de mesurer le courant indépendamment sur chacun d'entre eux.

Il a été mis en évidence l'importance de la géométrie des canaux des mono-cellules selon la température de fonctionnement. Lors d'un fonctionnement à 70°C, la cellule de 6,66 cm² avec 4 canaux serpentins possède une plage de conditions opératoires plus restreinte : seulement 35% et 40% HR à 1,5 bar contre la possibilité de fonctionner entre 35% et 70% HR pour 1,5 bar et 35%/40% à 2 bar avec le mono canal. En augmentant la température de fonctionnement, cette différence n'est plus présente : les deux configurations ont des plages de conditions opératoires similaires.

Lorsqu'on change la géométrie de la cellule : 6,66 cm² à 25 cm², les cellules ont un comportement similaire en termes de courbes de polarisation, de tension à une densité de

courant imposée, de surface active électrochimique, et également durant le vieillissement accéléré.

En plus de ces résultats, différentes versions d'assemblages du projet ALPE furent caractérisées (cartographie des performances et vieillissement). Ces différentes versions sont composées d'un catalyseur à base de PtNi avec présence de cuivre. La différence majeure entre les versions est la qualité de dispersion du catalyseur pour réaliser l'électrode liée à la difficulté de réalisation des assemblages. On observe des performances similaires entre les deux dernières versions lors de la cartographie des performances.

De plus, lors d'un fonctionnement sous oxygène pour la dernière version du projet ALPE à faible chargement de platine (0,1 mg_{Pt}/cm^2), de meilleures performances et stabilité furent observées. En effet, les performances sous oxygène sont supérieures à celles de l'assemblage commercial (courbe de puissance supérieure en début de vie et durant le protocole de vieillissement) avec une dégradation similaire.

En dernière partie de la thèse, une étude du chargement en Pt à la cathode sur l'impact des performances et durabilité de la PEMFC fût réalisée. Pour cela, quatre chargements différents en Pt à la cathode furent caractérisés : 0,05 – 0,1 – 0,2 – 0,3 mg_{Pt}/cm^2. Concernant l'anode, elles sont identiques pour chaque assemblage, soit 0,1 mg_{Pt}/cm^2. On observe sans surprise une corrélation entre le chargement à la cathode et les performances : lorsque celui-ci diminue, les performances diminuent également. De plus, les dégradations sont plus importantes quand le chargement en Pt diminue. En complément, on observe une augmentation des différentes résistances (transfert de charge, diffusion et haute fréquence) quand le chargement en Pt diminue.

Une des perspectives de ce travail pourrait être une étude d'amélioration de l'acquisition des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique, exactement sur le pourcentage de variation appliqué autour du point de fonctionnement. Cette étude permettra d'améliorer la qualité des spectres d'impédance électrochimique pour des études à un fonctionnement à haute densité de courant et lorsqu'on diminue le chargement en platine à la cathode.

Une autre perspective sur la modélisation des paramètres est de dissocier la contribution du ionomère (membrane et/ou présent dans la CCL) de la résistance haute fréquence. Cette dissociation sera réalisée durant la thèse d'Aouatef Ouhammi (2023-2026).

Une amélioration de l'interprétation des données est en cours grâce à la thèse de Peizhe Wu (2021-2024). Actuellement l'utilisation de méthodes déterministes de type Nelder-Mead (fminsearch sur Matlab) n'est pas suffisamment efficace pour déterminer les différents paramètres d'un modèle quand celui-ci devient complexe. D'où le sujet de thèse de Peizhe Wu, qui consiste à combiner l'utilisation d'algorithmes stochastiques aux méthodes déterministes pour améliorer la détermination des paramètres. Cela permettra d'utiliser des modèles plus complexes pour l'interprétation des données.

Une étude sur la dégradation et la durabilité des performances sur d'autres types de catalyseur disponible sur le marché serait une des perspectives possibles. Durant la thèse, les catalyseurs commerciaux étudiés étaient seulement composés de Pt/C, il serait intéressant de voir l'évolution des différents paramètres pour des catalyseurs de type PtX/C (comme le PtNiCu/C du projet ALPE)

Concernant les perspectives du projet ALPE, n'ayant pas la main mise sur l'élaboration des catalyseurs, la seule perspective possible actuellement est l'étude complète de la nouvelle version du catalyseur. Cette version possède un type de carbone différent des précédents. De ce fait, il serait intéressant de vérifier si le type de support carboné à un impact important sur les performances et durabilité des assemblages. De plus, ce catalyseur sera étudié avec différent ratio ionomère / carbone : 0,9 – 1,1 – 1,3.

Résumé

La pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) est l'une des technologies les plus prometteuses pour la transition énergétique et la réduction des émissions de gaz à effet de serre dans le domaine des transports lourds. L'un des freins à sa commercialisation réside dans l'utilisation du platine comme catalyseur au sein des électrodes. Le platine est un métal onéreux et présent en quantité limité sur la planète, ce qui restreint le développement de cette technologie. De ce fait, ce travail se concentre sur l'étude des performances et de la durabilité d'électrodes à faible chargement en platine. Différentes caractérisations furent réalisées pour examiner l'impact en termes de performances et de durabilité d'un faible chargement en Pt à la cathode.
Une première étude sur la couche limitant le transport de l'oxygène dans une PEMFC est réalisée à l'aide de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour cela, différents assemblages membrane électrodes (AME) furent caractérisés. Les différences entre les AME proviennent soit du chargement en Pt à la cathode, de la membrane, de la couche de diffusion des gaz (GDL) ou/et de la surface et de la géométrie des plaques bipolaires. On en conclut que la GDL est la couche qui limite le plus le transport de l'oxygène ; cependant, réduire le contenu en platine des électrodes se traduit par une augmentation de la résistance haute fréquence qui pourrait provenir de la diffusion de l'oxygène à travers le film de ionomère.
Une cartographie des performances puis un protocole de vieillissement accéléré (AST) furent également réalisés avec les différents AME testés. La cartographie a pour objectif de déterminer les conditions opératoires donnant les meilleures performances (courbes de polarisation). L'AST quant à lui permet d'évaluer la durabilité des AME à l'aide d'un protocole de cyclage en potentiel et en humidité induit par des variations de courant. Un suivi des dégradations des performances est réalisé pour quantifier cette durabilité. Pour cela, les tests réalisés entre chaque étape d'AST consistent en la mesure des courbes de polarisation, la mesure de la tension durant un fonctionnement de 1h à 1 A/cm², la mesure du courant de perméation de l'hydrogène et celle de la surface active électrochimique des deux électrodes. Il a été observé sur quatre chargements en Pt différent à la cathode, une corrélation entre le chargement et les dégradations subies par l'AME. Lorsque le chargement en Pt diminue, les dégradations sont plus importantes, l'AME est moins performant et moins durable.

Mots-clés : hydrogène, pile à combustible, PEMFC, durabilité, faible chargement en Pt, dégradation, Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Abstract

The proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is one of the most promising technologies for the energy transition and the reduction of greenhouse gas emissions in heavy-duty transport. One of the obstacles to its commercialization lies in the use of platinum as a catalyst in the electrodes: platinum is both expensive and present in limited quantities on the planet. As a result, this work focuses on studying the performance and durability of low-platinum-loaded electrodes. Various characterizations were carried out to examine the impact in terms of performance and durability of low Pt loading at the cathode. An initial study of the layer limiting oxygen transport in a PEMFC was carried out using electrochemical impedance spectroscopy. Different membrane electrode assemblies (MEA) were characterized. The differences between the MEA are due either to Pt loading at the cathode, the membrane, the gas diffusion layers (GDL) and/or the flow field plate geometry and area. It was concluded that the GDL is the layer contributing the most to oxygen transport limitations; however, decreasing the platinum content of the electrodes results in an increase in the high-frequency resistance, which could be due to oxygen diffusion through the ionomer film. Performance mapping and an accelerated stress test (AST) were also carried out with the various MEA tested. The aim of performance mapping is to determine the operating conditions giving the best performance (polarization curve). AST is used to evaluate the durability of MEA using a potential and current-induced humidity cycling protocol. Performance degradation is monitored to quantify durability. To this purpose, the tests carried out between each AST step consist in measuring polarization curves, voltage during 1h operation at 1 A/cm², hydrogen permeation current and electrochemical active surface of both electrodes. Over four different Pt loadings at the cathode, a correlation was observed between loading and MEA degradation. As Pt loading decreases, degradation becomes more pronounced, and the MEA is less efficient and less durable.

Keywords: hydrogen, fuel cell, PEMFC, durability, low Pt loading, degradation, Electrochemical Impedance Spectroscopy.