



HAL
open science

Mécanismes de vieillissement de l'Assemblage-Membrane-Électrodes dans une pile à combustible de type PEM par approche expérimentale

Botao Huang

► **To cite this version:**

Botao Huang. Mécanismes de vieillissement de l'Assemblage-Membrane-Électrodes dans une pile à combustible de type PEM par approche expérimentale. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0268 . tel-01749462

HAL Id: tel-01749462

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749462>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

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>

THÈSE

présentée
pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Spécialité : Génie des Procédés

par

Botao HUANG

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Master Mécanique, Energie, Procédés et Produits

Mécanismes de vieillissement de l'Assemblage-Membrane-Électrodes dans une pile à combustible de type PEM par approche expérimentale

soutenue le 17 juillet 2012 devant le jury composé de :

Rapporteurs :

M.C. Péra	Professeur	FEMTO ST-UFC-Belfort
M. Chatenet	Professeur	LEPMI-INPG-Grenoble

Examineurs :

M. Cassir	Professeur	LECIME-ParisTech-Paris
S. Besse	Ingénieur-Docteur	Hélion-Aix en provence
S. Didierjean	Professeur	LEMTA-UL-Nancy
C. Bonnet	Maître de conférences (co-directrice de thèse)	LRGP-UL-Nancy
F. Lopicque	Directeur de recherche (directeur de thèse)	LRGP-CNRS-Nancy

Invitée :

M. Hinaje	Maître de conférences, HDR	GREEN-UL-Nancy
------------------	----------------------------	----------------

Laboratoire Réaction et Génie des Procédés- UPR 3349 CNRS
1, rue Grandville-B.P. 20451-54001-Nancy

École Doctorale RP2E (Ressources Procédés Produits Environnement)

Table des matières

NOMENCLATURE	7
INTRODUCTION	11
I GENERALITES SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA PEMFC	15
I.1 Principe de fonctionnement d'une PEMFC	17
I.2 Eléments composant une PEMFC	17
I.3 Membrane	18
I.3.1 Dégradations mécaniques de la membrane	19
I.3.2 Dégradations thermiques de la membrane	20
I.3.3 Dégradations chimiques de la membrane	21
I.3.4 Stratégies contre la dégradation de la membrane	22
I.4 Electrodes	23
I.4.1 Stabilité thermodynamique du Pt	25
I.4.2 Dissolution du Pt	25
I.4.3 Redéposition des particules de Pt en couche catalytique	27
I.4.4 Agglomération des particules de Pt dans la couche catalytique	28
I.4.5 Reprécipitation des particules de Pt dans la membrane	28
I.4.6 Dégradation du support carboné	29
I.4.7 Impact des cations métalliques sur le catalyseur	31
I.4.8 Catalyseurs de PtRu/C	31
I.4.9 Stratégies contre la dégradation de la couche catalytique	32
I.5 Couches de diffusion	34
I.5.1 Vieillissement de la GDL	34
I.5.2 Stratégies contre la dégradation de la GDL	35
I.6 Plaques bipolaires	36
I.6.1 Vieillissement de la plaque bipolaire	36
I.6.2 Stratégies contre la dégradation de la plaque bipolaire	38
I.7 Joint d'étanchéité	39
I.8 Résumé	40
II BANC D'ESSAIS ET OUTILS DE DIAGNOSTIC	47
II.1 Contexte du projet ANR DamaS	49
II.2 Description du banc d'essais	50
II.2.1 Banc d'essais	50
II.2.2 Piles étudiées	51
II.2.2.1 Caractéristiques de l'AME, des GDL et des joints	51

II.2.2.2	Caractéristiques des plaques bipolaires et des plaques collectrices de courant	51
II.2.3	Conditions opératoires nominales	53
II.2.4	Potentiostat et booster	53
II.2.5	Alimentation des réactifs	54
II.2.6	Gestion de l'humidité relative des réactifs	55
II.2.7	Débits et fractions molaires en sortie du système	57
II.2.7.1	Flux à la sortie de la cathode	57
II.2.7.2	Flux à la sortie de l'anode	58
II.3	Description des outils de diagnostic	58
II.3.1	Caractérisations en-ligne	58
II.3.1.1	Chronopotentiométrie (CP)	58
II.3.1.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	60
II.3.1.3	Gestion de l'eau dans la pile	63
II.3.1.4	Analyse chimique de l'eau à la sortie de PEMFC	68
II.3.2	Caractérisations hors-ligne	68
II.3.2.1	Voltammétrie cyclique (CV)	68
II.3.2.2	Voltammétrie linéaire (LSV)	70
II.3.3	Analyses post-mortem	72
II.3.3.1	Résonance magnétique nucléaire (NMR)	72
II.3.3.2	Imagerie par résonance magnétique (MRI)	75
II.3.3.3	Microscopie électronique à transmission (TEM)	75
II.3.3.4	Microscopie électronique à balayage (SEM)	76
II.3.3.5	Diffraction des rayons-X (XRD)	76
II.4	Comparaison des performances et des vieillissement des AME neufs	77
III ETUDE EXPERIMENTALE DU CYCLAGE D'HUMIDITE RELATIVE SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA PEMFC		79
III.1	Protocoles expérimentaux	82
III.2	Effet du cyclage à forte HR de l'air à 62%/100%	85
III.2.1	Suivi de tension de la pile	85
III.2.2	Gestion de l'eau dans la pile	86
III.2.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique	88
III.2.3.1	Résistance ohmique	88
III.2.3.2	Résistance au transfert de charges cathodique	89
III.2.3.3	Résistance de diffusion	90
III.2.4	Perméation des gaz	91
III.2.5	Surface électroactive du catalyseur	92
III.2.6	Analyses post-mortem	93
III.2.6.1	Dégradation de la membrane	93
III.2.6.2	Dégradation des couches catalytiques	96
III.2.6.3	Dégradation des GDL	98
III.2.7	Résumé	100
III.3	Effet du cyclage à faible HR de l'air à 62%/0%	101
III.3.1	Suivi de tension de la pile	101
III.3.2	Perméation des gaz	102
III.3.3	Gestion de l'eau de la pile	103

III.3.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique	104
III.3.4.1	Résistance ohmique et résistance au transfert de charge cathodique	104
III.3.4.2	Résistance de diffusion cathodique	106
III.3.5	Surface électroactive du catalyseur	108
III.3.6	Analyses post-mortem	109
III.3.6.1	Dégradation de la membrane	109
III.3.6.2	Dégradation des couches catalytiques	111
III.3.6.3	Dégradation des GDL	112
III.3.7	Résumé	112
III.4	Effet d'échelle de piles pendant le cyclage à faible HR	114
III.4.1	Suivi de tension de la pile	114
III.4.2	Perméation de l'hydrogène	115
III.4.3	Gestion de l'eau dans la pile	117
III.4.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique	119
III.4.4.1	Résistance ohmique	119
III.4.4.2	Résistance de diffusion cathodique	120
III.4.4.3	Résistance au transfert de charges cathodique	121
III.4.5	Surface électroactive du catalyseur	122
III.4.6	Analyses post-mortem	123
III.4.6.1	Dégradation de la membrane	123
III.4.6.2	Dégradation des couches catalytiques	124
III.4.6.3	Dégradation des GDL	125
III.4.7	Résumé	126
III.5	Conclusion	128
IV ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EFFET DE PERFORATION SUR LE VIEILLISSEMENT DE L'AME DE LA PEMFC		129
IV.1	Protocoles expérimentaux	131
IV.2	Perméation de l'hydrogène	133
IV.3	Surface électroactive du catalyseur	136
IV.4	Gestion de l'eau dans la pile	138
IV.4.1	Coefficient de partage en eau α	138
IV.4.2	Coefficient d'état de l'eau W	140
IV.4.3	Pourcentage de surface mouillée de l'AME	140
IV.5	Suivi de tension de la pile	141
IV.6	Spectroscopie d'impédance électrochimique	142
IV.6.1	Résistance ohmique	142
IV.6.2	Résistance au transfert de charges cathodique équivalente	143
IV.6.3	Résistance de diffusion	145
IV.7	Conclusion	148
CONCLUSION GENERALE		149
Table des figures		151
Liste des tableaux		155

Table des matières

NOMENCLATURE

Lettres romaines

C	Capacité équivalente	(F)
e	Résidu	($-$)
H	Largeur de l'AME	(cm)
i	Densité de courant	($A\ cm^{-2}$)
I	Courant	(A)
J	Flux molaire	($mol\ s^{-1}$)
L	Longueur de l'AME	(cm)
n	Nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique	($-$)
n	Exposant de l'élément à phase constante	($-$)
P	Pression	(atm)
Q	Charge	(C)
Q	Pseudo-capacité	($S\ s^n$)
R	Résistance spécifique	($ohm\ cm^2$)
S	Surface	(cm^2)
t	Temps	(s)
T	Température	(K)
U	Tension	(V)
W	Coefficient d'état de l'eau	($-$)
y	Titre molaire	($-$)
Z	Impédance	(Ω)

Lettres grecques

α	Coefficient de partage en eau	($-$)
ϕ	Déphasage	rad
η	Surtension	(V)
λ	Coefficient stoechiométrique d'alimentation	($-$)
τ	Constante de temps	(s)
v	Vitesse de balayage	($V\ s^{-1}$)
ω	Pulsation	($rad\ s^{-1}$)

Indices

A	Anode
Air	Air
amb	Ambiant
C	Cathode

NOMENCLATURE

cell	Cellule
cond	Condensation
cons	Consommation
ct	Transfert de charge
diff	Diffusion
dl	Double couche
EO	Electro osmose
e^-	Electron
éq	Equivalent
est	Estimé
H	Hydrogène
H ₂	Dihydrogène
H ₂ O	Eau
hum	Humidification
in	Entrée
N ₂	Diazote
O ₂	Dioxygène
ohm	Ohmique
out	Sortie
Pt	Platine
prod	Production
rév	Réversible
upd	Underpotential deposition

Exposants

A	Anode
C	Cathode
cross	De l'anode vers la cathode
g	Gaz
l	Liquide
perforation	Traversant la perforation
perméation	Traversant la membrane
sat	Saturation
tot	Total

Abréviations

AME	Assemblage Membrane-Electrodes
ATR	Attenuated Total Reflection
BET	Méthode Brunauer, Emmett et Teller
CL	Catalytic Layer
CP	Chronopotentiometry
CV	Cyclic voltammetry
ECSA	Electrochemical surface area
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy

EPDM	Ethylene Propylene Diene Monomer
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
e-PTFE	expanded-Polytetrafluoroethylene
FEP	Fluorinated Ethylene Propylene
FIC	Flow rate indicator and controller
GDL	Gas Diffusion Layer
GDOES	Spectroscopie d'émission optique à décharge luminescente
HR	Humidité Relative
ICP-MS	Spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif
IRND	Spectroscopie InfraRouge Non Dispersante
IRTF	Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier
LSV	Linear sweep voltammetry
MPL	MicroPorous Layer
MPS	MacroPorous Substrate
MRI	Magnetic resonance imaging
NMR	Nuclear magnetic resonance
OCV	Open circuit voltage
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PAC	Pile à combustible
PANI	PolyANiline
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PFSA	PolyFluoroSulFonic Acid
PP	PolyPropylène
PPS	Sulfure de polyphénylène, PolyPhenylene Sulfide
PPY	PolyPYrrole
PTFE	PolyTetraFluoroEthylène
PVD	Physical Vapor Deposition
PVDF	Fluorure de polyvinylidène, PolyVinyliDene Fluoride
SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
TIC	Temperature indicator and controller
XPS	X-ray Photoelectron Spectrometry
XRD	X-ray diffraction

Constante

\mathcal{F} Nombre de Faraday

(96487 $A \cdot s \cdot mol^{-1}$)

NOMENCLATURE

INTRODUCTION

Afin de diminuer le recours aux énergies fossiles au bénéfice des énergies moins polluantes et dévoreuses, il devient urgent de développer des énergies plus respectueuses de l'environnement et économes en ressources naturelles. Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit de l'énergie chimique d'une réaction directement en énergie électrique tout en dégageant de la chaleur. Lorsqu'en 1802 Henry David énonce le principe de l'électrolyse inverse, il met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. Partant de ce procédé, William Grove expérimenta en 1839 la première pile à combustible produisant de l'électricité, de la chaleur et un produit de réaction, l'eau. Depuis cette découverte, différents types de piles à combustible ont été mises en œuvre, fonctionnant à des températures pouvant aller de quelques dizaines de degrés Celsius à plus de 1000°C , selon l'électrolyte utilisé et les réactions aux électrodes.

Parmi les différents types de piles à combustible, la pile à combustible de type membrane échangeuse d'ions (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell) représente une voie prometteuse en raison du rendement élevé de la conversion énergétique, du respect environnemental et du faible danger d'utilisation, à des températures inférieures à 100°C . Cependant, cette technologie, qui fait appel à de multiples domaines de compétences, de l'électrochimie à la catalyse en passant par le génie électrique ou chimique, se heurte à de nombreux problèmes relevant de la technologie, de la gestion délicate de l'eau ou encore des coûts d'investissement. Pour pouvoir être compétitive par rapport aux moteurs à combustion classiques, une durée de vie minimale de 40000 h pour des applications stationnaires et de 5000-20000 h pour des applications automobiles est souhaitée [N. 08]. L'amélioration de la durabilité de la pile est considérée comme le défi le plus important dans le développement pour la commercialisation à grande échelle de la PEMFC.

La dégradation des performances d'une pile à combustible est inévitable mais la vitesse de dégradation peut être minimisée si on parvient à comprendre les mécanismes des dégradations réversibles et irréversibles. Les mécanismes de dégradation de différents composants (la membrane, le catalyseur, le support de catalyseur, les couches de diffusion GDL) de la PEMFC ont été rapportés dans plusieurs revues [WYM⁺08, BMP⁺07, ZYW⁺09]. La dégradation de ces composants a un lien étroit avec des conditions opératoires néfastes au fonctionnement de la PEMFC, par exemple, l'épuisement des réactifs, l'exposition à des polluants, la température ou l'humidité inadaptée, la densité de courant faible voire nul, les cyclages en humidité/température/potentiel, etc. Dans cette thèse, nous nous intéressons essentiellement aux cyclages à forte et à faible humidités, à l'effet d'échelle et à la présence d'une perforation de l'assemblage membrane électrode (AME) sur le vieillissement.

INTRODUCTION

sement de divers composants de la pile.

Le chapitre I commence brièvement par le principe de fonctionnement et les éléments composants une PEMFC. Puis une étude bibliographique est effectuée sur les mécanismes de dégradations de la membrane, du catalyseur, du support de catalyseur, des GDL, des plaques bipolaires et des joints d'étanchéité ainsi que les stratégies contre ces dégradations.

Le chapitre II présente tout d'abord les caractéristiques du banc d'essais et les piles employées dans les études expérimentales de cette thèse. Ensuite les conditions opératoires nominales recommandées par le fournisseur des piles et le fonctionnement du système sont décrits. Enfin des méthodes de diagnostic en-ligne (i.e. la chronopotentiométrie CP, la spectroscopie d'impédance électrochimique EIS, le bilan de matière de la pile, l'analyse chimique de l'eau à la sortie de la pile) et celles hors-ligne (i.e. les voltammétries linéaire LSV et cyclique CV) ainsi que des analyses post-mortem (i.e. la résonance magnétique nucléaire des protons ^1H NMR, l'imagerie par résonance magnétique MRI, la microscopie électronique à transmission TEM, la microscopie électronique à balayage SEM et la diffraction de rayon-X XRD) sont présentées. Ces outils ont servi à identifier les défauts dans la PEMFC et à analyser les mécanismes de vieillissement au sein de la pile lors des travaux expérimentaux.

Le chapitre III s'intéresse au cyclage en humidité relative (HR) de l'air d'une pile de 25 cm^2 . La plupart des travaux publiés concernent le cyclage en HR de gaz par alternance de gaz sec/saturé (0%/100% HR) ce qui ne permet pas de différencier l'effet de chacune de ces conditions extrêmes. De plus, la durée d'alternance de cyclage dans ces travaux était relativement court ($< 1\text{ h cycle}^{-1}$). Dans cette thèse, les cyclages à forte HR (62%/100% HR) et à faible HR (62%/0% HR) sont étudiés en comparaison avec une pile fonctionnant à HR d'air constante (62% HR) afin de mettre en évidence les impacts d'une HR forte ou faible. La durée d'alternance est plus longue que celle des travaux antérieurs, soit de 24 h cycle^{-1} , ce qui est probablement plus pertinent pour les applications stationnaires et automobiles de la PEMFC. En utilisant les outils de diagnostic présentés dans le chapitre II, les mécanismes de vieillissement dus aux forte et faible HR sont déterminés. Enfin la comparaison entre des comportements de la pile de 25 cm^2 et de la pile de 100 cm^2 ayant subi le cyclage à faible HR permet d'étudier l'effet d'échelle.

Le chapitre IV s'intéresse à l'effet de la perforation de l'AME à la fois sur les performances et sur le vieillissement de la pile. Dans la littérature, très peu de travaux sont ciblés sur la simulation de trou et sur l'effet de trou en termes de durabilité de la PEMFC. Dans cette thèse, les dégradations de deux AME perforés par des punaises de taille différente (0,7 mm et 1,2 mm de diamètre) d'une pile de 100 cm^2 , sont étudiées et comparées à celles d'un AME sans trou.

Cette thèse fait l'objet de deux articles dans des journaux internationaux à comité de relecture [[HCB+12a](#),[HCB+12b](#)], de deux articles soumis dans des journaux internationaux à comité de relecture [[HCB+](#),[LBH+](#)], de trois communications dans des congrès internationaux avec actes de congrès, de trois communications sans actes ainsi que d'un chapitre d'ouvrage [[LBHC12](#)]. Ce travail s'inscrit également dans un projet ANR (N° ANR-08-JCJC-0052) intitulé DamaS dans lequel le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

(LRGP), le Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) et le Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy (GREEN), tous trois de CNRS-Université de Lorraine, sont impliqués.

Chapitre I

GENERALITES SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA PEMFC

Sommaire

I.1	Principe de fonctionnement d'une PEMFC	17
I.2	Eléments composant une PEMFC	17
I.3	Membrane	18
I.3.1	Dégradations mécaniques de la membrane	19
I.3.2	Dégradations thermiques de la membrane	20
I.3.3	Dégradations chimiques de la membrane	21
I.3.4	Stratégies contre la dégradation de la membrane	22
I.4	Electrodes	23
I.4.1	Stabilité thermodynamique du Pt	25
I.4.2	Dissolution du Pt	25
I.4.3	Redéposition des particules de Pt en couche catalytique	27
I.4.4	Agglomération des particules de Pt dans la couche catalytique	28
I.4.5	Reprécipitation des particules de Pt dans la membrane	28
I.4.6	Dégradation du support carboné	29
I.4.7	Impact des cations métalliques sur le catalyseur	31
I.4.8	Catalyseurs de PtRu/C	31
I.4.9	Stratégies contre la dégradation de la couche catalytique	32
I.5	Couches de diffusion	34
I.5.1	Vieillissement de la GDL	34
I.5.2	Stratégies contre la dégradation de la GDL	35
I.6	Plaques bipolaires	36
I.6.1	Vieillissement de la plaque bipolaire	36
I.6.2	Stratégies contre la dégradation de la plaque bipolaire	38
I.7	Joint d'étanchéité	39
I.8	Résumé	40

Ce chapitre présente brièvement le principe de fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Puis une étude bibliographique sur le vieillissement de la PEMFC présente les mécanismes de dégradation des différents composants de la pile ainsi que des solutions stratégiques contre le phénomène de vieillissement d'après des travaux de recherche récents, résumés dans le Tableau I.1.

I.1 Principe de fonctionnement d'une PEMFC

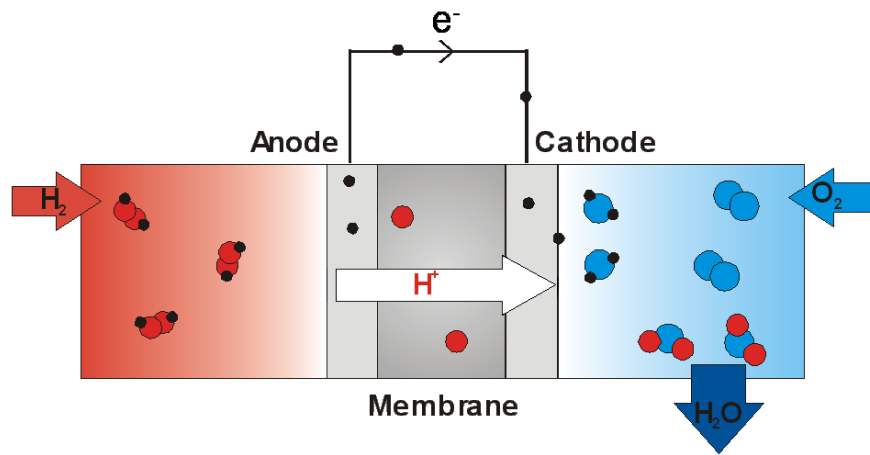


FIGURE I.1 – Principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM

Une pile à combustible de type membrane échangeuse de protons (en anglais : proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) est un générateur électrochimique qui combine de l'hydrogène à de l'oxygène pour produire de l'électricité et de l'eau (Figure I.1). Une pile élémentaire est constituée de deux électrodes en contact avec un électrolyte. L'anode est alimentée en combustible (hydrogène) et la cathode est alimentée en comburant (oxygène ou air). L'oxydation du combustible produit les électrons collectés à l'anode qui doivent alimenter la cathode en passant dans le circuit électrique extérieur, et des ions H^+ .



À la cathode, l'oxygène réagit avec les électrons produits à l'anode et les ions H^+ traversant l'électrolyte pour former de l'eau.



Les deux réactions se produisent simultanément. Ainsi, l'électrolyte n'admet en théorie que le passage des ions H^+ entourés de molécules d'eau et les électrons passent par un circuit électrique externe.

I.2 Éléments composant une PEMFC

Même si le principe de fonctionnement d'une PEMFC est assez simple, sa mise en œuvre l'est relativement moins et les éléments qui composent une cellule doivent posséder

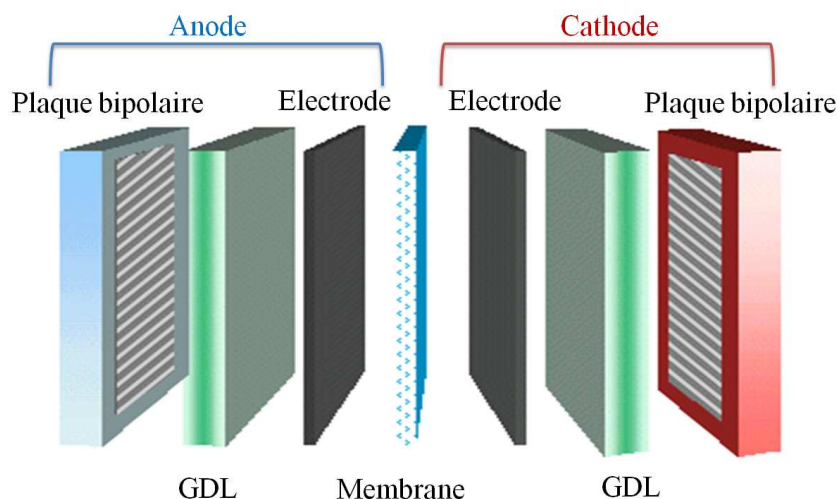


FIGURE I.2 – Les composants constitutifs d'une PEMFC

des caractéristiques très spécifiques (mécanique, thermique et chimique) afin de :

- Alimenter la cellule en réactifs de manière uniforme ;
- Séparer l'un de l'autre les compartiments anodique et cathodique ;
- Faciliter le transport des électrons ;
- Maintenir la température de la pile constante et uniforme ;
- Evacuer l'eau produite au sein de la cellule lors de la réaction électrochimique ;
- Evacuer les réactifs en excès, etc.

Les éléments constitutifs d'une pile à combustible de type PEMFC sont représentés en Figure I.2. Aux extrémités, les plaques bipolaires permettent la distribution des réactifs et l'évacuation du produit de la réaction électrochimique ainsi que des réactifs en excès. Les couches de diffusion (en anglais : Gas Diffusion Layer, GDL) assurent une répartition uniforme des réactifs vers les électrodes et facilitent la gestion de l'eau au sein de la pile. Les électrodes sont le siège des réactions électrochimiques. La membrane sépare les compartiments anodique et cathodique et joue le rôle de l'électrolyte en n'admettant que le passage des protons. L'ensemble de la membrane et des deux électrodes forment ce qui est souvent appelé l'Assemblage Membrane-Electrodes (AME).

I.3 Membrane

Lors du fonctionnement de la pile à combustible, la membrane joue un rôle très important. D'une part, elle sépare les deux compartiments anodique et cathodique en ne laissant passer ni les gaz ni les électrons ; d'autre part, elle doit posséder une bonne conductivité protonique pour que la réaction électrochimique puisse avoir lieu correctement.

Pour la pile à combustible de type PEM, une grande famille de membrane acide couramment utilisée est la membrane d'acide perfluorosulfonique (en anglais : perfluorinated sulfonic acid, PFSA). Celle-ci a pour structure de base un poly-tetrafluoroéthylène (en

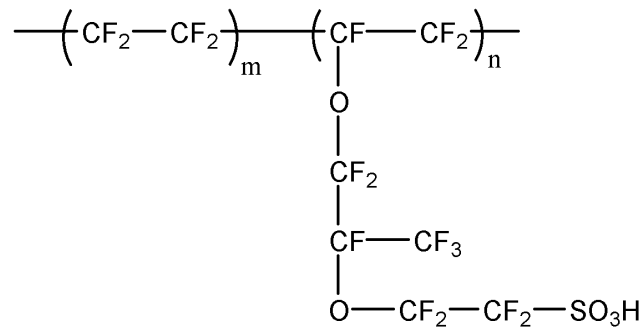


FIGURE I.3 – Structure chimique de la membrane PFSA [SRW09].

anglais : polytetrafluoroethylene, PTFE) sur lequel sont greffés des petites chaînes latérale comportant des groupements sulfonates. Son épaisseur est généralement comprise entre 18 et 180 μm . La membrane est inerte dans un environnement oxydant ou réducteur. La structure chimique de la membrane PFSA (cas du Nafion[®]) est représentée en Figure I.3. Il s'agit d'un polymère solide, où seuls les cations, et notamment les protons (H^+), sont mobiles et libres d'être transportés à travers la membrane, d'un groupement sulfonate à un autre. Les ions négatifs (SO_3^-) quant à eux sont fixés sur la partie hydrophobe du polymère qui constitue la membrane. Pour garantir une bonne conductivité ionique, cette membrane doit toujours être bien humidifiée pour faciliter le déplacement des protons car les protons sont solvatés par l'eau.

I.3.1 Dégradations mécaniques de la membrane

Les défauts mécaniques de la membrane dans une PEMFC peuvent se produire sous la forme de perforations, de déchirures ou de fissures. Ceux-ci peuvent être des défauts congénitaux de la membrane et/ou créés lors de la fabrication de l'AME. De plus, lors de l'assemblage et du serrage de la cellule PEMFC, l'AME est comprimé entre deux plaques bipolaires et deux GDL ; une pression excessive ou non-uniforme voire un mauvais montage peuvent être à l'origine de cette dégradation mécanique. La formation de déchirures et de microfissures peut être observée dans des régions où la contrainte locale est importante [BMP+07, WYM+08].

La défaillance mécanique de la membrane peut être causée par l'effet du changement des conditions opératoires (i.e. pression, température, humidité relative (HR), etc.) pendant le fonctionnement de la PEMFC. Si la pression différentielle entre les deux compartiments cathodique et anodique est importante ($\Delta P > 0,03 \text{ bar}$), des microfissures au niveau de la membrane peuvent se former et les réactifs peuvent passer dans l'autre compartiment. Des déchirures de la membrane peuvent également se produire lors d'une variation importante de la température de la pile à cause d'un coefficient de dilatation différent pour chacun des composants de la cellule. Lors de la variation de l'humidité dans la cellule, le gonflement, le rétrécissement [SB11, TSJ+07] et le fluage [BMP+07, JKC+10, SHR10] de la membrane peuvent avoir lieu. Au cours du temps de fonctionnement, des défauts physiques de la microstructure du polymère solide peuvent apparaître. Le rétrécissement de

la membrane lors d'une humidification faible et le gonflement de la membrane dans des conditions très humides sont considérés comme des contraintes mécaniques principales dans l'assemblage d'une PEMFC. La déformation de la membrane liée aux variations d'humidité, sont préjudiciables sur la durabilité mécanique de la membrane puisque des fissures peuvent se former et se propager. Cette variation dimensionnelle de la membrane peut également favoriser la délamination entre les couches catalytiques et la membrane.

Une autre cause des défaillances mécaniques de la membrane est la précipitation des particules de catalyseur au sein de la membrane (cf. Section 1.4.5). Cette dernière influe sur la performance et la durabilité de la membrane [RHL⁺11]. Dans un premier temps, la détérioration de la membrane se localise à l'interface particule-membrane puis elle se propage à la zone autour en formant des micro-fissures. D'autre part, d'après Wu et al. [WYM⁺08], la présence des particules de catalyseur diminue la conductivité protonique et réduit significativement la ductilité de la membrane. Iojoiu et al. [IGM⁺07] soulignent que la présence de cations Pt^{z+} dans la membrane peut réduire la conductivité protonique de la membrane et affecter ses propriétés thermo-mécaniques.

Les défauts mécaniques de la membrane peuvent favoriser l'augmentation de la perméation des gaz. En conséquence, la réaction exothermique de la combinaison de l'hydrogène avec de l'oxygène se produit en surface du catalyseur et des surchauffes locales se produisent. Le cycle destructif entre l'augmentation du gaz crossover et la formation des trous est établi. Cela peut également avoir des conséquences aggravées par la combinaison des dégradations physiques et chimiques [WYM⁺08], développées ci-après.

I.3.2 Dégradations thermiques de la membrane

L'opération d'une PEMFC à température élevée ($>60^{\circ}C$) présente plusieurs avantages :

1. Amélioration de la cinétique électrochimique de la réaction de réduction de l'oxygène (en anglais : oxygen reduction reaction, ORR) ;
2. Renforcement de la co-génération de chaleur et d'électricité, ceci est particulièrement intéressant dans des applications stationnaires ;
3. Diminution du besoin en refroidissement du système, cela est spécialement important en application automobile où la taille du moteur est limitée par la capacité du radiateur ;
4. Réduction de la susceptibilité à la contamination, i.e. tolérance au CO présent dans le combustible issu de reformage accrue.

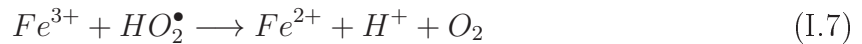
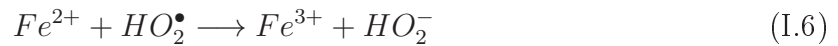
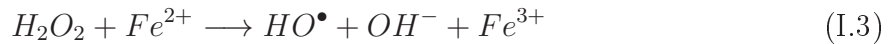
La température opératoire de la PEMFC est généralement comprise entre 60 et $80^{\circ}C$ car la membrane de type PFSA conventionnelle (Nafion[®]) se décompose à des températures plus élevées puisque sa température de transition vitreuse est d'environ $80^{\circ}C$. Quand la température atteint $150^{\circ}C$, la structure chimique du Nafion[®] commence à être affectée. Au-delà de $200^{\circ}C$, la rupture des groupements sulfonates commence à avoir lieu [CWY⁺06, WYM⁺08]. Par ailleurs, récemment Collette et al. [CTE⁺12] ont montré que le groupement terminal sulfonique du Nafion[®] peut être transformé en anhydride sulfonique, même à $80^{\circ}C$, lors du stockage dans un environnement humide (HR=80-95%)

pendant plusieurs mois (environ 254 jours selon ces auteurs).

Lors des applications automobiles et stationnaires, la membrane doit pouvoir résister à des températures inférieures à 0°C et au cyclage en température. Lors du démarrage à froid, la gestion de l'eau dans la cellule est très importante. De l'eau résiduelle peut geler et bloquer les pores du catalyseur et de la GDL [KCSPW04, JAKL11], en conséquence, l'épuisement local du réactif peut avoir lieu. De l'eau présente dans la pile peut geler, conduisant à une expansion physique. Pendant le fonctionnement en pile, la température du système augmente, l'eau dégèle conduisant à une réduction en volume. Les changements en phase et en volume de l'eau résiduelle dans la cellule ont un effet néfaste sur les performances de la pile [GZF+11] en terme de durée de la vie de la membrane en favorisant l'augmentation de la micro-porosité et la formation du fluage [FISS11].

I.3.3 Dégradations chimiques de la membrane

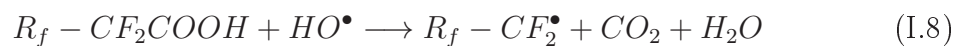
La présence de cations étrangers peut avoir un impact sur les performances et sur la durée de vie des PEMFCs. Ces cations sont probablement issus de la corrosion des différents composants (i.e. Pt^{2+} , Ru^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , etc.) lors du fonctionnement de la pile. Ils peuvent également provenir de l'eau d'humidification des gaz réactifs (i.e. Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.). D'une part, la plupart des cations métalliques (i.e. Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , etc.) ont une meilleure affinité avec le groupement sulfonate de la membrane que H^+ [CWY+06, CSG+07, PWKB00]. D'autre part, la contamination de la membrane par des ions métalliques influence le transfert d'eau entre l'anode et la cathode. Ainsi le flux d'eau traversant la membrane de la cathode vers l'anode diminue, conduisant à un assèchement de l'anode et à la diminution de la conductivité [WYM+08]. La présence d'ions métalliques (i.e. Fe^{2+} , Cu^{2+} , etc.) favorise également la formation de radicaux libres [WYM+08, IKK+06].



Les radicaux HOO^\bullet et HO^\bullet sont à l'origine des dégradations chimiques suivantes :

1. **Attaque des groupements terminaux** [BMP+07, WYM+08, CWY+06, ZYW+09]

Les groupements terminaux contenant H formés inévitablement pendant le processus de synthèse de la membrane, par exemple : $-COOH$, $-CHF_2$ [HHX+05], sont considérés comme agent inducteur de la dégradation chimique de la membrane. Les mécanismes de l'attaque du groupement carboxylate en fin de chaîne sont les suivants :





2. *Clivage de la chaîne latérale* [XH07]

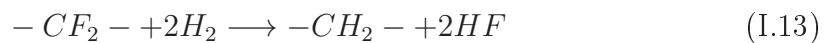
Le mécanisme détaillé du clivage de la chaîne latérale n'est pas encore bien compris, i.e. les conditions d'apparition, la nature de l'amorceur et la localisation de l'attaque. La localisation de l'attaque peut être la liaison $-CF-$, la liaison éther $-C-O-C-$ ou la liaison d'acide sulfonique $-C-SO_3H$ à la chaîne latérale. En considérant X l'espèce inconnue qui initialise l'attaque de la chaîne latérale, $-C-SO_3H$ ici par exemple, le schéma du clivage proposé suit deux étapes :



Même si la localisation exacte de l'amorçage de l'attaque est mal connue, selon l'équation I.11 et d'après [XH07], un groupement d'acide carboxylique est formé sur la chaîne du polymère avec détachement de la chaîne latérale. Ensuite, la chaîne principale du polymère se décompose en formant deux groupements terminaux d'acide carboxylique.

3. *Défluorination* [WYM+08, CWY+06]

En présence de l'hydrogène, la défluorination de la membrane peut avoir lieu selon le mécanisme ci-dessous [SSSF98] et cela peut rendre le polymère plus sensible à l'attaque par des radicaux en introduisant plus de groupements hydrogénés :



Afin de déterminer le mécanisme prédominant dans la dégradation chimique de la membrane, Franck-Lacaze et al. [FLBC+10] estiment le rapport de la quantité de F et S perdue grâce à l'analyse, par la chromatographie ionique, de l'eau à la sortie de la pile.

I.3.4 Stratégies contre la dégradation de la membrane

Afin d'éviter les défauts mécaniques de la membrane, l'AME et les plaques bipolaires doivent être bien conçus en rendant par exemple, l'humidité de la pile la plus uniforme possible lors du fonctionnement [WYM+08]. Curtin et al. [CLH+04] expliquent que la membrane de Nafion[®] produite par un nouveau procédé (advanced extrusion technologies) a amélioré sa durabilité mécanique, comparée avec une membrane de Nafion[®] conventionnelle. D'autre part, la résistivité mécanique de la membrane PFSA peut être améliorée par du PTFE-expansé (en anglais : expanded-PTFE, e-PTFE). Gore Fuel Cells Technologies développe des membranes renforcées par e-PTFE [CWY+06, BDG+06]. Comme

l'e-PTFE diminue la conductivité protonique de la membrane renforcée, l'épaisseur de ce type de membrane est généralement plus faible que celle du Nafion[®]. Cleghorn et al. [CMM⁺06] ont réussi à faire fonctionner une pile avec une membrane Gore[®] pendant 26300 h (hydrogène et air saturés à densité de courant constante (0.8 A cm^{-2})) avec une faible vitesse de dégradation, $4\text{-}6 \mu\text{V h}^{-1}$. Tang et al. [TWPW07] montrent que la membrane PFSA/ePTFE (épaisseur : $14 \mu\text{m}$) est plus résistante à la perméation de l'hydrogène que le Nafion[®] NRE-211 (épaisseur : $25 \mu\text{m}$) après 4500 cyclage d'humidité (0%/100% HR) en indiquant une meilleure résistance mécanique.

Du e-PTFE peut renforcer également la stabilité thermique du Nafion[®] jusqu'à 150°C grâce à la résistivité des liaisons $C - F$ et l'effet du blindage d'électronégativité de l'atome F [WYM⁺08]. Selon les études de Péron et al. [PEH⁺11] et de Stassi et al. [SGP⁺11], la membrane PFSA aux chaînes latérales courtes obtenue par modification chimique du Nafion[®] conventionnel, possède de meilleures performances à température élevée que du Nafion[®] conventionnel (PFSA aux chaînes latérales longues). D'ailleurs, des membranes non-perfluorées, par exemple des membranes à base de polybenzimidazole [PCR⁺11, GBCM12], de polyimide [LLW⁺12] et de pyridine [GDKN12], ont montré leur haute stabilité thermique et sont souvent appliquées pour des PEMFC à températures modérées ou élevées (160°C , 70°C et 180°C , respectivement). Afin de prévenir toute dégradation de la membrane à faible température ($< 0^\circ\text{C}$), on conseille souvent de procéder à une purge pour enlever l'eau liquide résiduelle présente dans la pile [KCSPW04, ZYW⁺09, CWY⁺06, WYM⁺08]. Gavello et al. [GZF⁺11] suggèrent que l'azote est le meilleur candidat pour effectuer la purge parmi l'hydrogène, l'air et l'azote. Song et al. [SK11] proposent que la purge par l'air évite la dégradation de la membrane mais peut entraîner la corrosion du carbone à la cathode.

La stabilité chimique de la membrane peut être améliorée par du renforcement par le e-PTFE [CMM⁺06, TWPW07] ou la modification chimique de la membrane PFSA [BMP⁺07, WYM⁺08, CWY⁺06, ZYW⁺09]. La contamination des cations métalliques provenant de l'humidification des réactifs ou des produits parasites de la corrosion des composants de la PEMFC, doit strictement être minimisée afin de réduire la formation de H_2O_2 [CWY⁺06]. La température et l'HR de fonctionnement doivent être optimisées afin de diminuer la concentration en H_2O_2 [CWY⁺06]. Par ailleurs, Curtin et al. [CLH⁺04] montrent que les groupements terminaux hydrogénés très réactifs peuvent être minimisés par le pré-traitement de la membrane avec le fluor. En effet, après avoir exposé la membrane au fluor gazeux pendant plus de 50 heures, les groupements terminaux hydrogénés sont enlevés à hauteur de 61%. L'émission des ions fluorures lors du test de Fenton est réduite de 56% par rapport à une membrane de Nafion[®] non-traitée.

I.4 Electrodes

Les électrodes sont le siège des réactions d'oxydoréduction (Eq. I.1 et I.2). Elles ont une triple fonction :

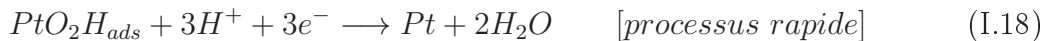
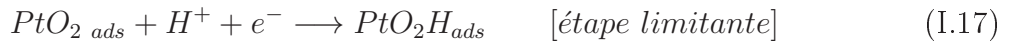
- Supporter le catalyseur finement divisé et permettre son contact avec les gaz ;
- Permettre aux espèces protoniques de se déplacer depuis les sites catalytiques d'oxydation de l'hydrogène vers les sites où l'oxygène est réduit, grâce à la présence de

- polymère ionique ;
- Evacuer les électrons des sites catalytiques anodiques et redistribuer ces électrons sur les sites catalytiques cathodiques.

L'électrode est constituée d'une mince couche active en matériau carboné finement divisé, sur lequel est déposé le catalyseur. Le platine est le catalyseur le plus couramment utilisé (particules de platine de 2 à 6 *nm*), les autres métaux nobles disposant d'une activité électro-catalytique médiocre et réduisant difficilement l'oxygène en eau en milieu acide. Voici le mécanisme de la réaction électro-catalytique dans le cas d'une PEMFC : à l'anode, l'hydrogène diffuse à travers le matériau jusqu'à ce qu'il rencontre une particule de platine. Sous l'action du catalyseur, la molécule d'hydrogène se scinde en deux atomes d'hydrogène. Ceux-ci forment alors une liaison avec deux atomes de platine, puis chacun se scinde en un électron et un proton H^+ qui pourra alors traverser la membrane de l'anode vers la cathode. Cette oxydation de l'hydrogène est une réaction globalement rapide qui suit le mécanisme de Volmer-Tafel [MT11, MAPT07].



A la cathode, on utilise aussi des catalyseurs à base de platine. La réduction de l'oxygène est une réaction beaucoup plus lente : à densité de courant égale, la surtension cathodique est de 5 à 20 fois supérieure (valeur absolue) à la surtension anodique. Le mécanisme de réaction est aussi assez complexe et comporte des étapes multiples [SZ09].



La conversion globale de l'oxygène en eau comporte une étape d'adsorption sur le cluster de platine pour former l'espèce PtO_2 dont la réduction en anion PtO_2^- est limitante. Cet anion est alors protoné de manière quasiment instantanée, puis subit un deuxième échange électronique pour former de l'oxyde de platine hydraté PtO_2H_{ads} qui se dissocie en platine et en molécule d'eau.

Dans le cadre des applications automobiles, stationnaires et portables, les catalyseurs actuels ne sont pas satisfaisants au point de vue durabilité dans les conditions de fonctionnement de la PEMFC. La perte des performances du catalyseur Pt/C est principalement liée aux dégradations du catalyseur et du support carboné [GCC+07a, CDJM10, GCC+07b, GKS05]. En conséquence, la surface électroactive du Pt diminue ainsi que la quantité de sites actifs du Pt . La Figure I.4 schématise les trois mécanismes principaux de la croissance en taille du Pt :

- a) Agglomération des particules du Pt en couche catalytique ;
- b) Dissolution et redéposition des particules du Pt en couche catalytique ;
- c) Dissolution et précipitation des particules du Pt dans la membrane.

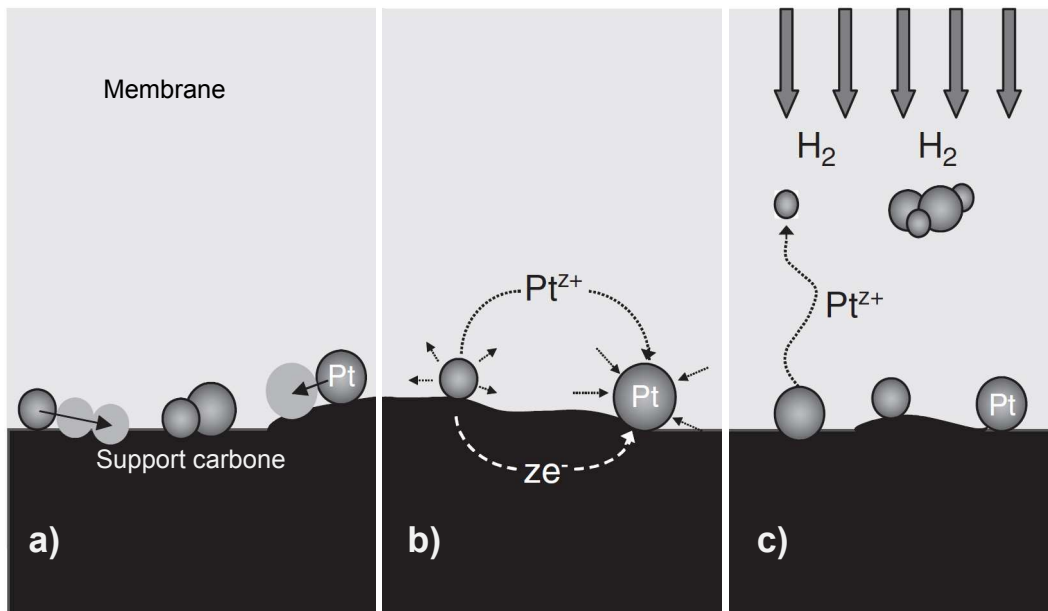


FIGURE I.4 – Mécanismes de grossissement des nanoparticules de catalyseur Pt . a) Agglomération inter-particulaire en couche catalytique; b) Redéposition des particules de Pt en couche catalytique; c) Reprécipitation des particules de Pt dans la membrane.

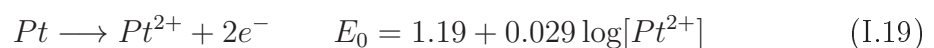
I.4.1 Stabilité thermodynamique du Pt

Le diagramme de Pourbaix indique thermodynamiquement l'état d'immunité, de passivation et de corrosion d'un métal en fonction du pH et du potentiel. La Figure I.5 représente le diagramme de Pourbaix du système Pt -eau à $25^{\circ}C$. Dans les conditions opératoires de fonctionnement de la PEMFC, le potentiel cathodique est en général entre 0,3 et 1,23 V vs ENH . Nous considérons également que le pH dans l'AME varie de 0 à 3 selon l'intensité de courant. La zone violette désigne le domaine de fonctionnement de la PEMFC. On constate que le catalyseur en platine se place dans le domaine d'immunité et de passivation lors du fonctionnement d'une PEMFC. Toutefois le diagramme de Pourbaix du système Pt -eau à $25^{\circ}C$ sert à donner une idée approximative car, dans les conditions réelles de fonctionnement d'une PEMFC, la gamme de la température de fonctionnement est généralement supérieure à $50^{\circ}C$, les domaines de corrosion, passivation ou d'immunité du Pt ne peuvent pas être identifiés clairement.

I.4.2 Dissolution du Pt

Le phénomène de dissolution du Pt peut se produire lors du fonctionnement de la PEMFC. Le diagramme de Pourbaix montre que la possibilité que le Pt se corrode en Pt^{2+} est relativement faible pour le système Pt -eau à $25^{\circ}C$. Les mécanismes principaux de la dissolution du Pt sont [BMP⁺07] :

– Soit par la dissolution directe du métal :



– Soit par la formation d'un film oxyde puis la dissolution de l'oxyde :

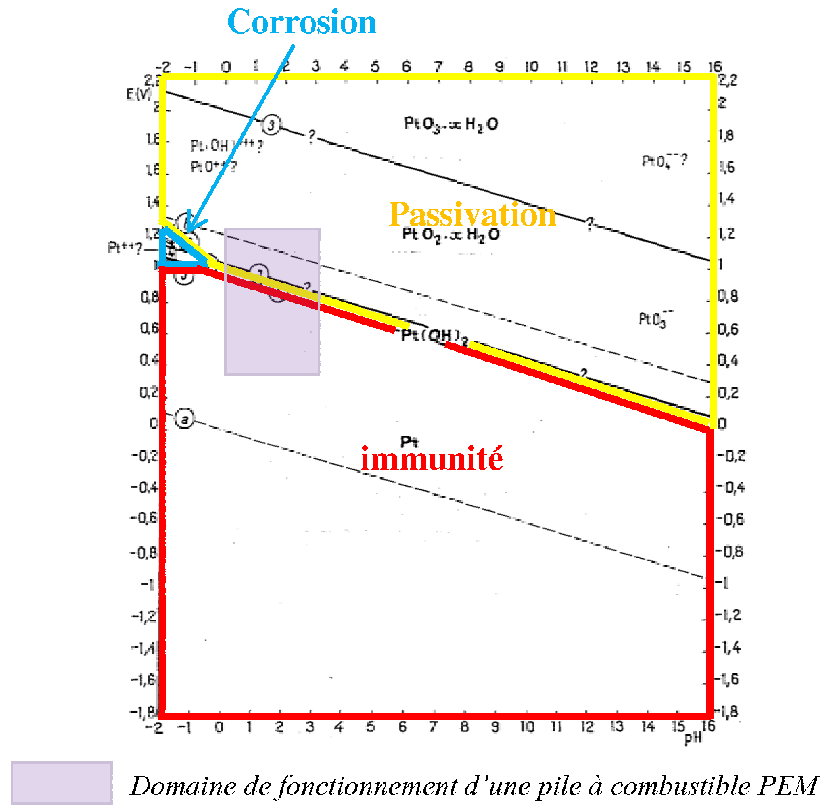
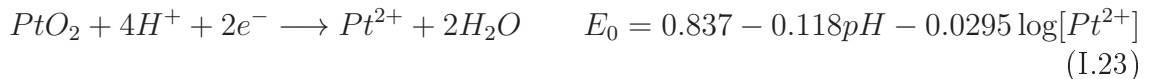


FIGURE I.5 – Diagramme d'équilibres tension-pH du système platine-eau, à 25°C.



La dissolution du Pt dépend également de la température et du pH. Mitsushima et al. [MKU08] observent que l'augmentation de la température et la diminution du pH favorisent la dissolution des particules de Pt . Guilminot et al. [GCC+07b] observent la présence de Pt^{2+} et Pt^{4+} dans la membrane d'un AME fonctionnant à puissance constante ($0,12 \text{ W cm}^{-2}$) pendant 529 heures. Le mécanisme de dissolution de Pt sous la forme de Pt^{4+} peut suivre l'équation suivante [MKU08].



Selon Yu and Ye [YY07] et Borup et al. [BMP+07], la cinétique de l'équation I.22 est pratiquement négligeable. Ainsi qu'à potentiel modéré (sous des conditions normales du fonctionnement de la PEMFC), la solubilité du Pt dans un milieu acide est faible ;

à potentiel élevé la couche d'oxyde PtO protège les particules de Pt de la dissolution. Inzelt et al. [IBK10] observent la formation de l'oxyde de Pt (IV) avant la dissolution sous la forme Pt^{2+} à potentiel élevé. D'après l'étude de Teliska et al. [AOR05], par la spectroscopie d'absorption des rayons-X, OH et O ont été détectés sur un catalyseur de nanoparticules de Pt (10 wt% Pt/C E-Tek diamètre : 1,5-3 nm) supporté sur carbone (Vulcan XC 72) dans l'électrolyte aqueux d'acide sulfurique ou d'acide perchlorique, du fait de l'oxydation électrochimique du Pt par de l'eau. Le site d'adsorption de ces atomes peut être différent selon le taux de couverture et le potentiel d'oxydation.

Afin de quantifier la dissolution du Pt lors du fonctionnement de la PEMFC, Bi et al. [BPDF09] estiment la perte du Pt en masse de la couche catalytique à partir de la taille du catalyseur, de la surface électroactive et de la charge du catalyseur en Pt . Franck-Lacaze et al. [FLBBL09], Ohyagi et al. [OMI+11] et Péron et al. [PNJR08] dosent directement la concentration en Pt dans de l'eau à la sortie de la pile. À remarquer que le Pt dissous détecté dans de l'eau à la sortie de la pile n'est pas la totalité du Pt dissous pendant le fonctionnement de PEMFC. En effet, des ions Pt dissous peuvent être redéposés sous forme métal en couche catalytique (cf. Section I.4.3) ou diffuser et précipiter dans la membrane (cf. Section I.4.5).

I.4.3 Redéposition des particules de Pt en couche catalytique

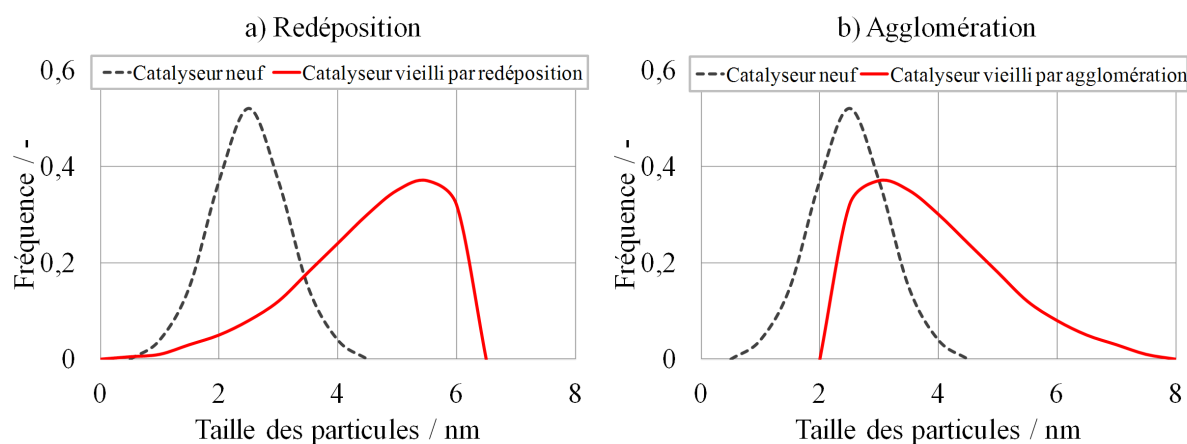


FIGURE I.6 – Distribution de taille des particules de catalyseur vieilli par redéposition a) et par agglomération b). Courbes fictives pour illustration.

Lors du fonctionnement en pile, les nanoparticules de Pt se dissolvent sous forme Pt^{2+} (c.f. Section I.4.2). Selon Ferreira et al. [FIOSH+05] et Virkar and Zhou [VZ07], la dissolution des petites particules du Pt est préférentielle par rapport à celle des grandes particules à cause de leur plus grand potentiel chimique. Ces espèces diffusent sur la surface des particules de taille plus importante alors que les électrons passent des petites particules vers les grandes particules par le support du carbone. Ensuite le Pt est redéposé en surface des grandes particules. Ce phénomène s'appelle également en anglais *Ostwald ripening*. Comme la taille des petites particules diminue, le potentiel chimique augmente et la dissolution de ces petites particules s'accélère. Par conséquent, des grandes particules de

Pt apparaissent en consommant des petites particules avec une diminution de l'énergie du système global. Wilson et al. [WGS93] et Wu et al. [WYM08] supposent que, grâce à l'analyse par Diffraction Rayon-X (DRX), le phénomène *Ostwald ripening* se caractérise par un profil asymétrique de la distribution de taille du *Pt* avec une queue vers l'extrémité de la petite taille due à la consommation des petites particules (Figure I.6a). Ascarelli et al. [ACG02] suggèrent que le profil de la distribution Gaussienne de la taille des particules se décale globalement vers une taille plus importante au cours du vieillissement via le phénomène d'*Ostwald ripening*. Wang et al. [WZW08] et Lin et al. [LLHM09] ont étudié le cyclage HR 100%/0% (à 160 mA cm⁻², U < 0,8 V) et le cyclage de conduite (*driving* cycle U < 0,8 V), respectivement. Ils constatent la croissance de la taille des particules de *Pt* à la cathode et supposent que cette croissance suit le mécanisme dissolution-redéposition.

I.4.4 Agglomération des particules de Pt dans la couche catalytique

Du fait d'une énergie superficielle spécifique importante, des nanoparticules de *Pt* ont tendance à s'agglomérer en particules plus grandes. Ce mécanisme se déroule en deux étapes [BSD09] : 1) corrosion du support carboné; 2) des nanoparticules de *Pt* à proximité s'agglomèrent à ces particules migrantes en formant des particules plus grandes. Comme la taille des particules du *Pt* augmente, l'énergie superficielle diminue et le processus d'agglomération des nanoparticules ralentit. D'après Zhai et al. [ZZXS07], l'agglomération des nanoparticules de *Pt* se caractérise par un profil où la queue du pic se situe vers la grande taille des particules tout comme le diamètre moyen des particules qui augmente (Figure I.6b). De plus, la disparition des petites particules est à noter.

D'après Dubau et al. [DDM11], les contributions du phénomène *Ostwald ripening* et de l'agglomération peuvent être déterminées lors de la comparaison des distributions de taille des nanoparticules de catalyseur avant et après le test de vieillissement. Sasaki et al. [SSA09] proposent que l'agglomération des nanoparticules de *Pt* est le mécanisme prédominant du vieillissement du catalyseur en pile car la solubilité du *Pt* est faible en-dessous de 0,8 V. La distribution bimodale de la taille des nanoparticules a été observée également par Xie et al. [XWM05] et Garzon et al. [GDB05] lors de l'étude en cyclage de potentiel. Ils proposent alors que la combinaison des mécanismes d'agglomération et de redéposition se produit.

I.4.5 Reprécipitation des particules de Pt dans la membrane

Les espèces dissoutes du platine (*Pt*²⁺) peuvent également diffuser dans la membrane sous l'effet de la traînée électro-osmotique et/ou de la diffusion due au gradient de concentration des ions *Pt*. Ces ions de *Pt* peuvent être réduits chimiquement par l'hydrogène perméant à travers la membrane et ainsi reprécipiter dans la membrane. À noter que, dans ce mécanisme, le site de nucléation correspond aux nouvelles particules de *Pt* formées dans la membrane [BMP07]. Le mécanisme de reprécipitation du *Pt* dans la membrane peut être associé à l'agglomération de ces particules formées selon la distance entre elles [BMP07]. Bi et al. [BSD09] supposent que la perméation des ions de *Pt* est liée à la diffusion et estiment qu'à 100% d'HR, la diffusivité des ions de *Pt* dans la membrane

de Nafion[®] à 60°C est trois fois plus importante que celle à 50% d'HR. Ce phénomène peut être facilement identifié par Microscopie Electronique en Transmission (MET). Seo et al. [SLP⁺11] observent la formation d'une bande de particules de *Pt* de la taille 3-10 nm au sein de la membrane commerciale après avoir subi un cyclage démarrage/arrêt (5 min/10 min) alors que la taille moyenne des particules de *Pt* en couche catalytique dans un AME neuf est d'environ 3 nm. Dans l'étude du cyclage à faible densité de courant (20 mA cm⁻²/540 mA cm⁻² pendant 120 h), Franck-Lacaze et al. [FLBC⁺10] constatent qu'une faible quantité de particules de 20-130 nm est présente dans la membrane vers la zone proche de la cathode, tandis que beaucoup plus de particules de taille 50-200 nm sont formées au cœur de la membrane lors du cyclage entre 20 mA cm⁻² et 540 mA cm⁻². Des études consistant en différentes conditions de vieillissement ont rapporté le même phénomène [CLS⁺09, FLBBL09, BSDF09, PNJR08]. La reprecipitation des particules de *Pt* dans la membrane cause non seulement la perte des performances du catalyseur mais aussi accélère la dégradation de la membrane (cf. Section I.3).

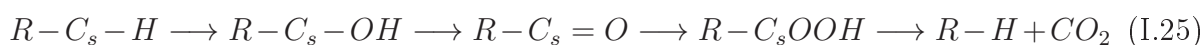
I.4.6 Dégradation du support carboné

Dans la couche catalytique, les nanoparticules de *Pt* sont généralement dispersées sur le support de catalyseur afin d'optimiser la performance catalytique et de réduire le coût total du système [Ant09]. Un support de catalyseur idéal doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Excellentes conductivités électrique et thermique ;
- Haute surface spécifique ;
- Forte stabilité dans l'environnement électrochimique ;
- Bonne résistance mécanique ;
- Faible coût avec une pureté raisonnable ;
- Mise en œuvre facile lors de la fabrication de l'AME.

Grâce à sa bonne conductivité et son faible coût, le carbone est couramment employé comme support de catalyseur pour les PEMFC. Même si le carbone possède la plupart des caractéristiques décrites précédemment, il est susceptible d'être corrodé. Le noir de carbone comme le Vulcan XC-72, est composé de particules microcristallines primaires amorphes (20-50 nm de diamètre) à structure 3-D. A cause de sa structure hétérogène, les particules primaires s'exposent à une forte densité de défauts en surface. Ces défauts sont dus aux sites cristallographiques d'activité différente pour l'adsorption des espèces en surface, comme des groupements hydrogénés et/ou oxygénés. La corrosion du carbone peut également commencer par les bords et les coins du plan de base du réseau cristallographique puisque ces derniers possèdent des valences insaturées et des σ - électrons [AMH10, MFF⁺08].

La dégradation du carbone lors de l'opération de la PEMFC consiste en la formation de groupements oxygénés (Par exemple : carboxyle, carbonyle, hydroxyle, phénol, hydroquinone, quinone, etc.) en surface du carbone. Ces espèces libèrent du CO_2 et/ou CO , comme représenté ci-dessous [AMH10, SWK⁺09].



L'indice s dénote des espèces en surface. Avasarala et al. [AMH10] constatent, en utilisant la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons-X (XPS), que la formation des groupements oxygénés ($C = O$, $C - O - C$, $O - C = O$) est plus significative lors du cyclage en potentiel (0-1,2 V) qu'en mode potentiel-statique (0,9 V et 1,2 V). Shao et al. [SWK+09] étudient, par XPS, l'effet du potentiel statique à 1,4 V et du cyclage en potentiel (entre 1,4 V et 0,85 V/0,6 V/0,1 V) en faisant varier la limite inférieure de la valeur du potentiel et la fréquence du cyclage (150 s/30 s ou 75 s/15 s). Ils soulignent que la corrosion du noir du carbone est aggravée lors du cyclage en potentiel, surtout quand la limite inférieure du potentiel est basse et la fréquence du cyclage est haute.

Les mécanismes détaillés ne sont pas encore bien compris jusqu'à aujourd'hui [AMH10, SWK+09]. Les oxydes du carbone en surface sont considérés comme des produits intermédiaires de la réaction d'oxydation complète du carbone. Selon Sasaki et al. [SSA09], l'équation I.25 peut être simplifiée et thermodynamiquement l'oxydation du carbone en CO_2 et CO peut s'écrire par les équations I.26 et I.27.



En pratique, l'oxydation du carbone en libérant des produits gazeux, est négligeable si le potentiel est inférieur à 0,8 V ; elle n'est plus négligeable si le potentiel est supérieur à 1,1 V [SSA09, WYM+08, ZYW+09]. Toutefois, dans des conditions normales de fonctionnement PEMFC, la vitesse d'oxydation du carbone est faible à cause de la cinétique lente des équations I.26 et I.27 [YLW+12]. Deux causes principales favorisant l'oxydation du carbone lors du fonctionnement de PEMFC sont d'une part, le potentiel élevé (par exemple : fonctionnement à faible densité de courant ou à circuit ouvert) et d'autre part, le courant inversé à cause de l'épuisement local des réactifs (par exemple : dans les cas des réactifs mal distribués, noyage local de l'électrode, démarrage/arrêt). Cependant l'oxydation du carbone se produit beaucoup plus rapidement en opération dynamique [SWK+09], par exemple le cyclage en potentiel et le cyclage démarrage/arrêt parce que le potentiel de la cathode est plus élevé qu'en fonctionnement à densité de courant modérée constante. Kim et al. [KLT09] analysent le gaz à la sortie de la pile par la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) lors du cyclage démarrage/arrêt et montrent que la quantité de CO_2 captée est proportionnelle au potentiel cathodique à partir d'une valeur supérieure à 1 V. De plus, des traces de CO sont détectées lorsque le potentiel cathodique est supérieur à 1,2 V. Maass et al. [MFF+08] constatent des phénomènes similaires lors du cyclage de conduite automobile par la spectroscopie InfraRouge Non Dispersante (IRND). Ishigami et al. [ITY+11] observent, par MET, la formation de trous en couche catalytique après 500 cycles démarrage/arrêt correspondant à la disparition du support carboné, indiquant l'oxydation complète du carbone.

La dégradation du carbone affaiblit le lien entre les nanoparticules de Pt et la surface du carbone, favorisant le détachement des nanoparticules de son support puis facilitant la croissance en taille des particules de Pt par les mécanismes de dissolution, d'agglomération, etc (cf. Sections I.4.2 - I.4.5). Elle favorise également le détachement du catalyseur de son support [SWK+09]. Ce sont les raisons pour lesquelles la surface électroactive di-

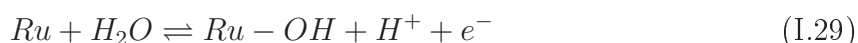
minue et la résistance de contact augmente. D'autre part, la formation des groupements oxygénés diminue la conductivité électrique du catalyseur et augmente l'hydrophilicité de la surface du carbone ce qui a un impact sur le transport de la matière et la gestion de l'eau au sein de la pile [AMH10, SWK⁺09]. Larsen and Skou [LS12] signalent que l'activité ORR du carbone à faible potentiel anodique en PEMFC est très élevée et que des traces d'oxygène présent peuvent être réduites en peroxyde par le matériel carboné. Cela accélère certainement la dégradation des différents composants de la cellule.

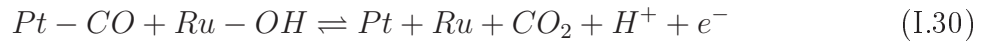
I.4.7 Impact des cations métalliques sur le catalyseur

Des ions métalliques peuvent être introduits dans la cellule PEMFC via l'humidification des réactifs et/ou via les produits de la corrosion des divers composants de la pile. Certains groupes de recherche soulignent que des ions métalliques, par exemple : Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Ru^{2+} , Co^{2+} , influent sur l'ORR. Gancs et al. [GHHM07] étudient l'effet de la contamination par des ions Ru sur la cinétique de l'ORR avec une électrode tournante Pt/C. Ils ont observé que la cinétique était réduite par 8 fois avec seulement quelques micro-moles d'ions Ru et ont supposé que les ions Ru bloquent les sites actifs du Pt. Li et al. [LGT⁺10] ont observé, par spectroscopie d'impédance électrochimique, que 300 ppm de Co^{2+} favorisent l'augmentation significative de la résistance du transfert de charge et la résistance du transfert de la matière dans la PEMFC. Pour mieux en comprendre le mécanisme, ils ont étudié l'effet de la contamination de Co^{2+} en électrode tournante Pt/C et ont souligné qu'en absence de Co^{2+} , le mécanisme de l'ORR met en jeu 4 électrons en produisant de l'eau ; alors qu'en présence de Co^{2+} , le mécanisme de l'ORR met en jeu 2 électrons en produisant du peroxyde d'hydrogène [LTW⁺10b]. Ils supposent encore que la réduction du nombre d'électrons transférés lors de l'ORR peut expliquer la diminution de la densité de courant limite. Les mêmes études et conclusions ont été apportées pour Al^{3+} [LTW⁺10a]. Li et al. [LTW⁺10a] comparent également l'effet de Fe^{3+} et Al^{3+} . Ils soulignent que 5 ppm de Al^{3+} réduit significativement la performance de la pile et que la même quantité de Fe^{3+} cause immédiatement le dysfonctionnement de la pile. Sulek et al. [SAK⁺11] effectuent des tests in-situ afin de comparer le degré de dégradation par différents ions métalliques et trouvent que la perte des performances de la pile est la suivante : $Al^{3+} \gg Fe^{2+} > Ni^{2+}, Cr^{3+}$.

I.4.8 Catalyseurs de PtRu/C

De l'hydrogène issu du reformage contient inévitablement des traces de CO. Même si la concentration en CO est très faible, par exemple 10 ppm, les performances de la pile peuvent être affectées à cause de l'empoisonnement du catalyseur [PGAP00]. La solution générale est de développer un catalyseur anodique avec une haute tolérance en CO avec du Pt avec un deuxième métal de transition (par exemple : Ru [CCH⁺06, CN11], Mo [IAY⁺06], et Pd [LTV11], etc). Le catalyseur PtRu/C apparaît le plus prometteur, avec une meilleure tolérance au CO [SPC⁺05, PGAP00]. Les mécanismes de protection du Pt du CO par le Ru sont [JKF06, SPC⁺05, AMG06] :





Malgré tout, des remarques générales sur les recherches réalisées sur le catalyseur $PtRu$ peuvent être faites [CJC+10, AGMS11, PPC+08, SCW+07] :

- La dissolution du Ru est préférentielle par rapport à la dissolution du Pt lors de l'application du catalyseur $PtRu/C$;
- Les ions Ru peuvent diffuser dans la membrane et accélérer la dégradation de cette dernière (cf. Section I.3.3) ;
- Les ions Ru peuvent encore traverser la membrane et arriver à la cathode et donc avoir un impact sur l'ORR (cf. Section I.4.7).

I.4.9 Stratégies contre la dégradation de la couche catalytique

Les conditions opératoires jouent un rôle très important sur la dégradation de la couche catalytique lors du fonctionnement de la pile. Par exemple, Borup et al. [BDG+06] ont mis en évidence l'influence du potentiel, de la température, de l'humidité sur le vieillissement du Pt et du support carboné. Pour cela, les conditions opératoires doivent être bien considérées afin d'optimiser la performance et ainsi améliorer la durabilité de la pile. D'autre part, des travaux sur des nouveaux matériaux plus résistants, ainsi que sur le renforcement de l'interaction entre le catalyseur et son support, ont été également réalisés par certains groupes de recherche.

– Stratégies contre la dégradation du catalyseur

Les récentes recherches concernent l'amélioration de la durabilité du catalyseur et la réduction du coût du catalyseur de la PEMFC. Par exemple, citons l'emploi de l'alliage de Pt , la réduction de la charge de Pt , l'amélioration de la dispersion des particules de Pt sur son support, etc. He et al. [HMP11], Zhang et al. [ZHJ11] et Therdthianwong et al. [TST12] réussissent à améliorer la gestion de l'eau et augmenter le taux d'utilisation du catalyseur en ajoutant du Nafion lors de la synthèse de la couche catalytique. Par conséquent, la durabilité et les performances de la pile sont améliorées. Lin et al. [LZZ+12] développent un catalyseur $AuPt/C$ de configuration noyau-coquille qui possède une activité catalytique d'ORR améliorée et une stabilité renforcée par rapport à un catalyseur Pt/C commercial. Du et al. [DMP11] développent le catalyseur en nanofils de Pt et observent que ce nouveau catalyseur permet d'atteindre une densité de courant 25% plus élevée à 0,7 V, comparée à une électrode Pt/C commerciale. Ils proposent également que le contrôle de la morphologie des nanofils peut atténuer la perte des performances de la pile.

Des catalyseurs non-précieux, les alliages binaires ou ternaires (par exemple : Co , Ir , Cr , Fe , Ni , etc.), ont été étudiés. Colón-Mercado and Popov [CMP06] et Yu et al. [YPP05] observent que la performance et la stabilité du catalyseur $PtCo/C$ sont comparables à ceux du Pt/C . Cependant, Maillard et al. [MDD+10] et Dubau et al. [DDM+11, DMC+10] ont étudié le catalyseur Pt_3Co/C et ont mis en évidence que le vieillissement de ce catalyseur suit 2 étapes : 1) le lessivage des atomes de Co ; 2) la formation de particules de configuration noyau-coquille avec un noyau appauvri en Co et une coquille enrichie en Pt . Yang et al. [YLZM12] étudient la cinétique

et l'activité électroactive du catalyseur $IrCo/C$. Ils concluent que, bien que les performances du catalyseur $IrCo/C$ soient 26 % plus faibles que celle du catalyseur Pt/C commercial, c'est une information utile pour le remplacement du catalyseur Pt et la réduction du coût du catalyseur. Fang et al. [FWY+12] constatent que les performances du catalyseur $PtNiFe/C$ sont meilleures que celles offertes par Pt/C commercial et que les performances de ce catalyseur augmentent avec l'augmentation de la température du traitement thermique (400-800°C). Enfin, Wu et al. [WYM+08] signalent que ces métaux non-nobles sont beaucoup plus susceptibles de se dissoudre dans l'environnement de la PEMFC. Ces cations métalliques ont des effets nocifs pour les différents composants de la pile (cf. Section I.3.3 et Section I.4.7).

– Stratégies contre la dégradation du support carboné

Au lieu d'optimiser les conditions opératoires de la PEMFC, une autre stratégie très pratique consiste à purger la cellule. D'une part, cette action permet d'éviter l'existence transitoire de l'interface hydrogène/air à l'anode. Par conséquent, elle peut atténuer la dégradation du carbone lors du démarrage et de l'arrêt en évitant le courant inversé. D'autre part, en cas de démarrage à basse température, elle permet d'enlever l'eau résiduelle dans la cellule et permet ainsi d'éviter la formation de glace qui peut bloquer le transfert de matière. Cela peut prévenir l'épuisement local en réactif qui peut également causer l'inversion du courant local et donc la dégradation du carbone.

Le renforcement du matériau carboné est une stratégie importante afin de renforcer la durabilité du support du catalyseur. Les performances et la durabilité des supports en noir de carbone graphitisé, en nanotubes de carbone et en nanofibres de carbone, sont comparées avec celles en noir de carbone conventionnel d'après les études d'Álvarez et al. [IAC+12] et de Sebastián et al. [SRS+12]. Ils concluent que le noir de carbone a la surface BET la plus grande mais il contient davantage de défauts structuraux. Cependant, les nanofibres de carbone et les nanotubes de carbone ont montré un meilleur compromis entre la surface BET et la graphiticité, répondant ainsi aux critères de performance et de durabilité. Oh et al. [OOL+11] réalisent un traitement de surface des divers supports à base de carbone par l'azote et remarquent que les nanofibres de carbone fonctionnalisées possèdent davantage de groupements N-pyridiniques et N-graphitiques entraînant une meilleure activité d'ORR. Larsen et al. [LS12] développent des techniques multi-couches et de graphitisation des supports carbonés (le noir de carbone, des nanotubes de carbone, des nanofibres de carbone) afin de minimiser les défauts structuraux sur ces supports carbonés. Balgis et al. [BAS+12] synthétisent l'électrode de PEMFC en contrôlant la morphologie du support du carbone et observent une amélioration significative de l'activité catalytique.

Le développement de nouveaux matériaux plus résistants que le matériau carboné est une autre stratégie. Ioroi et la. [ISY+08] démontrent la faisabilité du remplacement du support carboné par l'oxyde de titane (Ti_4O_7). Cependant, Senevirathne et al. [SHC+12] observent la formation de couches d'oxyde TiO_2 et Nb_2O_5 , respectivement pour les électrodes de Ti_4O_7 et de NbO_2 . Ces oxydes sont responsables de la perte des

performances du catalyseur et du vieillissement de la couche catalytique. Pinchuk et al. [PDAW12] réussissent à améliorer l'activité catalytique et la stabilité thermique de la couche catalytique en modifiant le support carboné par l'oxyde de silice (SiO_2) mais ils observent également la formation de groupements hydrophiles en surface lors de tests in-situ.

I.5 Couches de diffusion

Les couches de diffusion de gaz (GDL) jouent un rôle multiple. Elles doivent permettre la distribution et la diffusion des réactifs depuis les canaux des plaques bipolaires jusqu'aux électrodes, ainsi que permettre le transfert des électrons de l'anode vers la cathode en passant par un circuit externe. Les GDL assurent encore un rôle essentiel dans la gestion de l'eau en permettant à la fois qu'elle soit évacuée et qu'elle humidifie la membrane. Ces couches doivent donc être à la fois conductrices électroniques et poreuses.

La première génération de GDL est couramment composée par une mono-couche de papier ou feutre de carbone avec une taille moyenne de pores de 10-50 μm , qui constitue un substrat macroporeux (en anglais : MacroPorous Substrate, MPS). La porosité est de l'ordre de 60%-80% avec une épaisseur entre 50 à 400 μm . Lors du serrage dans la cellule, elles peuvent perdre 10 à 40% de leur épaisseur. Souvent les MPS (GDL) sont traitées avec du PTFE pour augmenter leur hydrophobicité afin de faciliter l'évacuation de l'eau vers les canaux des plaques bipolaires. Cependant, le PTFE est un isolant électrique et sa présence peut diminuer les performances de la pile. De plus, l'efficacité du transfert de la vapeur d'eau diminue avec l'augmentation de la charge de PTFE dans la GDL [LK11, TB11] ce qui peut déshydrater la membrane voire diminuer les performances de la pile. Ce sont les raisons pour lesquelles, la masse de PTFE doit toujours être inférieure à 40% de la masse de la MPS de la GDL.

La deuxième génération de GDL consiste en une double-couche composée d'une couche fine microporeuse de carbone (en anglais : MicroPorous Layer, MPL) superposée au MPS. Le MPS est souvent imprégné avec un agent hydrophobe comme le PTFE alors que la MPL est un mélange de poudre de carbone avec PTFE. Cela permet d'augmenter l'hydrophobicité de la GDL, de renforcer la gestion de l'eau, de faciliter la diffusion des réactifs vers l'électrode et d'améliorer la résistance de contact entre la couche catalytique (en anglais : catalytic layer, CL) et la GDL. Atiyeh et al. [AKP⁺07] observent que la présence de la MPL améliore les performances et la durabilité de la PEMFC.

I.5.1 Vieillissement de la GDL

Les mécanismes de dégradation de la GDL à base de carbone peuvent principalement se référer à la Section I.4.6. Donc, des conditions opératoires incorrectes, par exemple : le démarrage, l'arrêt, l'épuisement d'hydrogène... , peuvent accélérer la dégradation des GDL en carbone. En effet dans de telles conditions, le potentiel local anodique ou cathodique peut être très élevé (parfois $> 1,5 V$) [ZYW⁺09]. A faible humidité, la corrosion du carbone est plus rapide qu'à forte humidité car l'humidité facilite l'évacuation de la chaleur grâce à la haute capacité calorifique de l'eau. De plus, la perte de l'hydrophobicité de la GDL

est considérée comme la défaillance principale du vieillissement de la GDL. Cela favorise la rétention de l'eau liquide dans la GDL. Si des gouttelettes d'eau retenues dans la GDL bloquent le transfert des réactifs vers les couches catalytiques, l'épuisement local des réactifs se produit. Par conséquent, cela accélère la dégradation du carbone des GDL et un cycle néfaste de la diminution de l'hydrophobicité combinant à la dégradation du carbone s'établit. En pratique, l'hydrophobicité de la GDL est souvent caractérisée par son angle de contact d'une goutte d'eau à sa surface [WB09]. Une autre cause de la diminution de l'hydrophobicité est la décomposition du PTFE. Schulze et al. [SWKF07] constatent cette décomposition par MET et XPS. Enfin, le PTFE et le carbone dans la GDL sont susceptibles d'être attaqués par des radicaux libres lors du fonctionnement de la pile.

I.5.2 Stratégies contre la dégradation de la GDL

Pour la GDL mono-couche, la graphitisation des fibres de carbone à haute température ($>200^{\circ}\text{C}$) peut renforcer la conductivité électrique et la résistance mécanique de la GDL [KLL08]. Gao et al. [GSWZ10] développent un nouveau papier constitué de nanotubes de carbone, de fibres de carbone et de PTFE, possédant une meilleure conductivité électrique grâce à sa haute graphitisation et une porosité plus grande (diamètre de pores : $0,03\text{-}0,3\ \mu\text{m}$), comparé au papier du carbone Toray (TGP-H-060). La perforation de la GDL par laser est considérée comme une méthode améliorant les performances de la PEMFC et facilitant la gestion de l'eau. En effet, la perforation permet d'augmenter le volume macroporeux en formant une distribution de la taille des pores bimodale permettant d'éviter le phénomène de noyage de l'électrode. Gerteisen et al. [GHZ08, GS10] percent, par laser, la GDL constituée d'une feuille de papier de carbone avec des trous de $80\ \mu\text{m}$ de diamètre là où il y a les canaux de la plaque bipolaire. Les résultats en monocellule et en stack 6 cellules utilisant les GDL avec et sans trous, ont montré l'avantage de la perforation des GDLs sur la gestion de l'eau. D'autre part, afin de renforcer l'hydrophobicité de la GDL, l'agent hydrophobique (par exemple : PTFE, FEP (Fluorinated Ethylene Propylene)) peut être employé. A noter que l'ajout de l'agent hydrophobique peut améliorer l'évacuation de l'eau, cependant il peut également empêcher le transfert de matière des réactifs et réduire la conductivité électrique dans la cellule. Certains groupes de recherche ont étudié l'influence de la teneur en PTFE [TB11, PSY+04, PHC+04] ou FEP [LW04] afin de trouver la teneur optimale en agent hydrophobe. Pai et al. [PKH+06] modifient la propriété hydrophobe de la GDL par le traitement plasma CF_4 . Les résultats des tests in-situ montrent que les performances en utilisant de telles GDL sont 1,5 fois meilleures qu'avec des GDL sans traitement.

Pour la GDL double-couche, l'implémentation de carbone graphitisé dans la MPL et la graphitisation des fibres de carbone à haute température sont proposées [YLW+12, PLP12]. Le carbone graphitisé améliore la stabilité de la MPL, par conséquent le transfert de la matière au sein de la pile est renforcé. Une MPL composée de carbone graphitisé et de nanofibres de carbone, est développée par Lin et al. [LWA+10] et Kannan and Munukutla [KM07]. Ils montrent que cette nouvelle MPL facilite le transfert de la matière dans l'AME, comparé à la MPL de type Vulcan XC-72. Récemment la MPL à base de nanotubes de carbone a été développée par plusieurs groupes de recherche. L'influence de la teneur en PTFE dans la MPL a été étudiée par différents groupes de recherche [GAPP98, LPS+99, PLP08] : selon leurs résultats la concentration massique optimale de PTFE dans la MPL

est de 10-20 %. D'ailleurs, différents matériaux hydrophiles sont également ajoutés dans des GDL hydrophobes afin de faciliter l'évacuation de l'eau de la couche catalytique vers les canaux de distribution des plaques bipolaires [TKHM10, CM10b, CM10a, CKAT09, SSW10, ACC+11]. Certains groupes de recherche utilisent également des formateurs de pores (par exemple : du sel d'ammonium [CPJ+10, TWPY07], Li_2CO_3 [KKL+02], etc.) pour modifier la structure poreuse dans la MPL. Cela permet de réduire la limitation de la diffusion des réactifs gazeux et de créer un gradient de porosité facilitant l'évacuation de l'eau. Manahan et al. [MHKM11] essaient de perforer la GDL à double couche par laser (300 μm). Ils trouvent que de l'eau liquide stagne à l'endroit de la perforation en traçant l'eau par radiographie de neutron. Ils suggèrent que la perforation de la MPS seule peut créer une pression capillaire plus élevée et maintenir la force motrice pour faciliter l'évacuation de l'eau.

I.6 Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires servent à assurer la distribution des réactifs, l'évacuation de l'eau et des réactifs en excès ; pour cela, l'une des faces est parcourue de canaux sub-millimétriques. Elles facilitent également le transfert de chaleur pendant le fonctionnement. Mais ce sont aussi des collecteurs de courant. Les électrons produits par la demi-réaction d'oxydation traversent le support d'anode puis la plaque, passent par le circuit extérieur et arrivent du côté de la cathode. Outre les contraintes au niveau de la conductivité, elles doivent présenter une bonne stabilité chimique face aux réactifs et produits, notamment vis à vis de l'eau et des acides, ainsi qu'une très faible perméabilité à l'hydrogène afin de réduire leur épaisseur et donc leur volume. Puisque le volume et la masse du système global de PEMFC sont les deux critères importants dans le cadre des applications automobiles. Une bonne résistance mécanique est également nécessaire car les plaques bipolaires sont mises sous pression lors de l'assemblage et du serrage de la pile. En vue de la fabrication, l'usinage des motifs de canaux doit être facile et peu coûteux. Dans le cas de l'opération en stack de PEMFC, les plaques bipolaires permettent la connexion entre les cellules.

Jusqu'à ces dernières années, le graphite non-poreux était le matériau le plus utilisé pour la fabrication des plaques bipolaires, car il est un bon conducteur électrique avec une stabilité chimique relativement bonne (ou satisfaisante). Cependant la réalisation des motifs sur le graphite par usinage est difficile et coûteuse. De plus, l'épaisseur de la plaque bipolaire en graphite ne peut jamais descendre en-dessous de quelques millimètres car il est fragile. Afin de réduire les coûts et minimiser le volume du système, des plaques bipolaires à base de matériaux composites et de métaux sont développées.

I.6.1 Vieillessement de la plaque bipolaire

Le matériau le plus courant pour fabriquer la plaque bipolaire est le graphite non-poreux grâce à sa bonne conductivité électrique et sa stabilité chimique à l'environnement acide lors du fonctionnement de la PEMFC. Malgré ses propriétés avantageuses, sa friabilité, sa faible résistance mécanique et les coûts du matériau et d'usinage rendent l'usage du graphite prohibitif à la fabrication en masse. Pour améliorer les faiblesses du

graphite conventionnel, des plaques bipolaires en graphite-polymère composite ont été inventées. Il s'agit de l'incorporation d'un polymère dans le graphite, par injection ou par compression. Les polymères les plus couramment employés sont le polypropylène (PP), le sulfure de polyphénylène (PPS), le fluorure de polyvinylidène (PVDF) et les résines phénolique et époxy, etc. La matrice de polymère renforce la résistance mécanique des plaques bipolaires sans ou peu modifier sa stabilité chimique. Par contre, la conductivité électrique des plaques bipolaires en graphite-polymère composite diminue par rapport à celle en graphite à cause de la propriété isolant électrique de la matrice polymère. Pour cela, la formulation du matériau pour fabriquer la plaque bipolaire composite, doit être optimisée afin d'améliorer la résistance mécanique du graphite sans trop affecter sa conductivité électrique. Blunk et al. [BELM06] soulignent que les plaques bipolaires composites ont une bonne stabilité électrochimique dans l'environnement agressif de la PEMFC, et la durabilité à long terme n'est pas une préoccupation majeure ; la difficulté du développement des plaques bipolaires composites est de réduire l'épaisseur des plaques pour garder une bonne propriété mécanique. Antunes et al. [AdOEE11] rapportent que la résistance mécanique des plaques bipolaires actuelles est parfaitement adaptée à l'application stationnaire, mais ce n'est pas le cas d'un environnement vibrant lors de l'application automobile. Malgré tout, des plaques bipolaires en graphite et ceux en graphite-polymère composite sont basées sur le matériau carboné. Cependant, le phénomène de dégradation de ce type de plaques bipolaires peut se référer à la dégradation du carbone (cf. Section I.4.6) : notamment la formation de groupements oxygénés en surface du carbone peut modifier les propriétés physico-chimiques de la surface de la plaque bipolaire en la rendant plus hydrophile. Cela favorise la rétention de l'eau liquide dans les canaux de la plaque bipolaire, par conséquent, cela influe sur la distribution des réactifs et sur l'évacuation de l'eau et des gaz en excès. Conteau et al. [CBF⁺10] et Dillet et al. [DLM⁺10] observent que la présence de gouttelettes d'eau dans les canaux affecte la distribution de la densité de courant locale et la perte de charge dans les canaux voire la performance de la pile.

Un autre type de matériau de la plaque bipolaire est le métal. Par exemple, des plaques bipolaires à base de titane [WPLZ06], d'aluminium [LBL⁺09, HTM09], de nickel [WKX⁺06], de cuivre [NR05] et d'acier inoxydable (inox) [WN08, JKKH08, TCK11] ont été proposées à cause de leurs bonnes conductivités électriques, leurs excellentes résistances mécaniques et enfin leurs faibles coûts. Par contre, l'inconvénient majeur de ces plaques bipolaires est la formation d'une couche d'oxyde (l'état de passivation) à la surface de ces plaques pendant le fonctionnement de la PEMFC, ce qui peut augmenter la résistance de contact entre la plaque bipolaire et la GDL. De plus, la corrosion de ces matériaux métalliques permet de produire des cations métalliques multivalents. Hermann et al. [HCS05] rapportent que l'aluminium, le titane, le nickel et l'inox sont sujets à la corrosion et à la dissolution dans l'environnement opératoire de la PEMFC avec un pH 2-3 et une température d'environ 80°C. Yang et al. [YGL12] observent que la dissolution de l'inox 316L est favorisée par la concentration en ions F^- dans l'environnement anodique de la PEMFC simulée. Wind et al. [WSKB02] observent, par spectroscopie photoélectronique et la spectroscopie d'émission optique à décharge lumineuse, que des atomes Fe , Ni et Cr générés par la corrosion de la plaque bipolaire inox 316L sont présents sur l'AME après seulement 100 heures de fonctionnement à 700 mA cm⁻². Ces cations métalliques ont des impacts sur le vieillissement de la membrane (cf. Section I.3.3) et du catalyseur (cf. Section I.4.7).

I.6.2 Stratégies contre la dégradation de la plaque bipolaire

La plupart des recherches sur la plaque bipolaire sont basées sur le développement des plaques en graphite-polymère composite, en matériaux métalliques revêtues de métaux nobles, sur le traitement de surface de la plaque bipolaire ainsi que sur la méthode de revêtement et du traitement de surface [THM07, WYM+08, AOEE10, AdOEE11].

Des plaques bipolaires en graphite-polymère composite renforcées par du noir de carbone [LJH+09, DMKD07, DSB+08], des fibres de carbone [MDG+08, KKK+10, HYK+08] et des nanotubes de carbone [DSC+10, LHY+10, LHM+08] ont été testées afin d'obtenir un meilleur compromis entre la résistance mécanique et la conductivité électrique.

Le revêtement de la plaque bipolaire métallique peut la protéger de la passivation et de la dissolution. Il existe essentiellement deux types de revêtement :

– Le revêtement à base de métaux

Le revêtement métallique peut typiquement se classer par quatre catégories : des métaux nobles [WSKB02, HLM+99], des nitrures métalliques [DCK11, BWY+07, FLH+09, WFX+09, YHF+08], des carbures métalliques [RZ07], des oxydes de métal [WT07, WTLT08]. Wind et al. [WSKB02] constatent que les performances des plaques bipolaires en inox 316L revêtues en or sont comparables à celles en graphite pendant 100 heures. Cependant, à cause du mécanisme de l'électrodéposition de l'or sur une surface à recouvrir, plusieurs centaines de *nm* de revêtement en or sont nécessaires pour avoir une couche dense afin d'assurer le bon fonctionnement [SMS09]. En conséquence, son coût important ne lui permet pas d'être commercialisée. Des nitrures de titane, de chrome et de zirconium, ont été également développés comme revêtement des plaques bipolaires métalliques. Dur et al. [DCK11] et Yoon et al. [YHF+08] rapportent que le revêtement de nitrure de zirconium est un excellent candidat parmi des nitrures pour des plaques bipolaires de la PEMFC. Le revêtement des nitrures a encore une faiblesse intrinsèque due à la technique de dépôt physique par phase vapeur : des défauts (présence de micro trous et/ou de macro particules) à la surface de la couche de nitrures [AOEE10, HCS05]. De plus, la couche de revêtement et la plaque bipolaire métallique peuvent avoir des coefficients de dilatation thermique différents. Dans le cas d'une expansion inégale, des micropores et des micro fissures peuvent se former, en accélérant la déformation de la couche de revêtement et la dégradation de la plaque bipolaire [WYM+08, THM07]. Le revêtement en carbure de Titane sur la plaque bipolaire en inox 304 a été étudié par Ren and Zeng [RZ07]. Wang et al. [WT07, WTLT08] ont étudié la dégradation du revêtement en SnO_2 sur différents aciers inoxydables.

– Le revêtement à base de carbone

Le revêtement à base de carbone peut principalement se classer en trois catégories : le carbone de structure de type diamant [LHC03], des polymères conducteurs [JMC+05, WN06, WN08, GS06, JMC+05, JMS+08], le graphite [WHL12]. Lee et al. [LHC03] comparent les plaques bipolaires en alliage aluminium 5052 et en inox 316L revêtues en carbone de structure de type diamant. Ils observent une meilleure performance avec la plaque bipolaire en aluminium revêtue mais une durée de vie

plus courte, comparée à la plaque bipolaire en inox revêtue. Le revêtement par des polymères conducteurs électroniques tels que polyaniline (PANI) et polypyrrole (PPY) permet le renforcement de la résistance à la corrosion par plusieurs groupes de recherche [JMC⁺05, WN06, WN08, GS06, JMS⁺08]. La possibilité de la formation de défauts lors de la déposition est soulignée par Joseph et al. [JMS⁺08]. Cunningham et al. [CGD⁺02] développent le revêtement multi couches carbone/polymère afin d'éviter les défauts provenant de la déposition. Wang et al. [WN08] développent le revêtement multi couches or/polypyrrole. Ils observent que la densité de courant de la corrosion de la plaque bipolaire revêtue est 7 fois plus faible que celle non-revêtue. Très récemment, Wang et al. [WHL12] ont développé le revêtement en graphite expansé pur d'épaisseur de 130 μm avec une couche de liant en polymère entre le revêtement et la plaque bipolaire d'épaisseur de 40 μm , possédant une excellente conductivité électrique sans avoir de défauts en surface du revêtement et une très bonne résistance à la corrosion.

Le traitement de surface de la plaque bipolaire est une méthode particulièrement prometteuse, comparée au revêtement. Il s'agit de la modification chimique de la surface plutôt que le revêtement par une autre couche, pour cette raison, il n'y a pas de problèmes provenant de la délamination des différentes couches. Les techniques principales de traitement de surface sont, par exemple : le traitement électrochimique [LHLC04, LLH05], le chromage [CLLJ08, LCLJ09, YYJ⁺10, BGW09], la carburization [NRC⁺08], la nitruration thermique [NL07, WBTT04, LLK⁺09], la nitruration au plasma [TSW06, TSW07, HHCL09], l'implantation des ions [FSM⁺08, FSL⁺10] et le traitement par gravure plasma [YLKL12]. La plupart des recherches concernées sont ciblées sur le traitement de surface de l'inox afin d'augmenter la résistance à la corrosion et de minimiser la résistance de contact. Les études sur la dégradation de ce type de plaque bipolaire sont réalisées ex-situ dans un environnement simulé de la PEMFC. Pour cela, des tests in-situ sur la durabilité sont envisagés dans le futur.

I.7 Joint d'étanchéité

Les joints d'étanchéité sont placés entre les plaques bipolaires afin de fermer la PEMFC et d'assurer l'étanchéité des réactifs et du circuit du fluide caloporteur. Pour cette raison, ils doivent être suffisamment résistants à la fois à l'environnement acide de la PEMFC et à l'eau chaude (60-80°C). La perte des propriétés mécaniques des joints cause la défaillance du serrage de la cellule ou du stack, la fuite des réactifs ou du fluide caloporteur vers l'extérieur, ainsi que le court circuit entre les plaques bipolaires. Ceci accélère le vieillissement de la PEMFC. Les principaux matériaux employés pour les joints dans des PEMFC sont des élastomères, par exemple : le caoutchouc de monomère éthylène-propylène-diène (en anglais : Ethylene Propylene Diene Monomer, EPDM) et le caoutchouc de silicone, etc. La dégradation chimique des joints libère des atomes de calcium, de silicone et de magnésium [TCY⁺11, TCZL07]. Ces produits de corrosion peuvent également diffuser vers les électrodes et/ou dans la membrane, ayant des impacts sur les autres composants de PEMFC. Li et al. [LTG12] et Tan et al. [TCY⁺11] étudient la dégradation du caoutchouc de silicone dans l'environnement PEMFC simulé. Ils constatent que la vitesse de la perte de la masse du caoutchouc de silicone augmente avec la concentration de l'acide. D'après

les analyses par ATR-FTIR et XPS, ils proposent que le mécanisme de dégradation du caoutchouc de silicone est la rupture de la réticulation par l'hydrolyse. Par spectromètre d'adsorption atomique, des atomes de silicone et de calcium ont été détectés dans la solution de trempage. Après un test de 46 semaines, les propriétés mécaniques dynamiques ont peu changé. Selon l'étude de Tan et al. [TCZL07], l'EPDM est un bon candidat comme matériau de joint car l'effet de la température sur la dégradation de l'EPDM n'est pas très important. Cependant des atomes de calcium et de magnésium ont également été détectés dans la solution. Lin et al. [LCT⁺11a,LCT⁺11b] étudient les dégradations mécanique et chimique des cinq élastomères dont l'EPDM ayant le meilleur compromis entre les résistances chimique et mécanique.

I.8 Résumé

Le Tableau I.1 résume les causes et les conséquences de la dégradation des divers composants de la PEMFC.

Tableau I.1: Résumé des mécanismes de dégradation des différents composants de la PEMFC.

<i>Défauts</i>	<i>Causes</i>	<i>Conséquences</i>	<i>Stratégies</i>
• Dégradation mécanique de la membrane (cf. Section I.3.1)			
Défauts congénitaux	Mauvaise fabrication de l'AME	Perméation des gaz	Amélioration des processus de fabrication
Déchirure, fissure de la membrane	ΔP excessive ou non-uniforme	Perméation des gaz	Attention au processus de serrage
	Variation dimensionnelle de la membrane à cause des conditions opératoires (ΔP , T, HR, etc)	– Perméation des gaz, – Délamination de l'AME.	Optimisation des conditions opératoires (ΔP , T, HR, etc.)
Réduction de la ductilité de la membrane	Reprécipitation des particules de catalyseur	– Diminution de la conductivité protonique, – Favorise la formation de H_2O_2 .	– Amélioration des propriétés mécaniques de la membrane par e-PTFE, – Minimisation de la dissolution du catalyseur.
• Dégradation thermique de la membrane (cf. Section I.3.2)			
Déformation et décomposition de la membrane	Haute T ($>80^\circ C$)	Perméation des gaz	Amélioration des propriétés thermiques de la membrane par e-PTFE
Apparition de fluage de la membrane	– Expansion physique à faible T ($<0^\circ C$) – Changement de HR	Déformation physique de la membrane	Optimisation des conditions opératoires (T, HR, etc.)

.../...

Tableau I.1 – Résumé des mécanismes de dégradation des différents composants de la PEMFC. (Suite)

<i>Défauts</i>	<i>Causes</i>	<i>Conséquences</i>	<i>Stratégies</i>
• Dégradation chimique de la membrane (cf. Section I.3.2)			
Empoisonnement des sites sulfoniques	Contamination par des ions métalliques	Diminution de la conductivité protonique	<ul style="list-style-type: none"> – Minimisation de la dissolution du catalyseur – Prévention de la contamination par des ions métalliques pendant l'humidification
Attaque par des radicaux libres	Formation de H_2O_2	<ul style="list-style-type: none"> – Attaque des groupements terminaux, – Clivage de la chaîne latérale. 	<ul style="list-style-type: none"> – Renforcement des propriétés chimiques de la membrane par e-PTFE, – Minimisation des groupements hydrogénés du polymère, – Optimisation des conditions opératoires (T, HR, etc.), – Prévention de la contamination par des ions métalliques.
Défluorination	Présence d' H_2	Favorise l'attaque de la membrane par des radicaux libres	Renforcement des propriétés chimiques de la membrane par e-PTFE
• Dégradation du catalyseur (cf. Sections I.4.2 - I.4.5)			
Dissolution du <i>Pt</i>	Conditions agressives de la PEMFC (potentiel élevé, faible pH, radicaux libres, présence d'oxygène, d'ozone, etc)	<ul style="list-style-type: none"> – Diminution de la surface spécifique du catalyseur, – Redéposition et reprécipitation du <i>Pt</i> favorisées. 	

.../...

Tableau I.1 – Résumé des mécanismes de dégradation des différents composants de la PEMFC. (Suite)

<i>Défauts</i>	<i>Causes</i>	<i>Conséquences</i>	<i>Stratégies</i>
Redéposition du <i>Pt</i> (Ostwald ripening)	Minimisation de l'énergie superficielle spécifique	<ul style="list-style-type: none"> – Formation de grandes particules, – Accélération de la dissolution des petites particules, – Diminution de la surface spécifique du catalyseur. 	<ul style="list-style-type: none"> – Prévention de fonctionnement à potentiel élevé, – Optimisation des conditions opératoires (T, HR, etc.), – Dispersion de PFSA sur la couche catalytique, – Conception de catalyseurs noyau-coquille, – Développement de catalyseurs en nanofils de <i>Pt</i>, – Alliages binaires ou tertiaires de <i>Pt</i>.
Agglomération des nano-particules	Minimisation de l'énergie superficielle spécifique	<ul style="list-style-type: none"> – Formation de grandes particules, – Diminution de la surface spécifique du catalyseur. 	
Reprécipitation du <i>Pt</i> dans la membrane	Réduction de Pt^{2+} par l' H_2 perméé	<ul style="list-style-type: none"> – Réduction de la ductilité de la membrane, – Diminution de la conductivité protonique de la membrane, – Favorise la formation de H_2O_2. 	

.../...

Tableau I.1 – Résumé des mécanismes de dégradation des différents composants de la PEMFC. (Suite)

<i>Défauts</i>	<i>Causes</i>	<i>Conséquences</i>	<i>Stratégies</i>
• Empoisonnement du site actif du catalyseur (cf. Sections I.4.7 et I.4.8)			
Contamination par des poisons du catalyseur (CO , SO_2 , etc.)	Impureté des réactifs	Perte des performances catalytiques	Contrôler la pureté des réactifs
Contamination par des ions métalliques	<ul style="list-style-type: none"> – Contamination lors de l'humidification des réactifs, – Produits de corrosion des composants de la pile. 	<ul style="list-style-type: none"> – Perte des performances catalytiques, – Formation de H_2O_2 favorisée, – Accélération de la dégradation des divers composants de la cellule. 	<ul style="list-style-type: none"> – Prévention de la contamination lors de l'humidification, – Minimisation de la corrosion des composants métalliques de la pile.
• Dégradation du support carboné (cf. Section I.4.6)			
Perte de l'hydrophobicité	Formation des groupements oxygénés en surface	<ul style="list-style-type: none"> – Difficulté de la gestion de l'eau, – Diminution de l'adhésion des particules de Pt à la surface du carbone. 	<ul style="list-style-type: none"> – Purge de la cellule avec un gaz inerte, – Développement de nouveaux matériaux remplaçant le support carboné (Ti_4O_7, NbO_2 et SiO_2), – Développement de matériaux carbonés améliorés (carbone graphitisé, en nanotubes et nanofibres de carbone).
Oxydation du carbone	Conditions opératoires (potentiel, HR, etc)	<ul style="list-style-type: none"> – Détachement du catalyseur de son support, – Agglomération et/ou dissolution de Pt. 	

.../...

Tableau I.1 – Résumé des mécanismes de dégradation des différents composants de la PEMFC. (Suite)

<i>Défauts</i>	<i>Causes</i>	<i>Conséquences</i>	<i>Stratégies</i>
• Dégradation de la GDL (cf. Section I.5)			
Oxydation du carbone	<ul style="list-style-type: none"> – Opérations agressives (démarrage /arrêt et épuisement d'hydrogène), – Conditions opératoires indésirables (potentiel élevé, faible HR). 	<ul style="list-style-type: none"> – Impact sur le transfert de matière des réactifs, – Difficulté de la gestion de l'eau. 	<ul style="list-style-type: none"> – Graphitisation des GDL, – Traitement plasma de CF_4, – Renforcement par un agent hydrophobique, – Perforation de la GDL par laser, – Modification de la structure poreuse de la MPL par formation de pores,
Perte de l'hydrophobicité	<ul style="list-style-type: none"> – Formation des groupements oxygénés en surface, – Décomposition du PTFE. 	<ul style="list-style-type: none"> – Impact sur le transfert de matière des réactifs, – Difficulté de la gestion de l'eau. 	
• Dégradation de la plaque bipolaire à base de carbone (cf. Section I.6)			
Endommagement mécanique	<ul style="list-style-type: none"> – Pression excessive ou non-uniforme lors du serrage, – Faible résistance mécanique. 	Dysfonctionnement de la PEMFC	<ul style="list-style-type: none"> – Traitement de surface de plaques, – Développement de plaques en graphite composite.
Perte de l'hydrophobicité	Formation de groupements oxygénés en surface	Mauvaise gestion des gaz et de l'eau	

.../...

Tableau I.1 – Résumé des mécanismes de dégradation des différents composants de la PEMFC. (Suite)

<i>Défauts</i>	<i>Causes</i>	<i>Conséquences</i>	<i>Stratégies</i>
• Dégradation de la plaque bipolaire à base de métal (cf. Section I.6)			
Formation d'une couche d'oxyde	Passivation	Augmentation de la résistance de contact entre la plaque et la GDL	– Revêtement de plaques, – Traitement de surface de plaques.
Dissolution de la plaque	Corrosion	Emission d'ions métalliques	
• Dégradation des joints d'étanchéité (cf. Section I.7)			
Décomposition chimique	Corrosion	Emission de silicone, calcium et magnésium	Développement de joints en matériaux plus résistants chimiquement et mécaniquement

Chapitre II

BANC D'ESSAIS ET OUTILS DE DIAGNOSTIC

Sommaire

II.1	Contexte du projet ANR DamaS	49
II.2	Description du banc d'essais	50
II.2.1	Banc d'essais	50
II.2.2	Piles étudiées	51
II.2.2.1	Caractéristiques de l'AME, des GDL et des joints	51
II.2.2.2	Caractéristiques des plaques bipolaires et des plaques collectrices de courant	51
II.2.3	Conditions opératoires nominales	53
II.2.4	Potentiostat et booster	53
II.2.5	Alimentation des réactifs	54
II.2.6	Gestion de l'humidité relative des réactifs	55
II.2.7	Débits et fractions molaires en sortie du système	57
II.2.7.1	Flux à la sortie de la cathode	57
II.2.7.2	Flux à la sortie de l'anode	58
II.3	Description des outils de diagnostic	58
II.3.1	Caractérisations en-ligne	58
II.3.1.1	Chronopotentiométrie (CP)	58
II.3.1.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	60
II.3.1.3	Gestion de l'eau dans la pile	63
II.3.1.4	Analyse chimique de l'eau à la sortie de PEMFC	68
II.3.2	Caractérisations hors-ligne	68
II.3.2.1	Voltammétrie cyclique (CV)	68
II.3.2.2	Voltammétrie linéaire (LSV)	70
II.3.3	Analyses post-mortem	72
II.3.3.1	Résonance magnétique nucléaire (NMR)	72
II.3.3.2	Imagerie par résonance magnétique (MRI)	75
II.3.3.3	Microscopie électronique à transmission (TEM)	75
II.3.3.4	Microscopie électronique à balayage (SEM)	76
II.3.3.5	Diffraction des rayons-X (XRD)	76

**II.4 Comparaison des performances et des vieillissement des AME
neufs 77**

Ce chapitre décrit le fonctionnement du banc d'essais expérimentaux de la PEMFC utilisé dans le cadre de ces travaux au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy. Les études expérimentales ont été réalisées sur des PAC de 25 cm^2 et de 100 cm^2 . Pour cela, le banc d'essais a été conçu pour les gammes de débit de gaz souhaitées et les besoins en humidification. Le fonctionnement des PEMFCs requiert du matériel pour contrôler les débits d'alimentation des gaz, la température opératoire et l'humidification des réactifs. Dans ce chapitre, le schéma de circulation des fluides est présenté. Ensuite, les caractéristiques des piles utilisées seront détaillées. Dans un deuxième temps, nous décrirons les outils de diagnostic employés pour caractériser la dégradation des divers composants de la pile et pour déterminer le mécanisme de vieillissement.

II.1 Contexte du projet ANR DamaS

Cette thèse s'intègre dans le projet ANR DamaS (Damaged Stack), dans lequel trois laboratoires de Nancy : Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy (GREEN) et Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA), sont impliqués. L'origine de ce projet repose sur une observation faite par le GREEN sur un stack de 23 cellules de 100 cm^2 . En effet, bien qu'une des 23 cellules présente une tension négative, le stack continue à fonctionner normalement. Nous souhaitons alors comprendre pourquoi cette tension est négative. Comment le stack peut-il débiter du courant malgré la présence d'une cellule défectueuse ? Les trois laboratoires ont alors monté le projet ANR DamaS pour lequel le LRGP devait s'occuper d'analyser et de comprendre le dysfonctionnement d'une cellule défectueuse en mono-cellule ; le GREEN aurait, entre autres, étudié la répercussion d'une cellule défectueuse dans un stack et le LEMETA prendrait en charge l'analyse de la membrane par Résonance Magnétique Nucléaire et par Imagerie par Résonance Magnétique.

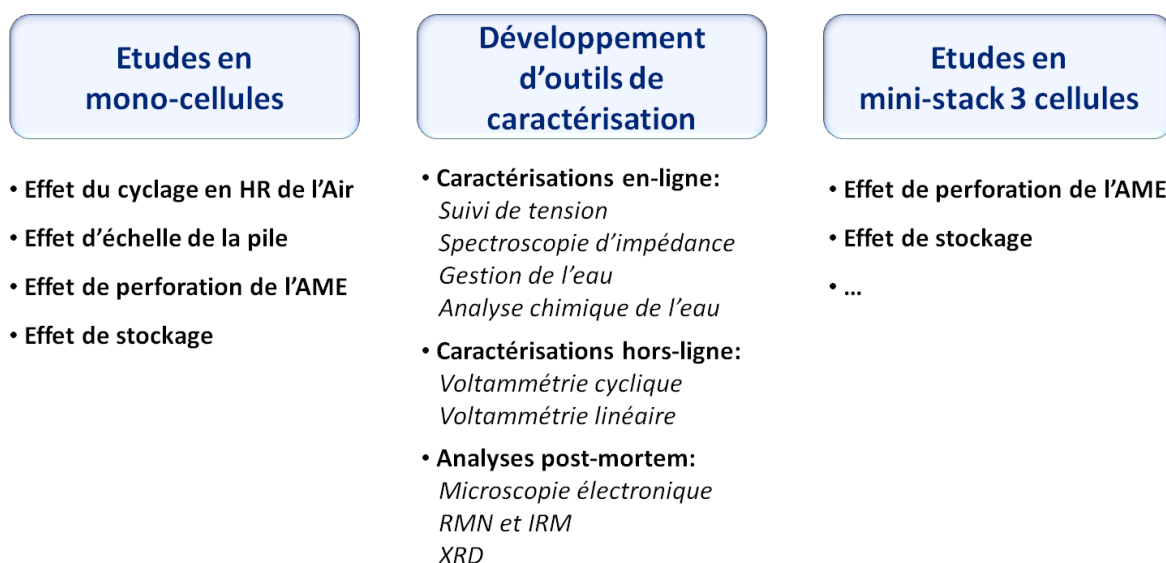


FIGURE II.1 – Travaux du projet ANR DamaS au LRGP.

Les travaux peuvent se diviser en trois parties comme le montre la Figure II.1.

- Développement d'outils de caractérisation de vieillissement de la pile ;
- Etudes en mono-cellule ;
- Etudes en mini-stack de trois cellules.

Cette thèse a permis le développement d'outils de caractérisation jusqu'à présent non-utilisés au LRGP et d'effectuer certaines de ces études en mono-cellule, comme par exemple : l'effet du cyclage en HR de l'air, l'effet d'échelle de la pile, l'effet de perforation de l'AME.

II.2 Description du banc d'essais

II.2.1 Banc d'essais

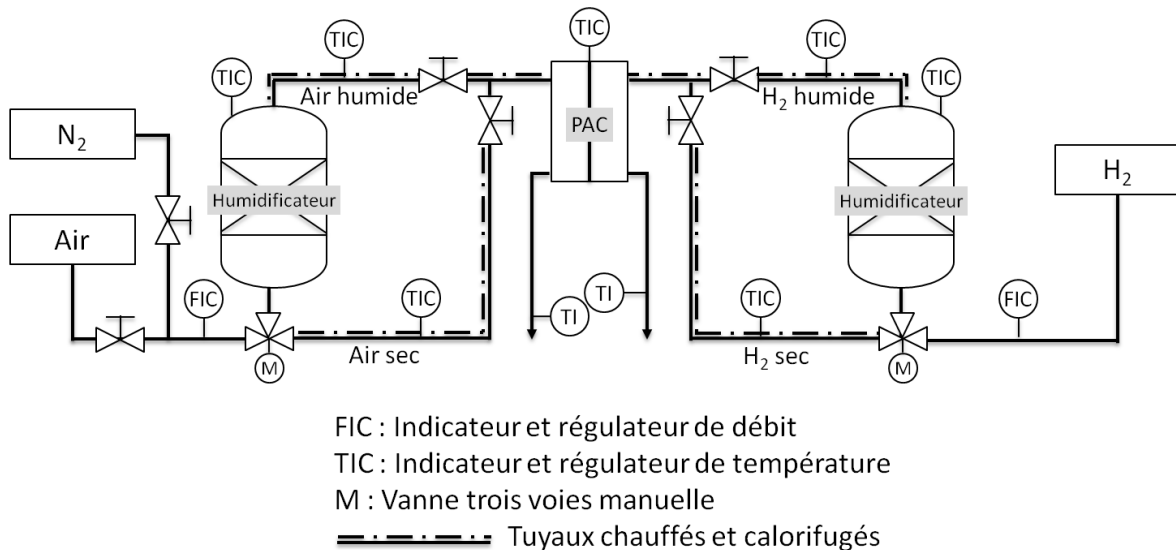


FIGURE II.2 – Schéma représentatif du banc expérimental au LRGP adapté aux PAC de 25 cm^2 et de 100 cm^2 .

La Figure II.2 représente le schéma de circulation des fluides du banc d'essais utilisé. Ce banc s'adapte aux PAC de 25 cm^2 et 100 cm^2 . La régulation des débits des gaz est gérée par le boîtier Brooks Instrument[®]. Les débitmètres sont de la marque Brooks[®] et ont des gammes de 0 à 2 NL min^{-1} pour l'air et de 0 à 1 NL min^{-1} pour l'hydrogène. Ensuite, les vannes trois voies manuelles permettent d'injecter les gaz secs soit directement dans la pile soit dans l'humidificateur, selon l'humidité relative (HR) voulue des réactifs entrant dans la pile. Dans l'humidificateur, le garnissage de cylindres de grillage en inox (2 cm de diamètre, 2 cm de hauteur et $0,9 \text{ mm}$ d'ouverture), possédant une grande surface spécifique d'échange, permet de rendre efficace le transfert de la matière de l'eau liquide déminéralisée vers le flux gazeux. A la sortie de l'humidificateur, le gaz est considéré saturé en eau à la température d'humidification (T_{hum}) comme l'ont montré des travaux antérieurs au LRGP [Boi05]. Le flux sortant est maintenu en température par un cordon chauffant et calorifugé jusqu'à l'entrée de la cellule. La température de ce

cordons est légèrement supérieure à la température de fonctionnement de la pile (T_{cell}) afin d'éviter un gradient de température lors de l'entrée des réactifs dans la pile ou encore un point froid entre l'humidificateur et la pile générant la condensation d'une partie de l'eau contenue dans le flux entrant. Pour les mêmes raisons, les tuyaux de by-pass des gaz secs sont également chauffés et calorifugés à la température légèrement supérieure à la T_{cell} pour éviter des points froids en entrée de pile.

La température de la cellule est maintenue constante soit par la régulation de la température par des thermoéléments peltier (PAC de 25 cm^2) soit par un fluide caloporteur (de l'eau chaude) contrôlé par un bain thermostaté (PAC de 100 cm^2). À la sortie de la pile, les flux sortant se refroidissent le long des tuyaux en nylon à température ambiante. L'eau contenue dans ces flux se condense et est collectée dans deux béciers pour l'anode et la cathode. La température des flux gazeux sortant est mesurée par un thermocouple afin d'estimer la pression saturante de l'eau dans le flux sortant. Cela permet de faire le bilan de matière en eau du système. De plus, l'azote est disponible sur le banc et peut remplacer l'air sur le circuit cathodique : d'une part, l'azote est indispensable lors du diagnostic électrochimique (cf. Section II.3.2), d'autre part, il permet d'effectuer la purge du système en cas de besoin.

II.2.2 Piles étudiées

II.2.2.1 Caractéristiques de l'AME, des GDL et des joints

Les AME employés pour les PAC de 25 cm^2 et de 100 cm^2 sont des AME commerciaux de chez Gore[®] (PRIMEA Series 5760 MESGA), dont la membrane est un polymère PFSA renforcé par e-PTFE, ayant une épaisseur de $18\text{ }\mu\text{m}$. Chaque couche catalytique fait environ $15\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Les charges du catalyseur sont de $0,45\text{ mg cm}^{-2}$ de $PtRu/C$ (50-50 at.) et de $0,4\text{ mg cm}^{-2}$ de Pt/C , respectivement pour l'anode et la cathode. Deux types de GDL sont utilisés pour cette thèse : 10BB et 30BC, ayant une épaisseur de $420\text{ }\mu\text{m}$ et $310\text{ }\mu\text{m}$ respectivement. Elles sont toutes de marque Sigracet[®] et sont constituées d'un feutre de carbone contenant 5% en masse de PTFE ainsi que d'une couche microporeuse. L'assemblage est complété par des joints en silicone pour la PAC de 25 cm^2 et en Viton pour la PAC de 100 cm^2 .

II.2.2.2 Caractéristiques des plaques bipolaires et des plaques collectrices de courant

– Pile de 25 cm^2 :

Pour la pile à combustible de 25 cm^2 , les plaques bipolaires sont fabriquées par la société Graphitech[®]. Le matériau employé est du graphite imprégné d'une résine phénolique pour rendre le graphite étanche. Sa conductivité thermique est de $90\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ et sa résistivité électrique de $12\text{ }\mu\Omega\text{ m}$. Les canaux d'alimentation en gaz suivent le motif serpentin à cinq canaux en parallèle (Figure II.3a.) pour l'anode, alors que les motifs de la plaque bipolaire cathodique sont des plots (Figure II.3b.) pour faciliter l'évacuation de l'eau liquide. Les emplacements du thermocouple et des prises du potentiel ont été percés sur les plaques bipolaires. Les deux plaques collectrices de courant sont en laiton revêtu d'or. Elles sont placées de part et d'autre des plaques bipolaires en graphite. Elles assurent la liaison électrique avec l'appareillage

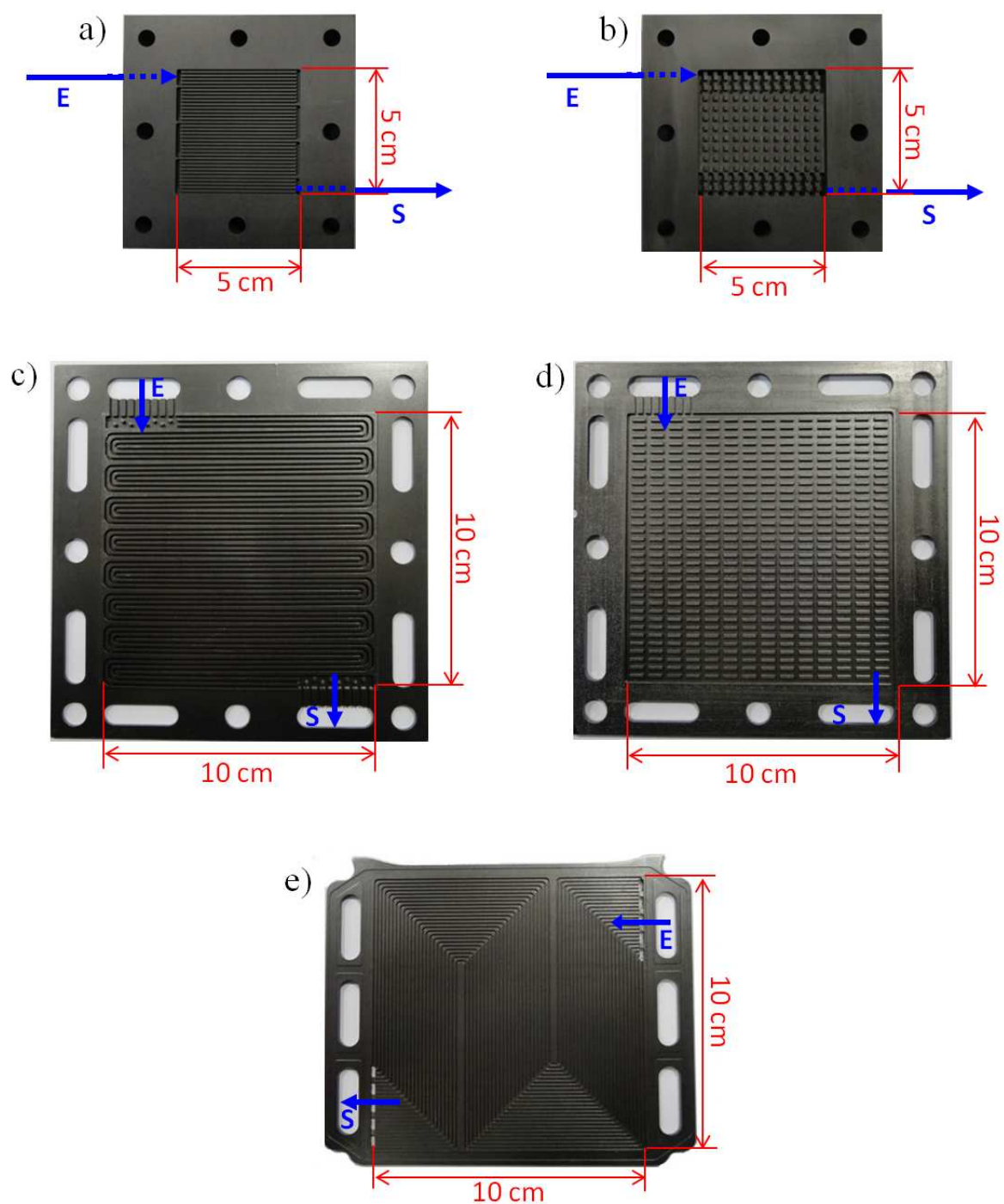


FIGURE II.3 – Plaques bipolaires employées. a) Plaque anodique, PAC de 25 cm^2 , b) Plaque cathodique, PAC de 25 cm^2 , c) Plaque anodique, PAC de 100 cm^2 N°1, d) Plaque cathodique, PAC de 100 cm^2 N°1, e) Plaques anodique et cathodique, PAC de 100 cm^2 N°2.

externe et permettent de serrer l'ensemble de la cellule sans endommager le graphite.

– **Pile de 100 cm² N°1 :**

La première PAC de 100 cm² est une cellule commerciale de la marque UBZM[®] du modèle BZ100-10. Les plaques bipolaires de cette pile sont en graphite imprégné. Les motifs des plaques bipolaires pour la cellule de 100 cm² sont des serpentins à trois canaux en parallèle (Figure II.3c.) et des plots (Figure II.3d.), respectivement pour l'anode et la cathode. Dans cette thèse, la pile de 100 cm² N°1 sert à établir une comparaison avec les résultats obtenus à ceux de la pile de 25 cm² pour déterminer l'effet de l'échelle 25 cm²/100 cm² (cf. Section III.4). Par ailleurs, les deux plaques collectrices de courant sont en inox revêtu d'or.

– **Pile de 100 cm² N°2 :**

La deuxième PAC de 100 cm² (modèle BZ100-13) est fabriquée chez le même fournisseur que la précédente mais est d'un modèle plus récent. Les plaques bipolaires de cette pile sont en graphite. Les canaux d'alimentation en gaz suivent le motif serpentin à vingt-trois canaux en parallèle (Figure II.3e), à la fois à la cathode et à l'anode. Les motifs des deux plaques cathodique et anodique sont parfaitement symétriques. Les deux plaques collectrices de courant sont en aluminium revêtu d'argent.

II.2.3 Conditions opératoires nominales

Lors des études expérimentales, la température de la pile est maintenue à 55°C. De l'air humidifié à 62% HR et de l'hydrogène sec à la pression atmosphérique alimentent la cathode et l'anode avec des coefficients stœchiométriques en excès de 3 et 1,5 respectivement. Ces conditions opératoires sont recommandées par le fournisseur de la pile. Par ailleurs, la pile fonctionne à densité de courant constante, de 300 mA cm⁻², située dans la zone 2 de la courbe de polarisation (Figure II.5a). Pour avoir de l'air à 62% HR, la température de l'humidificateur à colonne garnie contenant de l'eau déminéralisée est maintenue à 45,4°C. A la sortie de la colonne, le flux d'air est saturé en vapeur d'eau à 45,4°C, puis le flux est chauffé et maintenu à 55°C en formant de l'air humide à 62% (cf. Section II.2.6)

II.2.4 Potentiostat et booster

Le banc d'essais comporte un potentiostat/galvanostat BioLogic[®] VSP pour les mesures électriques sur les PAC. Comme le courant électrique maximal qu'il peut débiter est de 1 A, nous avons dû adjoindre un multiplicateur de courant (booster, BioLogic[®]), limité à 80 A. Le système potentiostat/galvanostat-booster est contrôlé par le logiciel EcLab[®] développé par la société BioLogic[®]. Cela permet d'effectuer des mesures électrochimiques selon les techniques suivantes :

- Chronopotentiométrie (en anglais : ChronoPotentiometry, CP) permet de suivre la tension de la pile à densité de courant fixée ;
- Spectroscopie d'impédance électrochimique (en anglais : Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) sert à caractériser le circuit électrique équivalent de la pile ;

- Voltammétrie linéaire (en anglais : Linear Sweep voltammetry, LSV) permet d'estimer la perméation de l'hydrogène de l'anode vers la cathode ;
- Voltammétrie cyclique (en anglais : Cyclic Voltammetry, CV) sert à caractériser la surface électrochimique du catalyseur (en anglais : ElectroChemical Surface Area, ECSA).

II.2.5 Alimentation des réactifs

Le flux d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique est lié, par la loi de Faraday, à l'intensité circulant dans le circuit électrique I .

$$J_{e^-} = \frac{I}{n\mathcal{F}} \quad (\text{II.1})$$

Avec		
J_{e^-} :	Flux d'électrons échangés	$(mol\ s^{-1})$
I :	Intensité du courant électrique	(A)
n :	Nombre des électrons échangés dans la réaction électrochimique	$(-)$
\mathcal{F} :	Constante de Faraday, =96487	$(C\ mol^{-1})$

Le flux de consommation des réactifs peut être calculé à partir de la loi de Faraday (Equation II.1), puisque chaque mole de réactif échange un nombre d'électrons connu suivant la réaction mise en jeu. Par exemple, l'oxydation d'une mole d'hydrogène fournit deux moles d'électrons alors que la réduction d'une mole d'oxygène fait intervenir quatre moles d'électrons pour former deux moles d'eau. Ainsi, on déduit les flux molaires de production d'eau (Equation II.2) et de consommation d'hydrogène (Equation II.3) et d'oxygène (Equation II.4).

$$J_{H_2O, prod} = \frac{I}{2\mathcal{F}} \quad (\text{II.2})$$

$$J_{H_2, cons} = \frac{I}{2\mathcal{F}} \quad (\text{II.3})$$

$$J_{O_2, cons} = \frac{I}{4\mathcal{F}} \quad (\text{II.4})$$

Pour assurer la réaction jusqu'à la sortie de la pile, il est préférable d'introduire un excès de réactifs quantifié par le coefficient d'excès λ_{H_2} et λ_{O_2} , respectivement pour l'hydrogène et l'air. Le coefficient d'excès $\lambda=1$ correspond à un excès nul de réactifs. Alors, les flux d'hydrogène et d'oxygène introduits valent :

$$J_{H_2, in} = \lambda_{H_2} \frac{I}{2\mathcal{F}} \quad (\text{II.5})$$

$$J_{O_2, in} = \lambda_{O_2} \frac{I}{4\mathcal{F}} \quad (\text{II.6})$$

En considérant que de l'air est constitué de 21% vol. d'oxygène et 79% vol. d'azote, le débit molaire de l'air alimentant la cathode peut s'exprimer par l'équation II.7.

$$J_{Air, in} = \frac{J_{O_2, in}}{0,21} \quad (\text{II.7})$$

II.2.6 Gestion de l'humidité relative des réactifs

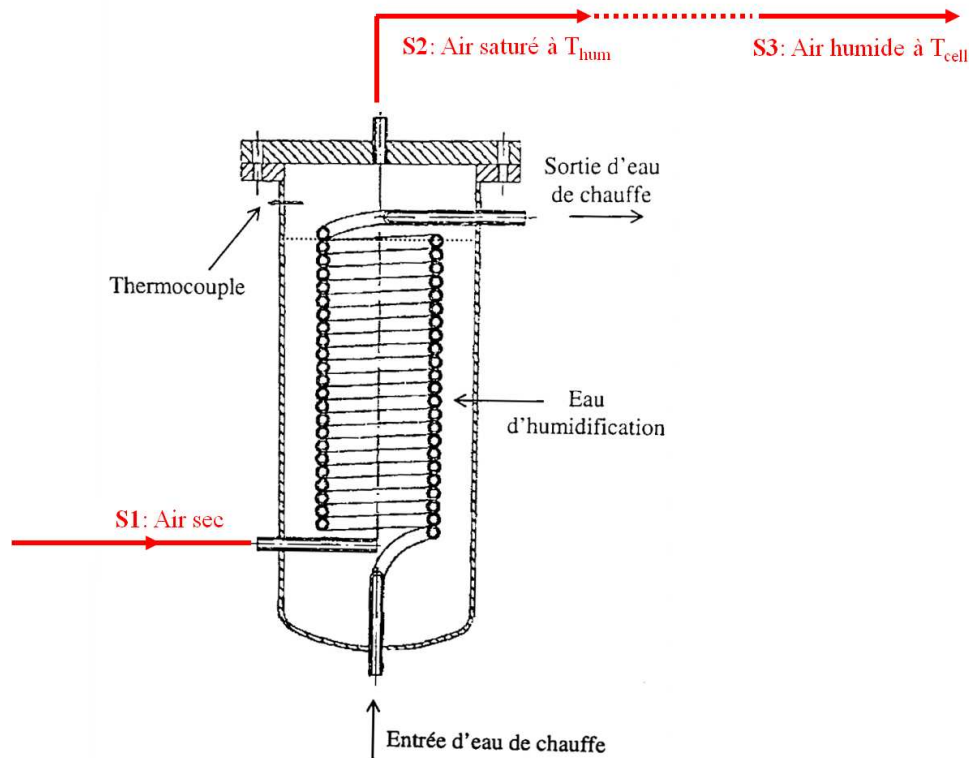


FIGURE II.4 – Coupe latérale de l'humidificateur - colonne garnie.

L'humidificateur-colonne garnie en acier inoxydable, représenté en Figure II.4, est de 30 cm de hauteur et 9 cm de diamètre. Pour maximiser la surface d'échange entre le gaz et l'eau déminéralisée, la colonne est garnie avec des cylindres de 2 cm de hauteur et 2 cm de diamètre, en grillage d'acier inoxydable de 0,9 mm d'ouverture [Boi05]. Pour les PAC de 25 cm² et 100 cm², le débit des gaz est relativement faible. L'humidification par une colonne garnie de 2 L est suffisante pour que le gaz soit saturé en eau : la colonne est surdimensionnée pour obtenir une humidification fiable pour la gamme du débit du gaz inférieure à 1,5 NL min⁻¹. Ainsi, le thermocouple est placé en partie haute de l'humidificateur, dans le ciel gazeux, afin de mesurer effectivement la température de saturation du gaz. Pour vérifier l'efficacité de l'humidification, nous avons condensé le gaz humidifié, avant son alimentation dans la pile. La masse d'eau condensée et la température du flux gaz (d'humidification et de condensation) ont été mesurées, permettant d'établir le bilan en eau. L'erreur relative est inférieure à 1%.

Le gaz sec à température ambiante T_{amb} (S1) entre dans l'humidificateur par le bas de la colonne. Dans l'humidificateur, le garnissage lui permet de se saturer en eau à la température de la phase gazeuse T_{hum} . Autrement dit, à la sortie de l'humidificateur, le gaz est considéré saturé en eau à T_{hum} , son HR est égale à 1 (S2). Avant d'entrer dans la pile, la température du gaz est augmentée et maintenue légèrement au-dessus de T_{cell} (S3) par un cordon chauffant afin d'éviter la condensation de l'eau dans la conduite et donc

l'introduction d'eau liquide dans la pile. Par définition, à la température T_{hum} donnée, l'humidité relative est :

$$HR = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{sat}(T_{hum})} \quad (\text{II.8})$$

Avec

HR :	Humidité relative du flux	(-)
P_{H_2O} :	Pression partielle de l'eau dans le flux	(atm)
$P_{H_2O}^{sat}(T_{hum})$:	Pression saturante de l'eau à la température d'humidification	(atm)
T_{hum} :	Température d'humidification	(K)

La tension saturante de l'eau en fonction de la température est déterminée par la relation d'Antoine.

$$\ln P_{H_2O}^{sat}(T_{hum}) = 11,6703 - \frac{3816,44}{T_{hum} - 46,13} \quad (\text{II.9})$$

Avec

$P_{H_2O}^{sat}(T_{hum})$:	en atm
T_{hum} :	en K

Pour le flux S2, l'air est saturé en eau à la T_{hum} avec l'HR égale à 1. Selon l'équation II.10, la pression partielle de l'eau de l'air humide (S2) vaut :

$$HR^{S2} = \frac{P_{H_2O}^{S2}}{P_{H_2O}^{sat}(T_{hum})} = 1 \quad (\text{II.10})$$

$$P_{H_2O}^{S2} = P_{H_2O}^{sat}(T_{hum}) \quad (\text{II.11})$$

Selon la définition de la pression partielle d'une espèce dans un mélange gazeux, la pression partielle de l'eau dans l'air humide (S2) peut également s'exprimer par l'équation II.12.

$$P_{H_2O}^{S2} = y_{H_2O}^{S2} \cdot P^{tot} \quad (\text{II.12})$$

Dans le tuyau, jusqu'à l'entrée de la pile, l'air humide est chauffé par le cordon chauffant à la température légèrement supérieure à T_{cell} . Une fois dans la cellule, le gaz est à la température T_{cell} . En conséquence, l'HR du flux change parce que la pression saturante passe de $P_{H_2O}^{sat}(T_{hum})$ à $P_{H_2O}^{sat}(T_{cell})$ cependant la pression partielle en eau dans le flux reste constante car le titre molaire en eau dans le flux est inchangé.

$$y_{H_2O}^{S3} = y_{H_2O}^{S2} = y_{H_2O}^{S1} = y_{H_2O} \quad (\text{II.13})$$

$$P_{H_2O}^{S3} = P_{H_2O}^{S2} \quad (\text{II.14})$$

Enfin, l'HR de l'air humide dans le flux S3, autrement dit à l'entrée de la pile, vaut :

$$HR^{S3} = HR_{in}^C = \frac{P_{H_2O}^{sat}(T_{hum})}{P_{H_2O}^{sat}(T_{cell})} \quad (\text{II.15})$$

Cette équation permet de déterminer la température d'humidification à laquelle nous devons travailler pour une certaine température de cellule T_{cell} et une certaine humidité relative HR en entrée de pile.

On en déduit également le débit d'eau contenue dans l'air humidifié à partir du titre molaire en eau.

$$J_{H_2O, in} = \frac{y_{H_2O}}{1 - y_{H_2O}} \cdot J_{Air, in} \quad (II.16)$$

II.2.7 Débits et fractions molaires en sortie du système

Les débits molaires de sortie du système sont calculés à partir de bilans sur chaque espèce. En sortie, l'eau peut se présenter sous forme vapeur ou liquide/vapeur si elle est dans une quantité supérieure à celle pouvant être atteinte au maximum à la pression saturante $P_{H_2O}^{sat}(T_{cell})$. Nous pouvons considérer les deux cas suivants : (i) toutes les espèces dont l'eau sont gazeuses, (ii) l'eau se présente sous forme liquide et vapeur.

II.2.7.1 Flux à la sortie de la cathode

De l'eau à l'état vapeur est introduite à l'entrée de la cathode. Une quantité d'eau est produite par la réaction électrochimique. Selon les conditions de fonctionnement, de l'eau liquide peut donc être présente dans les compartiments.

– Flux en sortie en absence d'eau liquide :

Si le produit de la pression totale et de la fraction molaire d'eau est inférieur ou égal à la tension de vapeur, nous aurons uniquement des gaz en sortie. Comme toutes les espèces sont gazeuses, la fraction molaire en eau est exprimée de manière immédiate à partir des débits molaires.

$$y_{H_2O, out}^g = \frac{J_{H_2O, out}^g}{J_{H_2O, out}^g + J_{O_2, out}^g + J_{N_2, out}^g} \quad (II.17)$$

Avec

$$J_{N_2, out}^g = J_{N_2, in}^g \quad (II.18)$$

– Flux en sortie en présence de l'eau liquide :

En revanche, si la quantité d'eau dans le compartiment est supérieure à celle admissible à T_{cell} dans le flux gazeux, nous aurons de l'eau en équilibre liquide-vapeur à la sortie. Comme le gaz est toujours saturé en eau, la fraction molaire d'eau en vapeur est égale à la fraction molaire d'eau à saturation, soit :

$$y_{H_2O, out}^g = \frac{P_{H_2O}^{sat}(T_{cell})}{P_{tot}} \quad (II.19)$$

Pour la phase gazeuse, la somme des fractions molaires de différentes espèces est égale à 1.

$$y_{H_2O, out}^g + y_{O_2, out}^g + y_{N_2, out}^g = 1 \quad (II.20)$$

Afin de connaître l'état de l'eau dans le compartiment (anodique ou cathodique), l'eau est collectée en sortie du système, à température ambiante, après passage dans

un tube en plastique. Cette eau est issue du gaz humide à T_{cell} et de l'eau liquide éventuellement présente dans la pile. Si cette quantité d'eau collectée est supérieure à la quantité d'eau saturant le gaz à la température de la pile, de l'eau liquide est donc présente dans le compartiment. La quantité totale d'eau à la sortie de la pile est égale à la somme de la quantité d'eau liquide et sous forme vapeur après la condensation.

$$J_{H_2O, out} = J_{H_2O, cond}^l + J_{H_2O, cond}^g \quad (II.21)$$

II.2.7.2 Flux à la sortie de l'anode

A l'anode le flux d'hydrogène en sortie de pile est facilement déduit grâce au bilan de matière. L'hydrogène est alimenté sans humidification, de ce fait, l'eau en sortie à l'anode est le flux net d'eau entre le flux par diffusion et celui par électro-osmose. Le calcul des débits en sortie du système est identique au cas de la cathode.

II.3 Description des outils de diagnostic

Les mécanismes de dégradation des divers composants d'une PEMFC sont décrits dans le Chapitre I. Dans la partie expérimentale de cette thèse, des outils de diagnostic sont employés afin de déterminer les mécanismes de vieillissement dans le contexte de l'étude et de comprendre l'effet problématique du paramètre étudié. Ces outils de diagnostic sont classés en trois catégories : les caractérisations en-ligne, les caractérisations hors-ligne et les analyses post-mortem. Cette section décrit le principe et le protocole des diverses techniques concernées.

II.3.1 Caractérisations en-ligne

II.3.1.1 Chronopotentiométrie (CP)

La chronopotentiométrie (en anglais : chronopotentiometry, CP) consiste en la mesure de la tension de la pile en lui imposant une densité de courant constante (mode galvanostatique). Elle permet de réaliser la courbe de polarisation et le suivi de tension de la pile, donc ses performances globales. Les courbes de polarisation expérimentales des piles de 25 cm^2 et de $100 \text{ cm}^2 \text{ N}^\circ 2$ sont représentées en Figure II.5a. L'expérience est conduite dans les conditions nominales décrites en Section II.2.3. Les mesures sont réalisées jusqu'à densité de courant modérée, ne permettant pas de représenter la courbe de polarisation sur la gamme de densité de courant complète. La Figure II.5b montre un exemple de courbe de polarisation typique d'une PAC mono-cellule. Cette courbe comporte trois zones principales [Hua09b] :

- **Zone 1** : à faible densité de courant, la tension décroît rapidement à partir de sa valeur à vide. Cette chute rapide et d'allure exponentielle négative est principalement due aux phénomènes d'activation électrochimique à la surface des électrodes, créant des surtensions d'activation ;
- **Zone 3** : à de fortes densités de courant, la courbe se caractérise par une chute brutale de la tension. Dans ce cas, la diffusion des gaz vers les sites actifs de cata-

lyseur devient limitante car plus assez rapide par rapport aux cinétiques d'échange électronique ;

- **Zone 2** : à des densités de courant intermédiaires, la courbe présente une variation quasiment linéaire, la chute ohmique s'ajoute aux surtensions citées précédemment. La chute ohmique est essentiellement liée à la conductivité protonique de la membrane.

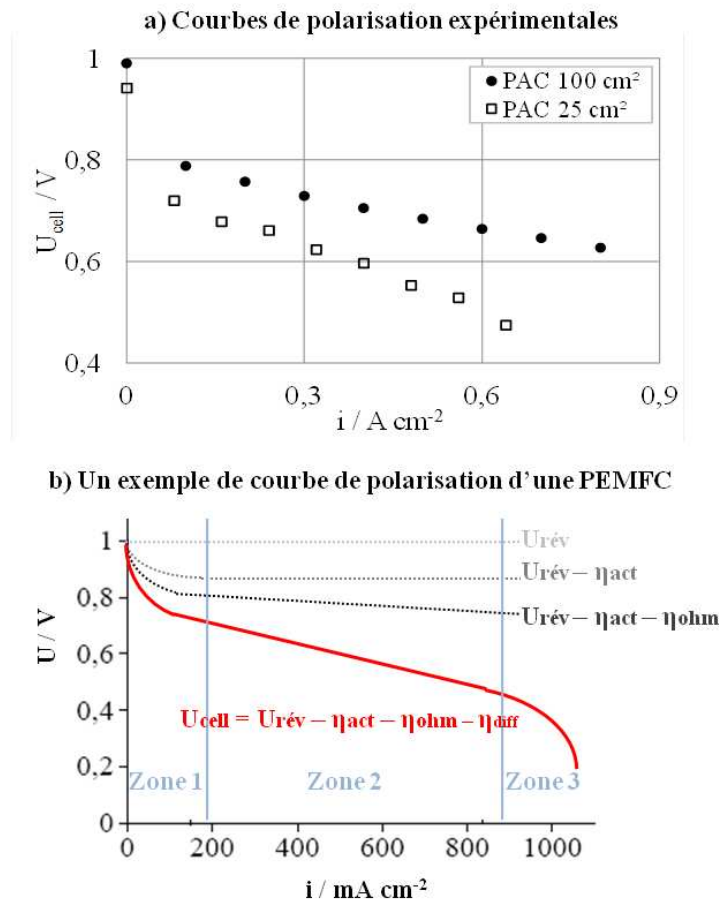


FIGURE II.5 – a) Les courbes expérimentales réalisées sur les PAC de $25 \text{ cm}^2/100 \text{ cm}^2$ N°2 à 55°C avec l'hydrogène sec et l'air humidifié à 62% HR ; b) Un exemple de courbe caractéristique courant/tension d'une pile de type PEM [GKSW05], courbe fictive pour illustration.

La tension de la pile peut être également exprimée par l'équation II.22 [Boi05, GKSW05].

$$U_{cell} = U_{rév} - \eta_A - |\eta_C| - \eta_{ohm} \quad (\text{II.22})$$

Avec

$U_{rév}$:	Tension réversible du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	(V)
η_A :	Surtension anodique > 0	(V)
η_C :	Surtension anodique < 0	(V)
η_{ohm} :	Chute ohmique de la cellule	(V)

La tension réversible U_{rev} est égale à 1,18 V à 60°C. Les surtensions anodique et cathodique sont généralement liées au transfert de charge et au transfert de matière. Les éléments qui contribuent à la chute ohmique sont multiples : la membrane, les plaques bipolaires, les électrodes, les amenées de courant, le câblage extérieur, etc. De nombreux groupes de recherche ont développé des modèles électrochimiques permettant de prédire les surtensions anodique et cathodique [BFLR+10, MAPT06, VD10, MAH+00]. La réalisation de la courbe de polarisation en régime permanent prend un temps important. Cependant, elle est indispensable pour voir rapidement l'évolution des performances globales de la pile.

II.3.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

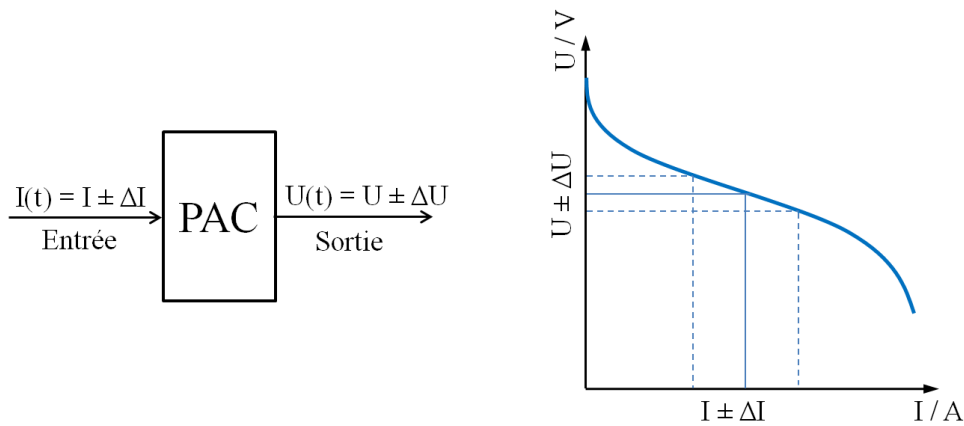


FIGURE II.6 – Linéarisation d'un système non linéaire (PAC) autour d'un point de fonctionnement stationnaire par des signaux de faible amplitude [Boi05].

La spectroscopie d'impédance électrochimique (En anglais : electrochemical impedance spectroscopy, EIS) est une méthode couramment utilisée pour analyser les systèmes électrochimiques, car elle permet de distinguer les diverses contributions aux surtensions dont la résistance ohmique, la diffusion des réactifs, la cinétique des réactions électrochimiques. La spectroscopie d'impédance est basée sur la dynamique du système, l'impédance étant la fonction de transfert entre le courant et la tension de la pile. La pile à combustible est *a priori* un système non linéaire et non stationnaire. On ne peut donc déterminer sa fonction de transfert qu'en utilisant des perturbations de faible amplitude autour d'un point de fonctionnement qu'on suppose stationnaire pendant la durée des mesures. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement de la pile est celui d'un système linéaire invariant dans le temps pour finalement définir sa fonction de transfert. La Figure II.6 schématise le système dynamique représentant la PAC et son étude par des signaux de faible amplitude [Boi05]. Dans le cadre de cette thèse, la spectroscopie d'impédance consiste à appliquer à la cellule électrochimique un faible courant sinusoïdal de perturbation superposé au courant nominal (Equation II.23) puis à analyser l'amplitude et le déphasage de la tension de réponse (Equation II.24). La variation sinusoïdale du signal d'entrée doit être suffisamment faible pour que le système reste linéaire. L'intensité $I(t)$

et la tension $U(t)$ varient autour du point stationnaire (I, U) selon les équations II.23 et II.24.

$$I(t) = \widehat{I} \sin(\omega t) \quad (\text{II.23})$$

$$U(t) = \widehat{U} \sin(\omega t + \phi) \quad (\text{II.24})$$

Avec	
\widehat{I} :	Amplitude du courant sinusoïdal (A)
ω :	Pulsation ($rad\ s^{-1}$)
\widehat{U} :	Amplitude de la tension sinusoïdale (V)
ϕ :	Déphasage (rad)

La fonction de transfert du système de la PAC, c'est-à-dire l'impédance, est définie par l'équation II.25 [Boi05].

$$Z(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (\text{II.25})$$

On détermine l'impédance d'un point de fonctionnement stationnaire en mesurant le module et le déphasage de la réponse sinusoïdale permanente, pour une pulsation ω donnée. La mesure de la réponse sur 50 points avec une large gamme de fréquence, de 10 kHz à 100 mHz (soit 10 points par decade), permet de représenter l'impédance de la pile. En effet, l'impédance $Z(\omega)$ est une grandeur complexe, dont on mesure le module et le déphasage, ce qui peut conduire à deux types de représentation [Boi05].

$$Z = |Z| \exp(j\phi) = Z' + jZ'' \quad (\text{II.26})$$

Avec	
$ Z $:	Module de l'impédance (Ω)
ϕ :	Déphasage (rad)
Z' :	Partie réelle de l'impédance (Ω)
Z'' :	Partie imaginaire de l'impédance (Ω)

– *Diagramme de Bode* :

Il consiste à tracer le module et le déphasage de l'impédance en fonction de la fréquence, en échelle logarithmique.

– *Diagramme de Nyquist* :

Il s'agit du tracé de l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Z''(\omega)$ en fonction de la partie réelle $Z'(\omega)$.

La Figure II.7b représente un exemple de spectre d'impédance dans le plan de Nyquist, d'une PAC mono-cellule de 100 cm^2 N°2 activée. Elle consiste en deux principales boucles : la boucle à fréquences hautes et modérées correspond aux contributions de l'anode et du transfert de charge cathodique ; la deuxième boucle à basses fréquences correspond à la contribution du transfert de matière cathodique. L'interprétation du spectre est réalisée en utilisant le modèle du circuit électrique équivalent (Figure II.7a) établi dans des travaux antérieurs [FLBC+10, FLBBL09, Boi05, BFLLR+10] du groupe SysPol au LRGP. Il est composé par une résistance ohmique et deux circuits, un pour chaque électrode.

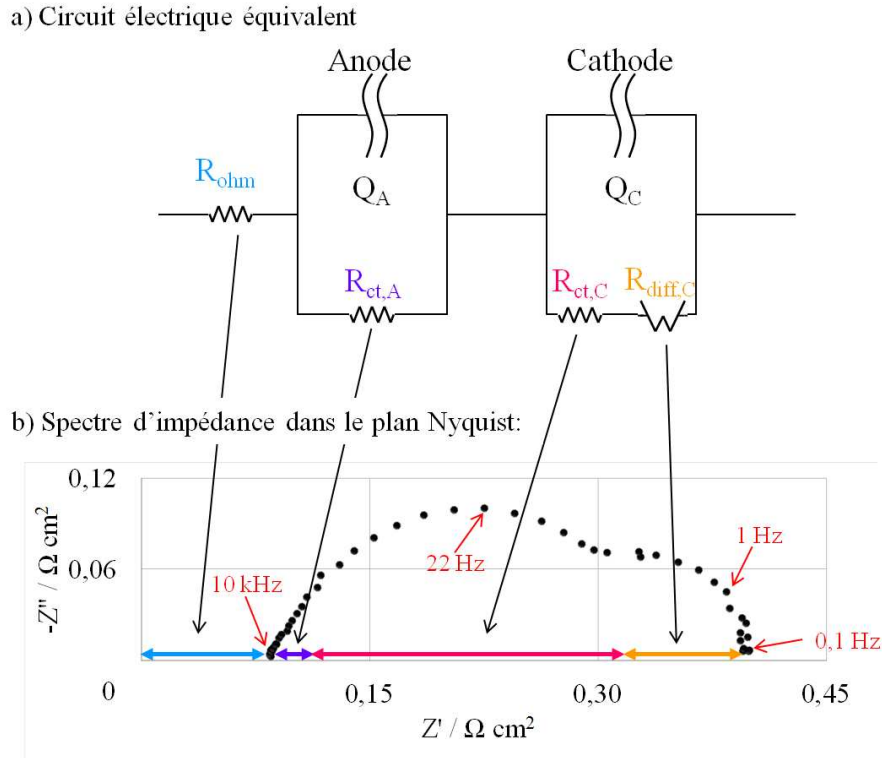


FIGURE II.7 – Exemple de spectre d'impédance dans le plan de Nyquist, mesuré sur la PAC mono-cellule de 100 cm^2 N² neuve b) et le circuit électrique équivalent a).

La résistance ohmique R_{ohm} représente le transport des protons dans la membrane avec possibilité de la résistance de contact. La cathode est modélisée par un élément à phase constante (en anglais : constant phase element, CPE) (Q_C , n_C) en parallèle avec la résistance du transfert de charge $R_{ct,C}$ et le Warburg, pour la résistance de diffusion de l'oxygène $R_{diff,C}$ et la constante de temps $\tau_{diff,C}$. Puisque la molécule de l'hydrogène est petite et que de l'hydrogène pur sec est alimenté à l'anode, la résistance de diffusion de l'hydrogène est considérée comme négligeable. Par conséquent, l'anode est modélisée par un CPE (Q_A , n_A) en parallèle avec la résistance au transfert de charge $R_{ct,A}$. L'impédance de ce modèle peut s'écrire par l'équation II.27.

$$Z(\omega) = R_{ohm} + \frac{1}{Q_A (j\omega)^{n_A} + (R_{ct,A})^{-1}} + \frac{1}{Q_C (j\omega)^{n_C} + \left(R_{ct,C} + R_{diff,C} \cdot \frac{\tanh(\sqrt{j\tau_{diff,C}\omega})}{\sqrt{j\tau_{diff,C}\omega}} \right)^{-1}} \quad (\text{II.27})$$

Dans le plan de Nyquist, pour chaque pulsation ω correspondante, on dispose des valeurs $Z'(\omega)$ et $Z''(\omega)$ des parties réelle et imaginaire de l'impédance. A partir du circuit électrique équivalent représenté précédemment et d'un jeu de paramètres initiaux des éléments qui le constituent, on peut estimer les parties réelle et imaginaire, respectivement $Z'_{est}(\omega)$ et $Z''_{est}(\omega)$. On calcule alors le résidu $e(\omega)$, qui représente l'écart entre l'estimation et la mesure. Comme il faut évaluer le résidu sur les deux parties de l'impédance, nous avons choisi de le définir comme la distance entre les deux points (la mesure et l'estimation) pour chaque valeur de pulsation ω correspondante [Boi05]. Donc le résidu peut s'écrire

par l'équation II.28.

$$e(\omega) = \sqrt{(Z'(\omega) - Z'_{est}(\omega))^2 + (Z''(\omega) - Z''_{est}(\omega))^2} \quad (\text{II.28})$$

L'écart entre le spectre mesuré et celui modélisé est donc estimé en calculant la somme des résidus sur la gamme des fréquences analysées. Cette somme est minimisée à l'aide du solveur d'Excel, basé sur la méthode du gradient réduit généralisé. Pour obtenir une meilleure convergence, cette somme est multipliée par 10^5 .

A noter que la faible contribution anodique rend la détermination des paramètres anodiques difficile et imprécise. En nous appuyant sur l'expérience d'ajustement d'un grand nombre de spectres enregistrés sur ce type d'AME (cf. Section II.2.2.1), afin de déterminer les paramètres mis en jeu dans le modèle précédent, nous préférons fixer la valeur de l'exposant du CPE de l'anode n_A à 0,7 et la valeur de la résistance du transfert de charge anodique $R_{ct,A}$ à 1/10 de celle de la cathode $R_{ct,C}$. L'ajustement des spectres d'impédance par rapport au modèle s'effectue en trois étapes :

1. La boucle aux fréquences hautes et moyennes est ajustée pour obtenir les valeurs des paramètres R_{ohm} , Q_A , Q_C , n_C , $R_{ct,C}$.
2. Les valeurs des paramètres R_{ohm} , Q_A , Q_C , n_C , $R_{ct,C}$, obtenues dans l'étape 1, sont utilisées pour ajuster la deuxième boucle à faibles fréquences pour obtenir les valeurs des paramètres $R_{diff,C}$, $\tau_{diff,C}$.
3. Puis tous les paramètres R_{ohm} , Q_A , Q_C , n_C , $R_{ct,C}$, $R_{diff,C}$, $\tau_{diff,C}$ sont ajustés sur l'ensemble du spectre et la procédure globale est répétée jusqu'à ce que la somme des résidus $e(\omega)$ ne diminue plus.

Les valeurs de pseudocapacité Q_C des différents spectres ne sont pas comparables entre elles car Q_C est liée à l'exposant n_C . Donc il est préférable d'estimer la capacité équivalente C_C et la résistance du transfert de charge équivalente $R_{ct,C,eq}$ [FLBBL09].

$$C_C = Q_C \omega^{n_C-1} \sin\left(\frac{n_C \pi}{2}\right) \left[1 + R_{ct,C} Q_C \omega^{n_C} \cos\left(\frac{n_C \pi}{2}\right)\right] \quad (\text{II.29})$$

$$R_{ct,C,eq} = \frac{R_{ct,C}}{1 + R_{ct,C} Q_C \omega^{n_C} \cos\left(\frac{n_C \pi}{2}\right)} \quad (\text{II.30})$$

Ces grandeurs équivalentes ne sont pas des grandeurs physiques réelles du système mais permettent la comparaison des états électrochimiques de la pile.

II.3.1.3 Gestion de l'eau dans la pile

L'humidité relative (HR) au sein de la PEMFC est un paramètre important lors du fonctionnement en pile puisqu'elle affecte à la fois la conductivité protonique de la membrane et la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (cf. Chapitre III). Ainsi, l'HR contribue à la dégradation de la membrane et du catalyseur (cf. Chapitres I et III). Pour cela, la gestion de l'eau au sein de la PEMFC est très importante. C'est pourquoi nous estimons le coefficient de partage en eau α et le coefficient d'état de l'eau W à la sortie des deux compartiments.

– **Coefficient de partage en eau α**

Comme la membrane est perméable à l'eau, plusieurs phénomènes se produisent :

1. De l'eau d'humidification est apportée dans le compartiment cathodique par l'air humidifié ;
2. A la cathode, de l'eau est produite par la réduction de l'oxygène ;
3. L'eau peut diffuser d'un compartiment à l'autre par l'effet du gradient de concentration ;
4. Des molécules d'eau sont entraînées par électro-osmose dans le sillage des protons.

Le flux d'eau qui diffuse à travers la membrane et le flux d'eau entraîné par électro-osmose ne sont pas connus. Afin de caractériser le flux d'eau net à travers la membrane, le coefficient de partage en eau α est introduit : il est défini comme le rapport du flux d'eau produit et qui sort à l'anode sur le flux d'eau produit par la réaction électrochimique [Boi05, Hua09b].

$$\alpha = \frac{\text{Flux d'eau produit et récupéré à l'anode}}{\text{Flux d'eau produit par la réaction électrochimique}} \quad (\text{II.31})$$

La détermination du coefficient de partage α peut s'exprimer encore l'équation II.32.

$$\alpha = \frac{-J_{H_2O,diff} - J_{H_2O,EO}}{J_{H_2O,prod}} \quad (\text{II.32})$$

Ce coefficient est estimé expérimentalement à partir des masses d'eau récupérées en sortie de la pile à combustible. A noter que le sens de diffusion de l'eau dans la membrane n'est pas connu *a priori*. Il sera pris arbitrairement positif dans le sens anode vers cathode. Ainsi la somme des deux quantités d'eau inconnues traversant la membrane est simplement déduite du flux d'eau produite et du coefficient de partage.

$$J_{H_2O,diff} + J_{H_2O,EO} = -\alpha J_{H_2O,prod} \quad (\text{II.33})$$

Avec

$J_{H_2O,diff}$:	Flux d'eau traversant la membrane par diffusion	$(mol\ s^{-1})$
$J_{H_2O,EO}$:	Flux d'eau traversant la membrane par électro-osmose	$(mol\ s^{-1})$
$J_{H_2O,prod}$:	Flux d'eau produite par la réaction électrochimique	$(mol\ s^{-1})$

Comme le flux d'eau traversant la membrane par électro-osmose est orienté dans le sens anode vers cathode, puisque l'eau accompagne les protons, le flux d'eau d'électro-osmose $J_{H_2O,EO}$ est toujours positif selon nos conventions. Par contre, le flux d'eau de diffusion $J_{H_2O,diff}$, pris positif dans le sens anode vers cathode, peut être négatif si l'eau diffuse de la cathode vers l'anode. Ainsi le coefficient de partage α peut être positif ou négatif.

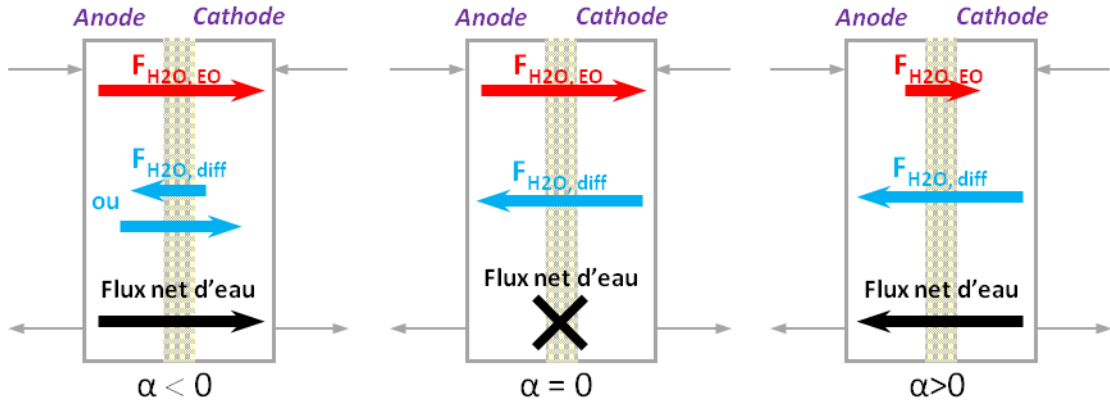


FIGURE II.8 – Cas possibles pour la valeur du coefficient de partage [Boi05,Hua09b]

Ici, on distingue trois cas schématisés sur la Figure II.8.

1. $\alpha < 0$

Le flux net d'eau va de l'anode vers la cathode. Cela vaut dire que le flux de diffusion va dans le même sens que celui d'électro-osmose (anode vers cathode) ou, dans le cas où il est opposé, il est inférieur à la valeur absolue du flux d'électro-osmose.

$$J_{H_2O,diff} > 0 \quad (II.34)$$

ou

$$J_{H_2O,diff} < 0 \text{ et } |J_{H_2O,diff}| < J_{H_2O,EO} \quad (II.35)$$

2. $\alpha > 0$

Le flux net d'eau va de la cathode vers l'anode, c'est-à-dire que le flux de diffusion est négatif et supérieur à la valeur absolue à celle d'électro-osmose.

$$J_{H_2O,diff} < 0 \text{ et } |J_{H_2O,diff}| > J_{H_2O,EO} \quad (II.36)$$

3. $\alpha = 0$

Les flux d'électro-osmose et de diffusion sont égaux et opposés.

$$J_{H_2O,diff} = -J_{H_2O,EO} \quad (II.37)$$

Comme de l'hydrogène sec alimente les cellules lors des études expérimentales de cette thèse, la valeur du coefficient de partage en eau α est toujours positive car il n'y a que du flux net d'eau de la cathode vers l'anode. Dans ce cas, l'équation II.31 peut être simplifiée :

$$\alpha = \frac{J_{H_2O,out}^A}{J_{H_2O,prod}} \quad (II.38)$$

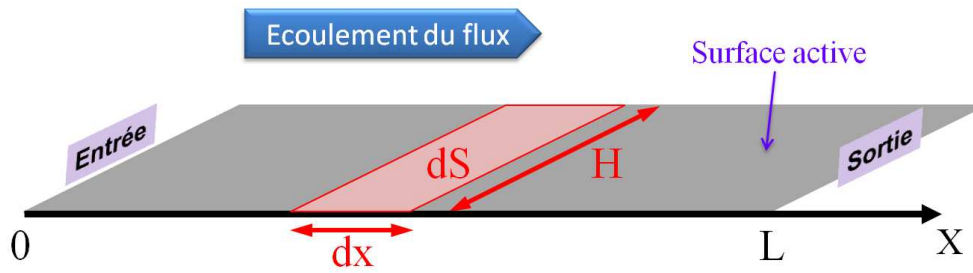


FIGURE II.9 – Présentation de l'élément dx servant de base pour le bilan de matière de l'écoulement piston. La surface active est la surface géométrique des AME carrés utilisés pour lesquels $H = L$.

– **Coefficient d'état de l'eau W**

En régime permanent, la somme des flux d'eau entrant et produit est égale au flux d'eau à la sortie. Le bilan en eau du système permet d'estimer le coefficient d'état de l'eau W pour chaque compartiment, défini comme le rapport du flux d'eau (vapeur et liquide) à la sortie du compartiment et du flux de vapeur à la saturation.

$$W = \frac{J_{H_2O,out}^{tot}}{J_{H_2O}^{g,sat}} \quad (II.39)$$

Le coefficient W est un critère pour déterminer l'existence d'eau liquide dans chaque compartiment :

- Si $0 < W < 1$, l'eau dans le flux sortant est seulement sous la forme vapeur ;
- Si $W = 1$, le flux sortant est saturé en eau ;
- Si $W > 1$, de l'eau liquide est présente dans le compartiment.

– **Surface mouillée de l'AME**

Afin d'estimer le pourcentage de la surface noyée par rapport à la surface active totale de la pile, un simple modèle en 1D est établi en considérant l'écoulement du flux en piston dans la cellule, représenté en Figure II.9. Dans ce modèle, la position $X = 0$ correspond à l'entrée de la cellule alors que la position $X = L$ correspond à la sortie de la cellule. La surface active (ici, géométrique) totale est égale au produit $H \times L$. Le bilan de matière est établi sur un élément dx pour connaître l'évolution des flux d'oxygène, d'hydrogène et d'eau, permettant de déterminer la position à partir de laquelle le flux est saturé en eau.

A la cathode :

Le bilan de matière dans l'élément dx s'écrit de manière générale, en régime permanent.

$$Entrée + Création = Sortie \quad (II.40)$$

Ainsi en considérant que la valeur du coefficient de partage en eau α est constante en toute position sur la surface active, les bilans en oxygène et en eau à la cathode de l'élément dx s'écrivent selon les équations II.41 et II.42 respectivement.

$$J_{O_2} + \frac{-i H dx}{4\mathcal{F}} = J_{O_2} + dJ_{O_2} \quad (\text{II.41})$$

$$J_{H_2O}^C + \frac{(1-\alpha) i H dx}{2\mathcal{F}} = J_{H_2O}^C + dJ_{H_2O}^C \quad (\text{II.42})$$

En simplifiant :

$$\frac{-i H dx}{4\mathcal{F}} = dJ_{O_2} \quad (\text{II.43})$$

$$\frac{(1-\alpha) i H dx}{2\mathcal{F}} = dJ_{H_2O}^C \quad (\text{II.44})$$

Les débits molaires en oxygène et en eau à position $X = x$ peuvent s'obtenir en intégrant les équations II.43 et II.44.

$$J_{O_2, X=x} = J_{O_2, in} - \frac{i H x}{4\mathcal{F}} \quad (\text{II.45})$$

$$J_{H_2O, X=x}^C = J_{H_2O, in}^C + \frac{(1-\alpha) i H x}{2\mathcal{F}} \quad (\text{II.46})$$

Le flux molaire d'eau à l'entrée issu de l'humidification dépend du débit d'air, de la pression saturante et de l'HR de l'air à T_{cell} .

$$J_{H_2O, in}^C = \frac{HR \frac{P^{sat}}{P^{tot}}}{0.21 \left(1 - HR \frac{P^{sat}}{P^{tot}}\right)} J_{O_2, in} \quad (\text{II.47})$$

Comme l'azote est un gaz inerte, le débit molaire de l'azote n'évolue pas tout au long du parcours.

$$J_{N_2, X=x} = J_{N_2, X=0} = J_{N_2, in} = J_{O_2, in} \frac{0,79}{0,21} \quad (\text{II.48})$$

La fraction molaire en eau et la pression partielle d'eau à la position $X = x$ peut s'exprimer selon les équations II.49 et II.50.

$$y_{H_2O, X=x}^C = \frac{J_{H_2O, X=x}^C}{J_{H_2O, X=x}^C + J_{O_2, X=x} + J_{N_2, X=x}} \quad (\text{II.49})$$

$$P_{H_2O, X=x} = P^{tot} y_{H_2O, X=x} \quad (\text{II.50})$$

En comparant avec la pression saturante P^{sat} à la température opératoire T_{cell} (Equation II.9), nous pouvons déduire la position à partir de laquelle le flux est saturé en eau. Enfin, le pourcentage de la surface noyée par rapport à la surface géométrique de l'AME est calculé par l'équation II.51.

$$\%S_{mouillée}^C = 1 - \frac{\lambda_{O_2}}{0.21} \frac{(1 - HR) \frac{P^{sat}}{P^{tot}}}{\left[2 \left(1 - \frac{P^{sat}}{P^{tot}}\right) (1 - \alpha) + \frac{P^{sat}}{P^{tot}}\right] \left(1 - HR \frac{P^{sat}}{P^{tot}}\right)} \quad (\text{II.51})$$

A remarquer que le modèle basé sur le bilan de matière n'a pas pris en compte la perméation de l'hydrogène. Pour cela l'équation II.51 n'est applicable que pour des

piles saines où la densité de courant de perméation de l'hydrogène est négligeable par rapport à la densité de courant de fonctionnement. Elle ne convient pas non plus aux piles localement défectueuses, par exemple l'AME perforé car le modèle ne modélise pas le flux d'eau direct à travers la perforation.

A l'anode :

Pour l'anode, selon le même principe du modèle de l'écoulement piston en 1D, le bilan de matière en hydrogène et en eau sur un élément dx , permet de déterminer le flux molaire d'hydrogène et de l'eau ainsi que la fraction molaire d'eau dans le flux. Le pourcentage de la surface noyée par rapport à la surface géométrique de l'AME est calculé par l'équation II.52.

$$\%S_{mouillée}^A = 1 - \frac{\lambda (P^{sat}/P^{tot})}{\alpha - (\alpha - 1) (P^{sat}/P^{tot})} \quad (\text{II.52})$$

On peut remarquer que, même si le modèle basé sur le bilan de matière n'a pas pris en compte la perméation de l'hydrogène, le coefficient de partage en eau est estimé à partir du flux d'eau à la sortie de l'anode, dont la contribution de la perméation de gaz. Donc l'équation II.52 est valable quelle que soit la densité de courant de perméation. Elle ne convient pas aux piles localement défectueuses, comme par exemple avec l'AME perforé, pour la même raison que pour la cathode, décrite au paragraphe précédent.

II.3.1.4 Analyse chimique de l'eau à la sortie de PEMFC

L'eau à la sortie des deux compartiments de la pile est collectée afin de réaliser des analyses chimiques. Ces analyses sont effectuées par S. Pacault (technicienne), H. Poirot (responsable d'équipe) et S. Pontvianne (technicien) de l'Equipe de Coordination des Compétences et des Moyens Analytiques (ECCMA) au LRGP. Pour la caractérisation de la dégradation du catalyseur, les éléments de platine (Pt) et de ruthénium (Ru) sont analysés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) (Thermo Elemental[®] X7), alors que, pour caractériser la dégradation de la membrane, les anions de fluor (F) sont analysés par chromatographie ionique couplée au détecteur de conductivité (ICS 3000, Ionpack AS18 column) et l'élément de soufre (S) est analysé par ICP-MS.

II.3.2 Caractérisations hors-ligne

II.3.2.1 Voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique (en anglais : cyclic voltammetry, CV) sert à quantifier la surface électroactive du catalyseur (ECSA). Avant le démarrage de la mesure de CV, il faut s'assurer que l'oxygène dans le compartiment cathodique soit complètement enlevé, autrement dit, la tension du circuit ouvert (en anglais : open circuit voltage, OCV) de la cellule doit être constante et tendre vers 0 V. Pour cela, de l'hydrogène et de l'azote à 100% d'HR à 55°C sous la pression atmosphérique alimentent l'anode et la cathode respectivement. La température de la cellule est également maintenue à 55°C. Lors de la mesure de CV, le potentiel de l'électrode de travail (du côté azote) varie entre 0,05 et 0,5 V/ENH à une certaine vitesse de balayage (50-100 mV s⁻¹) alors que l'autre compartiment (du côté hydrogène) joue à la fois le rôle de contre-électrode et d'électrode de référence. La

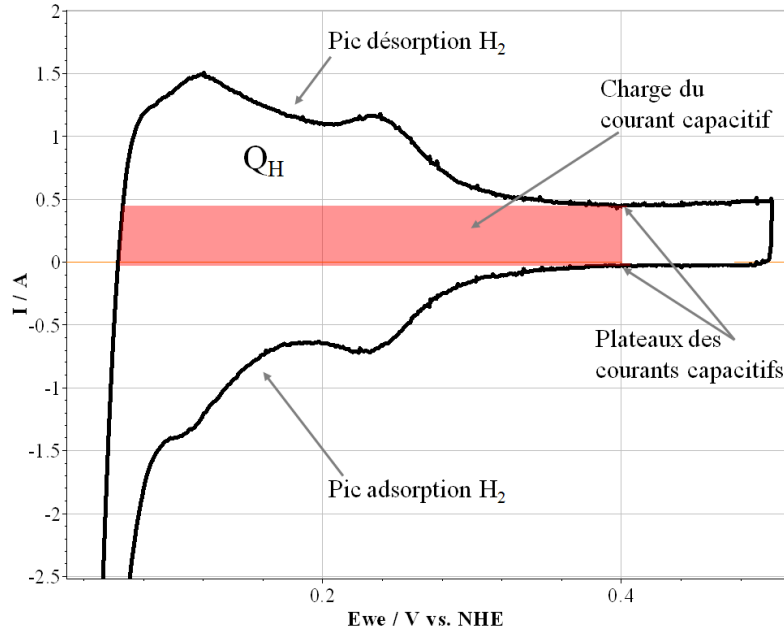
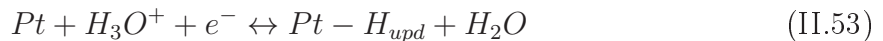


FIGURE II.10 – Voltammogramme cyclique réalisé sur la PAC mono-cellule de 100 cm^2 N°2 neuve avec une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} .

Figure II.10 montre un voltammogramme cyclique enregistré sur la PAC mono-cellule de 100 cm^2 N°2 neuve. Des protons peuvent être adsorbés sur le *Pt* électrochimiquement en contact avec l'électrolyte acide. L'interface de *Pt*/électrolyte peut être déterminée par la mesure du flux des électrons impliqués dans la réaction II.53 qui est considérée rapide et réversible.



Où H_{upd} signifie la déposition d'hydrogène en dessous du potentiel réversible (en anglais : hydrogen underpotential deposition). Comme l'adsorption des protons implique différents sites sur la surface polycristalline du *Pt* avec différentes énergies d'adsorption, la formation de la monocouche d'hydrogène ne se fait pas à un potentiel fixe mais sur une plage de potentiel entre 0 et 0,4 V/ENH [CMF+09, WYM+10, LLY+12]. Puisque la charge de désorption d'hydrogène est moins sensible aux processus interférants, par exemple des problèmes de transfert de matière, Chaparro et al. [CMF+09] et Lee et al. [LLY+12] recommandent de l'utiliser plutôt que celle de l'adsorption de l'hydrogène pour déterminer la surface électroactive du *Pt*. La charge de désorption de l'hydrogène peut être estimée en intégrant le pic de désorption puis en soustrayant la contribution capacitive. Cette contribution est estimée à partir des plateaux des courants capacitifs anodique et cathodique.

$$Q_H = \frac{\int I \cdot dU}{dU/dt} \quad (\text{II.54})$$

Ainsi la surface électroactive du *Pt* par unité de surface géométrique s'écrit par l'équation II.55.

$$S_{Pt} = \frac{Q_H}{Q_{Pt} \cdot S^{tot}} \quad (\text{II.55})$$

Avec		
Q_H	: Charge de désorption de l'hydrogène	(C)
I	: Courant mesuré	(A)
U	: Tension appliquée	(V/ENH)
dU/dt	: Vitesse de balayage	(V s ⁻¹)
S_{Pt}	: Surface électroactive du Pt	(cm ² Pt cm ⁻²)
Q_{Pt}	: Charge spécifique du Pt polycristalline pour la sorption de l'hydrogène, 210.10 ⁻⁶ [BMP ⁺ 07, ZYW ⁺ 09, CMF ⁺ 09, WYM ⁺ 10, LLY ⁺ 12]	(C cm ⁻²)
S^{tot}	: Surface géométrique de l'AME	(cm ²)

A noter que :

- Pour le catalyseur *PtRu/C*, le ruthénium a une contribution mineure à la charge d'adsorption et de désorption par rapport au platine [CJC⁺10, PPJ08]. La méthode de *CO-stripping* est recommandée pour déterminer la surface électroactive du catalyseur de *PtRu/C* car l'adsorption et la désorption des protons sur le catalyseur de *Ru* ne peuvent pas être déterminées clairement. [KBW⁺11]. Dans cette thèse, nous n'avons pas pu mettre au point la technique de *CO-stripping*.
- La technique de CV n'est valable qu'en PAC mono-cellule mais pas en stack. Lors de la mesure de la CV sur un stack, le potentiostat BioLogic[®] impose la tension aux bornes de l'ensemble du stack et il ne peut pas contrôler la tension aux bornes de chaque cellule individuellement. Pratiquement, les cellules individuelles ne répondent pas de la même manière, surtout en présence d'une cellule défectueuse dans le stack. On ne peut pas avoir la gamme de potentiel de balayage de 0,05 à 0,5 V/ENH pour toutes les cellules, ne permettant pas d'avoir le voltammogramme entre 0,05 et 0,5 V/ENH pour chaque cellule, conduisant à l'ECISA de chacune de cellule. Pour la caractérisation de l'ECISA de chaque cellule du stack, la technique de l'analyse galvanostatique est recommandée par Lee et al. [LLY⁺12].

II.3.2.2 Voltammétrie linéaire (LSV)

La voltammétrie linéaire (en anglais : linear sweep voltammetry, LSV) [CZT⁺07, WYW⁺08, TPJ⁺07] est souvent employée pour estimer la quantité d'hydrogène perméant à travers la membrane et pour mettre en évidence la présence d'un court circuit électrique dans la cellule. Avant le démarrage de la mesure de LSV, il faut s'assurer que l'oxygène dans le compartiment cathodique soit complètement enlevé, autrement dit, que l'OCV de la cellule doit être constante et tendre vers 0 V. Pour cela, de l'hydrogène et de l'azote à 100% d'HR à 55°C sous la pression atmosphérique alimentent l'anode et la cathode respectivement. La température de la cellule est également maintenue à 55°C. Lors de la mesure par LSV, le potentiel de l'électrode de travail (côté cathodique avec l'azote) est balayé dans la gamme 0,05-0,5 V/ENH avec une vitesse de balayage de 2 mV s⁻¹. Le côté anodique avec l'hydrogène sert de contre électrode et d'électrode de référence. Comme l'azote et la vapeur d'eau ne peuvent pas être oxydés dans la gamme de potentiel de

balayage, le courant d'oxydation mesuré est attribué uniquement à l'oxydation électrochimique de l'hydrogène ayant perméé de l'électrode de référence (compartiment anodique) vers l'électrode de travail (compartiment cathodique). La Figure II.11 représente un voltammogramme linéaire mesuré sur la PAC mono-cellule de $100 \text{ cm}^2 \text{ N}^\circ 2$ neuve. Le courant d'oxydation de l'hydrogène augmente avec le potentiel de balayage et arrive à une valeur limite $I_{H_2}^{cross}$ vers un potentiel autour proche de $0,4 \text{ V/ENH}$. Cette valeur limite correspond au courant d'oxydation de l'hydrogène ayant perméé. Grâce à la loi de Faraday, le flux molaire de la perméation de l'hydrogène est calculé par l'équation II.56.

$$J_{H_2}^{cross} = \frac{I_{H_2}^{cross}}{n\mathcal{F}} \quad (\text{II.56})$$

Avec

$J_{H_2}^{cross}$: Flux molaire spécifique de la perméation d' H_2	(mol s^{-1})
$I_{H_2}^{cross}$: Courant limite de l'oxydation de la perméation d' H_2	(A)
n	: $n=2$, nombre d'électrons produits par l'oxydation d' H_2	$(-)$
\mathcal{F}	: Constante de Faraday, 96485	$(C \text{ mol}^{-1})$

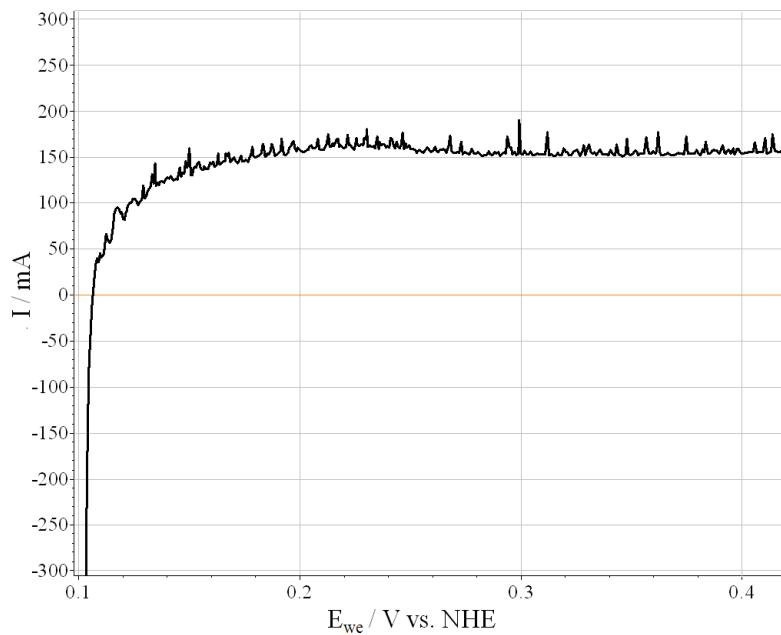


FIGURE II.11 – Voltammogramme linéaire enregistré sur la PAC mono-cellule de $100 \text{ cm}^2 \text{ N}^\circ 2$ neuve avec une vitesse de balayage de 2 mV s^{-1} .

À noter que

- La quantité d'hydrogène perméant estimée par la LSV est une valeur indicative car l'état de la cellule, par exemple l'HR et l'écoulement des réactifs locaux dans la cellule, peuvent être différents lors de la mesure de LSV et de l'opération à 300 mA cm^{-2} . Cheng et al. [CZT+07] soulignent que la valeur du flux de perméation de l'hydrogène fournie par la LSV représente plutôt le flux de l'hydrogène perméé à l'OCV qu'en opération normale.

- Pour la même raison que pour la technique de CV, la technique de LSV n'est valable qu'en PAC mono-cellule. La chromatographie en phase gazeuse peut être employée pour quantifier de la perméation de l'hydrogène sur l'ensemble du stack, ce qui ne concerne pas cette thèse.

II.3.3 Analyses post-mortem

II.3.3.1 Résonance magnétique nucléaire (NMR)

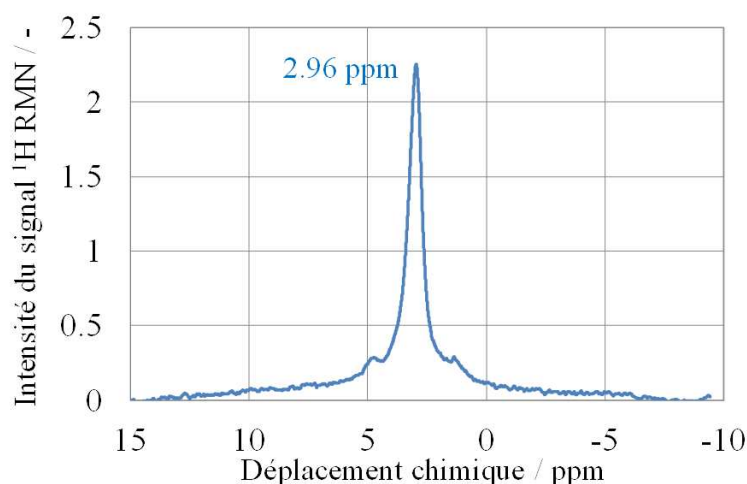


FIGURE II.12 – Signal ^1H NMR enregistré sur un AME neuf par le spectromètres Bruker[®] DSX300.

La résonance magnétique nucléaire (en anglais : nuclear magnetic resonance, NMR) du proton est un phénomène qui se produit lorsqu'un noyau de spin nucléaire non nul (habituellement l'atome d'hydrogène) placé dans un champ magnétique est stimulé par une radiofréquence. Le système se trouve alors dans un état hors-équilibre qui peut être détecté. La Figure II.12 montre un exemple de spectre ^1H NMR réalisé sur un AME neuf de 100 cm^2 où le déplacement chimique est de $2,96\text{ ppm}$. En général, le spectre ^1H NMR donne trois informations :

1. Intégrale du signal ^1H NMR

Dans le cas de la mesure de la teneur en eau dans la membrane PFSA, l'intégrale du signal ^1H NMR mesuré est proportionnelle à la quantité de protons détectés dans l'échantillon, autrement dit, à la quantité d'eau absorbée dans la membrane.

2. Déplacement chimique

Le déplacement chimique du signal est affecté par l'environnement (liaison hydrogène) et l'état initial (H^+ dans des groupements d'acide sulfonique protoné) des protons. L'humidification de la membrane génère des liaisons hydrogène en quantité, ce qui peut affecter la valeur du déplacement chimique. La valeur du déplacement chimique d'une membrane sèche est grande car H^+ est principalement lié à des groupements d'acide sulfonique protoné ; celle d'une membrane humide est faible parce que H^+ est présent dans de l'eau protonée coordonnée [CLGT09].

3. Largeur du pic

La largeur du pic du spectre représente l'homogénéité de la distribution de l'eau contenue dans l'échantillon. Plus le pic est large, moins la distribution d'eau est homogène.

Afin de comparer la capacité d'absorption de l'eau des membranes vieilles et de la membrane neuve, la mesure est réalisée par S. Leclerc (ingénieur) au Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) de Nancy, à température ambiante, à l'aide de spectromètres Bruker[®] DSX300 (le champ magnétique est de 7 T, soit une fréquence de résonance du proton de 300 MHz) et Avance III 600 (le champ magnétique est de 14 T, soit une fréquence de résonance du proton de 600 MHz). Les échantillons mesurent 14 mm de diamètre. Avant l'analyse, les échantillons sont humidifiés pour que la membrane se sature en eau. Ensuite chaque échantillon est enroulé et inséré dans un tube en verre de 10 mm de diamètre et 18 cm de long, placé dans la sonde NMR de telle sorte que tout l'échantillon soit détecté par la sonde.

Puisque nous envisageons de caractériser la quantité d'eau absorbée par la membrane, la présence d'eau liquide non-coordonnée est strictement à éviter. Concernant l'humidification des échantillons, de l'air saturé est utilisé. Trois protocoles, représentés en Figure II.13, ont été testés afin de trouver la meilleure méthode pour humidifier les échantillons, en évitant la présence d'eau liquide en surface de l'échantillon :

– Humidification entre deux plaques bipolaires

La première idée consistait à faire humidifier les échantillons en configuration de PAC (Figure II.13a). Comme nous ne pouvons pas enlever les couches de catalyseur, la mesure NMR se fait sur l'AME entier. Les échantillons sont coupés à une taille de 14 mm de diamètre puis sont assemblés et pressés entre les deux GDL et les plaques bipolaires. De l'air sec à 0,5 NL min⁻¹ circule dans l'humidificateur rempli d'eau déminéralisée chauffée à 55°C. A la sortie de l'humidificateur, l'air saturé en eau à 55°C est maintenu à une température légèrement supérieure à 55°C par un cordon chauffant. L'air saturé est ensuite envoyé dans les deux entrées de la cellule. La température de la cellule est maintenue à 55°C par un élément chauffant. Le test préliminaire est réalisé sur cinq échantillons pris sur un AME neuf. La durée d'humidification est de 24 h. Quand nous ouvrons la cellule afin de récupérer les échantillons, de l'eau liquide est présente à la surface des échantillons. Nous enlevons délicatement cette eau liquide avec un mouchoir. Malheureusement, les résultats ne sont pas reproductibles. Cette première méthode a donc été écartée.

– Humidification dans une colonne garnie

Afin d'éviter la condensation indésirable le long de l'installation, nous avons pensé à simplifier l'installation. Pour cela, nous avons envisagé de faire l'humidification directement dans l'humidificateur à colonne garnie chauffé à 55°C (Figure II.13b). De l'air sec à 0,5 NL min⁻¹ passe dans l'humidificateur rempli à moitié d'eau déminéralisée chauffée à 55°C. Les échantillons sont posés sur une grille en titane, installée sur la partie haute de la colonne (phase gazeuse). Après 24 h d'humidification, les résultats sont plus fiables qu'avec la première méthode d'humidification. Cependant il y a toujours une petite quantité de gouttelettes d'eau présente à la surface des

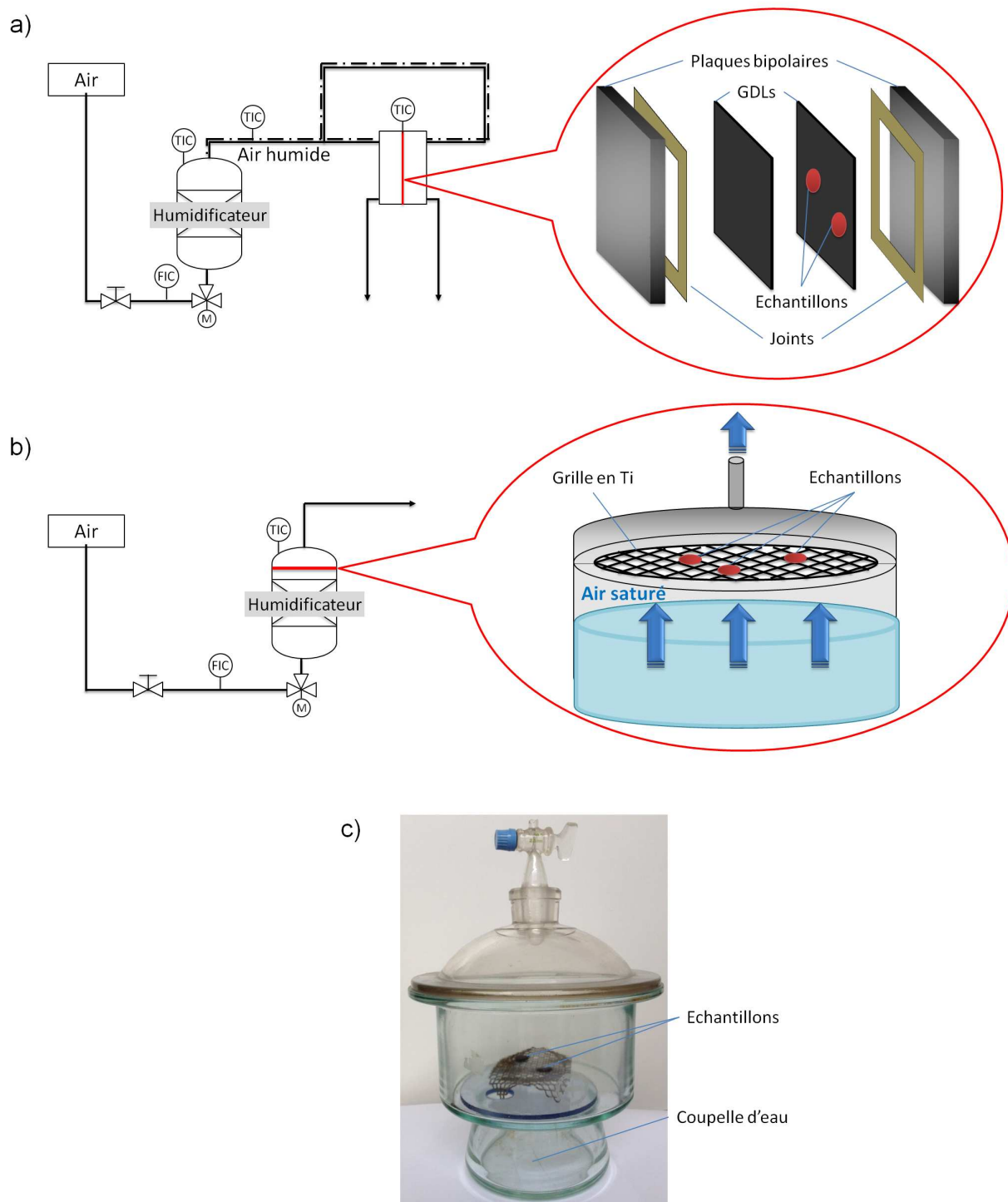


FIGURE II.13 – Trois méthodes d'humidification différentes des échantillons pour ^1H NMR.
 a) Humidification entre deux plaques bipolaires, b) Humidification dans une colonne garnie, c) Humidification dans une chambre en verre hermétique.

échantillons, soit à cause de la condensation lors du retrait des échantillons de la colonne, soit à cause des gouttelettes d'eau liquide entraînées par l'air dans la colonne.

– **Humidification dans une chambre en verre hermétique**

Pour éviter la présence d'eau liquide en surface des échantillons, nous pensons simplifier encore le protocole d'humidification. Nous réalisons l'humidification dans une chambre en verre hermétique dans laquelle est placée une coupelle d'eau (Figure II.13c) à température ambiante. Après un mois d'humidification des cinq échantillons, les résultats sont reproductibles et il n'y a pas d'eau liquide en surface des échantillons.

II.3.3.2 Imagerie par résonance magnétique (MRI)

L'imagerie par résonance magnétique (en anglais : magnetic resonance imaging, MRI) est une technique reposant sur le principe de la NMR, permettant d'obtenir des vues de la densité des noyaux atomiques concernés en 2D de façon non-invasive avec une résolution relativement élevée. Afin d'étudier la prise en eau des membranes vieilles et de la membrane neuve, un imageur ^1H MRI Bruker Biospec[®] 24/40 (le champ magnétique est de $2,34\text{ T}$, soit une fréquence de résonance du proton de 100 MHz) est employé pour visualiser la distribution de l'eau absorbée dans la membrane. Les mesures sont réalisées par S. Leclerc (LEMTA). Comme le champ magnétique du spectromètre MRI est plus faible que celui des deux spectromètres NMR, la sensibilité du spectromètre aux protons est en conséquence plus faible. De plus, le signal en MRI est intrinsèquement plus faible qu'en NMR. Enfin, les échantillons que nous voulons analyser sont des AME avec la membrane PFSA de $18\ \mu\text{m}$ d'épaisseur ayant une faible teneur en eau. Afin de maximiser l'intensité de la mesure, nous avons décidé d'humidifier à 55°C plutôt qu'à la température ambiante. Le protocole d'humidification dans la colonne garnie (Figure II.13b) est retenu pour le test préliminaire. Trois échantillons épais (membrane PFSA de $180\ \mu\text{m}$) et trois échantillons fins (membrane PFSA de $18\ \mu\text{m}$) sont humidifiés par de l'air saturé à 55°C pendant 24 h . Les échantillons humidifiés sont mis dans un support en Teflon afin d'être placés dans la sonde du spectromètre de MRI. Malheureusement la membrane PFSA de $18\ \mu\text{m}$ est trop fine, aucun signal n'est détecté par l'imageur MRI. Avec des échantillons de la membrane PFSA de $180\ \mu\text{m}$, le signal est détectable. Enfin même en immergeant directement les échantillons fins dans de l'eau déminéralisée liquide, le signal n'est toujours pas détectable. Finalement, la technique de MRI est abandonnée pour les études expérimentales de cette thèse.

II.3.3.3 Microscopie électronique à transmission (TEM)

La morphologie de la section transversale des AME est observée par microscopie électronique à transmission (en anglais : transmission electron microscopy, TEM) (Philips CM20, 200kV), équipée d'une spectroscopie de dispersion d'énergie du rayon-X (en anglais : energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Les expériences sont effectuées par J. Ghanbaja (Chef de service et responsable TEM) au Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X (SCMEM) à la faculté des sciences de Nancy. La préparation de l'échantillon est effectuée par J. Chanel (technicienne) au Service Commun de Microscopies Electroniques à la faculté de médecine de Nancy. Pour préparer l'échantillon

de l'AME, celui-ci est découpé en une pièce d'environ $0,5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ et immergé dans un solvant (oxyde de propylène). L'imprégnation dans la résine d'époxy permet d'augmenter la dureté des échantillons. Après l'ensemble résine-AME est coupé par un couteau en verre, puis par un ultramicrotome avec un couteau en diamant. Cet échantillon en tranche fine ayant une épaisseur de $110\text{-}220\text{ nm}$, est supporté par une grille en cuivre. La présence du solvant assure que la résine pénètre en profondeur dans les nano-structures de l'AME afin de faciliter la coupe par l'ultramicrotome. Afin d'optimiser les images obtenues par TEM, nous avons essayé la préparation sans et avec différents solvants (oxyde de propylène et éthanol) et avec différentes résines (résine époxy et résine SPI-PonTM 812). Finalement le solvant et la résine retenus sont l'oxyde de propylène et la résine époxy puisqu'ils permettent d'obtenir les meilleures images TEM; les autres combinaisons délaminent les différentes couches de l'échantillon et écrasent les couches catalytiques et la membrane. Grâce aux images obtenues par TEM, nous pouvons déterminer l'épaisseur des différentes couches de l'AME, puis identifier la formation d'agglomérats sur les couches catalytiques et de trous dans la membrane, et déterminer la distribution de taille du catalyseur, afin de comparer l'AME neuf à des AME vieillis. Pour établir la distribution de la taille de particules, nous mesurons manuellement le diamètre d'au moins 400 particules régulières pour chaque électrode sans prendre en compte les agglomérats avec une forme irrégulière.

II.3.3.4 Microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage (en anglais : scanning electron microscope, SEM) (FEG SEM Hitachi[®] S4800 et JEOL[®] J7600F), équipée d'une spectroscopie EDX, est employée pour examiner le changement de la microstructure des GDL avant et après le vieillissement. Les expériences sont effectuées par S. Mathieu (Ingénieur) à l'ECMEM. Les GDL sont découpées avec une taille inférieure à la taille du support de l'appareil de SEM, 4 cm de diamètre. Puis les échantillons sont fixés sur le support par un ruban adhésif double face en carbone. Comme les GDL sont principalement constituées de carbone, la métallisation des échantillons n'est pas nécessaire.

II.3.3.5 Diffraction des rayons-X (XRD)

La technique de la diffraction de rayon-X (en anglais : X-ray diffraction, XRD) est couramment employée pour déterminer la taille moyenne des nanoparticules de catalyseur. L'équation de Scherrer est souvent appliquée pour la détermination du diamètre moyen des nanoparticules à partir de la largeur des pics du diffractogramme [CJC⁺10, SCW⁺07, LLT⁺06]. Dans cette thèse, nous voulons déterminer la taille moyenne des nanoparticules du catalyseur de l'AME neuf et de ceux vieillis. Comme nous ne pouvons pas récupérer les catalyseurs anodique et cathodique séparément pour des raisons techniques (imprégnation des électrodes sur la membrane, faible charge du catalyseur, membrane fine et fragile, etc.), la caractérisation par XRD est portée sur l'ensemble de l'AME. Par conséquent, le résultat obtenu est la taille moyenne de toutes les particules présentes dans l'échantillon : les nanoparticules et les agglomérats sur les deux couches catalytiques ainsi que les particules au sein de la membrane. Donc, la technique par XRD est moins précise que par MET puisque, dans notre cas, la mesure caractérise l'AME dans son ensemble. Les expériences sont effectuées par A. Desforges (Maître de conférences) à l'Institut Jean Lamour à la faculté des sciences de Nancy. Expérimentalement, des diffractogrammes

du rayon-X ont été enregistrés à la température ambiante avec un diffractomètre X'Pert Pro MPD de la marque Panalytical[®] AXS. Il est équipé d'un tube à rayons-X au cuivre ($\lambda=0,1542 \text{ nm}$) et d'un détecteur rapide X'Celerator. Le diffractomètre est monté thêta-thêta et en réflexion, l'échantillon est déposé sur une plaque de silicium ne donnant pas de bruit de fond et l'ensemble est ensuite déposé sur une platine tournante. Les conditions de mesures (domaine angulaire, pas et temps d'acquisition) sont identiques pour toute la série d'échantillons.

II.4 Comparaison des performances et des vieillissement des AME neufs

Les performances des AME peuvent être naturellement différentes. L'essentiel est de comparer leur vitesse de dégradation le long des tests. Pour cela, nous avons testé trois AME de mêmes caractéristiques (cf. Section II.2.2.1) ayant fonctionné aux conditions nominales (cf. Section II.2.3). Le tableau II.1 permet de comparer les vitesses de dégradation de ces trois AME. Les vitesses de variation de la résistance au transfert de charge cathodique $R_{ct,C}$, de la résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ et de la surface électroactive (ECSA) cathodique sont très proches : de $\pm 13\%$, $\pm 13\%$, $\pm 10\%$, respectivement. Ainsi les vitesses de perte de tension de la pile sont toujours dans la norme du fournisseur. Ceci indique que les vitesses de vieillissement des trois AME testés sont très proches malgré les valeurs initiales différentes de la tension de la pile. Ce point est important pour justifier des comparaisons dans les études expérimentales dans cette thèse (cf. Chapitre III et Chapitre IV).

Tableau II.1 – Comparaison de vitesses de dégradation des trois AME ayant fonctionné aux conditions nominales.

AME	Gamme de tension U_{cell} / V	Vitesse d'augmentation de $R_{ct,C} / \Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$	Vitesse d'augmentation de $R_{diff,C} / \Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$	Vitesse de diminution d'ECSA / $\% \text{ h}^{-1}$	Vitesse de diminution de $U_{cell} /$ $\mu V \text{ h}^{-1}$
N°1	0,74-0,715	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	3
N°2	0,715-0,70	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	5
N°3	0,735-0,717	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1

Chapitre III

ETUDE EXPERIMENTALE DU CYCLAGE D'HUMIDITE RELATIVE SUR LE VIEILLISSEMENT DE LA PEMFC

Sommaire

III.1 Protocoles expérimentaux	82
III.2 Effet du cyclage à forte HR de l'air à 62%/100%	85
III.2.1 Suivi de tension de la pile	85
III.2.2 Gestion de l'eau dans la pile	86
III.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	88
III.2.3.1 Résistance ohmique	88
III.2.3.2 Résistance au transfert de charges cathodique	89
III.2.3.3 Résistance de diffusion	90
III.2.4 Perméation des gaz	91
III.2.5 Surface électroactive du catalyseur	92
III.2.6 Analyses post-mortem	93
III.2.6.1 Dégradation de la membrane	93
III.2.6.2 Dégradation des couches catalytiques	96
III.2.6.3 Dégradation des GDL	98
III.2.7 Résumé	100
III.3 Effet du cyclage à faible HR de l'air à 62%/0%	101
III.3.1 Suivi de tension de la pile	101
III.3.2 Perméation des gaz	102
III.3.3 Gestion de l'eau de la pile	103
III.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique	104
III.3.4.1 Résistance ohmique et résistance au transfert de charge cathodique	104
III.3.4.2 Résistance de diffusion cathodique	106
III.3.5 Surface électroactive du catalyseur	108
III.3.6 Analyses post-mortem	109

III.3.6.1	Dégradation de la membrane	109
III.3.6.2	Dégradation des couches catalytiques	111
III.3.6.3	Dégradation des GDL	112
III.3.7	Résumé	112
III.4	Effet d'échelle de piles pendant le cyclage à faible HR	114
III.4.1	Suivi de tension de la pile	114
III.4.2	Perméation de l'hydrogène	115
III.4.3	Gestion de l'eau dans la pile	117
III.4.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique	119
III.4.4.1	Résistance ohmique	119
III.4.4.2	Résistance de diffusion cathodique	120
III.4.4.3	Résistance au transfert de charges cathodique	121
III.4.5	Surface électroactive du catalyseur	122
III.4.6	Analyses post-mortem	123
III.4.6.1	Dégradation de la membrane	123
III.4.6.2	Dégradation des couches catalytiques	124
III.4.6.3	Dégradation des GDL	125
III.4.7	Résumé	126
III.5	Conclusion	128

L'humidité relative (HR) des réactifs gazeux est un paramètre important lors du fonctionnement de la PEMFC car elle influe à la fois sur la performance de la pile et sur sa dégradation. En effet, l'HR des réactifs et la densité de courant opératoire ont un rôle sur la gestion de l'eau au sein de la pile. Zhang et al. [ZTS+08] démontrent qu'une faible HR favorise l'assèchement de l'AME, par conséquent, les résistances ohmiques de la membrane et de transfert de charge augmentent. Au contraire, s'il y a trop d'eau dans la cellule, de l'eau liquide peut réduire le transfert de matière vers les sites actifs des électrodes. D'autre part, Collier et al. [CWY+06] rapportent que la forte HR dans la pile permet de diminuer la concentration de H_2O_2 , responsable de la dégradation chimique de la pile, par dilution.

Borup et al. [BDG+06] soulignent que la corrosion du carbone diminue avec l'augmentation de l'HR alors que cette condition favorise la vitesse de croissance de la taille des particules de catalyseur. De plus, Bi et al. [BSDF09] rapportent que la perte de surface électroactive (ECSA) de Pt à la cathode à 100% HR est deux fois plus rapide que celle à 50% HR, en fonctionnement avec cyclage de potentiel à $60^\circ C$. Ils estiment que la diffusivité des ions de Pt dans la membrane à 100% HR et à $60^\circ C$ est trois fois plus grande que celle à 50% HR grâce aux réseaux de canaux d'eau abondants dans l'électrolyte polymère.

Concernant le cyclage d'HR, la plupart des travaux ont été réalisés avec une période d'alternance courte. Kang and Kim [KK10] effectuent le cyclage d'HR à courte période ($25 \text{ min cycle}^{-1}$, saturés/secs) avec de l'hydrogène et de l'air. Ils observent que la performance de la pile à tension fixée diminue de 50% après 1200 cycles à cause de la dégradation structurale de l'AME et de la délamination de la couche catalytique (CL). Ils constatent également que la perméation de l'hydrogène augmente de 70% et que l'ECSA diminue de 60%. Vengatesan et al. [VFYW11] étudient le cyclage d'HR ($30 \text{ min cycle}^{-1}$, 0%/100% HR) symétrique de l'hydrogène et de l'air. Ils observent, par imagerie InfraRouge, la formation de trous sur l'AME dans la zone près de l'entrée de l'hydrogène, probablement à cause de la tension mécanique non-uniforme sur la membrane lors du cyclage en HR et donc en raison de l'hydratation non uniforme de la membrane. Panha et al. [PFYW12] étudient le cyclage d'HR symétrique ($50 \text{ min cycle}^{-1}$, 0%/100% HR) de l'hydrogène et de l'air et observent que la tension de la pile ayant subi le cyclage diminue 1,3 fois plus rapidement que celle fonctionnant à HR constante à cause de l'augmentation de flux de l'hydrogène perméant à travers la membrane et à la perte de fluor de la membrane. Vengatesan et al. [VPF+12] étudient également le cyclage d'HR dissymétrique ($50 \text{ min cycle}^{-1}$) de l'hydrogène et de l'air : il s'agit de changer périodiquement l'HR de gaz à l'entrée (0%/100%) d'un compartiment en maintenant l'HR de gaz dans le compartiment opposé constante (100%). Ils observent que le cyclage dissymétrique d'HR anodique induit très rapidement la défaillance de la pile avec une durée de vie de 440 h, liée à l'augmentation de la perméation de l'hydrogène, à l'augmentation de la résistance ohmique et à la perte de fluor de la membrane. Au contraire, le cyclage dissymétrique d'HR cathodique favorise la diminution progressive de tension de la pile et une durée de vie plus longue (850 h). Jao et al. [JKC+10] réalisent le cyclage mixte potentiel-HR (5 min cycle^{-1} , 0%/100% HR symétrique pour l'hydrogène et l'air) et constatent une dégradation en deux étapes : pendant les 160 premiers cycles, la perte de performance de la pile est principalement liée à la dégradation du catalyseur ; après les 280 cycles suivants, le vieillissement de la pile est dû à l'apparition de fluage ainsi qu'à la perte significative de l'ECSA.

Les études de cyclage d'HR de réactifs sur la dégradation et la durabilité de la PEMFC sont relativement peu nombreuses en comparaison avec les études sur d'autres conditions opératoires de la PEMFC. Cependant, pour les cinq études citées précédemment, la durée d'alternance de chaque phase est courte, l'humidité au sein de la membrane n'atteint jamais parfaitement le régime permanent à cause de la lente stabilisation des phénomènes de transferts thermiques et de matière. De plus, le fonctionnement à humidification fixe pendant plusieurs heures est probablement plus pertinent pour les applications stationnaires et automobiles de la PEMFC. D'autre part, les cinq cyclages précédents ont toujours été réalisés en alternance avec des gaz secs et saturés en vapeur d'eau. Donc des conditions de forte HR et de faible HR interviennent au cours d'un même test ce qui ne permet pas de différencier les phénomènes de dégradation liés à chacune de ces humidités extrêmes. Pour cela, dans notre étude, les cyclages à forte et faible HR de l'air de 24 h cycle^{-1} en pile de 25 cm^2 sont réalisés séparément. Les résultats sont comparés à ceux d'un test de fonctionnement à HR de l'air constante afin d'étudier séparément les impacts de forte HR et de faible HR sur la dégradation et la durabilité de la pile. Ces trois études font l'objet de deux articles publiés dans *Fuel Cells* [HCB⁺12a, HCB⁺12b].

Par ailleurs, l'influence de l'effet d'échelle sur la dégradation et la durabilité de la PEMFC n'est jamais rapportée dans les travaux actuels de recherche. Dans ce chapitre, la comparaison de cyclage à faible HR réalisé sur une pile de 25 cm^2 et une pile de 100 cm^2 nous permet de mettre en évidence des mécanismes différents de dégradation de la pile selon la taille de la pile.

III.1 Protocoles expérimentaux

Les cyclages à forte et faible HR de l'air et le test à HR constante sont réalisés avec la pile de 25 cm^2 (cf. Section II.2.2.2). Les AME employés sont des AME commerciaux de chez Gore[®] (PRIMEA Series 5760 MESGA), dont la membrane est un polymère d'acide polyfluorosulfonate (PFSA), ayant une épaisseur de $18 \mu\text{m}$. Chaque couche catalytique fait environ $15 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La charge du catalyseur est de $0,45 \text{ mg cm}^{-2}$ de *PtRu/C* (50-50 at.) et de $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ de *Pt/C*, respectivement pour l'anode et la cathode. Les GDL utilisées (Sigracet[®] SGL 30BC) sont à base de carbone, renforcées par du PTFE, en double-couche MPS (fibre de carbone)/MPL (noir de carbone) de $310 \mu\text{m}$ d'épaisseur globale. Des joints en silicone sont employés pour assurer l'étanchéité de la pile (cf. Section II.2.2.1).

Avant les tests, les deux AME sont activés dans les conditions opératoires nominales recommandées par le fournisseur de la pile (cf. Section II.2.3) pendant une période de 10 jours : la température de la pile est maintenue à 55°C ; les coefficients stœchiométriques en hydrogène et en air sont respectivement égaux à 1,5 et 3 ; l'hydrogène sec et l'air humidifié à 62% d'HR alimentent l'anode et la cathode respectivement. Par ailleurs, la densité de courant opératoire est fixée à 300 mA cm^{-2} , située dans la zone 2 de la courbe de polarisation (Figure II.5b). Les protocoles expérimentaux des cyclages à forte et faible HR de l'air et le test à HR constante sont représentés en Figure III.1.

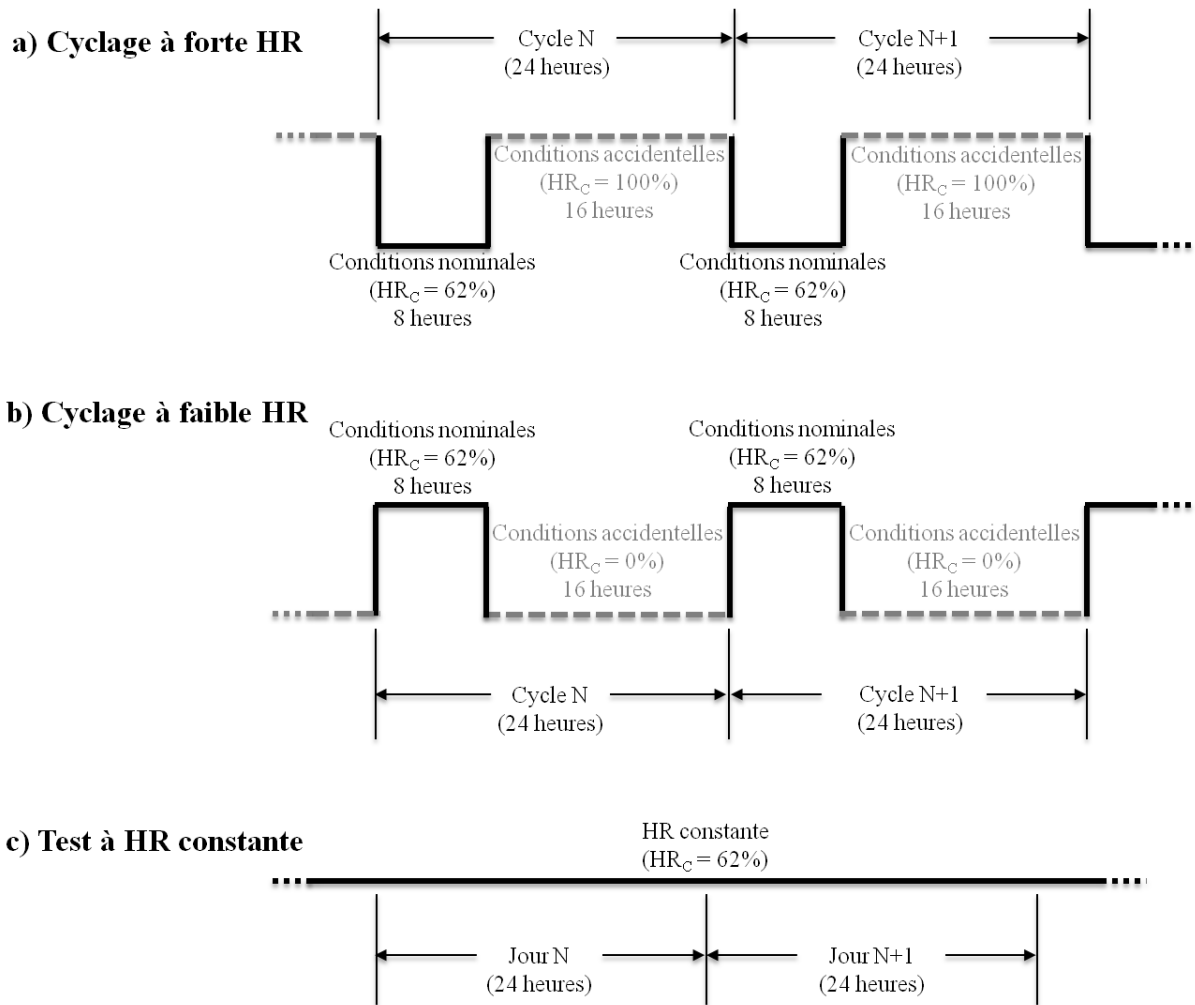


FIGURE III.1 – Protocoles schématiques des cyclages à forte a) et à faible b) HR de l'air et du test à HR constante c).

– **Cyclage à forte HR de l'air (Figure III.1a)**

Lors du cyclage à forte HR, de l'air humidifié à 62% HR (conditions nominales) alimente la cathode de la pile pendant 8 heures puis de l'air humidifié à 100% HR (conditions accidentelles) est introduit pendant 16 heures dans le compartiment. Un cycle consiste en 24 heures de fonctionnement. L'humidification de l'air se fait dans un humidificateur à colonne garnie, décrit en Section II.2.6. Cependant, de l'hydrogène sec alimente l'anode à la fois pendant la phase nominale et la phase accidentelle. Le cyclage a été arrêté volontairement après 61 cycles (approximativement 1500 heures) de fonctionnement.

– **Cyclage à faible HR de l'air (Figure III.1b)**

Le principe du cyclage à faible HR de l'air est le même que pour le cyclage à forte HR, à ceci près que de l'air sec est introduit pendant la phase accidentelle. L'AME a été en fin de vie après 650 heures.

– **Test à HR constante (Figure III.1c)**

Pendant le test à HR constante, l'HR de l'air est fixée à 62%. Ce test sans la phase accidentelle sert de référence afin de pouvoir faire des comparaisons avec les cyclages à forte et faible HR. Le test a été volontairement arrêté après 1500 heures.

Les outils de diagnostic, décrits en Section II.3, ont été employés afin de caractériser les phénomènes de dégradation pendant les tests. La chronopotentiométrie (CP) consiste à suivre la tension de la pile à densité de courant constante. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est utilisée pour caractériser le circuit électrique équivalent du système. Les voltammétries cyclique (CV) et linéaire (LSV) sont également effectuées afin d'estimer l'ECSA et la perméation de l'hydrogène. Lors du diagnostic électrochimique (CV et LSV), les débits d'hydrogène et d'azote correspondent aux débits d'hydrogène et d'air lors du fonctionnement de la PAC à 300 mA cm^{-2} pour la pile de 25 cm^2 . Cependant, pour le diagnostic électrochimique de la pile de 100 cm^2 , nous préférons travailler avec de faibles débits d'hydrogène et d'azote pour que l'état d'humidification de la cellule ne soit pas trop modifié. En effet, le débit important des gaz peut générer l'évacuation de l'eau liquide résiduelle dans la cellule. Pour cela, les débits d'hydrogène et d'azote de $0,3 \text{ NL min}^{-1}$ ont été fixés. La résonance magnétique nucléaire de proton ($^1\text{H NMR}$) sert à caractériser la prise en eau par la membrane. Les microscopies électroniques à transmission (TEM) et à balayage (SEM) sont employées pour visualiser le changement de morphologies de l'AME et des GDL. Le Tableau III.1 résume les conditions opératoires des cyclages à forte et à faible HR et du test à HR constante.

Tableau III.1 – Résumé des conditions opératoires des cyclages à forte et faible HR et du test à HR constante.

Paramètres	Valeurs
Température opératoire / °C	55
Densité de courant opératoire / mA cm^{-2}	300
Coefficients stœchiométriques / -	1,5 (H ₂) / 3 (air)
Débit H ₂ /air du fonctionnement / NmL min^{-1}	78 / 373 (PAC de 25 cm^2) 313 / 1492 (PAC de 100 cm^2)
Débit H ₂ /N ₂ du diagnostic / NmL min^{-1}	78 / 373 (PAC de 25 cm^2) 300 / 300 (PAC de 100 cm^2)
Pression des gaz / atm	1
Durée de l'activation / jour	10
• Cyclage à forte HR de l'air	
Phase nominale (8 h)	air 62% HR / H ₂ sec
Phase accidentelle (16 h)	air 100% HR / H ₂ sec
• Cyclage à faible HR de l'air	
Phase nominale (8 h)	air 62% HR / H ₂ sec
Phase accidentelle (16 h)	air 0% HR / H ₂ sec
• Test à HR constante (test de référence)	
Conditions nominales (24 h)	air 62% HR / H ₂ sec

III.2 Effet du cyclage à forte HR de l'air à 62%/100%

III.2.1 Suivi de tension de la pile

Le suivi de tension pendant 1500 h de fonctionnement en cyclage à forte HR à 300 mA cm^{-2} et à 55°C est représenté en Figure III.2. Pour chaque cycle, la valeur de la tension représentée correspond à la tension mesurée au bout de 6 h et 15 h, respectivement pendant la phase nominale et la phase accidentelle. La tension de la pile en phase accidentelle (HR=100%) est légèrement plus élevée que celle en phase nominale (RH=62%), phénomène probablement dû à une meilleure hydratation du ionomère. La valeur de la tension de la pile pendant le test à HR constante est d'environ 70 mV plus élevée que celle en phase nominale dans le cyclage à forte HR, ce qui est probablement le fait de la différence congénitale des AME utilisés. Cependant d'après la spécification du fournisseur de la pile, la tension d'une pile monocellule à 300 mA cm^{-2} dans des conditions nominales (cf. Section II.2.3) est de 0,69 V. Pendant le cyclage à forte HR, la vitesse de diminution de la tension est d'environ $12 \mu\text{V h}^{-1}$ à la fois en phase nominale et en phase accidentelle, alors que pendant le test à HR constante, la vitesse de diminution de la tension est d'environ $3 \mu\text{V h}^{-1}$. La Figure III.2 montre l'existence d'une augmentation de la tension après chaque diagnostic électrochimique (mesures de la perméation de l'hydrogène et/ou d'ECSA). Cette récupération partielle de la tension qui traduit globalement l'état de la pile, est principalement liée à la gestion de l'eau au sein de la pile [CMM+06] et à la réduction de l'oxyde de Pt à la surface du catalyseur [BMP+07, UZ02], ce point sera expliqué plus en détail dans la suite du manuscrit.

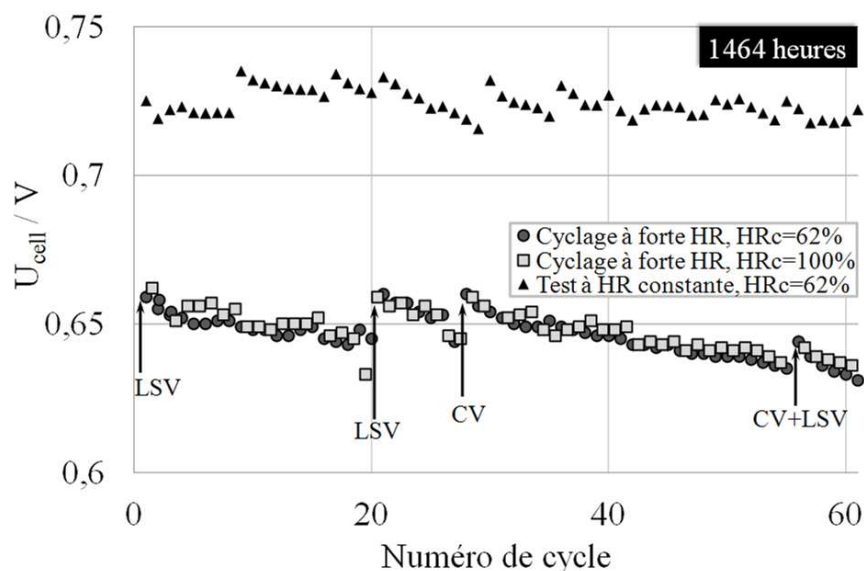


FIGURE III.2 – Suivi de tension pendant le cyclage à forte HR (62%/100%) à 300 mA cm^{-2} et à 55°C .

III.2.2 Gestion de l'eau dans la pile

Le coefficient de partage en eau, noté α , représente l'importance du flux d'eau net à travers la membrane de la cathode vers l'anode. Colinart et al. [CCD⁺09] observent que le fonctionnement pendant 2000 h en conditions fixes n'influe pas significativement sur la valeur du coefficient de partage en eau. Dans notre étude, le coefficient α , représenté en Figure III.3a, peut être considéré constant à la fois en phase nominale et en phase accidentelle, avec une fluctuation inférieure à 5%. Cela peut être dû aux incertitudes expérimentales et au changement d'HR au sein de la pile lors du cyclage en HR et du diagnostic électrochimique. La valeur du coefficient α est toujours positive pour les deux HR (62% et 100%). Avec l'air humidifié à 100% HR (phase accidentelle), la valeur du coefficient de partage en eau α est plus importante que celle avec l'air humidifié à 62% HR (phase nominale). Le transport de l'eau à travers la membrane est essentiellement lié à la diffusion et à l'électro-osmose. Comme le cyclage d'HR est réalisé à densité de courant constante, le flux engendré par l'électro-osmose peut être considéré constant. Donc, la différence des valeurs du coefficient α aux deux HR est liée à la diffusion. L'HR de l'air à l'entrée augmente de 62% à 100% alors que l'hydrogène sec est toujours introduit à l'anode, le gradient de concentration en eau entre les deux compartiments (au moins dans la zone d'entrée de l'air) augmente, donc le flux par diffusion de la cathode vers l'anode augmente également. La valeur du coefficient de partage en eau pendant le test à HR constante est plus faible que celle à la phase nominale (62% HR) du cyclage à forte HR, ce qui est probablement causé par la différence congénitale des AME utilisés. La fluctuation assez importante de la valeur du coefficient α pendant le test à HR constante peut être liée à la faible quantité d'eau récupérée à la sortie de l'anode, ce qui rend le bilan en eau imprécis.

Le coefficient d'état de l'eau W défini en Section II.3.1.3, (Figure III.3b) du flux à la sortie de la cathode a la même valeur pour les deux HR (62% et 100%) et est d'environ 1, avec une fluctuation de 3%. Cela indique qu'il n'y a pratiquement pas d'eau liquide dans le compartiment cathodique et donc le pourcentage de surface mouillée de la cathode aux deux HR (62% et 100%) est de 0%. Au contraire, la valeur du coefficient W du flux à la sortie de l'anode à 100% HR (phase accidentelle) est plus élevée que celle à 62% HR (phase nominale), avec une fluctuation de 5% à la fois des deux phases, les valeurs du coefficient W à l'anode pour les deux HR (62% et 100%) sont supérieures à 1, ce qui indique la présence d'eau liquide dans le compartiment anodique. Pour le test à HR constante, les valeurs du coefficient W du flux à la sortie de l'anode et de la cathode sont légèrement supérieures à 1, elles sont donc différentes de celles en phase nominale (62% HR) du cyclage à forte HR : la faible valeur du coefficient α pendant le test à HR constante ne favorise pas le flux net d'eau de la cathode vers l'anode. En conséquence, pendant le test à HR constante, le flux anodique contient moins d'eau et le flux cathodique contient plus d'eau, en comparaison avec la phase nominale (62% HR) du cyclage.

En prenant en compte la valeur moyenne du coefficient de partage en eau α de 0,67 et 1,10, respectivement pour la phase nominale (62% HR) et la phase accidentelle (100% HR), le pourcentage de surface mouillée de l'anode peut être estimé grâce à l'équation II.52. Les valeurs du pourcentage de surface mouillée lors du cyclage à forte HR sont représentées dans le Tableau III.2. L'eau liquide est alors présente sur 68% et 79% de la

III.2. Effet du cyclage à forte HR de l'air à 62%/100%

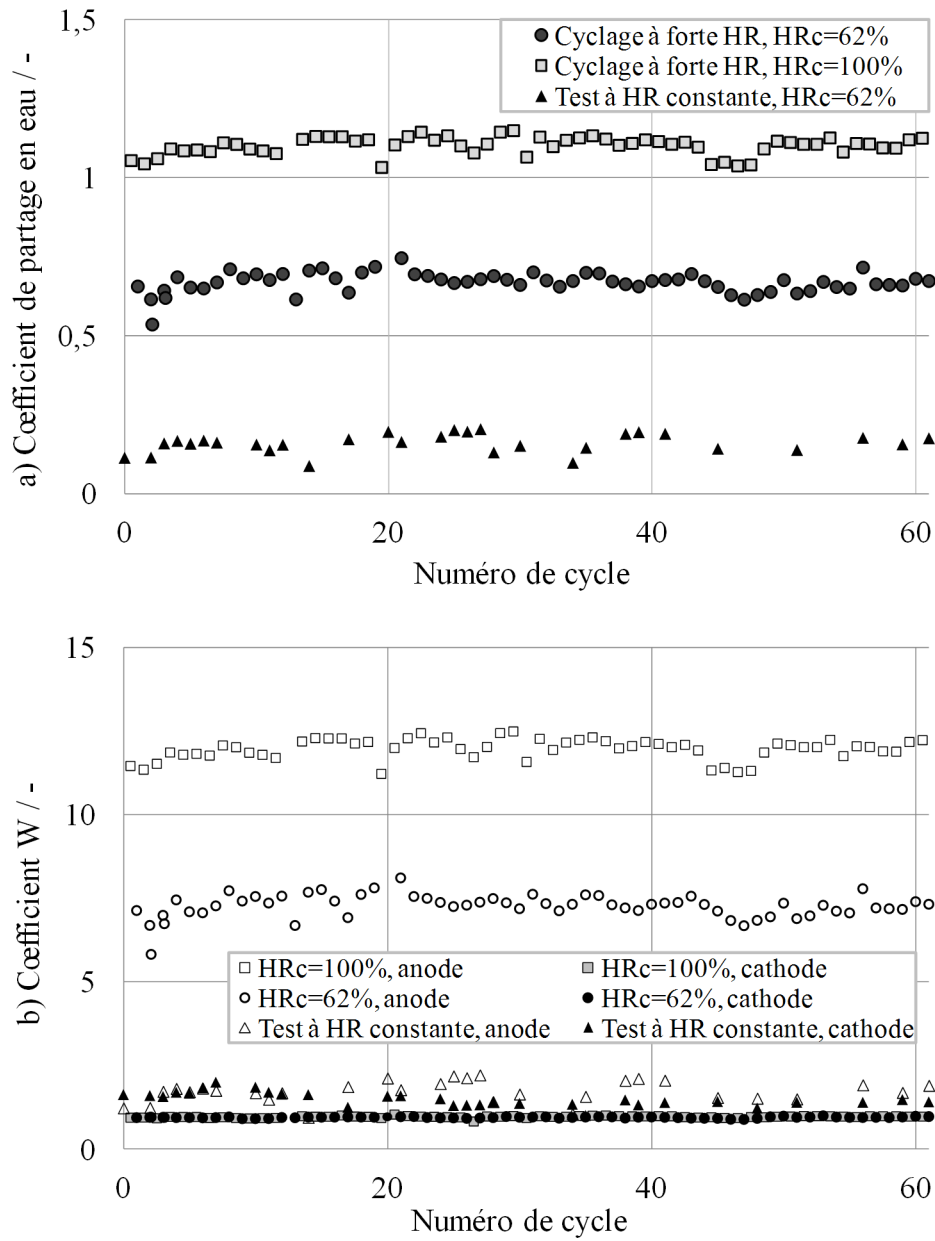


FIGURE III.3 – Evolution du coefficient de partage en eau α a) et du coefficient d'état de l'eau W à la sortie cathodique/anodique b) au cours du cyclage à forte HR (62%/100%)

Tableau III.2 – Pourcentage de surface mouillée lors du cyclage à forte HR de l'air et du test à HR constante.

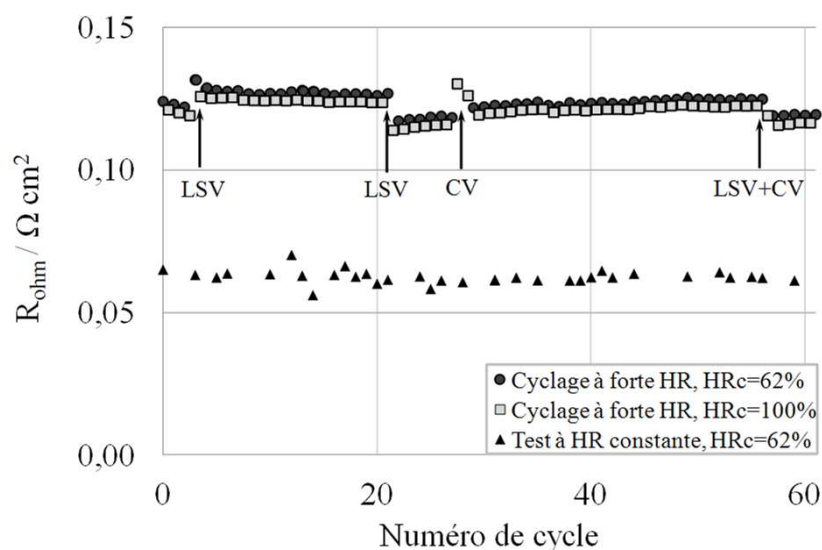
	Anode	Cathode
• Cyclage à forte HR de l'air		
Phase nominale (62% HR)	68%	0%
Phase accidentelle (100% HR)	79%	0%
• Test à HR constante		
Test de référence (62% HR)	25%	39%

surface de l'électrode anodique en phase nominale et en phase accidentelle. Néanmoins, cela n'a pas d'impacts sur les performances de la pile car la tension en phase accidentelle (100% HR) est légèrement plus élevée que celle en phase nominale (62% HR) (Figure III.2). Il n'y a donc pas de problème de noyage de l'électrode. Concernant le test à HR constante, les valeurs du pourcentage de surface mouillée sont de 25% (équation II.52) à l'anode et de 39% à la cathode (équation II.51).

A noter que le comportement de l'AME utilisé pendant le test à HR constante est plus ou moins différent de celui utilisé pendant le cyclage à forte HR, sachant qu'il existe toujours des différences congénitales parmi des AME même s'ils proviennent du même lot de fabrication. Le test à HR constante avec un tel AME sert de référence (cf. Section II.4) afin de mettre en évidence l'effet de changement répétitif d'HR sur l'AME lors du cyclage à forte HR.

III.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

III.2.3.1 Résistance ohmique


 FIGURE III.4 – Résistance ohmique R_{ohm} au cours du cyclage à forte HR (62%/100%).

L'ajustement des spectres d'impédance permet de déterminer les paramètres du circuit électrique équivalent (cf. Section II.3.1.2). La résistance ohmique R_{ohm} représente la résistance de transfert des protons dans la membrane et la possible contribution des autres composants de la pile, concernant la circulation des électrons. L'évolution de la résistance ohmique R_{ohm} pendant le cyclage d'HR est représentée en Figure III.4. La valeur à la fin du test est approximativement 4% plus basse que la valeur initiale, aux environs de $0,13 \Omega cm^2$. La valeur de R_{ohm} varie peu le long du test avec une fluctuation de 10% pour les deux HR (62% et 100% HR). Donc le cyclage à forte HR n'affecte pas significativement la conductivité protonique de la membrane. De plus, la valeur de la R_{ohm} à 100% HR est légèrement plus faible que celle à 62% HR : à forte HR, la membrane absorbe plus d'eau. En conséquence, les canaux dans la structure polymère sont davantage remplis d'eau, ce qui facilite le transport des protons, entraînant une faible R_{ohm} . La discontinuité du profil de la résistance ohmique R_{ohm} est principalement liée à deux phénomènes : premièrement, le changement de la teneur en eau de la membrane lors du diagnostic électrochimique. Comme l'hydrogène et l'azote sont humidifiés à 100% HR au cours de ces diagnostics, cela peut augmenter la conductivité des protons (20^{ième} et 55^{ième} cycles en Figure III.4) et/ou enlever de l'eau liquide résiduelle dans la pile (3^{ième}, 27^{ième} et 28^{ième} cycles en Figure III.4); deuxièmement, le diagnostic électrochimique (consistant en un balayage à faible potentiel) permet de réduire et donc d'éliminer les cations métalliques éventuellement absorbés par la membrane en libérant des sites sulfoniques (cf. Section I.3.3).

Pendant le test à HR constante, la valeur de la résistance ohmique R_{ohm} de l'AME de référence est approximativement la moitié de celle pendant le cyclage à forte HR (quelle que soit l'HR de l'air). Cela est probablement dû à la forte teneur en eau du flux cathodique causée par la faible valeur du coefficient de partage en eau α (cf. Section III.2.2). Le compartiment très humide dont l'eau liquide est présente sur 39% de surface de l'AME (cf. Section III.2.2), peut probablement augmenter l'humidification de la membrane et donc faciliter le transport des protons.

III.2.3.2 Résistance au transfert de charges cathodique

L'ajustement des spectres d'impédance indique que la valeur de l'exposant n_C est comprise entre 0,93 et 0,99. La capacité équivalente C_C , estimée à partir de l'équation II.29, est d'environ $0,025 F cm^{-2}$ avec une fluctuation inférieure à 10% autour de cette valeur moyenne. La résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,eq}$ peut également être déterminée selon l'équation II.30.

La valeur de $R_{ct,C,eq}$ (Figure III.5) dans le cas du fonctionnement avec de l'air humidifié à 62% au premier cycle est de $0,25 \Omega cm^2$, à la fois lors du cyclage d'HR et lors du test à HR constante. Pendant les tests, la valeur de $R_{ct,C,eq}$ au cyclage à forte HR (pour les deux HR) est globalement de 5% plus importante que celle du test à HR constante. Comme décrit dans la section III.2.2, le compartiment cathodique lors du test à HR constante est plus humide qu'en cyclage à forte HR. En effet, à forte HR, la forte activité de H^+ et l'abondante quantité d'eau dans la zone de triple contact peuvent faciliter le transfert des protons pour l'ORR. Cela résulte en une valeur plus faible de $R_{ct,C,eq}$. Zhang et al. [ZTS⁺08] et Kim et al. [KSR⁺09] rapportent que la valeur de la $R_{ct,C,eq}$ diminue avec l'augmentation de HR, pour une gamme de 25%-100% et 4%-80% respectivement.

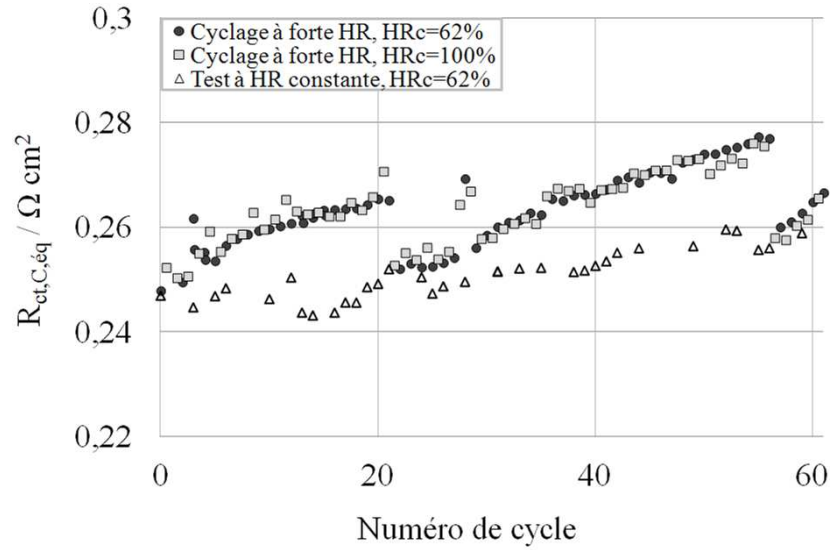


FIGURE III.5 – Résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,eq}$ au cours du cyclage à forte HR (62%/100%).

Pour le cyclage à forte HR, la résistance au transfert de charges équivalente $R_{ct,C,eq}$ à 62% HR et celle à 100% HR sont très proches l'une de l'autre : $R_{ct,C,eq}$ semble être indépendante de l'HR. En effet, le coefficient W du flux à la sortie de la cathode, pour les deux HR (62% et 100%), est proche de 1 (Figure III.3b) : à la sortie de la pile l'HR de l'air est d'environ 100% sans présence d'eau liquide à l'électrode (Tableau III.2), quelle que soit l'HR de l'air à l'entrée. Par conséquent, le changement de l'état d'humidification de la zone de triple contact n'est pas significatif lors du cyclage d'HR de l'air à 62%/100%. C'est la raison pour laquelle la valeur de la $R_{ct,C,eq}$ est très proche pour les deux HR (62% et 100%) et que la variation de la $R_{ct,C,eq}$ au cours du cyclage est similaire.

Enfin, les vitesses de dégradation de $R_{ct,C,eq}$ pour les deux tests sont proches l'une de l'autre et voisines de $3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2 \text{ cycle}^{-1}$, soit $0,12\% \text{ jour}^{-1}$. La discontinuité du profil de la $R_{ct,C,eq}$ du cyclage à forte HR est similaire à celle de la R_{ohm} . Cette discontinuité est essentiellement causée par la gestion de l'eau et la réduction de l'oxyde de Pt en Pt [BMP+07, UZ02] lors du diagnostic électrochimique (CV et LVS).

III.2.3.3 Résistance de diffusion

L'évolution de la résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ est représentée en Figure III.6. Pour le cyclage à forte HR, la valeur de $R_{diff,C}$ à 62% HR varie peu et est environ égale à $0,077 \Omega \text{ cm}^2$, légèrement plus faible que celle à 100% HR, voisine de $0,087 \Omega \text{ cm}^2$ en moyenne. Cette faible différence peut être due à l'effet de l'HR sur la diffusion de l'oxygène vers les sites actifs de l'électrode. Comme décrit en Section III.2.3.3, l'état de l'humidification de la cathode soumise aux deux HR (62% et 100%) est similaire. La diffusion de l'oxygène à travers la GDL et les pores du catalyseur n'est pas beaucoup affectée par la forte HR (100%). La $R_{diff,C}$ à 100% HR semble avoir tendance à diminuer pour

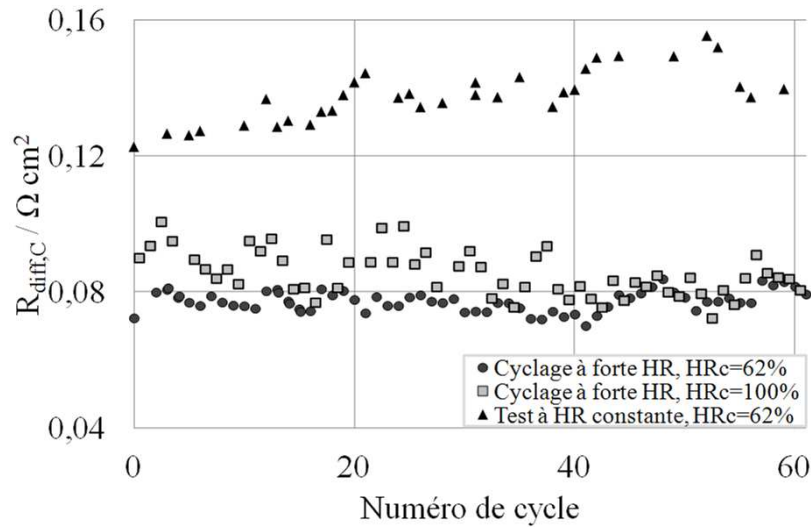


FIGURE III.6 – Résistance de diffusion cathodique $R_{diff,c}$ au cours du cyclage à forte HR (62%/100%).

rejoindre celle à 62% d'HR. Cette évolution peu significative de $R_{diff,C}$ ne permet pas de conclure quant à une éventuelle dégradation des GDL et du support carboné.

Pendant le test à HR constante, la $R_{diff,C}$ est significativement plus importante que celle pendant le cyclage à forte HR. Cela est probablement induit par la forte teneur en eau du flux cathodique lors du test à HR (liée à la caractéristique de l'AME mais pas liée au test lui-même) qui peut empêcher le transport de matière vers les sites actifs de l'électrode. D'autre part, la valeur de $R_{diff,C}$ a tendance à augmenter au cours du test. Ceci peut être liée à la dégradation des matériaux carbonés au sein de la pile.

III.2.4 Perméation des gaz

La densité de courant d'oxydation de l'hydrogène perméant à travers la membrane déterminée par LSV (cf. Section II.3.2.2) est représentée en Figure III.7. La perméation de l'hydrogène ne change significativement ni au cours du cyclage à forte HR ni pour le test à HR constante. A la fin des deux tests, la densité de courant de la perméation de l'hydrogène est encore inférieure à 2% de la densité de courant de fonctionnement, 300 mA cm^{-2} . Cela nous permet de conclure que le fonctionnement en cyclage à forte HR pendant environ 1500 h n'a pas d'impact sur la perméation de l'hydrogène à travers la membrane. La perméation de l'oxygène est généralement considérée moins importante que celle de l'hydrogène à la température ambiante : d'après différents travaux de recherche [Ina09, YIWY98, LYX+03], la perméation de l'oxygène du Nafion® est estimée entre 1/10 et la moitié de celle de l'hydrogène. Donc, dans cette étude du cyclage à forte HR, la perméation de l'oxygène est considérée négligeable.

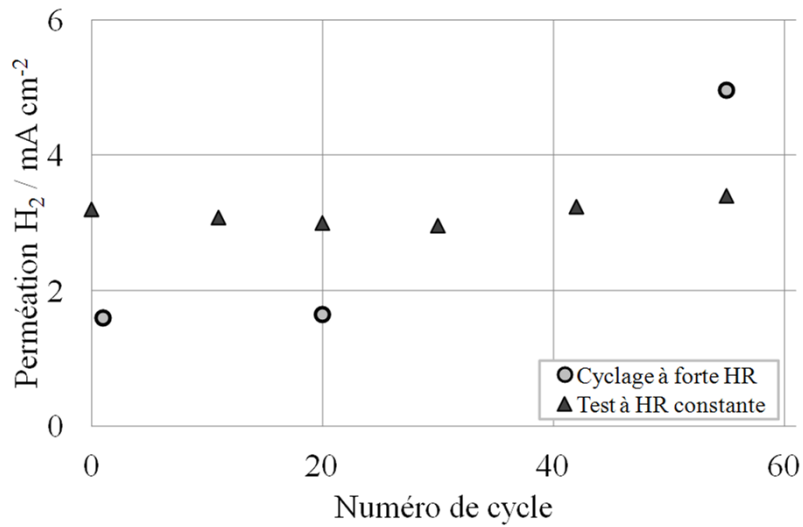


FIGURE III.7 – Densité de courant correspondant à la perméation de l’hydrogène au cours du cyclage à forte HR (62%/100%) et du test à HR constante.

III.2.5 Surface électroactive du catalyseur

La surface active du catalyseur, notée ECSA, est considérée comme un paramètre important lors de la caractérisation de la performance catalytique de la PEMFC. Les ECSA des deux AME activés sont déterminées par CV (cf. Section II.3.2.1). Pour la cathode, les valeurs initiales de l’ECSA sont de 307 et 427 $cm^2Pt\ cm^{-2}$ respectivement pour le test à HR constante et le cyclage à forte HR, alors que pour l’anode, les valeurs initiales sont de 171 et 257 $cm^2Pt\ cm^{-2}$, respectivement : l’ECSA à l’anode est significativement plus faible que celle à la cathode. Comme décrit dans la Section II.3.2.1, le ruthénium dans le catalyseur de *PtRu/C* contribue faiblement à l’adsorption et la désorption de l’hydrogène.

La normalisation de l’ECSA par sa valeur initiale rend possible la comparaison des AME. La Figure III.8 montre que l’ECSA normalisée diminue linéairement au cours des tests à la fois à l’anode et à la cathode pour le cyclage à forte HR et le test à HR constante. Le Tableau III.3 donne les valeurs de vitesse de la perte d’ECSA normalisée de chaque électrode pendant les deux tests. Pour la cathode, la vitesse de la perte d’ECSA normalisée pendant le cyclage à forte HR est deux fois plus grande que celle du test à HR constante. A l’anode, la perte de l’ECSA normalisée du cyclage de forte HR est trois fois plus rapide que celle du test à HR constante. D’après Bi et al. [BSDF09], la forte HR accélère la perte d’ECSA du catalyseur en favorisant la diffusion des ions de Pt ayant été dissous. A la fin du cyclage, les ECSA cathodique et anodique ont perdu 45% et 35% respectivement, comparées à leurs valeurs initiales. Cette perte peut être liée à la dissolution, la redéposition, l’agglomération et la reprecipitation du catalyseur (cf. Sections I.4.2 - I.4.5) et/ou à la dégradation du support carboné (cf. Section I.4.6).

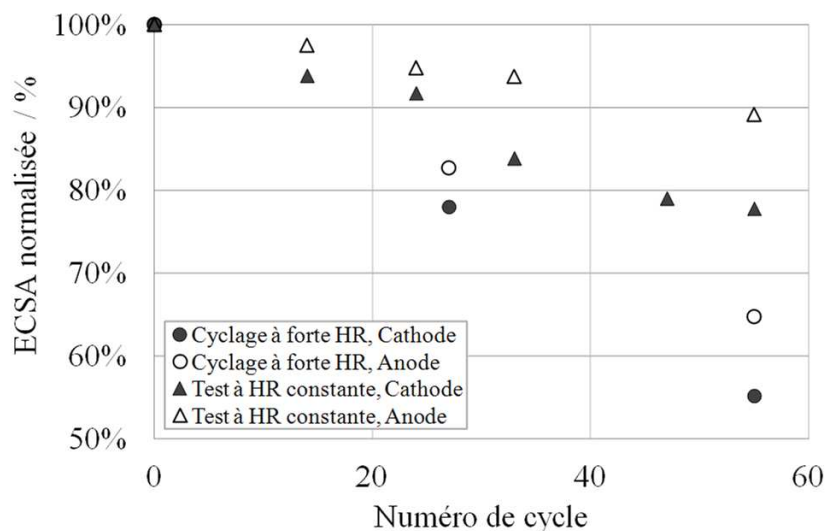


FIGURE III.8 – ECSA normalisée au cours du cyclage à forte HR (62%/100%) et du test à HR constante.

Tableau III.3 – Vitesse de perte d'ECSA normalisée pendant le cyclage à forte HR et le test à HR constante effectués à 300 mA cm^{-2} et à 55°C .

	Electrode	Vitesse de la perte de l'ECSA / $\% \text{ cycle}^{-1}$ ou $\% \text{ jour}^{-1}$
Cyclage à forte HR	Anode	0,6
	Cathode	0,8
Test à HR constante (test de référence)	Anode	0,2
	Cathode	0,4

III.2.6 Analyses post-mortem

III.2.6.1 Dégradation de la membrane

La microscopie électronique à transmission (TEM) est employée pour observer des changements des AME neuf et vieillis. La Figure III.9a montre la section transversale des trois couches d'un AME neuf. Deux phénomènes anormaux peuvent être constatés :

- L'épaisseur de la membrane est d'environ $10 \mu\text{m}$, au lieu de $18 \mu\text{m}$ selon la spécification du fournisseur ;
- Des particules de Pt sont reprécipitées dans la membrane.

Nous ne pouvons pas savoir si ces phénomènes ont été causés lors de la fabrication de l'AME. D'après Guilminot et al. [GCC+07a], il pourrait y avoir des Pt^{Z+} issus de l'élaboration des catalyseurs qui diffusent dans la membrane. Ces ions Pt^{Z+} peuvent être réduits au TEM et entraîner la présence de particules de Pt dans la membrane. Par ailleurs, Hung et al. [HLLCY11] étudient la membrane composite à base de Nafion[®] et montrent que la dispersion de Pt dans la membrane peut améliorer l'humidification de la membrane lors du fonctionnement de la pile. Les Figures III.9c et III.9d montrent la section transversale

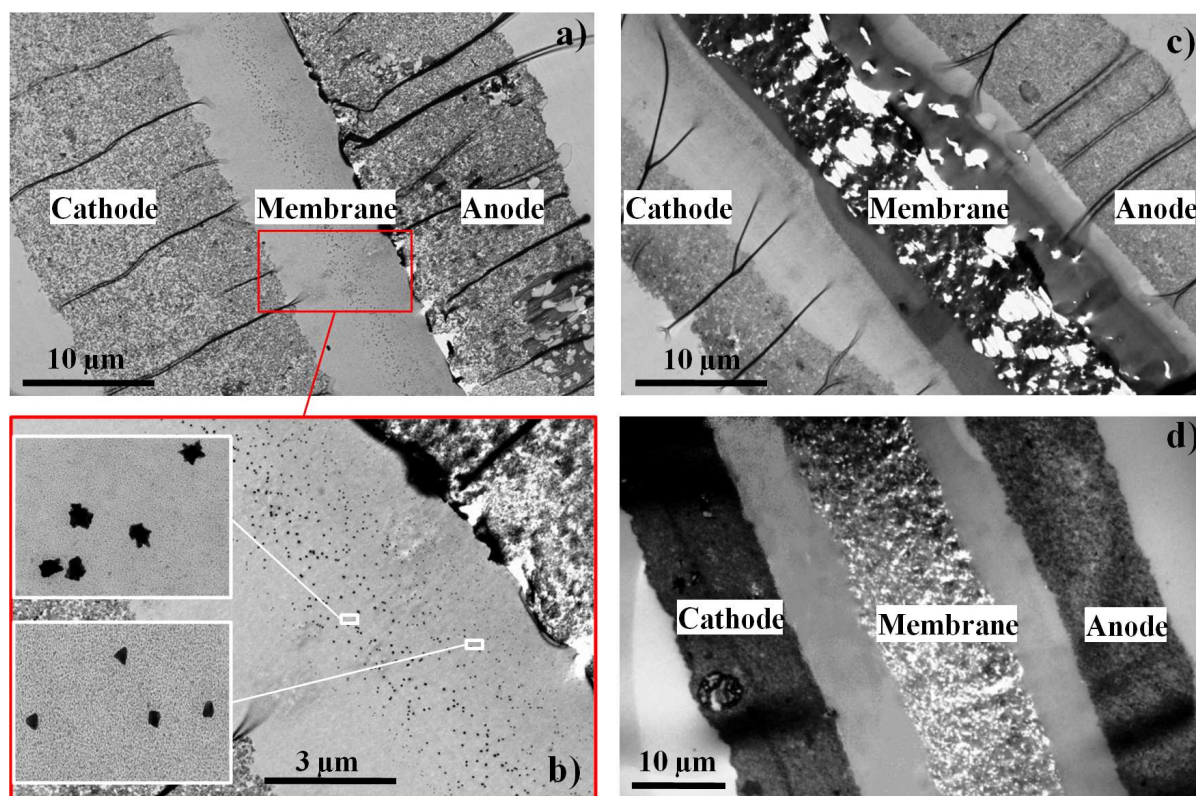


FIGURE III.9 – Images TEM de lasection transversale des AME avant et après les tests. a) AME neuf, b) Agrandissement de la zone de la membrane de l'AME neuf, c) AME ayant subi le cyclage à forte HR et d) AME ayant subi le test à HR constante.

de l'AME ayant subi le cyclage à forte HR et celui ayant subi le test à HR constante. Comparée à celle de l'AME neuf, la morphologie de la membrane des AME vieillies est significativement modifiée, en formant des trous dans la membrane. Il se peut que des ions de *Pt* dissous diffusent dans la membrane et servent comme des sites de génération de radicaux libres, favorisant la dégradation chimique de la membrane, autrement dit, la formation de trous [IGM+07,PNJR08]. Wang et al. [WTPL08] rapportent que la formation de trous est liée à la décomposition de l'unité répétitive du polymère. Cette décomposition favorise l'augmentation de la perméation de l'hydrogène. Dans notre étude, même si des trous peuvent être constatés dans les membranes vieillies, la perméation de l'hydrogène ne varie pas significativement au bout de 1500 heures de fonctionnement pour les deux tests. Une autre possibilité est que la formation des trous dans la membrane est induite par la préparation de l'échantillon au TEM. En effet, ce phénomène a été également constaté pour l'AME neuf. La Figure III.9a ne montre que la portion de l'échantillon de l'AME neuf qui semble indemne. Pour confirmer, nous avons essayé de préparer l'échantillon de l'AME neuf avec différents solvants (oxyde de propylène et éthanol) et avec différentes résines (résine d'époxy et résine SPI-PonTM 812) pour avoir une préparation qui n'abîmerait pas l'échantillon. Cependant, des trous sont présents dans toutes les préparations. Lors de travaux antérieurs menés dans notre groupe [FLBC+10,FLBBL09,Hua09a], la méthode de préparation classique (oxyde de propylène/résine d'époxy) a été employée sur des AME (18 μm d'épaisseur) provenant d'autres fournisseurs. Aucun des AME n'avait

été endommagé. Donc nous pensons que la cause de la formation de trous lors de la préparation de l'échantillon de TEM est peut-être liée à la nature de la membrane.

L'analyse chimique de l'eau à la sortie anodique/cathodique de la pile est effectuée afin d'estimer la fraction de la perte des éléments S (par ICP-MS) et F (par chromatographe ionique) dans la membrane [FLBC+10] :

– *Estimation de quantité initiale de F et S contenue dans la membrane*

En considérant la formule chimique de la membrane PFSA (Nafion®) en Figure I.3 avec $n=1$ et $m=6,56$, un monomère contient 1 atome de S et 39,24 atomes de F. De plus, la masse molaire moyenne en masse du monomère est de 1100 g mol^{-1} . La fraction massique des éléments S et F est :

$$x_S = \frac{1 \times 32}{1100} \approx 2,9\% \quad (\text{III.1})$$

$$x_F = \frac{39,24 \times 19}{1100} \approx 67,7\% \quad (\text{III.2})$$

A partir de la dimension de la membrane (épaisseur : $18 \mu\text{m}$, surface géométrique : $54 \times 54 \text{ mm}^2$) ainsi que de la densité de la membrane sèche ($2,02 \text{ g cm}^{-3}$), la masse de la membrane sèche avant le test est d'environ 106 mg . Ensuite la masse totale de S et de F à l'état initial peut être estimée, de $3,1 \text{ mg}$ et $71,8 \text{ mg}$.

– *Estimation des quantités de F et S perdues pendant le cyclage*

Les résultats d'analyse sont presque identiques pour de l'eau collectée à l'anode et à la cathode : la concentration des anions fluor est inférieure à $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ et celle de l'élément soufre est d'environ $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. A partir du volume total de l'eau récupérée, la perte en masse des éléments F et S peut être déduite. En considérant le volume totale d'eau récupérée à la sortie de la pile est de $7,9 \text{ L}$ pendant le cyclage à forte HR, la masse de l'élément F dans l'eau récupérée est inférieure à $1,6 \text{ mg}$ et celle de l'élément S est de $0,09 \text{ mg}$ soit $2,9\%$ et $2,2\%$ respectivement de leurs valeurs initiales.

Après 1500 heures de fonctionnement en cyclage à forte HR, la perte de F est inférieure à $2,2\%$ alors que celle de S est d'environ 26% . D'une part, des anions F^- et SO_3^- pourraient être complexés par des ions Pt^{z+} présents dans la membrane [IGM+07]. D'autre part, on remarque que la concentration de F et S est relativement faible par rapport à la limite de signal détectable par le chromatographe ionique. De plus, la fraction molaire initiale de S dans le monomère est beaucoup plus faible que celle de F. Nous considérons ainsi que la décomposition chimique de la membrane PFSA n'est pas significative.

Les spectres ^1H NMR de l'AME neuf et de l'AME ayant subi le cyclage à forte HR sont représentés en Figure III.10. Nous constatons que le déplacement chimique de protons dans l'AME ayant subi le cyclage d'HR est de $3,56 \text{ ppm}$, qui est plus élevé que celui de l'AME neuf, de $2,96 \text{ ppm}$. De plus, l'intégrale du signal ^1H NMR de l'AME vieilli est 12% plus faible que celui de l'AME neuf. Ceci indique une perte de la prise en eau de la membrane après le cyclage à forte HR. D'autre part, le pic de signal de l'AME vieilli s'élargit par rapport à celui de l'AME neuf. Cela indique que la distribution de l'eau

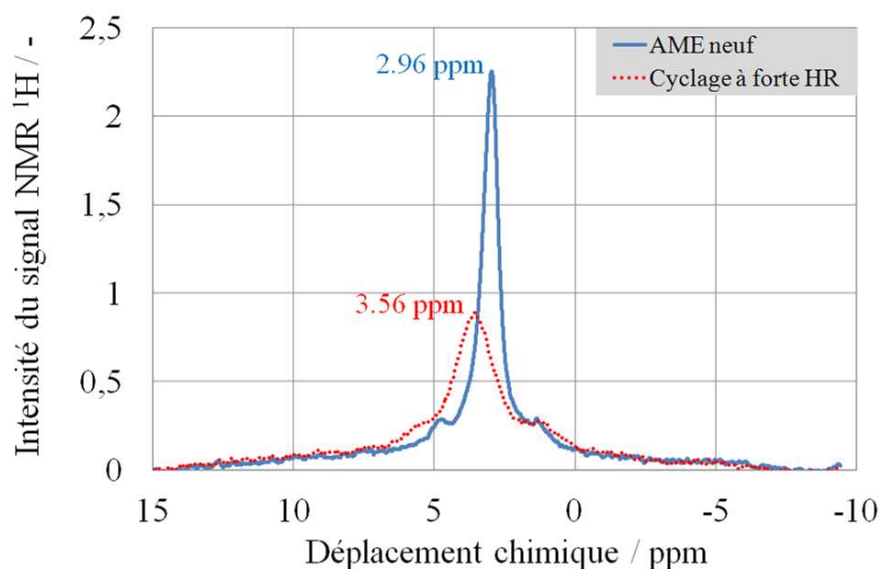


FIGURE III.10 – Spectres ^1H NMR de l'AME neuf et de l'AME ayant subi le cyclage à forte HR, mesurés par spectromètre Bruker DXS300 (7T, fréquence de résonance : 300 MHz).

dans la membrane est moins homogène une fois vieillie. Dans le paragraphe précédent, nous avons montré que la décomposition de la membrane n'est pas significative, donc ces phénomènes constatés par ^1H NMR peut probablement être liée à l'affaiblissement physique de la structure de la membrane à cause de la présence des ions Pt^{z+} [IGM⁺07] du fait des variations d'HR.

III.2.6.2 Dégradation des couches catalytiques

Sur les Figures III.9c et III.9d nous pouvons constater que les couches catalytiques sont détachées de la membrane pour le cyclage à forte HR et pour le test à HR constante. Nous pensons que cette délamination de l'AME est probablement due à la préparation de l'échantillon pour la TEM. En effet, nous n'avons pas constaté d'augmentation de la résistance de contact dans la pile en fonctionnement. Dans tous les cas, l'humidité (cyclage à forte HR et test à HR constante) peut renforcer l'adhésion entre les électrodes et la membrane.

Possédant une haute énergie spécifique, les nanoparticules tendent à s'agglomérer. Par conséquent, le nombre de sites électroactifs diminue et l'ECSA diminue (cf. Tableau III.3). Les images TEM de la cathode de l'AME neuf et de l'AME ayant subi le cyclage à forte HR sont montrées en Figure III.11. La présence d'agglomérats de catalyseur à la cathode de l'AME vieilli est plus significative que pour l'AME neuf.

La taille moyenne des nanoparticules de Pt des AMEs avant et après le cyclage à forte HR et le test à HR constante est déterminée par TEM et XRD, et représentée dans le Tableau III.4. La technique XRD caractérise l'ensemble de l'AME, y compris les particules et les agglomérats à la fois sur les deux couches catalytiques et dans la membrane. La taille moyenne des particules de catalyseur des deux AME vieillis (cyclage et HR constante) est

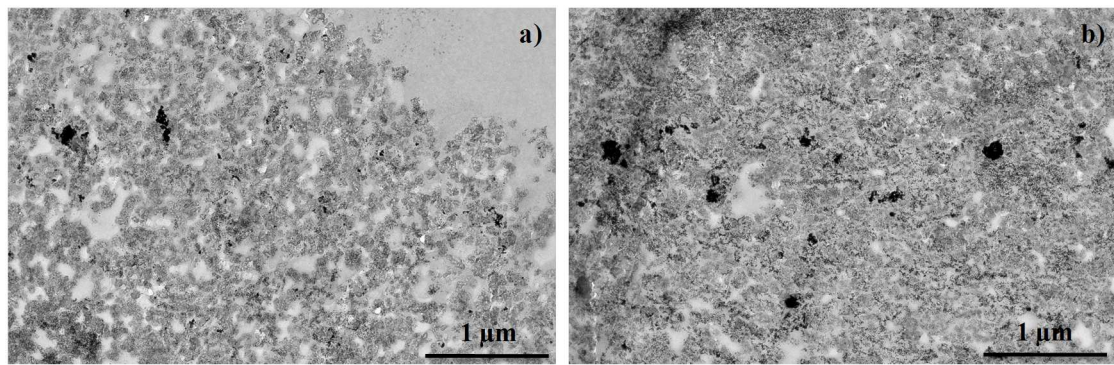


FIGURE III.11 – Images TEM des agglomérats à la cathode avant et après le cyclage à forte HR. a) AME neuf, b) AME ayant subi le cyclage à forte HR.

Tableau III.4 – Taille moyenne des nanoparticules de catalyseur des AMEs avant et après le cyclage à forte HR et le test à HR constante, déterminée par TEM et XRD.

d_p moyen / nm	AME neuf		AME vieilli au cyclage à forte HR		AME vieilli au test à HR constante	
	<i>Cathode</i>	<i>Anode</i>	<i>Cathode</i>	<i>Anode</i>	<i>Cathode</i>	<i>Anode</i>
Electrode						
TEM	3,2	5,6	4,7	4,4	4,5	4,8
XRD	3		6		6	

de 6 nm , soit deux fois plus importante que celle de l'AME neuf, 3 nm . Cela confirme la formation d'agglomérats dans les AME vieillis. Pour les deux AME vieillis, la valeur du diamètre moyen déterminée par XRD (ensemble de l'AME) est plus importante que la valeur de la moyenne pondérée par la fréquence déterminée par TEM (anode/cathode séparément). Ceci est probablement lié à la technique XRD qui prend en compte des agglomérats et des particules reprécipitées dans la membrane et qui possèdent généralement une taille importante (20-100 nm).

La distribution de la taille des particules est déterminée à partir des images TEM et est représentée en Figure III.12. La taille des particules à la cathode des AME vieillis tend à augmenter avec un élargissement du pic de distribution, en comparaison avec l'AME neuf. Cela est lié à l'agglomération et la redéposition des particules sur l'électrode. En revanche, à l'anode, la taille diminue légèrement, probablement du fait de la dissolution du Ru , puisque la dissolution du Ru est préférentielle par rapport à la dissolution du Pt lors de l'application du catalyseur $PtRu/C$ (cf. Section I.4.8).

Par ailleurs, les analyses chimiques de l'eau à la sortie de la pile par ICP-MS indiquent que les concentrations de l'élément Pt et de l'élément Ru sont inférieures à $10^{-4} mg L^{-1}$ (seuil de détection). Donc la masse de Pt et de Ru perdue pendant le cyclage à forte HR est de l'ordre de $7,9 \cdot 10^{-4} mg$ avec le volume total d'eau récupérée de 7,9 L. En considérant que la charge du catalyseur décrite en Section III.1 et la surface géométrique de l'AME (5,4cm×5,4cm), la masse totale de Pt et de Ru sur l'AME est de 19,7 mg et de 6,6 mg

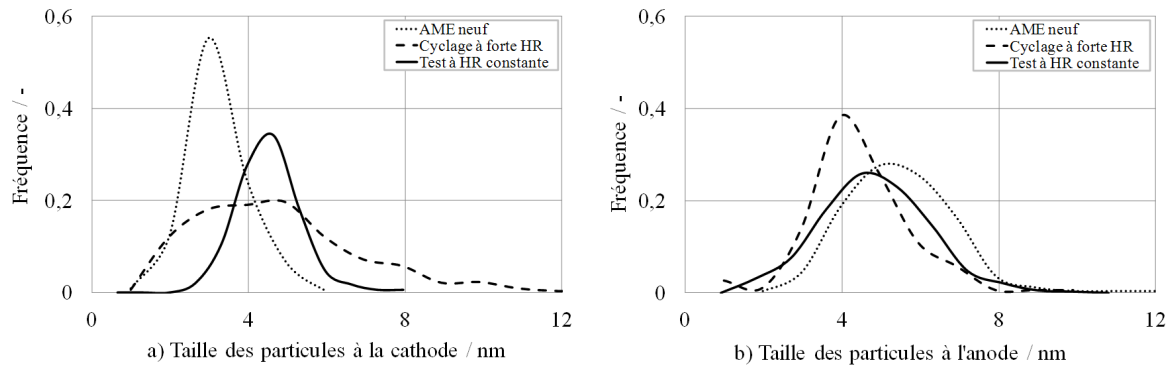


FIGURE III.12 – Distribution des tailles de particules à la cathode a) et à l’anode b) de l’AME neuf et des AME ayant subi le cyclage à forte HR et le test à HR constante.

respectivement. Donc le pourcentage de perte de Pt et de Ru est de 0,004% et de 0,012% respectivement, ce qui peut être considéré négligeable.

D’autre part, à partir de la Figure III.9, nous pouvons observer une réduction de l’épaisseur des couches catalytiques de 58% et 38%, respectivement à la cathode et à l’anode, après le cyclage à forte HR. Pour le test à HR constante, une réduction de l’épaisseur de 31% à la cathode et 29% à l’anode est également constatée. Seo et al. [SLP+11] suggèrent que la réduction de l’épaisseur de l’électrode Pt/C indique l’apparition de la corrosion du carbone. Comme décrit en Section I.4.6, l’oxydation du carbone favorise le détachement des nanoparticules de Pt du support carboné et l’agglomération de ces particules. En tous cas, dans notre étude le potentiel cathodique est inférieur à 0,67 V (Figure III.2) si on néglige la surtension anodique. Dans cette gamme de potentiel, la vitesse de corrosion de Pt et C est considérée faible (cf. Section I.4). De plus, la tension mécanique induite par le changement d’HR lors du cyclage peut également compresser la structure poreuse des électrodes à base de carbone.

III.2.6.3 Dégradation des GDL

La microstructure des GDL avant et après le cyclage à forte HR est examinée par microscopie électronique à balayage (SEM). Les Figures III.13a et b montrent la MPS (MacroPorous Substrate) et MPL (MicroPorous Layer) de la GDL neuve. La morphologie des MPL des GDL vieilles a changé après les tests par comparaison de la Figure III.13b avec les Figure III.13d et III.13f : la MPL des GDL vieilles semble s’être amincie à la fois à la cathode (III.13f) et à l’anode (III.13d) car les fibres de carbone supportant la MPL semblent plus visibles. Du côté de la MPS, une perte de porosité de MPS est observée pour les GDL vieilles (III.13c et e), en comparaison avec le MPS de la GDL neuve (III.13a). En tous cas, le diamètre moyen des fibres de carbone n’est pas affecté par les tests de longue durée, et aux environ de 7 μm . La formation de groupements oxygénés à la surface du matériau carboné peut aussi avoir lieu, ce qui favorise la rétention de l’eau liquide et empêche le transport de matière.

III.2. Effet du cyclage à forte HR de l'air à 62%/100%

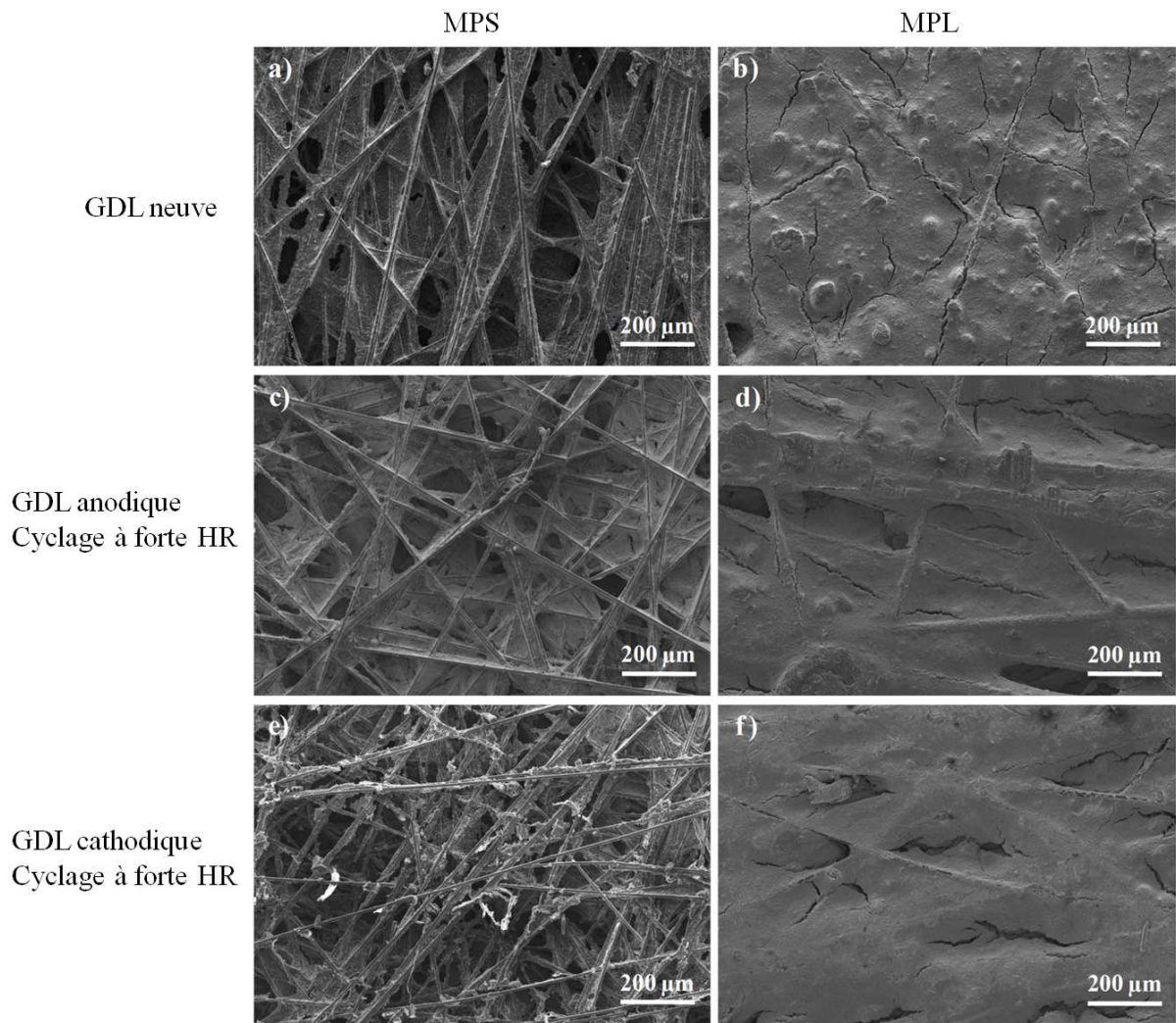


FIGURE III.13 – Images SEM de GDL neuf a) côté MPS, b) côté MPL ; GDL anodique ayant subi le cyclage à forte HR c) côté MPS, d) côté MPL ; GDL cathodique ayant subi le cyclage à forte HR e) côté MPS, f) côté MPL.

III.2.7 Résumé

Pendant le cyclage à forte HR, la perméation de l'hydrogène de la membrane ne varie pas significativement. Cependant, le cyclage à forte HR favorise la croissance de la taille des nanoparticules de catalyseur à cause de la diffusivité élevée des ions de *Pt* dans des conditions humides, ce qui réduit de manière significative l'ECSA du catalyseur, de 38% à l'anode et de 47% à la cathode. Cette réduction n'est pas trop préjudiciable aux performances de la pile car la perte en tension est de 30 *mV* seulement après 1500 *h* de fonctionnement. Il est donc intéressant d'étudier le cyclage à faible HR : dans des conditions de faible humidité, la vitesse de diminution d'ECSA du catalyseur sera-t-elle diminuée ? D'autre part, est-ce que le cyclage à faible HR a une influence sur la perméation des gaz ? La section [III.3](#) présente les résultats du cyclage à faible HR de l'air à 62%/0%.

III.3 Effet du cyclage à faible HR de l'air à 62%/0%

III.3.1 Suivi de tension de la pile

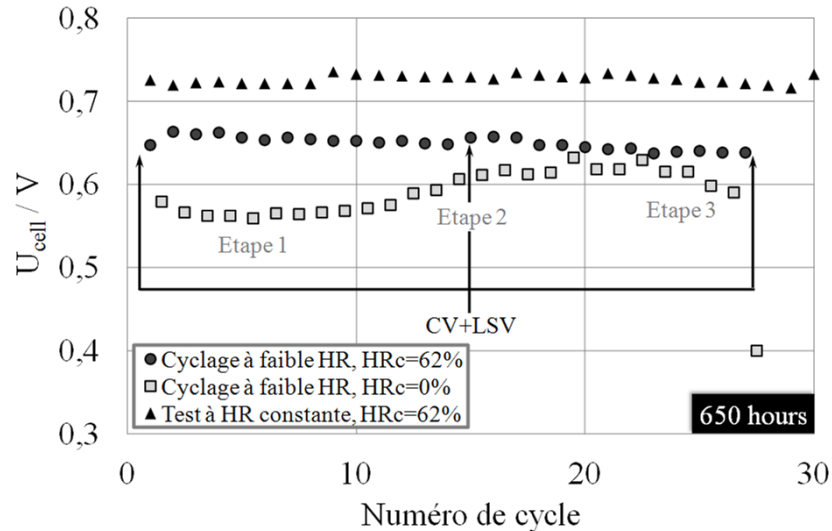


FIGURE III.14 – Suivi de tension pendant le cyclage à faible HR (62%/0%) à 300 mA cm^{-2} et à 55°C .

Le cyclage à faible HR de l'air a été effectué à la densité de courant de 300 mA cm^{-2} et à 55°C jusqu'à la fin de vie de l'AME, soit 650 h . Comparée à l'AME du test à HR constante (référence), la durée de vie de l'AME ayant subi le cyclage à faible HR est significativement réduite. Les mécanismes de dégradation de l'AME lors du cyclage à faible HR sont différents de ceux du cyclage à forte HR (cf. Section III.2) comme on le verra par la suite. La Figure III.14 montre que l'évolution de la tension de la pile à 0% HR (Condition accidentelle) est différente de celle à 62% (Condition nominale) au cours du cyclage à faible HR. Pendant la phase nominale (62% HR) du cyclage à faible HR, la vitesse de dégradation de tension de la pile est d'environ $33 \mu\text{V h}^{-1}$, significativement plus importante que celle du test à HR constante (62% HR), de $3 \mu\text{V h}^{-1}$ (cf. Section III.2.1). Pendant la phase accidentelle (0% HR) du cyclage de faible HR, la tension de la pile varie en trois étapes :

1. Pendant les 10 premiers jours, la tension de la pile peut être considérée constante, mais 90 mV plus basse que celle de la phase nominale (62% HR). Cela est certainement lié à la réduction des performances de la pile causée par l'assèchement de la cellule [ZTS⁺08] ;
2. Puis la tension de la pile augmente régulièrement et tend à s'approcher de la valeur de la pile en phase nominale (62% HR) ;
3. Après le 18^{ième} cycle, la tension reste plus ou moins constante, même si elle est environ 40 mV plus basse que celle en phase nominale. Pendant les quatre derniers cycles, la tension de la pile commence à diminuer rapidement. Pendant le dernier cycle (27^{ième} cycle), une brusque diminution de la tension en phase accidentelle est observée, indiquant la fin de vie de la pile.

Comme décrit en Section III.2.1, la récupération partielle des performances de la pile, d'environ 15 mV, a été également constatée après les mesures de perméation de l'hydrogène et d'ECSA par LSV et CV.

III.3.2 Perméation des gaz

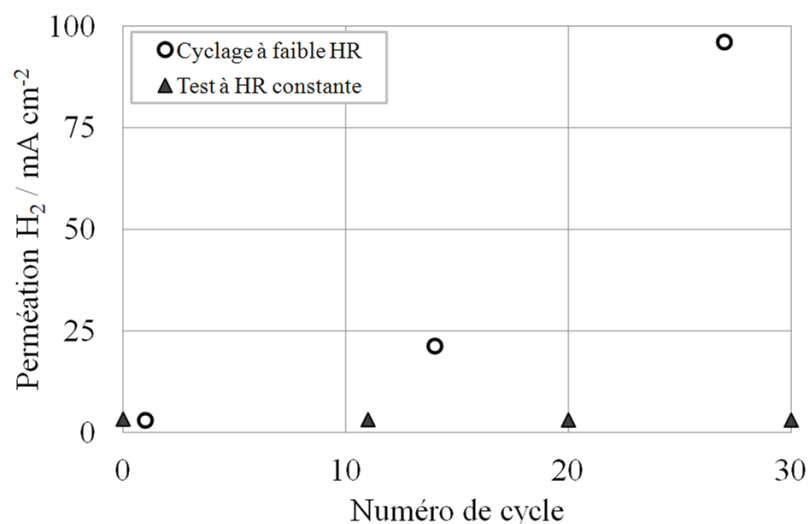


FIGURE III.15 – Densité de courant correspondant à la perméation de l'hydrogène au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) et du test à HR constante

La variation de la densité de courant d'oxydation de l'hydrogène au cours du cyclage à faible HR et du test à HR constante est représentée en Figure III.15. La perméation de l'hydrogène de l'AME fonctionnant à HR constante ne change pas significativement, et est environ égale à 3 mA cm⁻². Au contraire, la perméation de l'hydrogène de l'AME ayant subi le cyclage à faible HR augmente dramatiquement : à la fin du cyclage, la densité de courant de la perméation de l'hydrogène atteint 95 mA cm⁻². Cela correspond approximativement à 1/3 de la densité de courant de fonctionnement. Etant donné que le coefficient stœchiométrique de l'hydrogène est de 1,5, et en tenant compte du fait que la perméation de l'hydrogène mesurée par LSV peut être différente de celle dans la condition réelle, l'épuisement de gaz pourrait avoir lieu. Le cyclage à faible HR de l'air favorise gravement la perméation de l'hydrogène, en comparaison avec le cyclage à forte HR (Section III.2.4). L'hydrogène perméant de l'anode vers la cathode peut réagir chimiquement sur le Pt avec de l'oxygène présent à la cathode. Cette réaction est exothermique, par conséquent, la surchauffe locale peut se produire à la surface de la cathode, ce qui peut accélérer la dégradation de la membrane. La perméation de l'oxygène de la cathode vers l'anode est considérée comme négligeable (Section III.2.4), mais peut également produire de la chaleur et surchauffer localement l'anode. Vengatesan et al. [VFYW11] et Knights et al. [KCSPW04] soulignent que la formation de trous dans la membrane se localise essentiellement dans la zone d'entrée des réactifs secs où la pression partielle de gaz est relativement élevée. En combinant l'effet de faible HR (la capacité calorifique de gaz est plus faible que celle de l'eau liquide), la dégradation de la membrane et du catalyseur est

accélérée. D'autre part, la perméation des réactifs peut favoriser la recombinaison indésirable de l'hydrogène et de l'oxygène, en présence des ions métalliques [RHM08], pour produire du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Au contraire, pendant la phase nominale, l'humidification de l'air à 62% et la production d'eau de la réaction électrochimique renforcent l'humidification de la cellule. Dans la zone vers la sortie de la pile, les gaz sont saturés en eau avec possibilité de présence d'eau liquide, comme nous allons le voir par la suite.

III.3.3 Gestion de l'eau de la pile

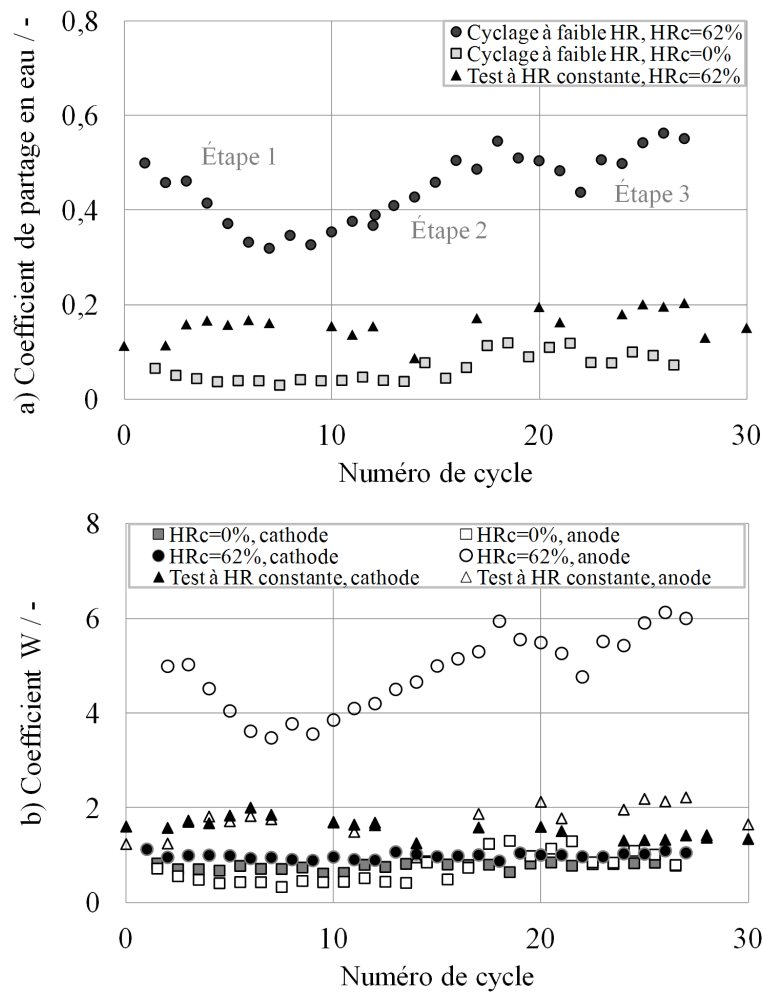


FIGURE III.16 – Coefficient de partage en eau α a) et coefficient W b) au cours du cyclage à faible HR (62%/0%).

L'évolution du coefficient de partage en eau α au cours du cyclage à faible HR est représentée en Figure III.16a. La valeur en phase nominale (62% HR) est plus élevée que celle en phase accidentelle (0% HR), et est comparable à celle en phase nominale au cyclage à forte HR (cf. Section III.2.2). Étant donné que le cyclage d'HR est effectué à densité de courant constante, le flux d'eau par électro-osmose peut être considéré constant. C'est-à-dire que seule la quantité du flux d'eau par diffusion varie pendant le cyclage d'HR, influant sur la valeur du coefficient de partage en eau α . Comme l'HR de l'air à l'entrée varie de 62% à 0%

Tableau III.5 – Pourcentage de surface mouillée lors du cyclage à faible HR de l'air et du test à HR constante.

	Anode	Cathode
• Cyclage à faible HR de l'air		
Phase nominale (62% HR)	57%	0%
Phase accidentelle (0% HR)	0%	0%
• Test à HR constante		
Test de référence (62% HR)	25%	39%

et que l'hydrogène est sec en entrée d'anode, le gradient de concentration en eau diminue et donc le flux d'eau par diffusion diminue également [CCD⁺09, MNN06, LLW07]. Nous pouvons également constater, en phase nominale, que le coefficient α diminue pendant les six premiers cycles et qu'il augmente après le 10^{ième} cycle pour être assez constant entre le 15^{ième} et le dernier cycle. L'incertitude sur les valeurs du coefficient α en phase nominale et en phase accidentelle est respectivement de 17% et de 44%, ce qui est significativement plus important que celle au cyclage à forte HR (cf. Section III.2.2), probablement due à l'augmentation du flux de l'hydrogène perméant à travers la membrane. Ceci peut augmenter l'humidité dans la pile par l'augmentation de la quantité d'eau produite, tel que décrit en Section III.3.2.

La variation du coefficient d'état de l'eau W du flux à la sortie des compartiments anodique et cathodique est représentée en Figure III.16b. Pendant la phase nominale (62% HR), la valeur du coefficient W du flux à la sortie de la cathode est approximativement égale à 1. Cela signifie qu'à la sortie de la cathode, les gaz sont saturés en vapeur d'eau sans présence d'eau liquide. A la sortie de l'anode, le coefficient W est de 3, signifiant la présence d'eau liquide dans le flux. Pendant la phase accidentelle (0% HR), pour les 16 premiers cycles, la valeur du coefficient W du flux à la sortie est inférieure à 1 pour la cathode et l'anode ; puis du 17^{ième} cycle au 27^{ième}, le coefficient W augmente légèrement et atteint approximativement à 1 pour les deux électrodes. Dans ce cas, l'eau liquide n'est jamais présente sur les électrodes. En prenant en compte la valeur moyenne du coefficient de partage en eau α de 0,46 et 0,07, respectivement pour la phase nominale (62% HR) et la phase accidentelle (0% HR), le pourcentage de surface mouillée des électrodes est représenté dans le Tableau III.5.

III.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

III.3.4.1 Résistance ohmique et résistance au transfert de charge cathodique

La variation de la résistance ohmique R_{ohm} et de la résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,éq}$ pendant le cyclage à faible HR est montrée en Figure III.17. La résistance ohmique R_{ohm} à 62% HR de l'air (phase nominale) diminue légèrement au cours du cyclage. A la fin du cyclage, la valeur de R_{ohm} est environ 10% inférieure à sa valeur initiale. Cependant, la résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,éq}$ est presque constante à $\pm 6\%$ près. La résistance ohmique R_{ohm} et la résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,éq}$ à 0% HR de l'air (phase accidentelle)

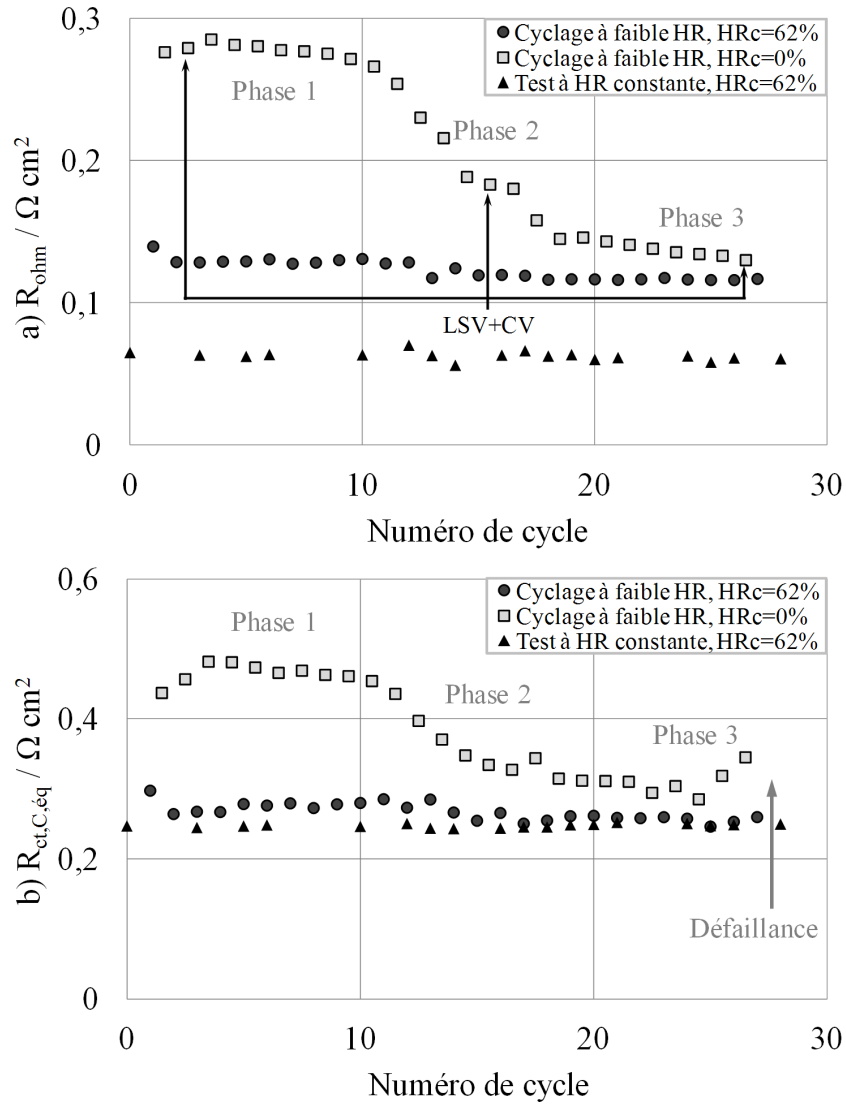


FIGURE III.17 – Résistance ohmique R_{ohm} a) et résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,eq}$ équivalente b) au cours du cyclage à faible HR (62%/0%).

varient en trois phases suivantes :

1. Pour les 10 premiers cycles, la valeur de la résistance ohmique R_{ohm} peut être considérée constante, et approximativement deux fois plus importante que la valeur à 62% HR (Figure III.17a). Le comportement similaire de la résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,eq}$ est également observé. Cela est en accord avec Zhang et al. [ZTS⁺08], la diminution de l'HR dans la zone active du catalyseur est la cause du ralentissement de la cinétique de la réaction. De plus, l'activité des protons est aussi diminuée du fait de l'assèchement de la membrane. En phase accidentelle, l'HR dans la cellule est exclusivement fournie par l'ORR à la cathode à 300 mA cm^{-2} .
2. Du 10^{ième} au 18^{ième} cycles, la résistance ohmique R_{ohm} et de la résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,eq}$ diminuent simultanément et tendent

à se rapprocher de leurs valeurs correspondantes à 62% HR. Cet effet est en accord avec l'augmentation de la tension de la pile à la même période (Figure III.14). Cela est probablement lié à l'augmentation de la perméation de l'hydrogène pendant le cyclage (Figure III.15) entraînant une production supplémentaire d'eau due à la consommation chimique de l'hydrogène perméé. Ceci est confirmé par l'augmentation du coefficient de partage en eau (Figure III.3). Par ailleurs, la dégradation des espèces carbonées par des radicaux libres pourrait favoriser la rétention d'eau liquide au sein de la pile. Ce sont les raisons pour lesquelles la conductivité protonique de la membrane est améliorée ainsi que le transport de protons. Cela entraîne la diminution de R_{ohm} et de $R_{ct,C,éq}$ à 0% HR.

3. A partir du 19^{ième} cycle, les deux résistances stagnent à des valeurs environ 15% supérieures à celles obtenues en phase nominale (62% HR). Enfin, pour les quatre derniers cycles, $R_{ct,C,éq}$ commence à augmenter de manière significative (Figure III.17b), de manière concomitante avec la perte de tension de la pile à la fin du cyclage (Figure III.14). Les causes de la perte de performances de la pile sont essentiellement liées aux dégradations de couches catalytiques et de la membrane du fait de la surchauffe locale sur l'AME ainsi qu'à la diminution de l'excès de réactifs induite par la perméation croissante des gaz.

Pour le test à HR constante, la résistance ohmique R_{ohm} correspond à la moitié de la valeur obtenue en phase nominale (62% HR) pendant le cyclage à faible HR et la valeur de résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,éq}$ est légèrement plus faible que celle pendant la phase nominale du cyclage à faible HR. Ces résultats sont en cohérence avec les résultats du cyclage à forte HR (cf. Section III.2.3.1). Cela confirme également que le comportement de l'AME utilisé dans le test à HR constante est différent des deux AME utilisés aux cyclages à forte HR et à faible HR.

III.3.4.2 Résistance de diffusion cathodique

La Figure III.18a présente l'évolution de la résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ pendant le cyclage à faible HR. En phase nominale (62% HR), $R_{diff,C}$ est approximativement constante pendant les 15 premiers cycles et après, $R_{diff,C}$ augmente. Les causes possibles sont :

- La perméation des gaz réduit l'excès de réactifs ;
- La production supplémentaire d'eau réduit le transfert de matière vers les sites actifs de catalyseur ;
- L'oxydation du carbone et/ou la formation des groupements oxygénés sur la surface des matériaux carbonés (cf. Section I.4.6) apparaît.

La valeur de la résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ pendant les quinze premiers jours du test à HR constante est plus importante que celle en phase nominale du cyclage à faible HR, ceci est probablement lié à la forte teneur en eau dans le flux cathodique qui gêne le transport de matière de gaz.

Pour le cyclage à faible HR, la valeur de $R_{diff,C}$ en phase accidentelle (0% HR) est plus importante que celle en phase nominale (62% HR). Ce point n'est pas encore bien compris

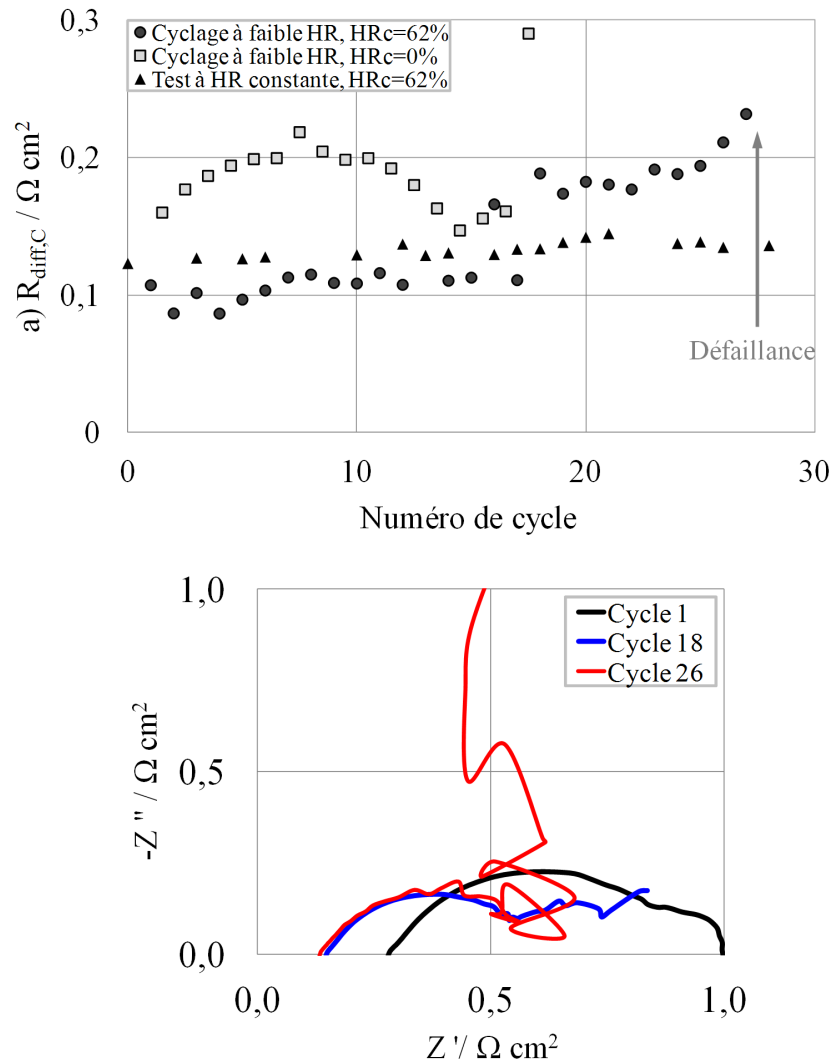


FIGURE III.18 – Résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ a) au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) et des spectres d'impédance b).

jusqu'à aujourd'hui : pourquoi la résistance de diffusion de l'oxygène dans l'air sec est plus importante que celle dans l'air humidifié ? De plus, seule la $R_{diff,C}$ aux 17 premiers cycles est tracée en Figure III.18a. En effet à partir du cycle 18, la boucle à faibles fréquences des spectres commence à être erratique (Figure III.18b), rendant l'ajustement des spectres impossible. Ceci est probablement lié à l'augmentation importante de la perméation de l'hydrogène à travers la membrane qui peut réduire l'excès des réactifs et produire l'eau supplémentaire qui gêne la diffusion de l'oxygène vers les sites actifs du catalyseur. De plus, la dégradation des espèces carbonées rend le support carboné hydrophile favorisant ainsi la rétention d'eau liquide dans la pile, ce qui freine la diffusion de l'oxygène.

III.3.5 Surface électroactive du catalyseur

Les ECSA des AME employés sont déterminées par CV (cf. Section II.3.2.1). Pour la cathode, les valeurs initiales de l'ECSA sont égales à 307 et 274 $cm^2Pt\ cm^{-2}$ respectivement pour le test à HR constante et le cyclage à faible HR ; alors que pour l'anode, les valeurs initiales sont de 171 et 128 $cm^2Pt\ cm^{-2}$, respectivement. L'ECSA à l'anode est significativement plus faible que celle à la cathode à cause de la faible contribution d'adsorption et de désorption des protons sur le ruthénium. La Figure III.19 montre que l'ECSA normalisée diminue linéairement au cours des tests à la fois à l'anode et à la cathode pour le cyclage à faible HR et le test à HR constante. La vitesse de perte d'ECSA normalisée de chaque électrode pendant les deux tests est présentée dans le Tableau III.6. Pour la cathode, la vitesse de perte d'ECSA normalisée pendant le cyclage à faible HR est 2,5 fois plus grande que celle du test à HR constante. A l'anode, la perte de l'ECSA normalisée du cyclage à faible HR est quatre fois plus rapide que celle du test à HR constante. Pour les deux tests, l'ECSA normalisée cathodique diminue plus rapidement que celle à l'anode. Cela peut être dû au fait que le potentiel cathodique est plus élevé que le potentiel anodique et que la dégradation du catalyseur y est plus importante. A la fin du cyclage à faible HR, la perte totale d'ECSA est de 27% à la cathode et de 22% à l'anode. Enfin, le cyclage à faible HR favorise non seulement la dégradation de la membrane (cf. Section III.3.2) mais aussi accélère la dégradation des couches catalytiques. En effet, la perte de performances de la pile peut être causée par la corrosion du carbone. Borup et al. [BDG⁺06] rapportent que la corrosion du carbone augmente lorsque l'HR est faible et le potentiel élevé. La perte du support carboné peut favoriser le détachement du catalyseur de son support, entraînant la perte de l'ECSA.

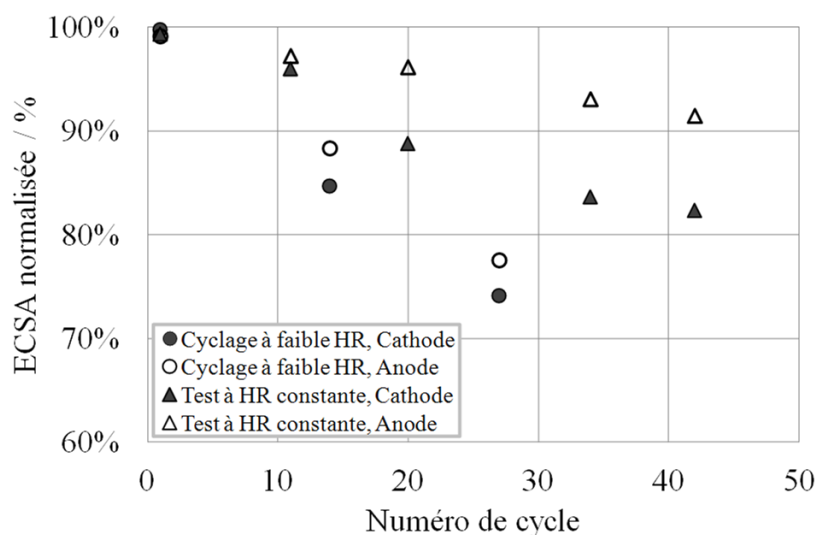


FIGURE III.19 – ECSA normalisée au cours du cyclage à faible HR (62%/0%).

Tableau III.6 – Vitesse de perte d'ECOA normalisée pendant le cyclage à faible HR et le test à HR constante, effectués à 300 mA cm^{-2} et à 55°C .

	Electrode	Vitesse de la perte de l'ECOA / $\% \text{ cycle}^{-1}$ ou $\% \text{ jour}^{-1}$
Cyclage à faible HR	Anode	0,8
	Cathode	1,0
Test à HR constante (test de référence)	Anode	0,2
	Cathode	0,4

III.3.6 Analyses post-mortem

III.3.6.1 Dégradation de la membrane

Les images TEM, présentées en Figure III.20, montrent que le changement de morphologie de la membrane ayant subi le cyclage à faible HR est similaire à celui de l'AME ayant subi le cyclage à forte HR : le comportement de la perméation des gaz à travers la membrane est cependant différent. Cela confirme l'hypothèse que la formation de trous dans la membrane n'est pas liée exclusivement au vieillissement par cyclage mais est probablement liée à la préparation de l'échantillon TEM. L'analyse chimique de l'eau à la sortie de la pile, montre que la concentration en anions fluorure (par chromatographe ionique) est inférieure à $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (seuil de détection) alors que celle en sulfates (par ICP-MS) est voisine de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Par la méthode décrite en Section III.2.6.1, en considérant que le volume total de l'eau récupérée à la sortie de la pile pendant le cyclage à faible HR est de $2,0 \text{ L}$, la perte totale en F dans la membrane est inférieure à $0,6\%$ et celle en S est d'environ $0,6\%$. Malgré la précision moyenne de l'analyse et de la méthode d'estimation, nous pouvons considérer que la dégradation chimique de la membrane n'est pas significative. L'augmentation importante de la perméation de l'hydrogène (Figure III.15) dans cette étude est principalement due à la déformation mécanique de la membrane lors des changements d'HR pendant le cyclage.

Par ailleurs, la prise en eau de la membrane a été mesurée par ^1H NMR pour un AME neuf et l'AME ayant subi le cyclage à faible HR. Les spectres ^1H NMR sont représentés en Figure III.21. L'intégration des deux signaux ^1H NMR permet de quantifier la prise en eau de la membrane car l'intégrale du signal ^1H NMR est proportionnelle à la quantité d'eau détectée par la sonde NMR. Nous constatons que l'intégrale du signal ^1H NMR de l'AME vieilli est 24% plus faible que celle relative à l'AME neuf. De plus, après le cyclage, le déplacement chimique passe de $2,96$ à $3,28 \text{ ppm}$. Tout cela indique une diminution de la prise en eau de la membrane après le cyclage à faible HR. Malgré tout, la largeur de pic ne varie pas, donc l'homogénéité de la distribution de l'eau dans la membrane ne change pas de manière significative.

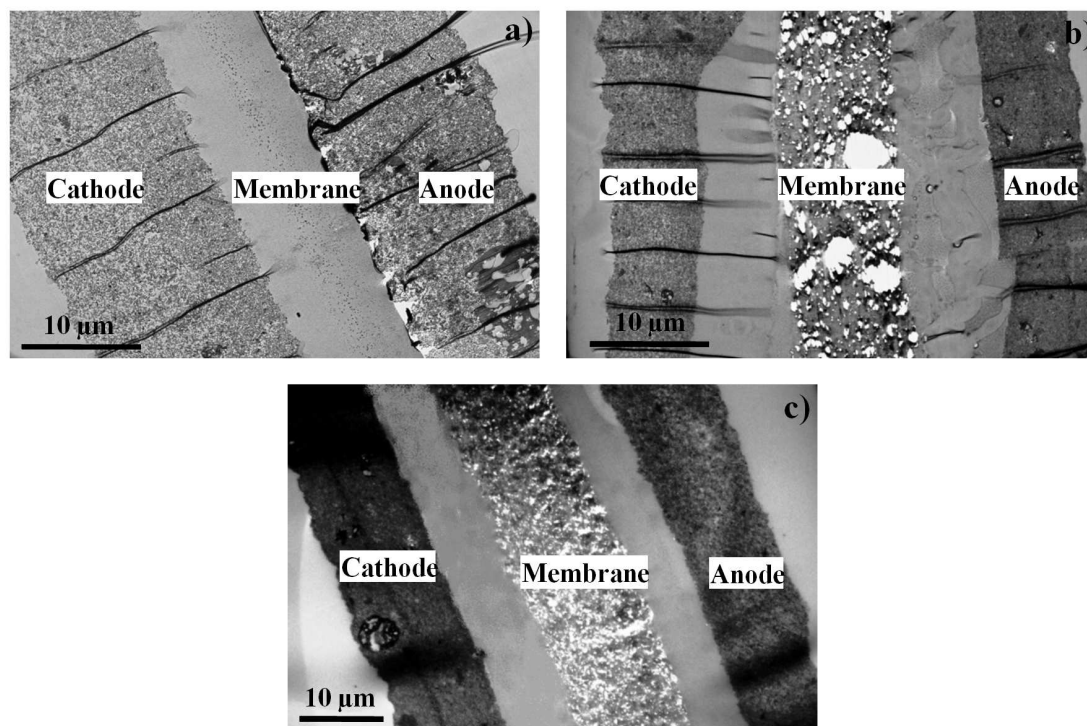


FIGURE III.20 – Images TEM de section transversale des AME avant et après les tests. a) AME neuf, b) AME ayant subi le cyclage à faible HR et c) AME ayant subi le test à HR constante.

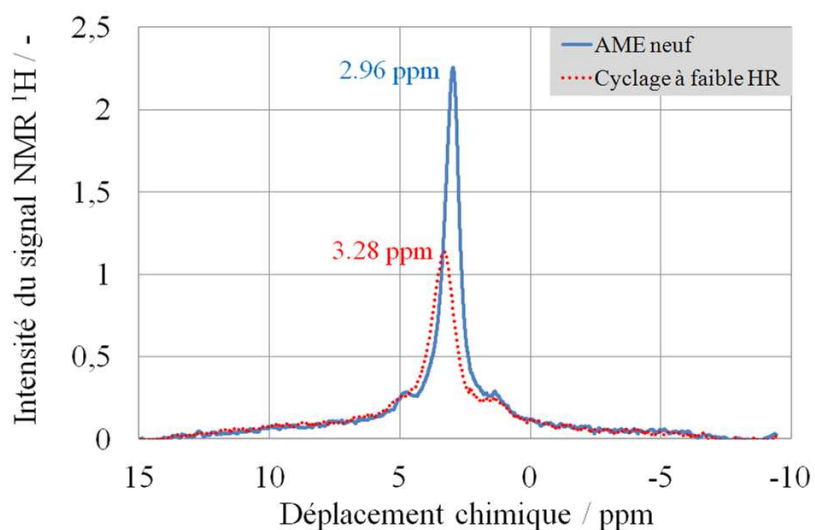


FIGURE III.21 – Spectres NMR ^1H de l'AME neuf et de l'AME ayant subi le cyclage à faible HR, mesurés par spectromètre Bruker DXS300 (7T, fréquence de résonance : 300 MHz).

III.3.6.2 Dégradation des couches catalytiques

Comme présenté précédemment, le cyclage à faible HR a des impacts sur les couches catalytiques : la résistance de transfert de charge cathodique équivalente $R_{ct,C,éq}$ (cf. Section III.3.4) et l'ECSA de catalyseur (cf. Section III.3.5) nous l'ont montré. Selon la Figure III.20, nous supposons que la délamination de l'AME est principalement liée à la préparation de l'échantillon TEM mais les tests en pile peuvent avoir pour effet d'affaiblir l'adhésion entre les électrodes et la membrane. D'autre part, les épaisseurs des deux couches catalytiques sont réduites d'environ 50% après le cyclage. Cette réduction d'épaisseur des couches catalytiques est probablement liée à la compression des structures poreuses du support carboné et à la corrosion du carbone. Malgré le potentiel cathodique modéré (Figure III.14) et la courte durée de fonctionnement (650 h), la perméation importante des gaz pourrait favoriser la formation des radicaux libres, ce qui pourraient attaquer des espèces carbonées. Par ailleurs, la formation des groupements oxygénés peut avoir lieu à la surface du carbone, ce qui augmente l'hydrophilicité au sein de la couche catalytique et gêne le transfert des réactifs.

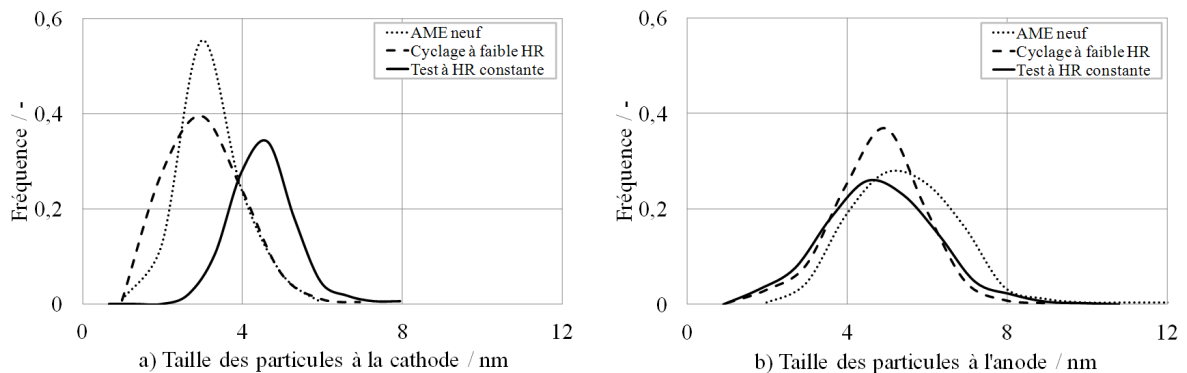


FIGURE III.22 – Distribution de taille des particules à la cathode a) et à l'anode b) de l'AME neuf et des AMEs ayant subi le cyclage à faible HR et le test à HR constante.

La distribution de tailles des nanoparticules des AME neuf et vieillis, déterminée par analyse des images TEM, est représentée en Figure III.22. La distribution de tailles des particules à la cathode (Figure III.22a) de l'AME ayant subi le cyclage à faible HR ne change que très peu en comparaison avec ce qui se passe pour l'AME neuf. Au contraire, celle de l'AME ayant subi le test à HR constante se décale vers les tailles plus importantes. Bi et al. [BSDF09] rapportent que le transport des ions de Pt est ralenti dans les conditions à faible HR à cause de leur plus faible diffusivité. Cela peut ralentir la dissolution, la redéposition et la reprécipitation de Pt et donc entraîner une faible variation de la taille des particules. De plus, la durée de fonctionnement du test à HR constante (1500 h) est nettement plus longue que celle du cyclage à faible HR (650 h). Cela peut également influencer sur la taille des particules de catalyseur. A l'anode (Figure III.22b), la distribution de taille se décale légèrement vers les faibles tailles, probablement du fait de la dissolution préférentielle de Ru dans le catalyseur $PtRu/C$.

Les valeurs du diamètre moyen des particules obtenues par TEM et par XRD sont

reportées dans le Tableau III.7. La technique XRD est peu précise car elle mesure sur l'ensemble des trois couches de l'AME dont des agglomérats sur les électrodes et des grandes particules dans la membrane. Malgré tout, le diamètre moyen des particules augmente de 3 nm à 6 nm, confirmant la formation d'agglomérats sur l'AME.

Par ailleurs, les analyses chimiques de l'eau à la sortie de la pile par ICP-MS montre que les concentrations de l'élément *Pt* et de l'élément *Ru* sont inférieures à $10^{-4} \text{ mg L}^{-1}$ (seuil de détection). Donc la masse de *Pt* et de *Ru* perdues pendant le cyclage à forte HR est de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mg}$ avec le volume total d'eau récupérée de 2 L. En utilisant la méthode décrite en Section III.2.6.2, le pourcentage de perte de *Pt* et de *Ru* est estimé à 0,001% et 0,003% respectivement, ce qui peut être considéré comme négligeable.

Tableau III.7 – Taille moyenne des nanoparticules de catalyseur des AME avant et après le cyclage à faible HR et le test à HR constante, déterminée par TEM et XRD.

d_p moyen / nm	AME neuf		AME vieilli au cyclage à faible HR		AME vieilli au test à HR constant	
	<i>Cathode</i>	<i>Anode</i>	<i>Cathode</i>	<i>Anode</i>	<i>Cathode</i>	<i>Anode</i>
Electrode						
TEM	3,2	5,6	3,2	4,7	4,5	4,8
XRD	3		6		6	

III.3.6.3 Dégradation des GDL

L'étude de la morphologie des GDL est effectuée par SEM : des résultats similaires à ceux obtenus dans l'étude du cyclage à forte HR (cf. Section III.2.6.3) ont été observés. Le diamètre moyen des fibres de carbone n'est pas affecté par les tests, et est toujours aux environs de 7 μm . La formation des groupements oxygénés à la surface du carbone peut aussi avoir lieu, ce qui favorise la rétention de l'eau liquide et empêche le transport de matière. Par analyse EDX (Energy Dispersive Spectroscopy), des espèces métalliques et des particules d'oxydes (ce sont probablement des produits issus de la corrosion des divers composants de la pile), de taille inférieure à 5 μm , ont été détectées ; par exemple : oxyde de silicone (provenant des joints), *Au* et *Cu* (provenant des plaques collectrices de courant), *Pt* et *Ru* (provenant du catalyseur). Malheureusement les analyses par SEM et EDX ne permettent pas de quantifier ces espèces.

III.3.7 Résumé

Le cyclage à faible HR favorise de manière significative la perméation de l'hydrogène par déformation mécanique de la membrane lors du changement répété d'HR et attaque par des radicaux libres. Pendant la courte durée de vie de l'AME (650 h), la perte de l'ECSA est de 22% à l'anode et de 27% à la cathode, alors que la distribution de taille des particules n'a que peu changé en dehors de la formation de gros agglomérats dans les couches catalytiques. La réduction de l'ECSA pendant le cyclage à faible HR peut être probablement due à la corrosion du carbone, causée par la surchauffe de l'AME lors de la combustion des gaz ayant perméé. Cette surchauffe peut également favoriser la déformation de la membrane thermiquement. Enfin, l'épuisement des réactifs a lieu, conduisant à

la fin de vie de l'AME.

Pendant le test à HR constante, la pile est humidifiée correctement. L'eau en quantité suffisante dans la cellule renforce le transfert thermique au sein de la pile ainsi que la dilution et l'évacuation de H_2O_2 . Dans ces conditions favorables, ni l'augmentation significative de la perméation de l'hydrogène ni la perte importante de l'ECSA n'ont été observées après 1500 *h* de fonctionnement.

Dans des applications stationnaires et automobiles, un stack PEMFC devra être utilisé. Or, la majorité des tests de vieillissement ne peut être effectué directement sur un empilement de cellules élémentaires pour des raisons de prix. Il faut donc vérifier qu'une extrapolation entre mono-cellule et stack est envisageable. Dans une première approche, nous allons vérifier que les résultats obtenus en 25 cm^2 sont répétés en 100 cm^2 .

III.4 Effet d'échelle de piles pendant le cyclage à faible HR

III.4.1 Suivi de tension de la pile

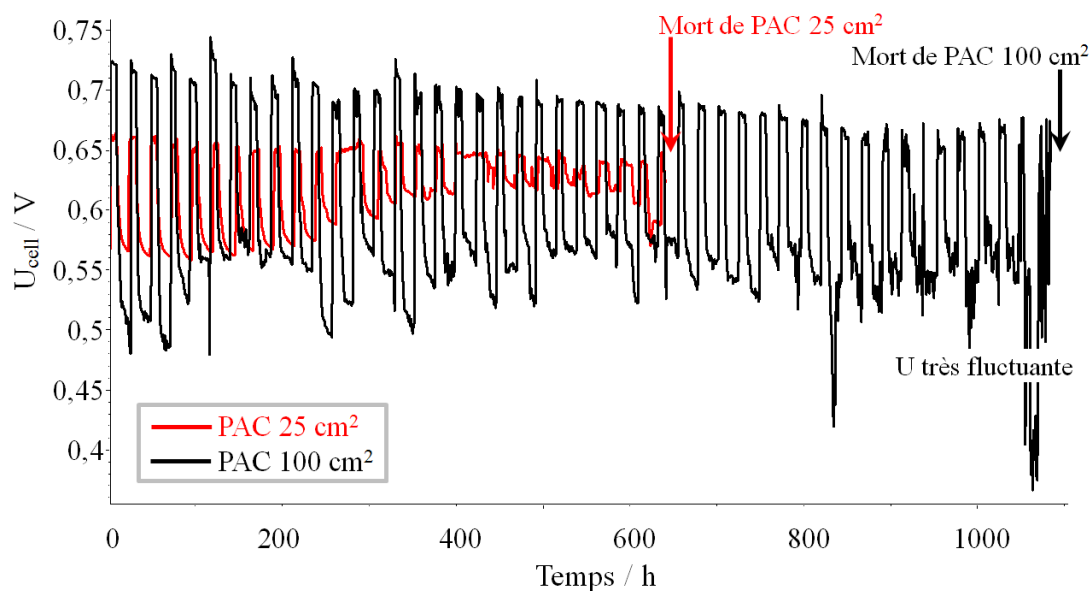


FIGURE III.23 – Suivi de tension pendant le cyclage à faible HR (62%/0%) enregistré sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2 à 300 mA cm^{-2} et à 55°C, le coefficient stœchiométrique est égal à 1,5 pour l'hydrogène et 3 pour l'air.

Le protocole de cyclage et les conditions opératoires sont identiques pour les deux essais (cf. Section III.1). Les motifs des plaques bipolaires des deux piles sont des plots pour la cathode et des serpentins pour l'anode, et sont représentés en Section II.2.2.2. Le suivi de tension de la pile pendant le cyclage à faible HR de l'air (62%/0%) enregistré sur la pile de 25 cm^2 et sur la pile de 100 cm^2 est représenté en Figure III.23 : pour chaque test, les valeurs hautes correspondent aux valeurs de tension en phase nominale (62% HR) et les valeurs basses correspondent à celles en phase accidentelle (0% HR).

Comme décrit en Section III.3.1, pour la pile de 25 cm^2 , la tension de la pile en phase accidentelle (0% HR) est plus faible que celle en phase nominale (62% HR) et varie en trois étapes : 1) Pendant les dix premiers jours, la tension de la pile peut être considérée constante, mais est 90 mV plus basse que celle de la phase nominale (62% HR) ; 2) Du 10^{ième} au 18^{ième} cycle, la tension de la pile augmente régulièrement et tend à s'approcher de la valeur de la pile en phase nominale (62% HR) ; 3) Après le 18^{ième} cycle, la tension reste plus ou moins constante, environ 40 mV plus basse que celle en phase nominale, puis pendant les quatre derniers cycles, la tension de la pile diminue rapidement. Pour le cyclage réalisé sur la pile de 100 cm^2 , l'écart de tension en phase nominale (62% HR) et en phase accidentelle (0% HR) est nettement plus grand que celui de la pile de 25 cm^2 , ce qui est probablement lié à la différente distribution locale de réactifs induite par les plaques

bipolaires de design différent. L'analyse par des outils de diagnostic fournit davantage d'informations et sera développée ci-après.

Bien que la vitesse de dégradation de la tension en phase nominale de la pile de 100 cm^2 ($60 \mu\text{V h}^{-1}$) soit deux fois plus rapide que celle de la pile de 25 cm^2 ($33 \mu\text{V h}^{-1}$), la grande pile possède une durée de vie (1200 h) significativement plus longue que celle de la petite pile (650 h). La défaillance de la petite pile est probablement due à l'épuisement de réactifs lié à la perméation important de gaz (cf. Section III.3.2) alors qu'à la fin de vie de la grande pile la tension est très fluctuante, probablement causée par la mauvaise gestion de l'eau au sein de la pile. Les différents mécanismes de dégradation des deux piles seront analysés plus en détail dans la suite de cette section.

III.4.2 Perméation de l'hydrogène

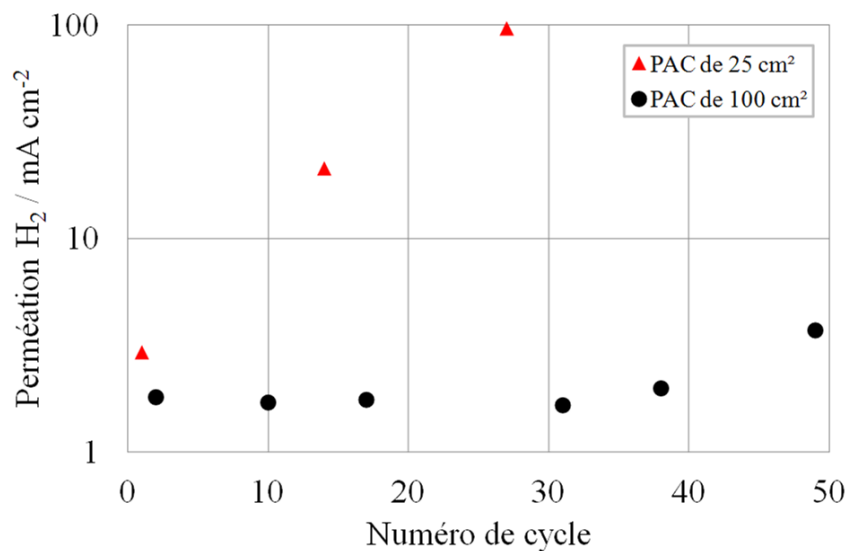


FIGURE III.24 – Densité de courant correspondant à la perméation de l'hydrogène au cours des cyclages à faible HR (62%/0%) réalisés sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2 à 300 mA cm^{-2} et à 55°C .

La variation de la densité de courant d'oxydation de l'hydrogène au cours des cyclages réalisés sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2 est représentée sur la Figure III.24. Pour la pile de 25 cm^2 , la quantité de flux d'hydrogène perméé à travers la membrane augmente rapidement et atteint 95 mA cm^{-2} après 27 cycles, indiquant la fin de vie de l'AME (cf. Section III.3.2). Cette augmentation est principalement liée à la déformation physique induit par le changement répété de l'humidité dans la cellule lors du cyclage à faible HR. Pour la pile de 100 cm^2 , l'effet de changement d'HR sur la perméation de l'hydrogène à travers la membrane n'est pas significatif : pendant les 31 premiers cycles, le flux de la perméation de l'hydrogène est constant et voisin de $1,8 \text{ mA cm}^{-2}$; après le 31^{ième} cycle, il augmente légèrement et atteint $3,7 \text{ mA cm}^{-2}$ au 50^{ième} cycle.

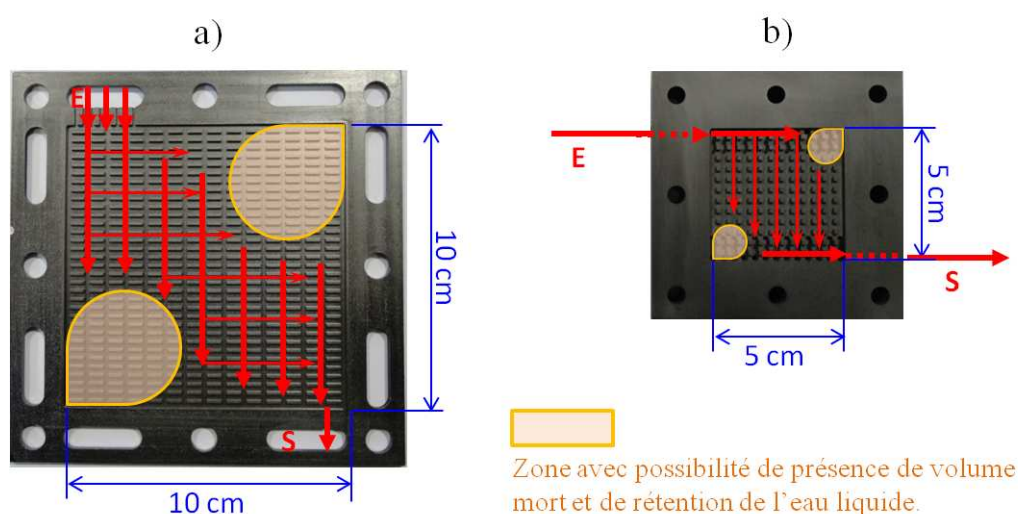


FIGURE III.25 – Plaques bipolaires plots de pile de de 100 cm^2 a) et de 25 cm^2 b).

Comme nous l'avons suggéré dans les sections précédentes, la faible humidité favorise l'augmentation de la perméation des gaz et la surchauffe locale de l'AME. C'est le cas du cyclage à faible HR réalisé sur la petite pile. Les travaux de thèse de M. Boillot dans le groupe ont montré, par une simulation d'écoulement mono-phasique par FEMLAB[®], qu'il est possible d'avoir deux zones avec possibilité de présence de volume mort sur la plaque bipolaire plots de 25 cm^2 , comme montré sur la Figure III.25b. Nous pouvons supposer également que des volumes morts peuvent probablement exister sur la plaque bipolaire en plots de 100 cm^2 , comme montré sur la Figure III.25a. De plus, les motifs plots de la plaque bipolaire de 25 cm^2 sont carrés alors que pour la plaque de 100 cm^2 , ces plots sont rectangulaires orientés horizontalement et permettraient davantage de retenir l'eau liquide. En conséquence, l'eau résiduelle dans la grande pile protège la pile de la dégradation liée au fonctionnement à la faible HR. C'est peut-être la raison pour laquelle, le flux de perméation de l'hydrogène de la grande pile reste toujours faible. Cette hypothèse est faite à partir des résultats expérimentaux obtenus. Pour la confirmer, deux solutions peuvent être proposées :

1. Selon les travaux de la thèse de D. Conteau [Con11] effectuée dans le groupe (LRGP-LEMTA), un micro-capteur pour la détection de l'eau liquide dans les canaux de plaque bipolaire par la mesure de conductivité du flux pourrait être inséré. Ce montage n'a pas été réalisé car les travaux de D. Conteau ont montré que les capteurs ne sont pas encore parfaitement au point ;
2. Une simulation numérique d'un système comprenant la réaction électrochimique, les transports de protons, de charges et de gaz et la gestion de l'eau, devrait être envisagée. Malheureusement ce système est diphasique avec l'existence de phénomènes locaux dans une échelle 2D dont des paramètres sont dépendants les uns des autres. La modélisation d'un tel système complexe n'a pas été entreprise dans cette thèse.

III.4.3 Gestion de l'eau dans la pile

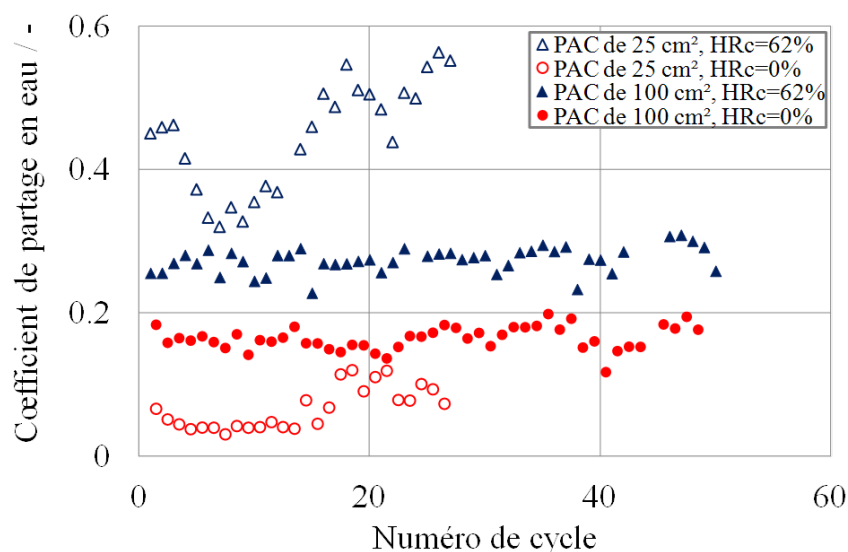


FIGURE III.26 – Coefficient de partage en eau au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) réalisé sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2 .

La variation du coefficient de partage en eau α au cours de cyclage à faible HR des piles de 25 cm^2 et de 100 cm^2 est représentée sur la Figure III.26. Pour la petite pile, les valeurs du coefficient α en phase nominale et en phase accidentelle sont de 0,44 et 0,07 avec une fluctuation de 17% et 44% respectivement. On remarque que, après le 10^{ème} cycle, le coefficient α a tendance à augmenter, probablement lié à l'augmentation de la perméation de gaz qui affecte la gestion de l'eau au sein de la pile. Pour la grande pile, les valeurs du coefficient α en phase nominale et en phase accidentelle sont moins écartées que celles de la petite pile, ce qui est probablement dû à la distribution locale d'écoulement de flux liée au design des plaques bipolaires. De plus, les valeurs du coefficient α de la grande pile sont de 0,27 et 0,15 avec une fluctuation de 7% et 25% respectivement en phase nominale et en phase accidentelle. L'évolution du coefficient α de la grande pile est plus constante que celle de la petite pile, cela est cohérent avec la faible variation de la perméation de l'hydrogène à travers la membrane de la grande pile au cours du cyclage décrit en Section III.4.2. Pour les deux tests, la valeur du coefficient α fluctue davantage en phase accidentelle (0% HR) qu'en phase nominale (62% HR). Cela est lié à la faible quantité d'eau récupérée à l'anode en phase accidentelle qui induit une imprécision importante dans le bilan de matière du système.

La variation du coefficient d'état de l'eau W du flux à la sortie des compartiments cathodique et anodique au cours du cyclage à faible HR de piles de 25 cm^2 et de 100 cm^2 est représentée sur la Figure III.27. A la sortie de la cathode (Figure III.27a), seule la grande pile en phase nominale (62% HR) présente une valeur du coefficient W supérieure à 1 : W est égal à 1,09 avec une fluctuation de 5% alors que dans la petite pile, il est au voisinage de 1 avec une fluctuation de 8%. Cependant la valeur du coefficient W en phase accidentelle (0% HR) est inférieure à 1 quelle que soit la taille de la pile. A la sortie de

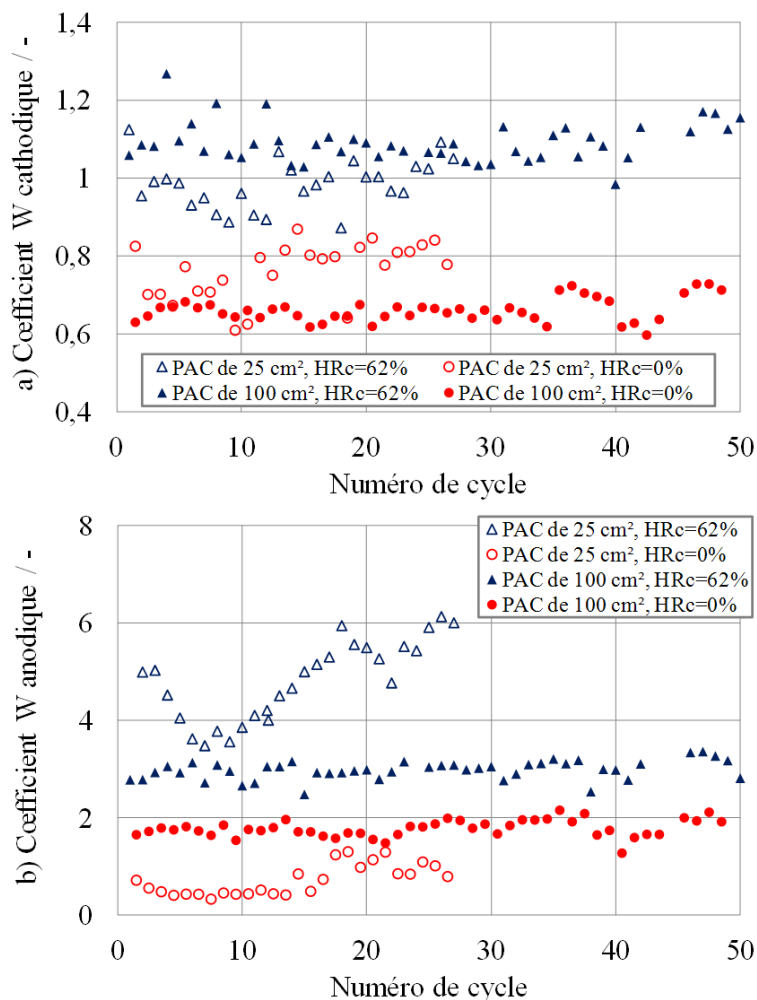


FIGURE III.27 – Coefficient W du flux à la sortie de la cathode a) et de l’anode b) au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) réalisé sur la pile de 25 cm² et sur celle de 100 cm².

Tableau III.8 – Pourcentage de surface mouillée lors du cyclage à faible HR de l’air, réalisé sur les piles de 25 cm² et sur celle de 100 cm².

	Anode	Cathode
● PAC de 25 cm²		
Phase nominale (62% HR)	57%	0%
Phase accidentelle (0% HR)	0%	0%
● PAC de 100 cm²		
Phase nominale (62% HR)	39%	33%
Phase accidentelle (0% HR)	17%	0%

l'anode (Figure III.27b), seule la petite pile en phase accidentelle (0% HR) présente une valeur du coefficient W inférieure à 1 (0,72 avec une fluctuation de 44%) alors que pour les autres cas, les valeurs du coefficient W du flux à la sortie de l'anode sont nettement supérieures à 1. Comme décrit en Section II.3.1.3, la valeur du coefficient W du flux à la sortie supérieure à 1 indique que de l'eau liquide est présente dans le compartiment ; au contraire, l'eau dans le flux sortant du compartiment est seulement sous la forme vapeur.

Grâce aux équations II.51 et II.52, nous pouvons estimer le pourcentage de surface mouillée (en présence d'eau liquide) sur l'AME pour les compartiments où le coefficient W du flux sortant est supérieur à 1. En considérant la valeur moyenne du coefficient de partage en eau α , le pourcentage de surface mouillée des électrodes a été calculé et les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau III.8.

III.4.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique

III.4.4.1 Résistance ohmique

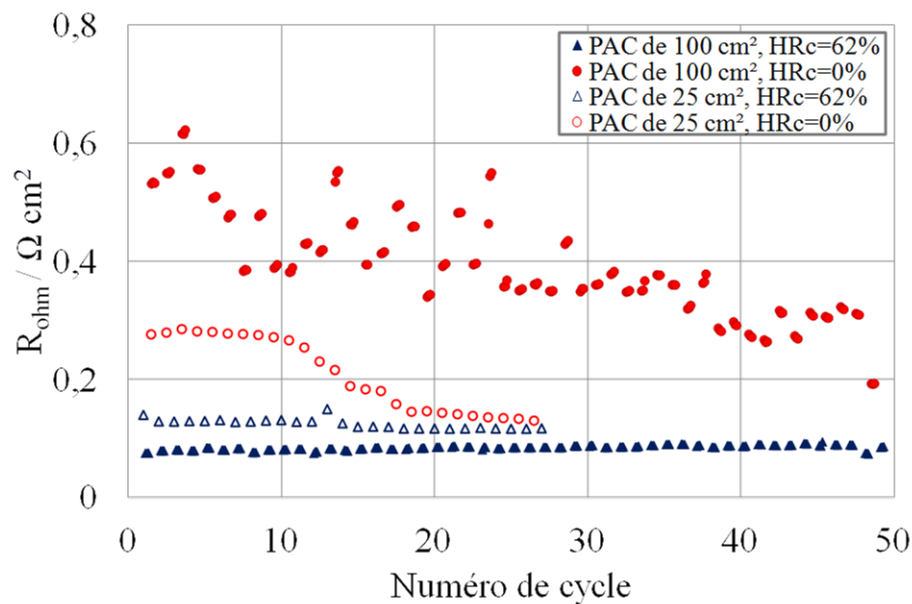


FIGURE III.28 – Résistance ohmique R_{ohm} au cours de cyclages à faible HR (62%/0%) réalisés sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2 .

La résistance ohmique R_{ohm} au cours des cyclages à faible HR (62%/0%) des piles est représentée sur la Figure III.28. Pour les deux piles, la valeur de la résistance ohmique en phase nominale (62% HR) est plus faible que celle en phase accidentelle (0% HR) grâce à la meilleure humidification qui améliore la conductivité protonique de la membrane. L'écart de la valeur de résistance ohmique en phase nominale et en phase accidentelle est plus important en grande pile, ceci est probablement lié à la distribution locale différente de l'écoulement dans les deux piles d'échelles différente (volume mort local et rétention d'eau liquide locale). La résistance R_{ohm} en phase accidentelle de la petite pile varie en trois

étapes à cause de l'augmentation de la perméation de gaz (cf. Section III.3.4.1) alors que, pour la grande pile, R_{ohm} en phase accidentelle est très fluctuante et a tendance à diminuer progressivement au cours du cyclage, indiquant une amélioration de l'humidification de la membrane pendant le test. Comme nous l'avons montré en Section III.4.2, la perméation de l'hydrogène de la grande pile est toujours faible pendant le cyclage. Donc la diminution de R_{ohm} en phase accidentelle de la grande pile ne peut être causée que par l'augmentation de rétention d'eau dans la pile. Cela peut être justifié par l'augmentation de la résistance de diffusion cathodique de la grande pile pendant le cyclage à faible HR (cf. Section III.4.4.2).

III.4.4.2 Résistance de diffusion cathodique

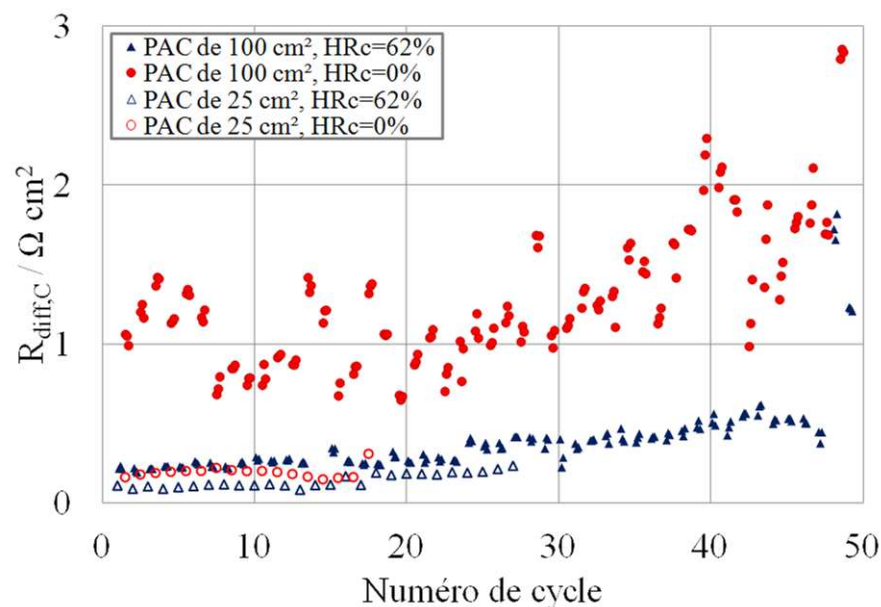


FIGURE III.29 – Résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) réalisé sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2 .

La résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) de piles en 25 cm^2 et de 100 cm^2 est présentée sur la Figure III.29. Nous constatons que, pour les deux piles, la valeur de $R_{diff,C}$ en phase accidentelle (0% HR) est plus importante que celle en phase nominale (62% HR), ce qui est probablement lié à la distribution non-homogène d'eau sur l'AME lors du fonctionnement avec des gaz secs. Ce point n'est pas encore bien compris jusqu'à aujourd'hui. Pour la petite pile, à partir du 18^{ième} cycle, la boucle à basse fréquence des spectres d'impédance électrochimique lors du fonctionnement en phase accidentelle (0% HR) commence à être erratique et ne peut être ajustée, comme montré en Section III.3.4.2. Pour la grande pile, la valeur de $R_{diff,C}$ en phase accidentelle est très fluctuante, ce qui est probablement en rapport avec la distribution d'écoulement de flux réactif dans la pile. Par ailleurs, à partir du 20^{ième} cycle, la valeur de $R_{diff,C}$ augmente à la fois en phase accidentelle et en phase nominale. Comme la quantité de perméation de l'hydrogène de la grande pile ne varie pas pendant le cyclage à faible HR et reste faible, le flux additionnel d'eau produite par perméation de l'hydrogène vers

la cathode et combustion avec l'oxygène reste presque nul pendant tout le test. Donc l'augmentation de $R_{diff,C}$ serait due à l'augmentation de la rétention d'eau liquide dans la pile. La formation de groupements oxygénés à la surface des matériaux carbonés (cf. Section 1.4.6) dans la pile peut probablement favoriser la rétention de l'eau liquide par réduction de l'hydrophobicité de ces matériaux carbonés. A la fin du test, la résistance $R_{diff,C}$ augmente brusquement, cela est probablement la cause de la chute de tension à la fin de vie de la grande pile (Figure III.23).

III.4.4.3 Résistance au transfert de charges cathodique

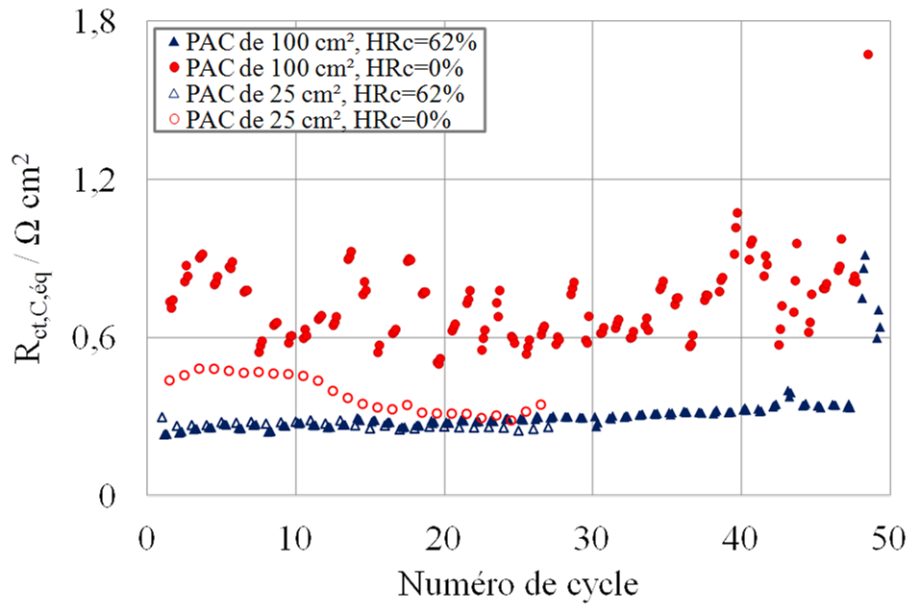


FIGURE III.30 – Résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,eq}$ au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) réalisé sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2 .

La résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,eq}$ au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) de piles en 25 cm^2 et de 100 cm^2 est représentée sur la Figure III.30. Pour les deux piles, la valeur de la $R_{ct,C,eq}$ en phase nominale (62% HR) est plus faible que celle en phase accidentelle (0% HR) grâce à la meilleure humidification qui facilite le transport des protons dans la zone de triple contact et améliore la cinétique de l'ORR. En phase nominale (62% HR), la résistance $R_{ct,C,eq}$ des deux piles est reproductible; en phase accidentelle (0% HR), la valeur de $R_{ct,C,eq}$ de la grande pile est très fluctuante, et est plus importante que celle de la petite pile, ce qui est probablement lié aux distributions locales différentes de l'écoulement dans les deux piles. Pour la petite pile, $R_{ct,C,eq}$ en phase accidentelle varie en trois étapes à cause de l'augmentation de la perméation de gaz (cf. Section III.3.4.1). Pour la grande pile, à la fin du test, $R_{ct,C,eq}$ augmente brusquement. Cela est probablement lié à la quantité d'eau au sein de la grande pile, comme décrit en Sections III.4.4.1 et III.4.4.2. La rétention d'eau liquide peut gêner le transport des réactifs vers les sites actifs du catalyseur et ralentir la cinétique des réactions, entraînant une augmentation de $R_{ct,C,eq}$.

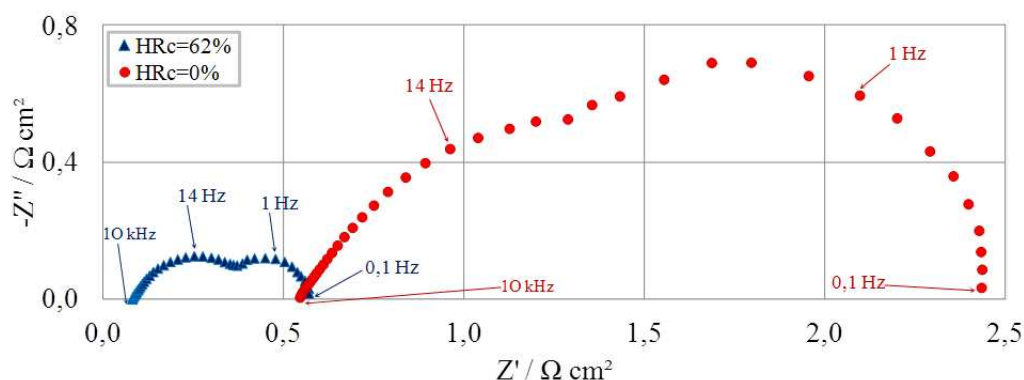


FIGURE III.31 – Spectres d'impédance réalisés sur la grande pile de 100 cm^2 au 35^{ème} cycle du cyclage à faible HR (62%/0%).

La Figure III.31 montre les spectres d'impédance au 1^{er} cycle du cyclage à faible HR enregistrés sur la cellule de 100 cm^2 . Le spectre enregistré en phase 0% HR est nettement plus grand que celui en phase 62% HR. Comme nous l'avons montré précédemment, pour la grande pile, les valeurs de R_{ohm} , de $R_{ct,C,eq}$ et de $R_{diff,C}$ en phase 0% HR sont significativement plus importantes que celles en phase 62% HR. Cela est en accord avec la tension de la pile (cf. Section III.23) : la tension de la pile U_{cell} de 100 cm^2 en phase 0% HR varie entre 0,49 et 0,57 V, domaine inférieur à U_{cell} en phase 62% HR qui varie entre 0,66 et 0,72 V.

III.4.5 Surface électroactive du catalyseur

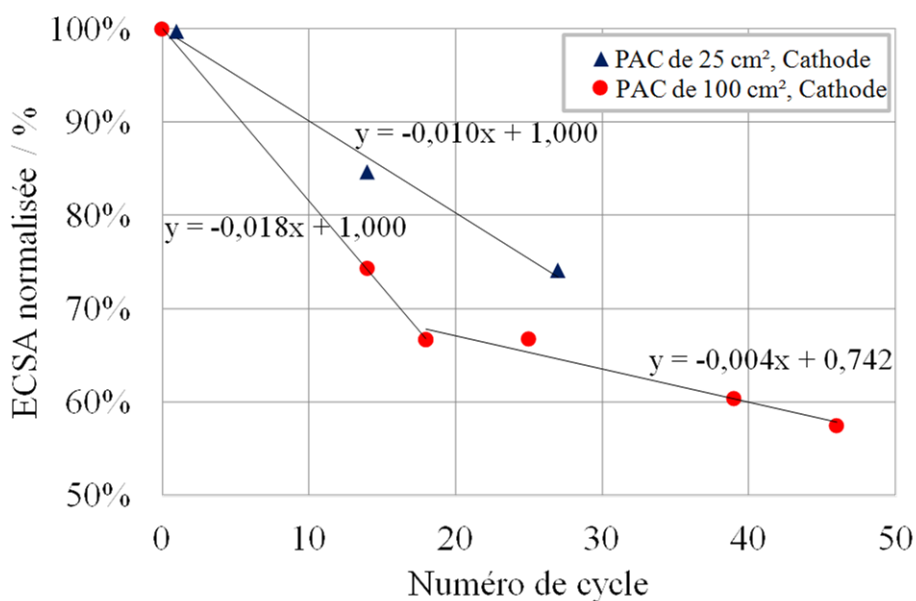


FIGURE III.32 – ECSA normalisée au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) réalisé sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2 .

La surface électroactive du catalyseur cathodique déterminée par CV et normalisée par la valeur initiale, est représentée en Figure III.32. Pour la petite pile de 25 cm^2 , l'ECSA normalisée cathodique diminue linéairement avec une vitesse de diminution de $1,0\% \text{ cycle}^{-1}$. Celle de la grande pile de 100 cm^2 varie en deux étapes : avant le $18^{\text{ième}}$ cycle, l'ECSA normalisée diminue avec une vitesse de $1,8\% \text{ cycle}^{-1}$, ce qui est plus important qu'en petite pile. Après le $18^{\text{ième}}$ cycle, l'ECSA normalisée diminue moins rapidement avec une vitesse de diminution de $0,4\% \text{ cycle}^{-1}$. A partir des valeurs de $R_{diff,C}$ montrée en Section III.4.4.2, à partir du $20^{\text{ième}}$ cycle, on peut supposer que la pile commence à subir un noyage partiel à cause de l'augmentation de la rétention d'eau liquide dans la pile. Nous pouvons bien croire que cette rétention d'eau peut maintenir l'humidité dans la cellule et protéger la pile de la dégradation dans des conditions de faible HR, ce qui a pour effet un ralentissement de la diminution d'ECSA normalisée.

III.4.6 Analyses post-mortem

III.4.6.1 Dégradation de la membrane

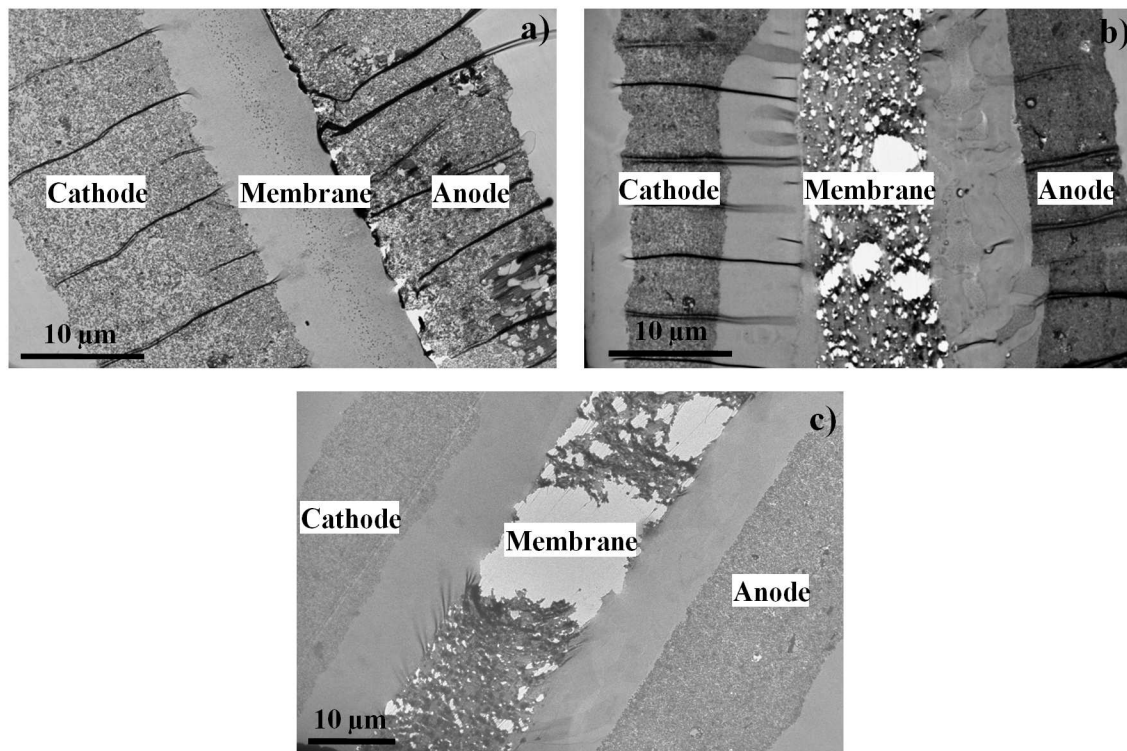


FIGURE III.33 – Images TEM de section transversale des AME avant et après les tests. a) AME neuf, b) AME ayant subi le cyclage à faible HR de la pile de 25 cm^2 et c) AME ayant subi le cyclage à faible HR de la pile de 100 cm^2 .

L'analyse par TEM de l'AME dans les deux piles (de 25 cm^2 et de 100 cm^2) a été effectuée (Figure III.33). La morphologie de la membrane avant et après le cyclage est toujours

la même pour les deux piles : la formation de trous dans les membranes est observée. Or, il a été montré que la perméation de l'hydrogène, pour la pile de 100 cm^2 , n'était que peu modifiée au cours du test (cf. Section III.4.2). Ceci signifie que les trous observés par TEM sont beaucoup liés à la préparation des échantillons. Il serait bon à l'avenir de savoir préparer les échantillons pour les analyses par TEM sans dégradation de la membrane.

La technique ^1H NMR permet de caractériser la prise en eau de la membrane PFSA : l'intégrale du spectre ^1H NMR est proportionnelle à la teneur en eau dans la membrane détectée par la sonde de spectromètre ^1H NMR. Les résultats montrent que la prise en eau de la membrane est réduite de 24% pour la petite pile et 17% pour la grande pile. De plus, la largeur de pic de spectre ^1H NMR augmente de 64% pour la petite pile et 67% pour la grande pile, indiquant que la distribution de l'eau dans la membrane est moins homogène après vieillissement.

L'analyse chimique de l'eau à la sortie de la pile a été également réalisée. La concentration en anions fluorure (par chromatographe ionique) est inférieure à $0,2\text{ mg L}^{-1}$ et celle en sulfates (par ICP-MS) est d'environ $0,01\text{ mg L}^{-1}$, par la méthode décrite en Section III.2.6.1, la perte totale de l'élément F et de l'élément S dans la membrane peut être estimée : à 0,6% pour F et à 0,6% pour S avec le volume total de 2 L d'eau récupérée à la sortie de la petite pile (650 h) ; à 1,2% pour F et à 4,8% pour S avec le volume total de $14,8\text{ L}$ d'eau récupérée à la sortie de la petite pile (1200 h). Malgré la précision limitée de l'analyse dans ce domaine de concentration et de la méthode d'estimation, nous estimons que la dégradation chimique de la membrane n'est pas significative.

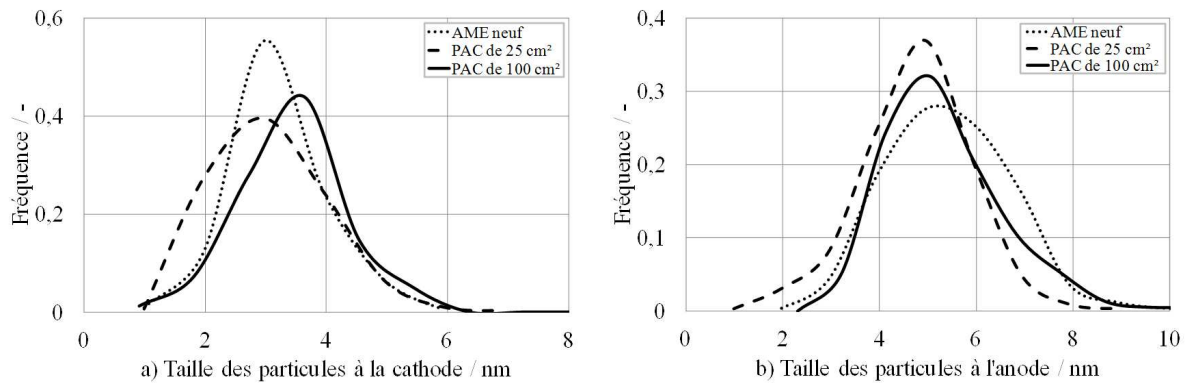
III.4.6.2 Dégradation des couches catalytiques

Les analyses chimiques de l'eau à la sortie des piles par ICP-MS montrent que les concentrations des éléments Pt et Ru sont inférieures à 10^{-4} mg L^{-1} (seuil de détection) pour les deux tests. Par la méthode présentée en Section III.2.6.2, le pourcentage de perte de Pt et de Ru peut être déterminé : à 0,001% en Pt et à 0,003% en Ru pour le cyclage en petite pile, à 0,002% en Pt et à 0,007% en Ru pour le cyclage en grande pile, ce qui peut être considéré comme négligeable.

La distribution de tailles des nanoparticules des AME neuf et vieillis, déterminée par analyse des images TEM, est représentée en Figure III.34. La taille moyenne des particules de catalyseur des AME avant et après le cyclage à forte HR est montrée dans le Tableau III.9. A la cathode, la variation de taille des particules n'est pas significative pour la petite pile, et celle de la grande pile augmente très légèrement. Indépendamment de l'incertitude induite par la méthode de détermination (échantillonnage) cette légère différence de distribution vient du fait que le test avec la grande pile a été effectué pendant deux fois plus de temps. A l'anode, la taille des particules diminue légèrement pour les deux piles. Même si dans la littérature la dissolution de Ru est préférentielle dans le catalyseur $PtRu/C$ (cf. Section I.4.8), dans notre étude, la dissolution de Ru et de Pt n'est pas significative. La faible diminution de taille moyenne des particules à l'anode n'a pu être expliquée avec précision.

Tableau III.9 – Taille moyenne des nanoparticules de catalyseur des AME avant et après le cyclage à faible HR, déterminée par TEM.

d_p moyen / nm	AME neuf		AME vieilli de la pile de 25 cm ²		AME vieilli de la pile de 100 cm ²	
	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode
Electrode TEM	3,2	5,6	3,2	4,7	3,4	4,9


 FIGURE III.34 – Distribution de taille des particules à la cathode et à l'anode de l'AME neuf et des AME ayant subi le cyclage à faible HR des piles de 25 cm² et de 100 cm².

III.4.6.3 Dégradation des GDL

La microstructure des GDL avant et après le cyclage à forte HR est examinée par microscopie électronique à balayage (SEM). Les Figures III.13a et b présentent la MPS (MacroPorous Substrate) et MPL (MicroPorous Layer) de la GDL neuve. La morphologie des MPL de la GDL cathodique vieillie de la petite pile a changé après les tests, comme l'indique la comparaison de la Figure III.35b avec la Figure III.35d : la MPL des GDL vieillies semble s'être amincie car les fibres de carbone supportant la MPL semblent plus visibles. Du côté de la MPS, une perte de porosité de MPS est observée pour les GDL vieillies de la petite pile (III.35), en comparaison avec le MPS de la GDL neuve (III.35a). La dégradation des GDL de la grande pile semble moins significative que celle de la petite pile, pourtant la durée de fonctionnement de la grande pile (1200 h) est plus longue que celle de la petite pile (650 h). Le comportement différent du vieillissement de la GDL entre la petite pile et la grande pile est probablement dû au comportement différent de gestion de l'eau dans la pile (cf. Section III.4.3). En premier lieu, le comportement de $R_{diff,C}$ et de R_{ohm} de la grande pile indique une augmentation de la rétention d'eau liquide dans la grande pile, ce qui peut atténuer l'effet de faible HR et protéger la pile de l'oxydation des matériaux carbonés (support carboné et GDL). Cette augmentation de rétention d'eau liquide est probablement liée à la formation de groupements oxygénés à la surface du matériau carboné. Dans tous les cas, le diamètre moyen des fibres de carbone n'est pas affecté par les tests de longue durée, et reste aux environs de 7 μm .

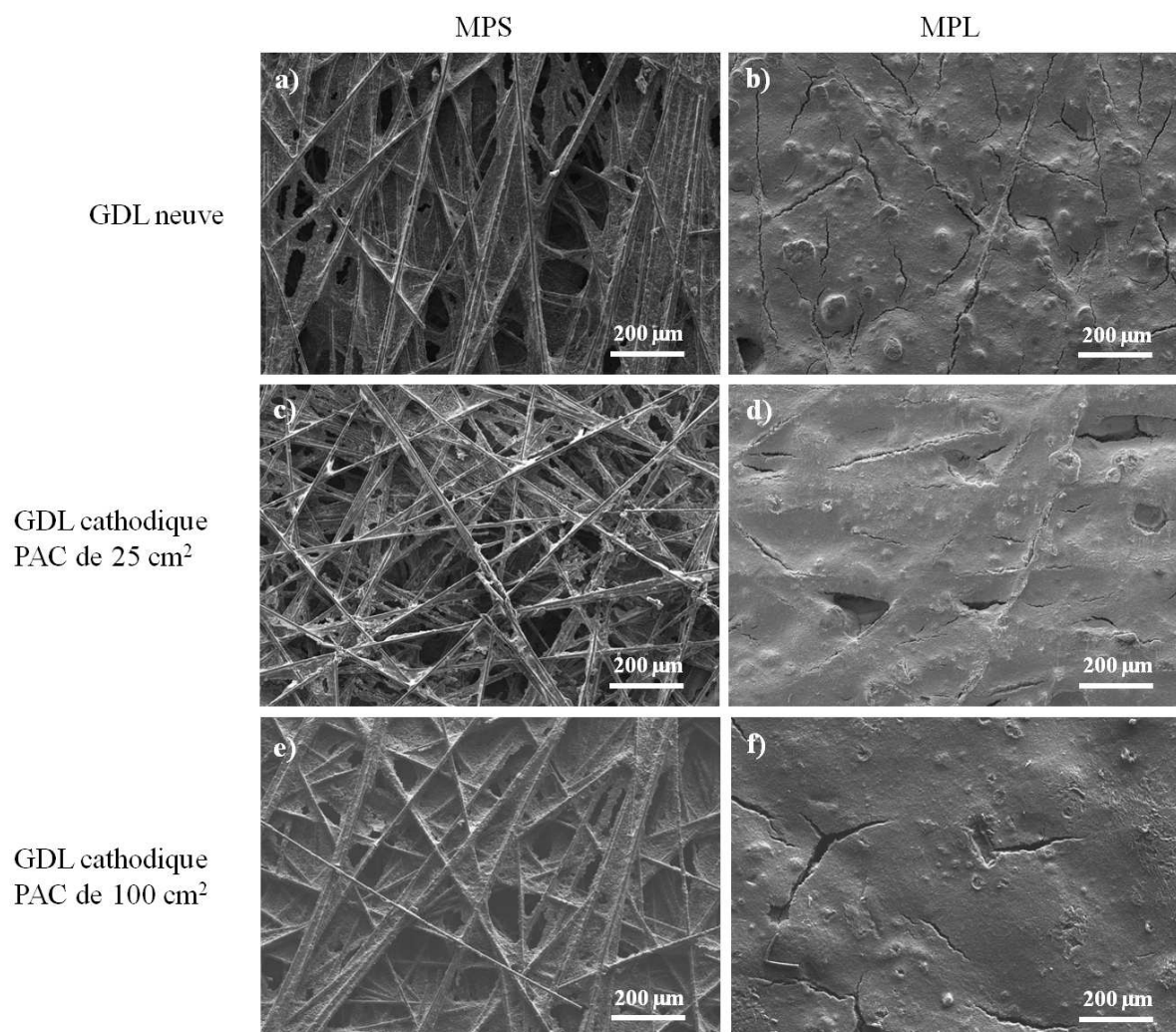


FIGURE III.35 – Images SEM de GDL neuf a) côté MPS, b) côté MPL ; GDL canodique de la pile de 25 cm² ayant subi le cyclage à forte HR c) côté MPS, d) côté MPL ; GDL cathodique de la pile de 100 cm² ayant subi le cyclage à forte HR e) côté MPS, f) côté MPL.

III.4.7 Résumé

L'étude de l'effet d'échelle de deux piles de 25 cm² et de 100 cm² fonctionnant en cyclage à faible HR a montré que les mécanismes de dégradation ne sont pas identiques pour les deux échelles. Même si les deux piles (de 25 cm² et de 100 cm²) possèdent la même configuration plots-serpentins, elles proviennent de deux fournisseurs différents : les plots sur les deux plaques cathodiques n'ont pas la même taille et les nombres de canaux en parallèle sur les deux plaques anodiques ne sont pas identiques non plus (cf. Section II.2.2.2) ; les entrées des réactifs dans les deux piles sont également différentes, et ainsi la vitesse des réactifs en entrée de la pile est très différente d'une cellule à une autre ce qui a également une influence sur l'écoulement des flux au sein des deux piles. Ceci devra être confirmé par une simulation numérique d'écoulement sur les plaques bipolaires. En pratique, contrairement au comportement de la pile de 25 cm², pour la grande pile de

100 cm^2 , un volume mort, permettant à l'eau liquide formée de stagner dans la pile, est probablement présent. Ceci favorise l'humidification de l'AME pendant la phase où l'air est sec. De fait, l'AME est moins soumis à des changements d'humidité et donc n'est pas endommagé. Par conséquent, aucune augmentation de la perméation de l'hydrogène n'a été observée pour la grande pile ayant été soumise au cyclage à faible HR. D'autre part, la résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ est plus importante en 0% HR que celle en 62%. La raison pour laquelle la résistance de diffusion de l'oxygène avec l'air sec est plus importante que celle avec l'air humidifié n'a pu être identifiée.

III.5 Conclusion

Dans cette étude, les cyclages à forte HR de l'air (62%/100%) et à faible HR de l'air (62%/0%) sont étudiés et comparés au test à HR de l'air constante (62%), ce qui permet d'étudier séparément des effets de forte HR et de faible HR sur la PEMFC. Les trois tests sont réalisés à densité de courant constante et égale à 300 mA cm^{-2} , à température opératoire de 55°C , avec de l'hydrogène sec introduit à l'anode. Seul le cyclage à faible HR a provoqué la fin de la vie de l'AME après 650 h de fonctionnement. Le cyclage à forte HR et le test à HR constante ont été arrêtés volontairement après 1500 h de fonctionnement sans défaillance dramatique des performances de la pile. Cependant, la perte en tension de la pile des cyclages à forte et à faible HR est plus rapide que celle du test à HR constante. La comparaison des trois tests permet de mettre en évidence les différents mécanismes de dégradation aux conditions de forte et faible HR. Dans l'étude d'effet d'échelle pendant le cyclage à faible HR, une durée de vie différente pour la petite pile de 25 cm^2 et pour la grande pile de 100 cm^2 a été observée : pour la petite pile, l'augmentation dramatique de la perméation de l'hydrogène à travers la membrane cause l'épuisement des réactifs et donc la défaillance de la pile ; pour la grande pile, le volume mort et la rétention d'eau liquide dans la pile semblent la cause de la tension fluctuante et de l'augmentation importante de la résistance de diffusion cathodique à la fin de vie de la pile. Donc l'extrapolation des résultats en mono-cellule de petite taille vers de grande taille n'a pas été validé.

Concernant la perspective des études des cyclages en HR, une étude de cyclage en stack est envisagée afin de compléter l'étude sur l'effet d'échelle lors du cyclage d'HR. En plus de l'étude en piles mono-cellule de $25 \text{ cm}^2/100 \text{ cm}^2$, la comparaison d'un stack ayant subi le cyclage d'HR avec un stack fonctionnant à HR constante, permettra de voir si toutes les cellules vieillissent de la même manière. En effet, la distribution des gaz dans chacune des cellules du stack pourrait être différente. Cela pourra affecter les performances et le mécanisme de dégradation des cellules individuellement, et donc générer des vitesses de dégradation différentes parmi les cellules. Une simulation complexe diphasique est également souhaitée pour prévoir l'écoulement local des flux dans la pile et visualiser la localisation d'éventuels volumes morts dans la pile.

Chapitre IV

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EFFET DE PERFORATION SUR LE VIEILLISSEMENT DE L'AME DE LA PEMFC

Sommaire

IV.1 Protocoles expérimentaux	131
IV.2 Perméation de l'hydrogène	133
IV.3 Surface électroactive du catalyseur	136
IV.4 Gestion de l'eau dans la pile	138
IV.4.1 Coefficient de partage en eau α	138
IV.4.2 Coefficient d'état de l'eau W	140
IV.4.3 Pourcentage de surface mouillée de l'AME	140
IV.5 Suivi de tension de la pile	141
IV.6 Spectroscopie d'impédance électrochimique	142
IV.6.1 Résistance ohmique	142
IV.6.2 Résistance au transfert de charges cathodique équivalente	143
IV.6.3 Résistance de diffusion	145
IV.7 Conclusion	148

Lors du fonctionnement de la PEMFC pendant une longue durée, des trous peuvent se former sur la membrane à cause de dégradations physiques (réduction de l'épaisseur de la membrane, déformation de fluage, etc.) et de dégradations chimiques (formation de radicaux libres, contamination par des ions métalliques, etc.). Les mécanismes de formation de trous dans la membrane sont rapportés dans plusieurs revues [BMP⁺07, WYM⁺08, CWY⁺06, ZYW⁺09]. Des trous dans la membrane peuvent favoriser la perméation des réactifs vers l'autre compartiment à travers la membrane et générer un court circuit interne dans la pile. Par conséquent, la combinaison chimique et exothermique de l'hydrogène et de l'oxygène en surface de catalyseur peut avoir lieu. Cela favorise des points chauds locaux sur l'assemblage membrane-électrodes (AME). Un cycle destructif par augmentation de la perméation des gaz et formation de trous peut probablement s'établir, ce qui accélère les dégradations de l'ensemble de la PEMFC.

Récemment, Lü et al. [LLW⁺11] suggèrent une méthode pour détecter la présence de trous sur l'AME par augmentation de la pression du compartiment anodique avec de faibles débits d'hydrogène et d'air alimentant l'anode et la cathode respectivement : quand $P_A - P_C = 0,1 \text{ MPa}$, la tension à circuit ouvert (OCV) diminue significativement de 0,93 à 0,22 V ; au contraire, quand $P_C - P_A = 0,1 \text{ MPa}$, l'OCV reste constante à 0,93 V. Vengatesan et al. [VFYW11] et Panha et al. [PFYW12] développent l'imagerie infrarouge (IR) pour localiser la présence de trous sur l'AME et mettent en évidence que des trous se forment dans la zone d'entrée des réactifs secs : d'une part, à l'entrée de la pile, la pression partielle des réactifs est élevée, ce qui favorise la chaleur produite à la fois par la réaction électrochimique et par la combustion chimique des réactifs ayant perméé à travers la membrane ; d'autre part, des gaz secs à l'entrée ne facilitent pas l'évacuation de la chaleur. Donc la formation des trous sur l'AME a lieu d'abord dans la zone d'entrée à cause de la surchauffe de l'AME puis ces trous se propagent sur l'ensemble de l'AME. La simulation CFD (computational fluid dynamics) [LLW⁺11] montre que la formation d'un point chaud (température locale de 4-5 K plus élevée que celle alentour) sur la couche catalytique est générée par la présence d'un trou de 0,14 mm de diamètre. Expérimentalement après 40 heures de fonctionnement à densité de courant constante de $0,6 \text{ A cm}^{-2}$, la perte de performance de l'AME avec un trou de 0,14 mm de diamètre n'est pas significative.

Très peu de travaux ciblent sur la simulation de trou et sur l'effet de trous en termes de durabilité de la PEMFC. Dans cette thèse, les dégradations de deux AME avec des trous de taille différente sont étudiées et comparées à celles d'un AME sans trou. Cette étude fait l'objet d'un article soumis dans *International Journal of Hydrogen Energy* [HCB⁺].

IV.1 Protocoles expérimentaux

Les tests sont réalisés sur la pile mono-cellule de $100 \text{ cm}^2 \text{ N}^\circ 2$ (cf. Section II.2.2.2). Les AME employés sont des AME commerciaux de chez Gore[®] PRIMEA Series 5760 MESGA, dont la membrane est un polymère PFSA, ayant une épaisseur de $18 \mu\text{m}$. Chaque couche catalytique fait environ $15 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les charges de catalyseur sont de $0,45 \text{ mg cm}^{-2}$ de PtRu/C (50-50 at.) et de $0,4 \text{ mg cm}^{-2}$ de Pt/C, respectivement pour l'anode et la cathode. Les GDL utilisées (SGL 10BB) sont à base de carbone, renforcées par PTFE,

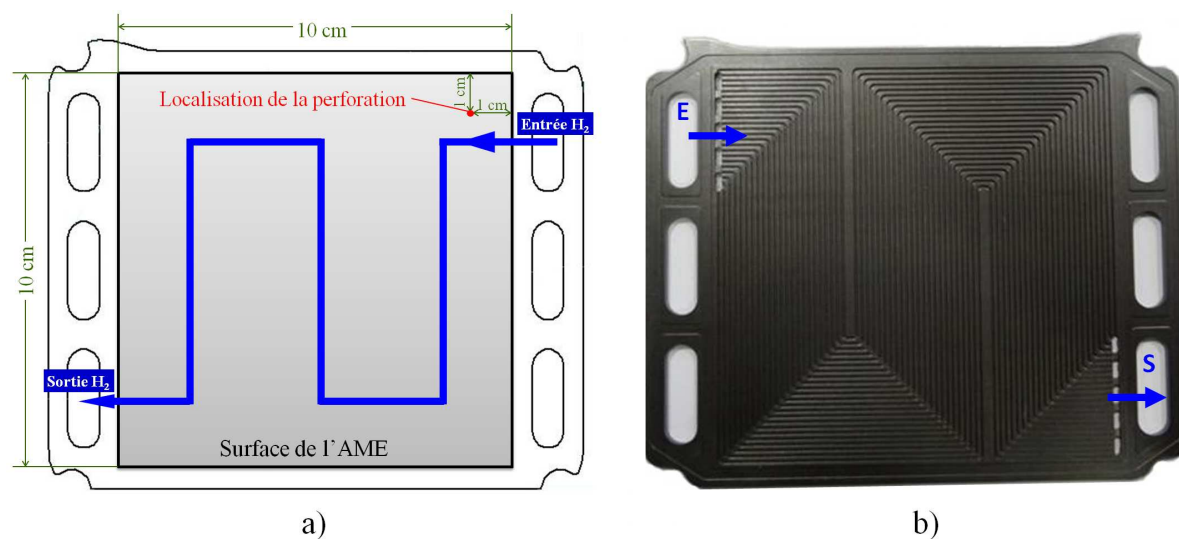


FIGURE IV.1 – Localisation de la perforation par punaise sur l'AME a) et la plaque bipolaire utilisée b).

en double-couche MPS/MPL de $420 \mu\text{m}$ en épaisseur globale. Les joints en Viton sont employés pour assembler la pile (cf. Section II.2.2.1).

La densité de courant opératoire est fixée à 300 mA cm^{-2} et la température de la pile est maintenue à 55°C . L'hydrogène sec et l'air humidifié à 62% de HR à pression atmosphérique sont introduits avec des coefficients stœchiométriques égaux à 1,5 et 3, correspondant à des débits de 313 et $1492 \text{ Nml min}^{-1}$ respectivement. Avant les tests, les deux AME sont activés aux conditions opératoires nominales, décrites en Section II.2.3, pendant une période de 3 jours. Puis, les cellules sont ouvertes afin de perforer les AME par deux punaises de diamètres différents ($0,7 \text{ mm}$ et $1,2 \text{ mm}$). La perforation est faite vers l'entrée de l'hydrogène sec (Figure IV.1a) où des trous peuvent éventuellement se former lors du fonctionnement. La Figure IV.2 montre les trous créés par la perforation sur les AME activés avant les tests. Les diamètres moyens des trous sont de $0,39 \text{ mm}$ et $0,61 \text{ mm}$ respectivement pour les punaises à $0,7 \text{ mm}$ et $1,2 \text{ mm}$ de diamètre. Cette différence entre les diamètres (punaises et réellement créés) peut s'expliquer par l'élasticité de la membrane PFSA. Les deux tests des AME perforés (Tests N°2 et N°3) sont comparés à celui d'un AME sans perforation (Test N°1). Le Tableau IV.1 résume les conditions opératoires des trois tests.

Des outils de diagnostic, décrits en Section II.3, ont été employés afin de caractériser le phénomène de dégradation pendant les tests. La chronopotentiométrie (CP) mesure la tension de la pile à densité de courant constante. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est utilisée pour caractériser le circuit électrique équivalent du système. Les voltammétries cyclique (CV) et linéaire (LSV) sont également mises en œuvre afin d'estimer l'ECSA du catalyseur et le flux de perméation de l'hydrogène. Lors du diagnostic électrochimique (CV et LSV), les débits d'hydrogène et d'azote sont symétriques et égaux à $0,3 \text{ NL min}^{-1}$ pour chaque compartiment. Nous préférons travailler à faibles débits d'hydrogène et d'azote pour que l'état de la cellule ressemble le plus possible à

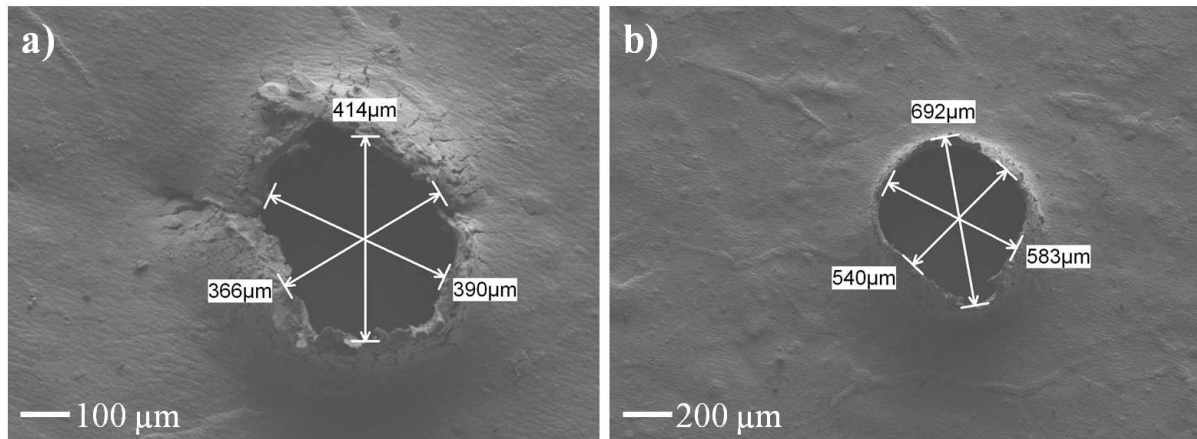


FIGURE IV.2 – Images des petit a) et grand b) trous faits dans deux AME distincts pour les tests N°2 et N°3, respectivement.

Tableau IV.1 – Résumé des conditions opératoires des tests des AME perforés et de l'AME de référence.

Paramètres	Valeurs
Température opératoire / °C	55
Densité de courant opératoire / $mA\ cm^{-2}$	300
Coefficients stœchiométriques / -	1,5 (H ₂) / 3 (air)
Humidité relative des gaz à l'entrée / -	0% (H ₂) / 62% (air)
Débit des gaz / $Nml\ min^{-1}$	78 (H ₂) / 373 (air)
Pression des gaz / atm	1
Durée de l'activation / jour	3
• Test N°1 (Test de référence)	AME sans trou
• Test N°2	AME perforé par une punaise de 0,7 mm
• Test N°3	AME perforé par une punaise de 1,2 mm

celui en fonctionnement en pile. En effet, un débit trop important en gaz peut entraîner l'évacuation de l'eau liquide présente dans la cellule modifiant ainsi son état d'hydratation.

IV.2 Perméation de l'hydrogène

La densité de courant de l'oxydation du flux de perméation de l'hydrogène à travers la membrane est déterminée par la technique de LSV. La valeur typique de la densité de courant d'oxydation de l'hydrogène ayant perméé dans la PEMFC dans les conditions habituelles est de 2-3 $mA\ cm^{-2}$ [WCH+10]. Dans cette thèse, avant la perforation, cette valeur est d'environ 1,8 $mA\ cm^{-2}$ pour les trois AME activés, comme le montre la Figure IV.3. Pendant le test N°1 (test de référence), le flux de la perméation de l'hydrogène ne varie pas significativement (environ 1,8 $mA\ cm^{-2}$) après 500 heures de fonctionnement. Dans le test N°2 (AME perforé par une punaise de 0,7 mm de diamètre), le flux de perméation de l'hydrogène augmente immédiatement de 1,8 $mA\ cm^{-2}$ à 2,6 $mA\ cm^{-2}$ à

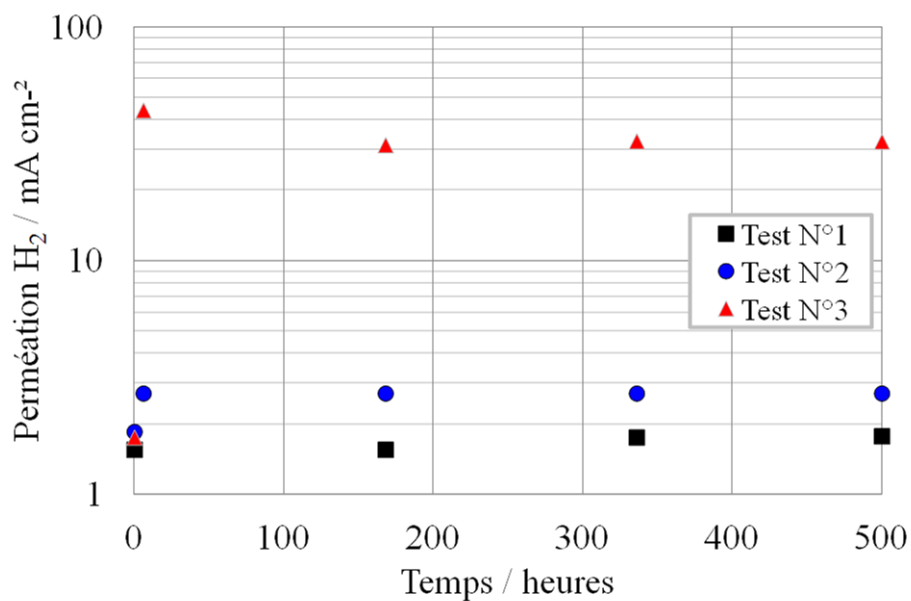


FIGURE IV.3 – Perméation de l’hydrogène au cours des tests. Test N°1 : AME sans trou, Test N°2 : AME perforé par une punaise de 0,7 mm de diamètre, Test N°3 : AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre.

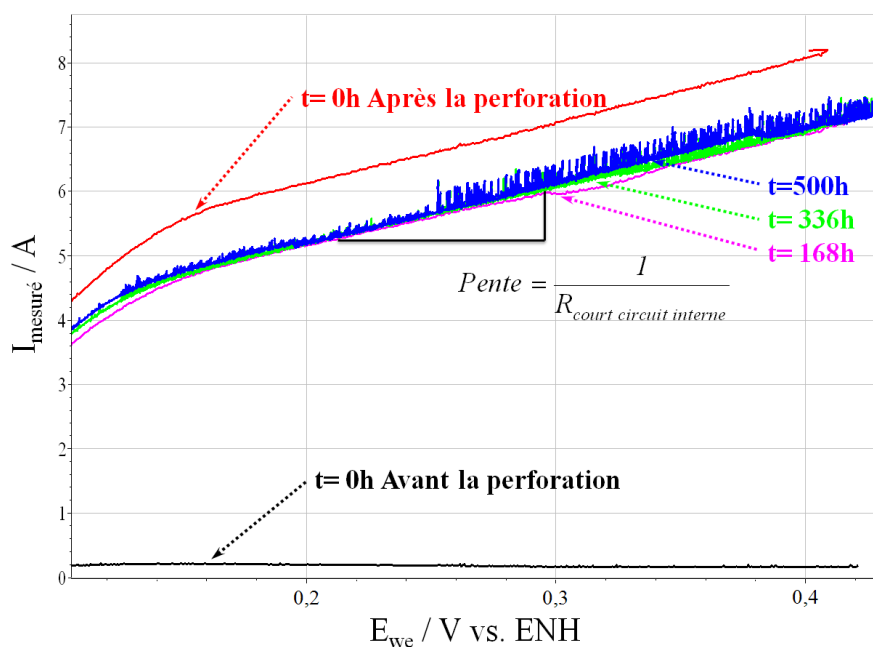


FIGURE IV.4 – Voltammogrammes de LSV enregistrés à intervalle de temps régulier au cours du test N°3 (AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre).

cause de la perforation puis sa valeur reste constante pendant les 500 heures de fonctionnement. Pour le test N°3 (AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre), après la perforation, la forme du voltammogramme de LSV a brusquement changé (Figure IV.4). Le voltammogramme, juste après la perforation à t=0 h, se situe à des niveaux de courant supérieurs à ceux des voltammogrammes à t=168 h, 336 h, 500 h. C'est probablement lié au changement d'état au sein de la cellule, comme par exemple, par assèchement de la cellule, suite à son ouverture pour effectuer la perforation. La dépendance quasi-linéaire du courant d'oxydation de l'hydrogène ayant perméé $I_{mesuré}$ en fonction de potentiel de l'électrode de travail E_{WE} indique l'existence d'un ou de plusieurs courts circuits au sein de la pile [VFYW11, WCH+10]. La jonction locale des deux compartiments peut se produire à l'endroit des trous où les couches catalytiques et les GDL des deux compartiments peuvent se mettre en contact localement. D'après Wasterlain et al. [WCH+10], la densité de courant d'oxydation de l'hydrogène ayant perméé $i_{H_2}^{cross}$ peut s'obtenir en soustrayant la contribution de la résistance de court circuit interne par l'équation IV.1.

$$i_{H_2}^{cross} = i_{mesuré} - i_{court\ circuit\ interne} \quad (IV.1)$$

Comme la valeur de la densité de courant d'oxydation de l'hydrogène ayant perméé est évaluée à une tension de 0,4 V (cf. Section II.3.2.2), la densité de courant de court circuit interne $i_{court\ circuit\ interne}$ peut s'écrire par l'équation IV.2.

$$i_{court\ circuit\ interne} = \frac{U}{R_{court\ circuit\ interne}} = \frac{0,4}{R_{court\ circuit\ interne}} \quad (IV.2)$$

La valeur de la résistance de court circuit interne peut être estimée à partir de la pente de la zone linéaire (0,25-0,4 V) du voltammogramme de LSV d'après Wasterlain et al. [WCH+10].

$$R_{court\ circuit\ interne} = \frac{1}{pente} \quad (IV.3)$$

Pour le test N°3 (AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre), la valeur de la résistance de court circuit estimée est de $11 \pm 1 \Omega\ cm^2$ et la densité de courant du flux de perméation de l'hydrogène augmente immédiatement de $1,8\ mA\ cm^{-2}$ à $35\ mA\ cm^{-2}$ après la perforation. Puis elle ne varie pratiquement plus pendant les 500 heures de fonctionnement.

Dans le cas des AME perforés, le flux d'hydrogène traversant la membrane peut se générer par deux voies : d'une part l'hydrogène peut passer à travers la membrane par perméation, qui peut être considérée comme homogène sur toute la surface de la membrane, correspondant à $i_{H_2}^{perméation}$ ($1,8\ mA\ cm^{-2}$); d'autre part l'hydrogène peut passer à travers le trou, ce qui peut être considéré comme un phénomène local à la position de la perforation, correspondant à $i_{H_2}^{perforation}$ ($33,2\ mA\ cm^{-2}$).

$$i_{H_2}^{cross} = i_{H_2}^{perméation} + i_{H_2}^{perforation} \quad (IV.4)$$

L'hydrogène ayant perméé traversant la membrane peut réagir chimiquement avec l'oxygène dans le compartiment cathodique en cédant de la chaleur. La valeur de ce flux thermique produit est fonction du flux d'hydrogène traversant la membrane et de l'enthalpie standard de formation de l'eau $\Delta H_{f,T}^{\circ}$. La valeur de l'enthalpie standard de

formation d'un corps pur est donnée à 298 K dans la littérature. Afin d'estimer cette grandeur à la température de pile T_{cell} ($55\text{ }^\circ\text{C}$), nous faisons une approximation pour simplifier le calcul : on suppose que l'eau formée lors de la réaction est à l'état vapeur (même si le Tableau IV.2 montre que de l'eau liquide est probablement présente sur 34% de la surface de l'AME pour les trois tests). Donc l'enthalpie standard de formation de l'eau vapeur à $55\text{ }^\circ\text{C}$ (328 K) peut être estimée à partir de la capacité thermique molaire C_p et le gradient de température ΔT , selon l'équation IV.5.

$$\Delta H_{f,328K}^\circ = \Delta H_{f,298K}^\circ + C_p \cdot \Delta T \quad (\text{IV.5})$$

Donc les flux thermiques produits par la perméation d'hydrogène à travers l'ensemble de l'AME et par la perforation à localisation de trou peuvent être estimés par les équations IV.6 et IV.7.

$$\phi_{H_2}^{perméation} = J_{H_2}^{perméation} \cdot \Delta H_{f,328K}^\circ \quad (\text{IV.6})$$

$$\phi_{H_2}^{perforation} = J_{H_2}^{perforation} \cdot \Delta H_{f,328K}^\circ \quad (\text{IV.7})$$

Nous obtenons la puissance thermique produite lié à la perforation, égale à $0,1\text{ W}$ et $4,2\text{ W}$ respectivement pour le petit trou (test N°2) et le grand trou (test N°3). En prenant le diamètre moyen de trous de $0,39\text{ mm}$ et $0,61\text{ mm}$, les densités de flux thermique sont de 84 W cm^{-2} et 1420 W cm^{-2} , ce qui est très nettement supérieur à la puissance thermique produite lié à la perméation, soit $0,002\text{ W cm}^{-2}$.

IV.3 Surface électroactive du catalyseur

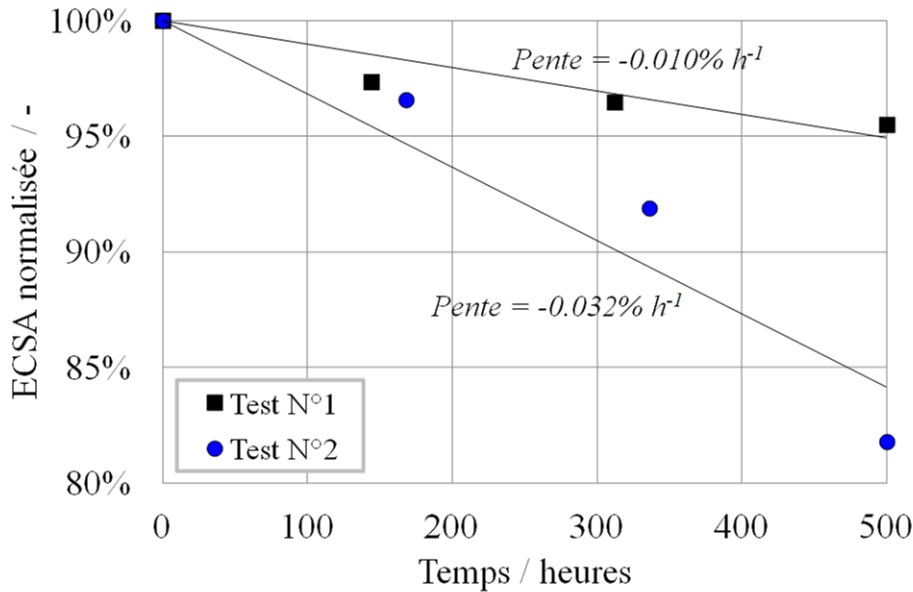


FIGURE IV.5 – ECSA normalisée du catalyseur du côté cathodique au cours des tests. Test N°1 : AME sans trou, Test N°2 : AME perforé par une punaise de $0,7\text{ mm}$ de diamètre.

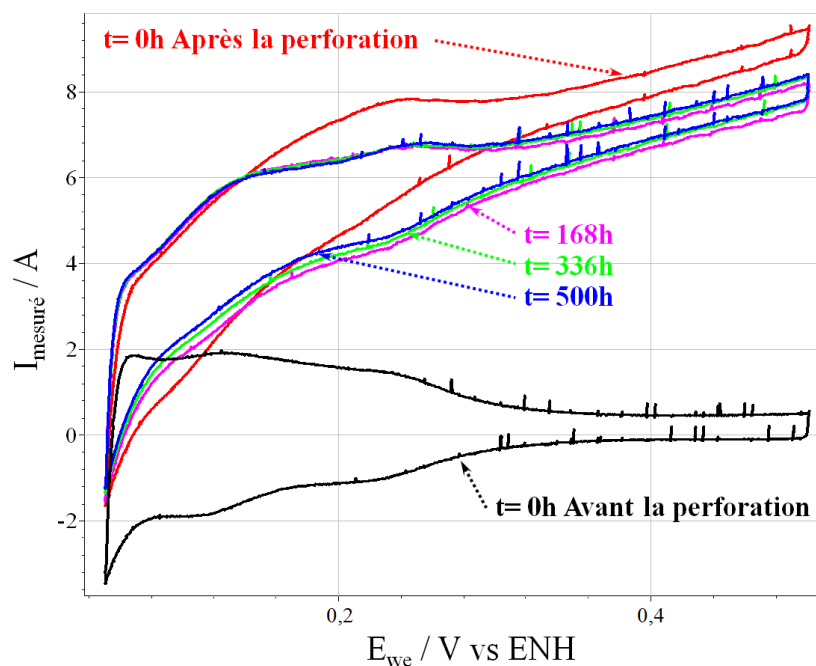


FIGURE IV.6 – Voltammogrammes de CV enregistrés à intervalle de temps régulier au cours du test N°3 (AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre).

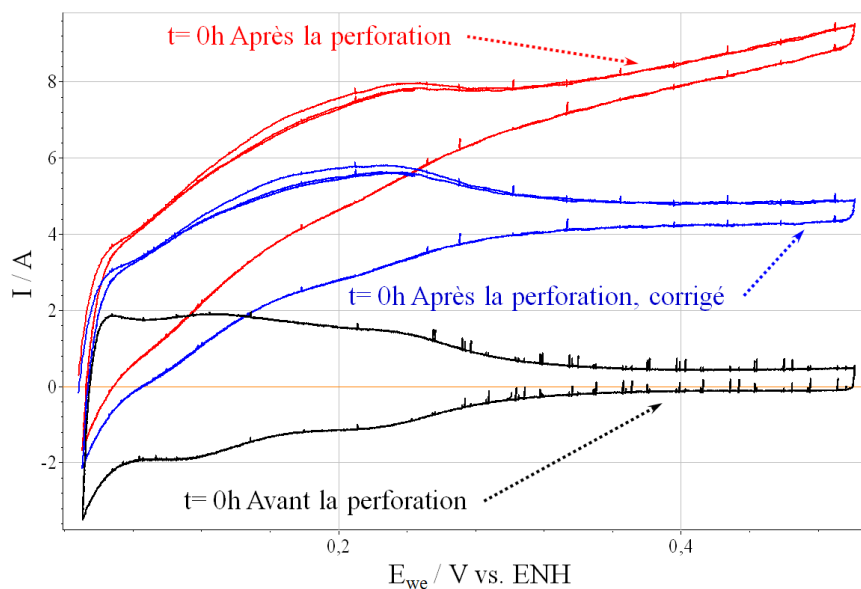


FIGURE IV.7 – Comparaison des voltammogrammes de CV pendant le test N°3 : avant et après la perforation et celui corrigé en prenant en compte le court circuit interne déterminé par le voltammogramme de CV

La surface électroactive du catalyseur ECSA est estimée à partir de l'aire du pic de désorption d'hydrogène du voltammogramme de CV. La Figure IV.5 représente la variation de l'ECSA de la cathode normalisée par la valeur initiale des tests N°1 (test de référence) et N°2 (AME perforé par une punaise de 0,7 mm de diamètre) respectivement. La vitesse de la perte de l'ECSA cathodique normalisée du test N°2 est significativement plus importante que celle du test N°1. Après 500 heures de fonctionnement, l'ECSA de la cathode a diminué de 4% et 18% respectivement pour le test N°1 et le test N°2. Malgré la faible importance du flux d'hydrogène traversant la membrane dans le test N°2, il peut se produire la surchauffe locale à la fois de la couche catalytique et de la membrane. Les dégradations peuvent commencer localement à proximité de la perforation puis au cours du temps elles peuvent se propager sur l'AME, et donc entraîner ainsi la diminution de l'ECSA.

Concernant le test N°3 (AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre), l'ECSA normalisée ne peut pas être obtenue à cause de la déformation des voltammogrammes de CV causée par le court circuit interne. Les voltammogrammes de CV sont présentés en Figure IV.6. Une fois l'AME perforé, un changement brusque de la forme du voltammogramme est observé. Cela confirme l'observation par LSV (cf. Section IV.2). Après la perforation à $t=0$ h, l'état de la pile est encore en phase transitoire (surtout pour ce qui est de l'état d'humidification), donc le voltammogramme à $t=0$ h a une allure différente de celle des voltammogrammes à $t=168$ h, 336 h, 500 h. Tout au long des 500 heures de fonctionnement, les voltammogrammes ne varient pas de manière très importante. Nous avons également essayé de retrancher la contribution du court circuit interne par la méthode décrite en Section IV.2. Cependant, la correction des voltammogrammes n'est pas suffisante et ne permet pas de fournir un résultat comparable à celui d'avant la perforation, comme le montre la Figure IV.7.

IV.4 Gestion de l'eau dans la pile

IV.4.1 Coefficient de partage en eau α

Le coefficient de partage en eau α permet de caractériser le flux net d'eau à travers la membrane (cf. Section II.3.1.3). Lors du fonctionnement de la PEMFC, l'eau est transportée essentiellement par diffusion et électro-osmose. Dans cette étude, la perforation provoque une production d'eau supplémentaire par recombinaison de H_2/O_2 dans un compartiment. De plus, la perforation peut également favoriser le transport de l'eau directement à travers le trou. La Figure IV.8a montre la variation du coefficient de partage en eau α au cours des tests. Les valeurs du coefficient α dans les tests N°2 (AME perforé par une punaise de 0,7 mm de diamètre) et N°3 (AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre) sont plus importantes que celle du test N°1 (test de référence). Plus le trou généré par la perforation est grand, plus la valeur du coefficient α est élevée. Cela peut être dû au fait que le trou le plus grand favorise un important flux de perméation de gaz, et donc un flux supplémentaire d'eau produite sur les électrodes.

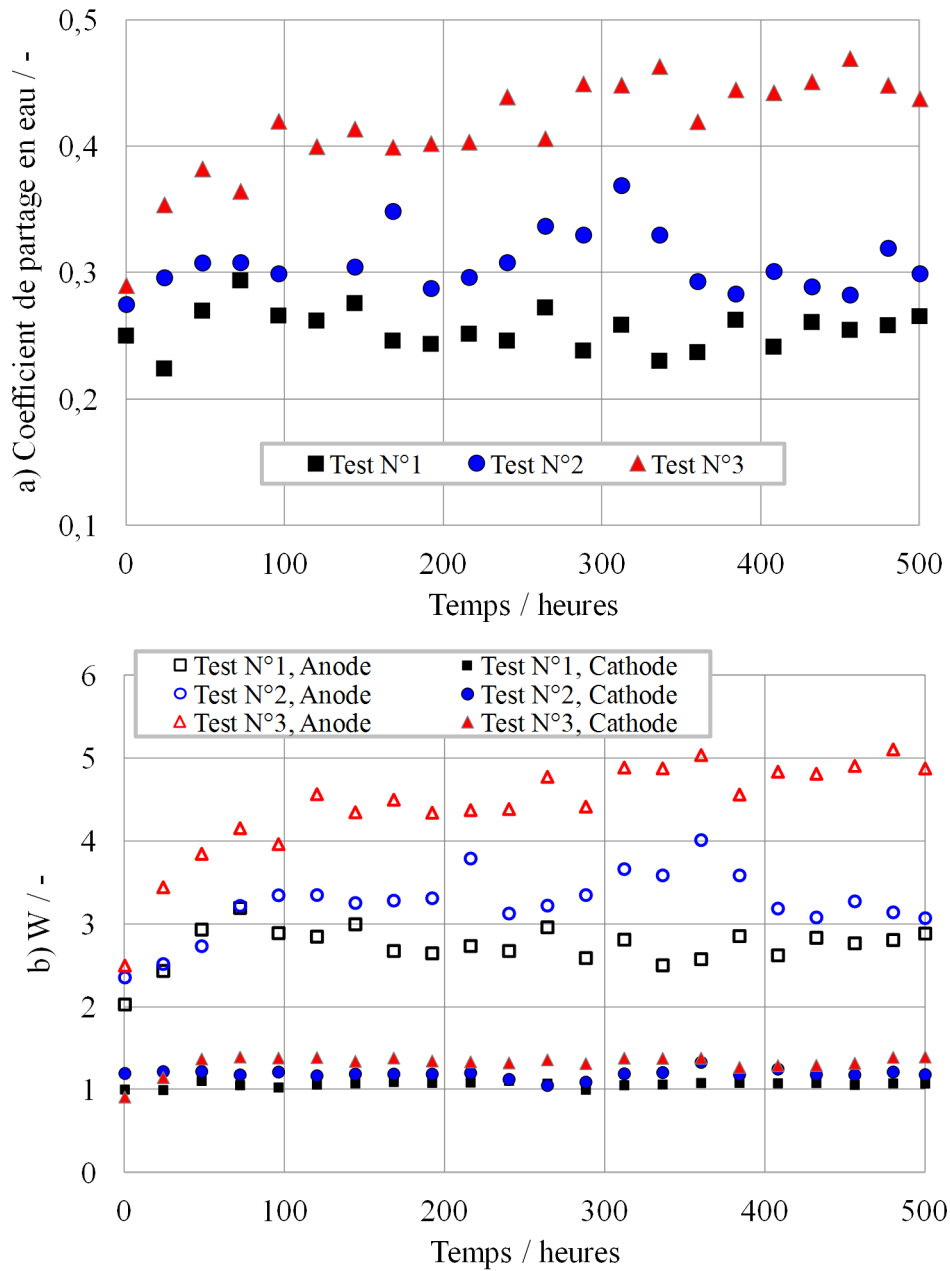


FIGURE IV.8 – Coefficient de partage en eau α a) et coefficient W à la sortie de la pile au cours des tests. Test N°1 : AME sans trou, Test N°2 : AME perforé par une punaise de 0,7 mm de diamètre, Test N°3 : AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre.

IV.4.2 Coefficient d'état de l'eau W

Le coefficient d'état de l'eau W est défini comme le rapport du flux d'eau (vapeur et liquide) à la sortie du compartiment et du flux de vapeur à la saturation (cf. Section II.3.1.3). La valeur du coefficient W à la sortie de la pile renseigne sur la présence d'eau liquide dans chaque compartiment. L'évolution du coefficient W pendant les trois tests est représentée sur la Figure IV.8b. Nous constatons qu'à l'anode, $W_A(\text{test } N^\circ 3) > W_A(\text{test } N^\circ 2) > W_A(\text{test } N^\circ 1) \gg 1$; alors qu'à la cathode, $W_C(\text{test } N^\circ 3) \approx W_C(\text{test } N^\circ 2) \approx W_C(\text{test } N^\circ 1) \approx 1,1$. L'ordre de grandeur du coefficient W à la sortie de l'anode est significativement plus important que celui à la cathode. Cela ne signifie pas que la quantité d'eau produite lors de la réaction des gaz ayant perméé est plus importante à l'anode qu'à la cathode. En effet, la valeur du débit molaire d'eau dépend du débit molaire en hydrogène et en air en excès à l'anode et à la cathode. Le débit molaire en oxygène et en azote à la sortie de la cathode est largement plus important que celui de l'hydrogène à la sortie de l'anode du fait des coefficients stœchiométriques des réactifs (cf. Section IV.1). Dans tous les cas, de l'eau liquide est présente dans les flux à la sortie de la cathode et de l'anode.

IV.4.3 Pourcentage de surface mouillée de l'AME

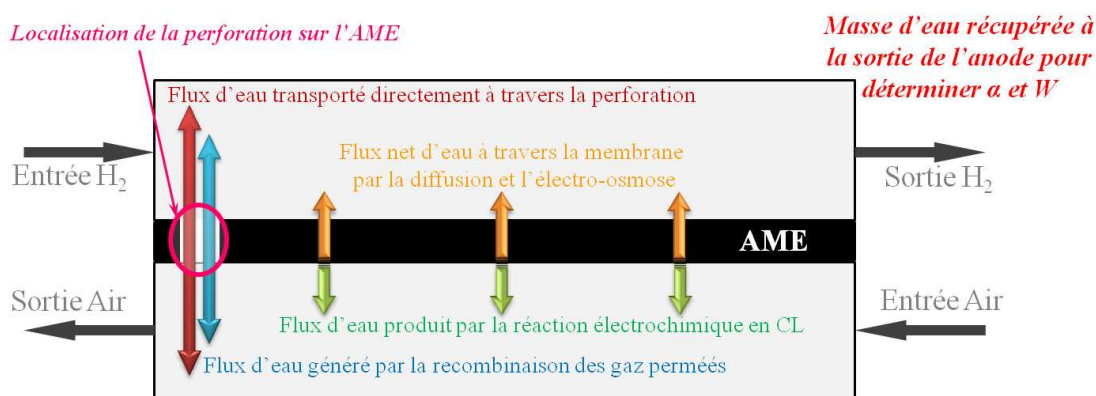


FIGURE IV.9 – Schéma représentatif des flux d'eau dans une pile dont l'AME est perforé.

Le pourcentage de surface mouillée dans les trois tests est reporté dans le Tableau IV.2. Pour le test N°1 où l'AME est sain, en considérant la valeur moyenne du coefficient de partage en eau de 0,25, nous pouvons estimer le pourcentage de surface mouillée de la cathode et de l'anode grâce aux équations II.51 et II.52, soit 34% à la cathode et 37% à l'anode. Pour les tests N°2 et N°3, les valeurs du coefficient d'état de l'eau W du flux à la sortie de la cathode pour les trois tests sont très proches les unes des autres, autour de 1,1 (cf. Figure IV.8b). Donc, nous faisons une approximation en considérant que le pourcentage de surface mouillée des tests N°2 et N°3 est du même ordre de grandeur que celui du test N°1, c'est-à-dire environ 34%. A l'anode, les valeurs du coefficient W augmentent avec la taille de la perforation de l'AME. Cela indique que la surface mouillée augmente avec la taille de la perforation. A noter que l'équation II.52 donne les valeurs du pourcentage de la surface mouillée à l'anode des tests N°2 et N°3, est de 44% et de

54% respectivement, mais ces valeurs ne sont qu'indicatives puisque le modèle ne prend pas en compte l'existence de la perforation.

Tableau IV.2 – Pourcentage de surface mouillée dans les trois tests. Test N°1 : AME sans trou, Test N°2 : AME perforé par une punaise de 0,7 mm de diamètre, Test N°3 : AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre.

	Anode	Cathode
Test N°1	37%	34%
Test N°2	44%	≈34%*
Test N°3	54%	≈34%*

* Estimation à partir de la valeur du coefficient W en comparant au test N°1

IV.5 Suivi de tension de la pile

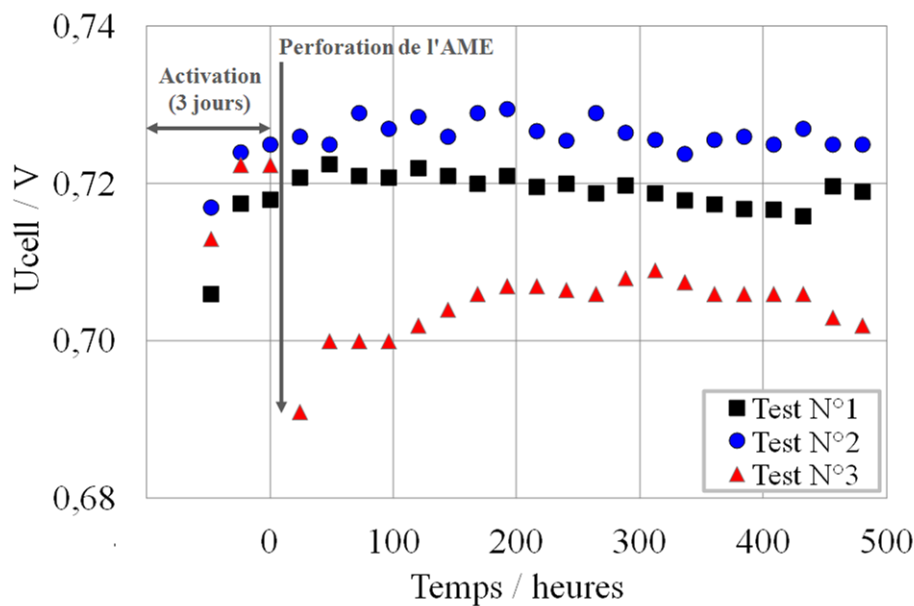


FIGURE IV.10 – Suivi de tension de la pile au cours des tests à densité de courant constante de 300 mA cm^{-2} . Les AME ont été perforés à $t=0 \text{ h}$. Test N°1 : AME sans trou, Test N°2 : AME perforé par une punaise de 0,7 mm de diamètre, Test N°3 : AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre.

Le suivi de tension de la pile U_{cell} des trois tests est représenté en Figure IV.10. Avant la perforation, les valeurs de la tension de la pile des trois AME activés sont proches, approximativement de 0,72 V (à $t=0 \text{ h}$ en Figure IV.10). Une fois l'AME perforé, la tension de la pile du test N°3 (AME perforé par punaise de 1,2 mm de diamètre) diminue immédiatement de 40 mV, puis la tension varie en deux étapes :

- Dans les 200 premières heures, la tension augmente de 0,69 à 0,71 V. Cela pourrait correspondre à la phase transitoire où l’humidité dans la cellule augmente du fait de la combustion des réactifs ayant perméé.
- De 200 heures à 500 heures, la tension diminue, probablement à cause de la dégradation de la membrane et du catalyseur par l’échauffement local de l’AME par combinaison chimique des deux gaz réactifs.

Au contraire, la perforation par la punaise de 0,7 mm de diamètre (test N°2) semble ne pas avoir d’impact direct sur les performances de la pile car la perforation n’affecte pas la tension de la pile. Au cours du test, les valeurs de tension de la pile des tests N°1 (test de référence) et N°2 sont proches et varient légèrement, elles sont également plus élevées que la tension de pile lors du test N°3. Le tableau IV.3 donne la vitesse de dégradation de la tension de la pile pendant les trois tests.

Tableau IV.3 – Vitesse de dégradation de la tension de la pile pendant les trois tests.

	Vitesse de dégradation de la tension / $\mu V h^{-1}$
Test N°1 (de 0 à 500 h)	5
Test N°2 (de 0 à 500 h)	6
Test N°3 (de 200 à 500 h)	16

IV.6 Spectroscopie d’impédance électrochimique

La spectroscopie d’impédance permet d’estimer les paramètres dans le circuit électrique équivalent. Les valeurs de ces paramètres peuvent être obtenues grâce à l’ajustement des spectres. Dans le chapitre précédent, le circuit électrique équivalent employé (cf. Section II.3.1.2) est composé d’une résistance ohmique et de deux circuits, un pour chaque électrode. Dans ce chapitre, les Sections IV.2 et IV.3 montrent l’existence d’un court circuit interne au sein de la pile à cause de la perforation de l’AME. Ce court circuit interne peut être représenté par une résistance en parallèle avec le circuit électrique équivalent mentionné précédemment (cf. Section II.3.1.2). La valeur du court circuit interne du test N°3 (AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre) est estimée de $11 \pm 1 \Omega cm^2$, ce qui est significativement plus important que les autres résistances (R_{ohm} , $R_{ct,C,ég}$, $R_{diff,C}$) dans le circuit électrique équivalent. Pour cela, la contribution du court circuit interne peut être considérée comme négligeable donc dans cette étude, le court circuit interne n’a pas été pris en compte lors de l’ajustement des spectres d’impédance.

IV.6.1 Résistance ohmique

L’évolution de la résistance ohmique R_{ohm} au cours des trois tests est représentée en Figure IV.11. Avant la perforation ($t=0 h$), les valeurs de R_{ohm} des trois AME sont comparables. Parmi les trois tests, la valeur de R_{ohm} diminue avec la taille de perforation : $R_{ohm}(test N°1) > R_{ohm}(test N°2) > R_{ohm}(test N°3)$. Cela est probablement causé par

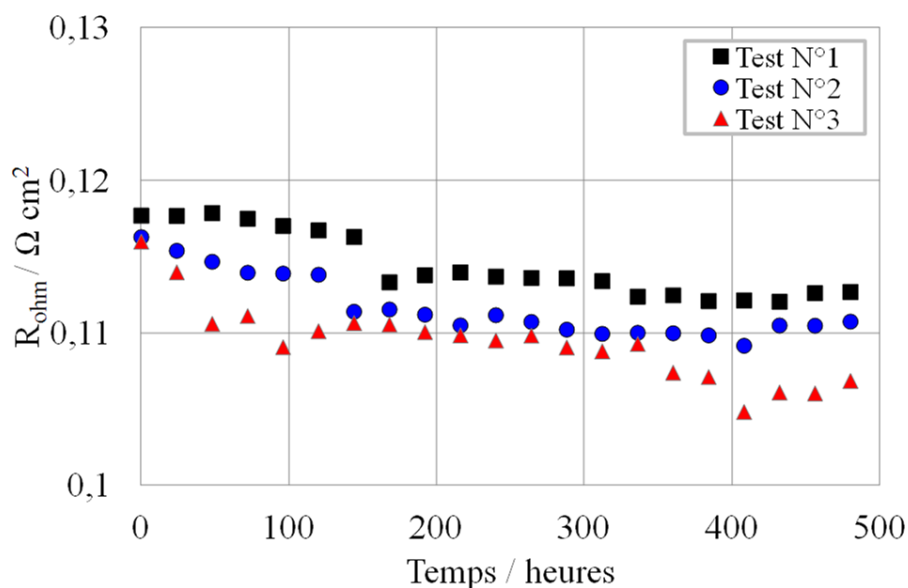


FIGURE IV.11 – Résistance ohmique R_{ohm} au cours des tests à densité de courant constante de 300 mA cm^{-2} .

l'eau supplémentaire produite lors de la combustion des réactifs ayant perméé à travers la membrane et à travers la perforation, ce qui augmente l'humidité dans la cellule. Cette hypothèse est confirmée par l'évolution du coefficient de partage en eau (Figure IV.8a) et du coefficient W (Figure IV.8b).

Pour chaque test, la valeur de R_{ohm} diminue légèrement, approximativement de 5% après 500 heures de fonctionnement, avec une vitesse de diminution très proche et d'environ $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ Ω cm}^2 \text{ h}^{-1}$. En plus de l'humidification supplémentaire, la diminution de R_{ohm} peut également être causée par une certaine diminution de l'hydrophobicité de l'AME et des GDL à cause de la formation des groupements oxygénés à la surface de ces matériaux carbonés (cf. Section I.4.6), ce qui est en cohérence avec l'augmentation de la résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ (cf. Section IV.6.3). Par conséquent, la rétention de l'eau liquide au sein de la pile est accentuée au cours du test, ce qui facilite le transport des protons dans la membrane.

IV.6.2 Résistance au transfert de charges cathodique équivalente

La Figure IV.12 montre la variation de la résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,éq}$ pendant les tests. Avant la perforation, les valeurs de la $R_{ct,C,éq}$ des trois AME activés sont proches, au voisinage de $0,19 \text{ Ω cm}^2$. Pour le test N°1 (test de référence), la variation de $R_{ct,C,éq}$ est peu significative avec une vitesse d'augmentation de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ Ω cm}^2 \text{ h}^{-1}$ (soit 3% après 500 heures du fonctionnement). Pour le test N°2 (AME perforé par une punaise de $0,7 \text{ mm}$ de diamètre), $R_{ct,C,éq}$ augmente légèrement avec une vitesse d'augmentation de $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ Ω cm}^2 \text{ h}^{-1}$. Après 500 heures de fonctionnement, la valeur de $R_{ct,C,éq}$ augmente d'environ 9%. Par contre, pendant le test N°3 (AME perforé par une punaise de $1,2 \text{ mm}$ de diamètre), la valeur de $R_{ct,C,éq}$ évolue en deux étapes :

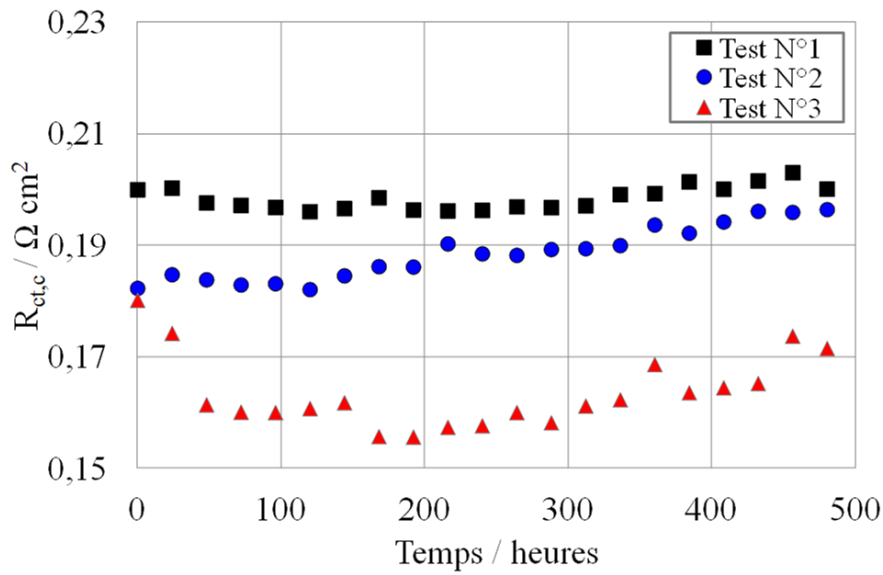


FIGURE IV.12 – Résistance de transfert de charge cathodique équivalente $R_{ct,C,ég}$ au cours des tests à densité de courant constante de 300 mA cm^{-2} .

Tableau IV.4 – Vitesse d’augmentation de la résistance de transfert de charge cathodique équivalente $R_{ct,C,ég}$ pendant les trois tests.

	Vitesse d’augmentation de $R_{ct,C,ég}$ / $\Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$
Test N°1 (de 0 à 500 h)	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Test N°2 (de 0 à 500 h)	$3,1 \cdot 10^{-5}$
Test N°3 (de 200 à 500 h)	$5,3 \cdot 10^{-5}$

- Dans les 200 premières heures, la valeur de la $R_{ct,C,ég}$ diminue de $0,18$ à $0,155 \Omega \text{ cm}^2$ avec une vitesse de diminution de $1,3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$. Cela ne signifie pas que le pouvoir catalytique est régénéré. En effet, la perforation avec la punaise de $1,2 \text{ mm}$ de diamètre favorise la perméation de l’hydrogène et la production d’eau supplémentaire du fait de la combustion de ce flux d’hydrogène. Cela augmente l’humidité dans la pile et donc améliore la cinétique de la réaction [ZTS+08, KSR+09].
- De 200 heures à 500 heures, la valeur de la $R_{ct,C,ég}$ augmente de $0,155$ à $0,171 \Omega \text{ cm}^2$ avec une vitesse d’augmentation de $5,3 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$. Cette augmentation est en cohérence avec la dégradation de la tension de la pile U_{cell} (Figure IV.10), ce qui peut être dû à la dégradation de la couche catalytique (CL), au moins dans la zone de la perforation. La combustion exothermique de l’hydrogène ayant perméé à travers la membrane atteint un certain niveau et peut endommager la pile de manière irréversible : par exemple par la perte du support carboné, le détachement ou encore l’agglomération du catalyseur, etc.

La vitesse d'augmentation de $R_{ct,C,eq}$ pendant les trois tests est donnée dans le Tableau IV.4. Par ailleurs, la pseudocapacité Q_C et l'exposant n_C du CPE cathodique ont été estimés par l'ajustement des spectres : l'exposant n_C varie de 0,96 à 1. La capacité équivalente C_C déduite à partir de l'équation II.29, est proche de $0,032 \pm 0,003 F cm^{-2}$, cette valeur n'a pas été modifiée au cours des tests.

IV.6.3 Résistance de diffusion

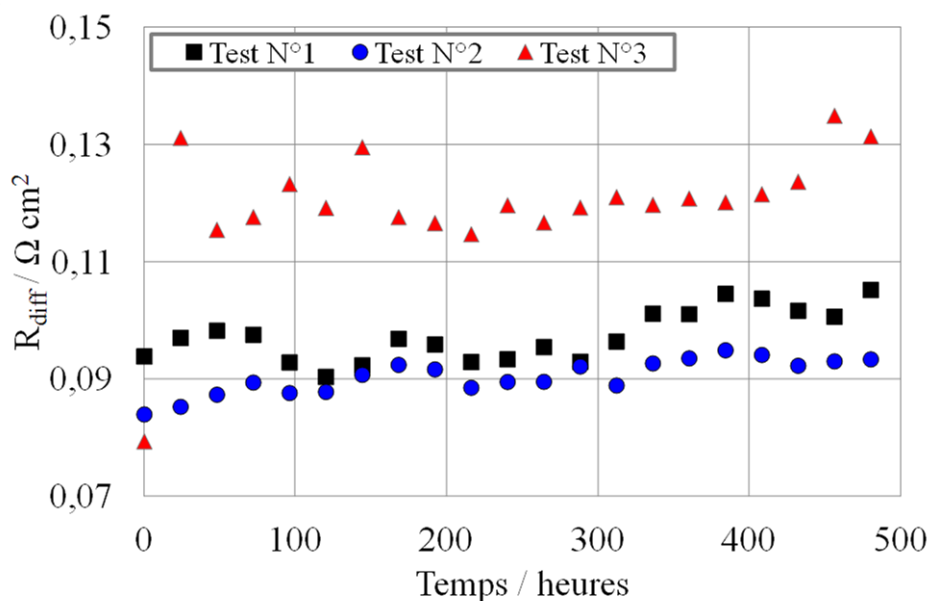


FIGURE IV.13 – Résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ au cours des tests à densité de courant constante de $300 mA cm^{-2}$.

L'évolution de la résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ pendant les trois tests est représentée en Figure IV.13. Les trois AME activés ($t=0 h$) ont une $R_{diff,C}$ très proche, de $0,084 \pm 0,005 \Omega cm^2$. En comparaison avec le test N°1 (test de référence), la valeur de $R_{diff,C}$ du test N°2 (AME perforé par une punaise de $0,7 mm$ de diamètre) est du même ordre de grandeur. Au contraire, pour le test N°3, la valeur de $R_{diff,C}$ augmente significativement une fois l'AME perforé par une punaise de $1,2 mm$ de diamètre. L'important flux de perméation des réactifs peut réduire l'excès des réactifs. De plus, l'eau supplémentaire produite issue de cette perméation peut rendre plus difficile le transfert de matière, comme expliqué ci-dessous.

Pendant le fonctionnement de la PEMFC à long terme, les espèces carbonées (le support carboné du catalyseur et les GDL) peuvent être oxydées (cf. Section I.4.6). Dans cette thèse, lors des tests, la valeur du potentiel cathodique est modérée, de $0,7 V$ environ (Figure IV.10). De plus, la pile est humidifiée correctement lors du fonctionnement. Donc l'oxydation de carbone en CO_2 peut être négligée. D'autre part, la formation de groupements oxygénés en surface du carbone peut augmenter l'hydrophilicité de la couche catalytique et des GDL et ainsi favoriser la rétention d'eau liquide dans la pile. En conséquence, l'eau liquide peut boucher des pores de catalyseur et empêcher la diffusion de

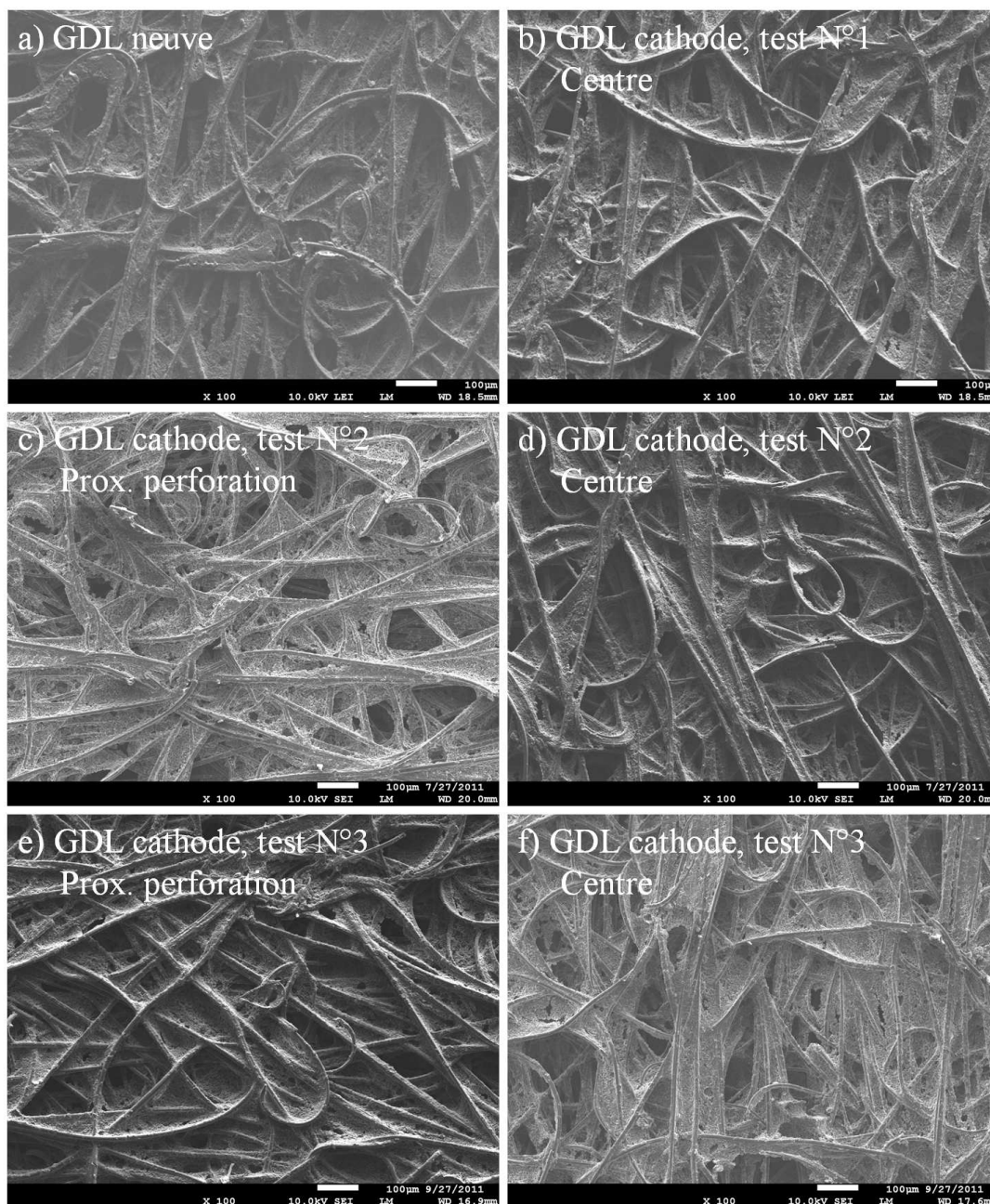


FIGURE IV.14 – Les GDL avant et après les tests. a) GDL neuve, b) GDL cathodique du test N°1 (centre), c) GDL cathodique du test N°2 (à proximité de la perforation), d) GDL cathodique du test N°2 (centre), e) GDL cathodique du test N°3 (à proximité de la perforation), f) GDL cathodique du test N°3 (centre).

l'oxygène vers les sites actifs de catalyseur [Boi05].

Pour les trois tests, la valeur de $R_{diff,C}$ augmente d'environ 12% avec une vitesse d'augmentation de $2,1 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$. Cela résulte probablement de la formation de groupements oxygénés à la surface du carbone. Les GDL avant et après les tests ont été observées par SEM. Comme montré sur la Figure IV.14, nous n'observons pas de différence significative de morphologie à la surface des GDL avant et après les cyclages. Cependant, la technique SEM ne permet pas de quantifier la dégradation des GDL. Dans tous les cas, nous n'observons pas de différence de vitesse d'augmentation de $R_{diff,C}$; l'effet de la perforation de l'AME sur le vieillissement de GDL est négligeable.

IV.7 Conclusion

L'effet de la taille d'une perforation au niveau de l'AME sur le vieillissement de la PEMFC mono-cellule a été étudié en comparant au comportement d'un AME sans perforation (test N°1) fonctionnant dans les mêmes conditions opératoires. La perforation faite avec une punaise de 0,7 mm de diamètre (test N°2) ne cause pas une chute de tension immédiate. Elle favorise légèrement la perméation de l'hydrogène. La vitesse de dégradation de la résistance de transfert de charge cathodique $R_{ct,C}$ de l'AME avec une telle perforation est 2,4 fois plus importante que celle du test N°1. Au contraire, la perforation avec une punaise de 1,2 mm de diamètre (test N°3) entraîne une chute de tension immédiate de 40 mV et l'augmentation significative de la résistance de diffusion de l'oxygène $R_{diff,C}$ due à la perméation importante de l'hydrogène : réduction de l'excès de réactifs et bouchage des pores de catalyseur à cause de l'eau supplémentaire produite au cours de la recombinaison chimique des réactifs ayant perméé. La vitesse de dégradation de la résistance de transfert de charge cathodique $R_{ct,C}$ de l'AME avec une telle perforation est 3,5 fois plus grande que celle du test N°1. D'autre part, les voltammogrammes de CV et LSV changent brusquement après la perforation avec la punaise de 1,2 mm de diamètre (test N°2), ce qui confirme l'existence d'un court circuit interne dans la pile. Par ailleurs, l'augmentation de la résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ est probablement due à la formation de groupements oxygénés en surface des espèces carbonées car l'oxydation du carbone en CO_2 est considérée comme négligeable dans les conditions opératoires douces (potentiel cathodique modéré et bonne humidification de l'air) lors des tests dans cette étude.

Une perspective de l'étude sur la perforation de l'AME, pourrait consister à établir le lien entre la valeur de la résistance de court circuit et la taille de la perforation. Pour cela, une perforation par laser qui donne une perforation régulière et facilite la détermination de la taille de perforation, sera plus fiable que la perforation par une punaise. La présente technique CV ne permet pas d'estimer l'ECSA du catalyseur de l'AME perforé. Donc une technique pour la détermination d'ECSA en cas de l'AME perforé est également envisagée. D'autre part, des études en mono-cellule fragmentée sont également souhaitées afin de pouvoir mieux comprendre des phénomènes locaux sur l'AME lors du fonctionnement d'un AME perforé. En plus de l'étude en mono-cellule, la comparaison du fonctionnement d'un stack défectueux dont une cellule est perforée avec un stack sain sera envisagée. Cela permettra de mettre en évidence l'influence de la cellule défectueuse sur les performances et la dégradation de l'ensemble du stack. Une simulation complexe diphasique est également souhaitée pour prévoir l'impact de la perforation sur l'écoulement local des flux dans la pile et estimer la température de la surchauffe induite par la combustion des réactifs à travers la perforation.

CONCLUSION GENERALE

L'humidité dans la pile joue un rôle important lors du fonctionnement de la PEMFC car elle influe à la fois sur les performances et sur le vieillissement de la pile. De plus, des trous dans la membrane peuvent se former pendant le fonctionnement. Ces trous peuvent également avoir des impacts sur la gestion de l'eau et accélérer la dégradation de la pile. Dans cette thèse, afin de pouvoir connaître les mécanismes de dégradations, deux modes de dégradation de piles à combustible ont été étudiés, dans le cas de mono-cellules de 25 cm^2 et de 100 cm^2 : l'effet du cyclage d'humidification du flux d'air, puis l'effet d'une perforation de l'AME. La comparaison des comportements des deux piles de taille différente exposées au cyclage à faible HR, sert comme une étude préliminaire de l'effet d'échelle de la PEMFC.

L'étude du cyclage à forte (62%/100% HR) et à faible HR (62%/0% HR) d'air de la pile de 25 cm^2 en comparant à celle fonctionnant à HR constante (62% HR), a montré que la forte HR accélère la perte de surface électroactive par agglomération des particules de catalyseur mais elle n'accélère pas la dégradation de la membrane. L'expérience a été arrêtée volontairement après 1500 h de fonctionnement ; au contraire, la faible HR favorise la formation des micro-trous au sein de la membrane et la perméation de l'hydrogène augmente dramatiquement ce qui réduit significativement la durée de vie de la pile, du fait de la combustion de l'hydrogène sur l'électrode du compartiment cathodique. Ainsi, cet AME a été détruit en 650 h. Comparée aux travaux antérieurs d'autres équipes de recherche sur le cyclage d'HR généralement réalisés par alternance de gaz sec/saturé, cette étude a mis en évidence séparément les effets de forte et de faible HR.

L'étude de l'effet d'échelle de deux piles de 25 cm^2 et de 100 cm^2 fonctionnant en cyclage à faible HR a montré que les mécanismes de dégradation ne sont pas identiques pour les deux échelles. Contrairement au comportement de la pile de 25 cm^2 , pour la grande pile de 100 cm^2 , un volume mort, permettant à l'eau liquide formée de stagner dans la pile, est probablement présent. Ceci favorise l'humidification de l'AME pendant la phase où l'air est sec. De fait, l'AME est moins soumis à des changements d'humidité et donc n'est pas endommagé. Par conséquent, aucune augmentation de la perméation de l'hydrogène n'a été observée pour la grande pile ayant été soumise au cyclage à faible HR. Donc l'extrapolation des résultats en mono-cellule de petite taille vers une de grande taille n'a pas été validée. La différence de comportement entre les deux piles de 25 cm^2 et de 100 cm^2 provient également du design différent des plaques bipolaires et de la nature différente du matériau de ces plaques, avec des propriétés d'hydrophobicité probablement différentes. La résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ est plus importante en 0% HR que celle en 62% suite à une hydratation plus faible. La raison pour laquelle la résistance

CONCLUSION GENERALE

de diffusion de l'oxygène avec l'air sec est plus importante que celle avec l'air humimidifié n'a pas pu être interprétée.

L'effet de la perforation par une punaise de l'AME de la pile de 100 cm^2 a été également étudié en comparant avec un AME sain sans perforation. Les résultats montrent que la perforation par une punaise de $0,7\text{ mm}$ de diamètre augmentait légèrement la perméation de l'hydrogène mais il ne cause pas la chute immédiate de la tension de la cellule. Concernant la perforation par une punaise de $1,2\text{ mm}$ de diamètre, une fois l'AME perforé, la tension chute de 40 mV immédiatement, la perméation de l'hydrogène augmente significativement et la résistance de diffusion augmente immédiatement à cause de la réduction de la quantité des réactifs du fait de la perméation à travers la membrane. La forme des voltammogrammes obtenus par voltammétries linéaire LSV et cyclique CV change brusquement, indiquant l'existence d'un court circuit interne au sein de la pile.

Comme la plupart des présents travaux de recherche sur les dégradations et la durabilité de la PEMFC, les études dans cette thèse ont été réalisées, à l'échelle laboratoire avec des piles mono-cellule, afin de pouvoir déterminer les mécanismes de dégradation liés à l'étude elle-même. Cependant des études de fonctionnement en stack seront plus pertinentes dans le cadre des applications automobiles et stationnaires et dont l'objectif à court terme consistera à étudier le vieillissement d'un stack soit soumis à des défaillances des systèmes de régulation soit soumis à des défauts sur un (ou des) composant(s) interne(s). L'analyse des mécanismes de dégradation liés aux paramètres opératoires en mono-cellule devrait permettre de pouvoir anticiper les résultats en stack. Dans le cas, d'un défaut dans une des cellules, l'emplacement de cette cellule dans le stack aura certainement des conséquences sur le vieillissement du stack dans son ensemble.

Concernant les outils de diagnostic, la préparation d'échantillon pour TEM est à améliorer pour que le processus de préparation d'échantillon n'abîme pas la membrane. La technique MRI n'a pas pu être valorisée dans cette thèse à cause de la faible quantité d'eau dans la membrane et donc le faible signal détecté par la sonde MRI. Cette technique est très intéressante pour visualiser en 2D la prise en eau de la membrane. Ainsi, un imageur ^1H RMI ayant une puissance de champ magnétique plus importante est envisagé pour pouvoir détecter la membrane fine avec une faible prise en eau. D'autre part, pour pouvoir mieux caractériser la distribution de taille des particules, le traitement des images par Matlab[®] est envisagé. Afin de réaliser des études en stack, le développement des techniques fiables pour mesurer le flux de la perméation de l'hydrogène et pour estimer l'ECSA du catalyseur sera indispensable car les techniques CV et LSV ne sont valables que pour des piles mono-cellule. Celles-ci sont en train d'être mises au point dans les travaux de thèse de Y. Chatillon au LRGP.

Table des figures

I.1	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM	17
I.2	Les composants constitutifs d'une PEMFC	18
I.3	Structure chimique de la membrane PFSA [SRW09].	19
I.4	Mécanismes de grossissement des nanoparticules de catalyseur <i>Pt</i> . a) Agglomération inter-particulaire en couche catalytique ; b) Redéposition des particules de <i>Pt</i> en couche catalytique ; c) Reprécipitation des particules de <i>Pt</i> dans la membrane.	25
I.5	Diagramme d'équilibres tension-pH du système platine-eau, à 25°C.	26
I.6	Distribution de taille des particules de catalyseur vieilli par redéposition a) et par agglomération b). Courbes fictives pour illustration.	27
II.1	Travaux du projet ANR DamaS au LRGP.	49
II.2	Schéma représentatif du banc expérimental au LRGP adapté aux PAC de 25 cm ² et de 100 cm ²	50
II.3	Plaques bipolaires employées. a) Plaque anodique, PAC de 25 cm ² , b) Plaque cathodique, PAC de 25 cm ² , c) Plaque anodique, PAC de 100 cm ² N°1, d) Plaque cathodique, PAC de 100 cm ² N°1, e) Plaques anodique et cathodique, PAC de 100 cm ² N°2.	52
II.4	Coupe latérale de l'humidificateur - colonne garnie.	55
II.5	a) Les courbes expérimentales réalisées sur les PAC de 25 cm ² /100 cm ² N°2 à 55°C avec l'hydrogène sec et l'air humidifié à 62% HR ; b) Un exemple de courbe caractéristique courant/tension d'une pile de type PEM [GKSW05], courbe fictive pour illustration.	59
II.6	Linéarisation d'un système non linéaire (PAC) autour d'un point de fonctionnement stationnaire par des signaux de faible amplitude [Boi05].	60
II.7	Exemple de spectre d'impédance dans le plan de Nyquist, mesuré sur la PAC mono-cellule de 100 cm ² N°2 neuve b) et le circuit électrique équivalent a).	62
II.8	Cas possibles pour la valeur du coefficient de partage [Boi05, Hua09b]	65
II.9	Présentation de l'élément dx servant de base pour le bilan de matière de l'écoulement piston. La surface active est la surface géométrique des AME carrés utilisés pour lesquels $H = L$	66
II.10	Voltammogramme cyclique réalisé sur la PAC mono-cellule de 100 cm ² N°2 neuve avec une vitesse de balayage de 50 mV s ⁻¹	69
II.11	Voltammogramme linéaire enregistré sur la PAC mono-cellule de 100 cm ² N°2 neuve avec une vitesse de balayage de 2 mV s ⁻¹	71

II.12 Signal ^1H NMR enregistré sur un AME neuf par le spectromètres Bruker [®] DSX300.	72
II.13 Trois méthodes d'humidification différentes des échantillons pour ^1H NMR. a) Humidification entre deux plaques bipolaires, b) Humidification dans une colonne garnie, c) Humidification dans une chambre en verre hermétique.	74
III.1 Protocoles schématiques des cyclages à forte a) et à faible b) HR de l'air et du test à HR constante c).	83
III.2 Suivi de tension pendant le cyclage à forte HR (62%/100%) à 300 mA cm^{-2} et à 55°C	85
III.3 Evolution du coefficient de partage en eau α a) et du coefficient d'état de l'eau W à la sortie cathodique/anodique b) au cours du cyclage à forte HR (62%/100%)	87
III.4 Résistance ohmique R_{ohm} au cours du cyclage à forte HR (62%/100%).	88
III.5 Résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,ég}$ au cours du cyclage à forte HR (62%/100%).	90
III.6 Résistance de diffusion cathodique $R_{diff,c}$ au cours du cyclage à forte HR (62%/100%).	91
III.7 Densité de courant correspondant à la perméation de l'hydrogène au cours du cyclage à forte HR (62%/100%) et du test à HR constante.	92
III.8 ECSA normalisée au cours du cyclage à forte HR (62%/100%) et du test à HR constante.	93
III.9 Images TEM de lasection transversale des AME avant et après les tests. a) AME neuf, b) Agrandissement de la zone de la membrane de l'AME neuf, c) AME ayant subi le cyclage à forte HR et d) AME ayant subi le test à HR constante.	94
III.10 Spectres ^1H NMR de l'AME neuf et de l'AME ayant subi le cyclage à forte HR, mesurés par spectromètre Bruker DXS300 (7T, fréquence de résonance : 300 MHz).	96
III.11 Images TEM des agglomérats à la cathode avant et après le cyclage à forte HR. a) AME neuf, b) AME ayant subi le cyclage à forte HR.	97
III.12 Distribution des tailles de particules à la cathode a) et à l'anode b) de l'AME neuf et des AME ayant subi le cyclage à forte HR et le test à HR constante.	98
III.13 Images SEM de GDL neuf a) côté MPS, b) côté MPL ; GDL anodique ayant subi le cyclage à forte HR c) côté MPS, d) côté MPL ; GDL cathodique ayant subi le cyclage à forte HR e) côté MPS, f) côté MPL.	99
III.14 Suivi de tension pendant le cyclage à faible HR (62%/0%) à 300 mA cm^{-2} et à 55°C	101
III.15 Densité de courant correspondant à la perméation de l'hydrogène au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) et du test à HR constante	102
III.16 Coefficient de partage en eau α a) et coefficient W b) au cours du cyclage à faible HR (62%/0%).	103
III.17 Résistance ohmique R_{ohm} a) et résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,ég}$ équivalente b) au cours du cyclage à faible HR (62%/0%).	105

III.18	Résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ a) au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) et des spectres d'impédance b).	107
III.19	ECSA normalisée au cours du cyclage à faible HR (62%/0%).	108
III.20	Images TEM de section transversale des AME avant et après les tests. a) AME neuf, b) AME ayant subi le cyclage à faible HR et c) AME ayant subi le test à HR constante.	110
III.21	Spectres NMR 1H de l'AME neuf et de l'AME ayant subi le cyclage à faible HR, mesurés par spectromètre Bruker DXS300 (7T, fréquence de résonance : 300 MHz).	110
III.22	Distribution de taille des particules à la cathode a) et à l'anode b) de l'AME neuf et des AMEs ayant subi le cyclage à faible HR et le test à HR constante.	111
III.23	Suivi de tension pendant le cyclage à faible HR (62%/0%) enregistré sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2 à 300 $mA\ cm^{-2}$ et à 55°C, le coefficient stœchiométrique est égal à 1,5 pour l'hydrogène et 3 pour l'air.	114
III.24	Densité de courant correspondant à la perméation de l'hydrogène au cours des cyclages à faible HR (62%/0%) réalisés sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2 à 300 $mA\ cm^{-2}$ et à 55°C.	115
III.25	Plaques bipolaires plots de pile de de 100 cm^2 a) et de 25 cm^2 b).	116
III.26	Coefficient de partage en eau au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) réalisé sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2	117
III.27	Coefficient W du flux à la sortie de la cathode a) et de l'anode b) au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) réalisé sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2	118
III.28	Résistance ohmique R_{ohm} au cours de cyclages à faible HR (62%/0%) réalisés sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2	119
III.29	Résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) réalisé sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2	120
III.30	Résistance au transfert de charges cathodique équivalente $R_{ct,C,ég}$ au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) réalisé sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2	121
III.31	Spectres d'impédance réalisés sur la grande pile de 100 cm^2 au 35 ^{ième} cycle du cyclage à faible HR (62%/0%).	122
III.32	ECSA normalisée au cours du cyclage à faible HR (62%/0%) réalisé sur la pile de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2	122
III.33	Images TEM de section transversale des AME avant et après les tests. a) AME neuf, b) AME ayant subi le cyclage à faible HR de la pile de 25 cm^2 et c) AME ayant subi le cyclage à faible HR de la pile de 100 cm^2	123
III.34	Distribution de taille des particules à la cathode et à l'anode de l'AME neuf et des AME ayant subi le cyclage à faible HR des piles de 25 cm^2 et de 100 cm^2	125
III.35	Images SEM de GDL neuf a) côté MPS, b) côté MPL ; GDL canodique de la pile de 25 cm^2 ayant subi le cyclage à forte HR c) côté MPS, d) côté MPL ; GDL cathodique de la pile de 100 cm^2 ayant subi le cyclage à forte HR e) côté MPS, f) côté MPL.	126
IV.1	Localisation de la perforation par punaise sur l'AME a) et la plaque bipolaire utilisée b).	132

IV.2 Images des petit a) et grand b) trous faits dans deux AME distincts pour les tests N°2 et N°3, respectivement.	133
IV.3 Perméation de l'hydrogène au cours des tests. TestN°1 : AME sans trou, Test N°2 : AME perforé par une punaise de 0,7 mm de diamètre, Test N°3 : AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre.	134
IV.4 Voltammogrammes de LSV enregistrés à intervalle de temps régulier au cours du test N°3 (AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre).	134
IV.5 ECSA normalisée du catalyseur du côté cathodique au cours des tests. Test N°1 : AME sans trou, Test N°2 : AME perforé par une punaise de 0,7 mm de diamètre.	136
IV.6 Voltammogrammes de CV enregistrés à intervalle de temps régulier au cours du test N°3 (AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre).	137
IV.7 Comparaison des voltammogrammes de CV pendant le test N°3 : avant et après la perforation et celui corrigé en prenant en compte le court circuit interne déterminé par le voltammogramme de CV	137
IV.8 Coefficient de partage en eau α a) et coefficient W à la sortie de la pile au cours des tests. TestN°1 : AME sans trou, Test N°2 : AME perforé par une punaise de 0,7 mm de diamètre, Test N°3 : AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre.	139
IV.9 Schéma représentatif des flux d'eau dans une pile dont l'AME est perforé.	140
IV.10Suivi de tension de la pile au cours des tests à densité de courant constante de 300 mA cm ⁻² . Les AME ont été perforés à t=0 h. TestN°1 : AME sans trou, Test N°2 : AME perforé par une punaise de 0,7 mm de diamètre, Test N°3 : AME perforé par une punaise de 1,2 mm de diamètre.	141
IV.11Résistance ohmique R_{ohm} au cours des tests à densité de courant constante de 300 mA cm ⁻²	143
IV.12Résistance de transfert de charge cathodique équivalente $R_{ct,C,ég}$ au cours des tests à densité de courant constante de 300 mA cm ⁻²	144
IV.13Résistance de diffusion cathodique $R_{diff,C}$ au cours des tests à densité de courant constante de 300 mA cm ⁻²	145
IV.14Les GDL avant et après les tests. a) GDL neuve, b) GDL cathodique du test N°1 (centre), c) GDL cathodique du test N°2 (à proximité de la perforation), d) GDL cathodique du test N°2 (centre), e) GDL cathodique du test N°3 (à proximité de la perforation), f) GDL cathodique du test N°3 (centre).	146

Liste des tableaux

I.1	Résumé des mécanismes de dégradation des différents composants de la PEMFC.	41
II.1	Comparaison de vitesses de dégradation des trois AME ayant fonctionné aux conditions nominales.	77
III.1	Résumé des conditions opératoires des cyclages à forte et faible HR et du test à HR constante.	84
III.2	Pourcentage de surface mouillée lors du cyclage à forte HR de l'air et du test à HR constante.	88
III.3	Vitesse de perte d'ECSA normalisée pendant le cyclage à forte HR et le test à HR constante effectués à 300 mA cm^{-2} et à 55°C	93
III.4	Taille moyenne des nanoparticules de catalyseur des AMEs avant et après le cyclage à forte HR et le test à HR constante, déterminée par TEM et XRD.	97
III.5	Pourcentage de surface mouillée lors du cyclage à faible HR de l'air et du test à HR constante.	104
III.6	Vitesse de perte d'ECSA normalisée pendant le cyclage à faible HR et le test à HR constante, effectués à 300 mA cm^{-2} et à 55°C	109
III.7	Taille moyenne des nanoparticules de catalyseur des AME avant et après le cyclage à faible HR et le test à HR constante, déterminée par TEM et XRD.	112
III.8	Pourcentage de surface mouillée lors du cyclage à faible HR de l'air, réalisé sur les piles de 25 cm^2 et sur celle de 100 cm^2	118
III.9	Taille moyenne des nanoparticules de catalyseur des AME avant et après le cyclage à faible HR, déterminée par TEM.	125
IV.1	Résumé des conditions opératoires des tests des AME perforés et de l'AME de référence.	133
IV.2	Pourcentage de surface mouillée dans les trois tests. Test N°1 : AME sans trou, Test N°2 : AME perforé par une punaise de $0,7 \text{ mm}$ de diamètre, Test N°3 : AME perforé par une punaise de $1,2 \text{ mm}$ de diamètre.	141
IV.3	Vitesse de dégradation de la tension de la pile pendant les trois tests.	142
IV.4	Vitesse d'augmentation de la résistance de transfert de charge cathodique équivalente $R_{ct,C,eq}$ pendant les trois tests.	144

Bibliographie

- [ACC⁺11] M. Ahn, Y.H. Cho, Y.H. Cho, J. Kim, N. Jung, and Y.E. Sung. Influence of hydrophilicity in micro-porous layer for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, **56** :2450 – 2457, 2011.
- [ACG02] P. Ascarelli, V. Contini, and R. Giorgi. Formation process of nanocrystalline materials from x-ray diffraction profile analysis : Application to platinum catalysts. *Journal of Applied Physics*, **91** :4556–4561, 2002.
- [AdOEE11] R.A. Antunes, M.C.L. de Oliveira, G. Ett, and V. Ett. Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells : A review of the main challenges to improve electrical performance. *Journal of Power Sources*, **196** :2945 – 2961, 2011.
- [AGMS11] S.M. Andersen, L. Grahl-Madsen, and E.M. Skou. Studies on PEM Fuel Cell noble metal catalyst dissolution. *Solid State Ionics*, **192** :602 – 606, 2011.
- [AKP⁺07] H.K. Atiyeh, K. Karan, B. Peppley, A. Phoenix, E. Halliop, and J. Pharoah. Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, **170** :111 – 121, 2007.
- [AMG06] F. Alcaide, Ó. Miguel, and H.J. Grande. New approach to prepare Pt-based hydrogen diffusion anodes tolerant to CO for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Catalysis Today*, **116** :408 – 414, 2006.
- [AMH10] B. Avasarala, R. Moore, and P. Haldar. Surface oxidation of carbon supports due to potential cycling under PEM fuel cell conditions. *Electrochimica Acta*, **55** :4765 – 4771, 2010.
- [Ant09] E. Antolini. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B : Environmental*, **88** :1–24, 2009.
- [AOEE10] R.A. Antunes, M.C.L. Oliveira, G. Ett, and V. Ett. Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** :3632 – 3647, 2010.
- [AOR05] A. Teliska, W.E. O’Grady, and D.E. Ramaker. Determination of O and OH Adsorption Sites and Coverage in Situ on Pt Electrodes from Pt L23 X-ray Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109** :8076–8084, 2005.
- [BAS⁺12] R. Balgis, G.M. Anilkumar, S. Sago, T. Ogi, and K. Okuyama. Nanostructured design of electrocatalyst support materials for high-performance PEM fuel cell application. *Journal of Power Sources*, **203** :26 – 33, 2012.

- [BDG⁺06] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, and M. A. Inbody. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *Journal of Power Sources*, **163** :76 – 81, 2006.
- [BELM06] R. Blunk, M. Hassan Abd E., D. Lisi, and Y. Mikhail. Polymeric composite bipolar plates for vehicle applications. *Journal of Power Sources*, **156** :151 – 157, 2006.
- [BFLR⁺10] C. Bonnet, L. Franck-Lacaze, S. Ronasi, S. Besse, and F. Lapique. PEM fuel cell Pt anode inhibition by carbon monoxide : Non-uniform behaviour of the cell caused by the finite hydrogen excess. *Chemical Engineering Science*, **65** :3050 – 3058, 2010.
- [BGW09] C.Y. Bai, M.D. Ger, and M.S. Wu. Corrosion behaviors and contact resistances of the low-carbon steel bipolar plate with a chromized coating containing carbides and nitrides. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** :6778 – 6789, 2009.
- [BMP⁺07] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J.E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.I. Kimijima, and N. Iwashita. Scientific aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell durability and degradation. *Chemical Reviews*, **107** :3904–3951, 2007.
- [Boi05] M. Boillot. Validation expérimentale d’outils de modélisation d’une pile à combustible de type PEM. *Thèse*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.
- [BSDF09] W. Bi, Q.H. Sun, Y.L. Deng, and T.F. Fuller. The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of Pt/C catalyst in PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*, **54** :1826 – 1833, 2009.
- [BWY⁺07] M.P. Brady, H. Wang, B. Yang, J.A. Turner, M. Bordignon, R. Molins, M. Abd Elhamid, L. Lipp, and L.R. Walker. Growth of Cr-Nitrides on commercial Ni-Cr and Fe-Cr base alloys to protect PEMFC bipolar plates. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** :3778 – 3788, 2007.
- [CBF⁺10] D. Conteau, C. Bonnet, D. Funfschilling, M. Weber, S. Didierjean, and F. Lapique. Detection of Liquid Water in PEM Fuel Cells’ Channels : Design and Validation of a Microsensor. *Fuel Cells*, **10** :520–529, 2010.
- [CCD⁺09] T. Colinart, A. Chenu, S. Didierjean, O. Lottin, and S. Besse. Experimental study on water transport coefficient in Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, **190** :230 – 240, 2009.
- [CCH⁺06] C.L. Chang, T.C. Chang, W.Y. Ho, J.J. Hwang, and D.Y. Wang. Electrochemical performance of PEM fuel cell with Pt-Ru electro-catalyst layers deposited by sputtering. *Surface and Coatings Technology*, **201** :4442 – 4446, 2006.
- [CDJM10] M. Chatenet, L. Dubau, N. Job, and F. Maillard. The (electro)catalyst|membrane interface in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell : Similarities and differences with non-electrochemical Catalytic Membrane Reactors. *Catalysis Today*, **156** :76 – 86, 2010.

- [CGD⁺02] N. Cunningham, D. Guay, J.P. Dodelet, Y. Meng, A.R. Hlil, and A.S. Hay. New materials and procedures to protect metallic PEM fuel cell bipolar plates. *Journal of the Electrochemical Society*, **149** :A905–A911, 2002.
- [CJC⁺10] T.T.H. Cheng, N.Y. Jia, V. Colbow, S. Wessel, and M. Dutta. Effect of gas composition on Ru dissolution and crossover in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **195** :4622 – 4627, 2010.
- [CKAT09] L. Cindrella, A.M. Kannan, R. Ahmad, and M. Thommes. Surface modification of gas diffusion layers by inorganic nanomaterials for performance enhancement of proton exchange membrane fuel cells at low RH conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** :6377 – 6383, 2009.
- [CLGT09] F.M. Collette, C. Lorentz, G. Gebel, and F. Thominet. Hygrothermal aging of Nafion[®]. *Journal of Membrane Science*, **330** :21 – 29, 2009.
- [CLH⁺04] D.E. Curtin, R.D. Lousenberg, T.J. Henry, P.C. Tangeman, and M.E. Tisack. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *Journal of Power Sources*, **131** :41 – 48, 2004.
- [CLLJ08] K.H. Cho, W.G. Lee, S.B. Lee, and H. Jang. Corrosion resistance of chromized 316L stainless steel for PEMFC bipolar plates. *Journal of Power Sources*, **178** :671 – 676, 2008.
- [CLS⁺09] C.G. Chung, L.K., Y.W. Sung, J.W. Lee, and J.S. Chung. Degradation mechanism of electrocatalyst during long-term operation of PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** :8974 – 8981, 2009.
- [CM10a] K.T. Cho and M.M. Mench. Coupled effects of flow field geometry and diffusion media material structure on evaporative water removal from polymer electrolyte fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** :12329 – 12340, 2010.
- [CM10b] K.T. Cho and M.M. Mench. Effect of material properties on evaporative water removal from polymer electrolyte fuel cell diffusion media. *Journal of Power Sources*, **195** :6748 – 6757, 2010.
- [CMF⁺09] A.M. Chaparro, A.J. Martín, M.A. Folgado, B. Gallardo, and L. Daza. Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** :4838 – 4846, 2009.
- [CMM⁺06] S.J.C. Cleghorn, D.K. Mayfield, D.A. Moore, J.C. Moore, G. Rusch, T.W. Sherman, N.T. Sisofo, and U. Beuscher. A polymer electrolyte fuel cell life test : 3 years of continuous operation. *Journal of Power Sources*, **158** :446 – 454, 2006.
- [CMP06] H.R. Colón-Mercado and B.N. Popov. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **155** :253 – 263, 2006.
- [CN11] W.C. Chang and M.T. Nguyen. Investigations of a platinum-ruthenium/carbon nanotube catalyst formed by a two-step spontaneous deposition method. *Journal of Power Sources*, **196** :5811 – 5816, 2011.

- [Con11] D. Conteau. Développement d'outils pour l'étude des écoulements diphasiques dans les canaux d'une pile à combustible de type PEM. *Thèse*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2011.
- [CPJ⁺10] J.H. Chun, K.T. Park, D.H. Jo, J.Y. Lee, S.G. Kim, E.S. Lee, J.Y. Jyoung, and S.H. Kim. Determination of the pore size distribution of micro porous layer in PEMFC using pore forming agents under various drying conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** :11148 – 11153, 2010.
- [CSG⁺07] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J.J. Zhang, D.T. Song, Z.S. Liu, H.J. Wang, and J. Shen. A review of PEM hydrogen Fuel Cell contamination : Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, **165** :739 – 756, 2007.
- [CTE⁺12] F.M. Collette, F. ThomINETTE, S. Escribano, A. Ravachol, A. Morin, and G. Gebel. Fuel cell rejuvenation of hygrothermally aged Nafion[®]. *Journal of Power Sources*, **202** :126 – 133, 2012.
- [CWY⁺06] A. Collier, H.j. Wang, X.Z. Yuan, J.J. Zhang, and D.P. Wilkinson. Degradation of polymer electrolyte membranes. *International Journal of Hydrogen Energy*, **31** :1838 – 1854, 2006.
- [CZT⁺07] X. Cheng, J.L. Zhang, Y.H. Tang, C.J. Song, J. Shen, D.T. Song, and J.J. Zhang. Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **167** :25 – 31, 2007.
- [DCK11] E. Dur, Ö.N. Cora, and M. Koç. Experimental investigations on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :7162 – 7173, 2011.
- [DDM⁺11] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, L. Guétaz, M. Chatenet, J. André, and E. Rossinot. Further insights into the durability of Pt₃Co/C electrocatalysts : Formation of *hollow* Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect. *Electrochimica Acta*, **56** :10658 – 10667, 2011.
- [DLM⁺10] J. Dillet, O. Lottin, G. Maranzana, S. Didierjean, D. Conteau, and C. Bonnet. Direct observation of the two-phase flow in the air channel of a proton exchange membrane fuel cell and of the effects of a clogging/unclogging sequence on the current density distribution. *Journal of Power Sources*, **195** :2795–2799, 2010.
- [DMC⁺10] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, and E. Rossinot. Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of pt₃co/c nanoparticles during proton-exchange membrane fuel cell operation. *Electrochimica Acta*, **56** :776 – 783, 2010.
- [DMKD07] S.R. Dhakate, R.B. Mathur, B.K. Kakati, and T.L. Dhami. Properties of graphite-composite bipolar plate prepared by compression molding technique for PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** :4537 – 4543, 2007.
- [DMP11] S.F. Du, B. Millington, and B.G. Pollet. The effect of Nafion ionomer loading coated on gas diffusion electrodes with in-situ grown Pt nanowires and their durability in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :4386 – 4393, 2011.

- [DSB⁺08] S.R. Dhakate, S. Shanna, A. Borah, R.B. Mathur, and T.L. Dhami. Development and characterization of expanded graphite-based nanocomposite as bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). *Energy & Fuels*, **22** :3329–3334, 2008.
- [DSC⁺10] S.R. Dhakate, S. Sharma, N. Chauhan, R.K. Seth, and R.B. Mathur. CNTs nanostructuring effect on the properties of graphite composite bipolar plate. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** :4195 – 4200, 2010.
- [FISS11] C. Francia, V.S. Ijeri, S. Specchia, and P. Spinelli. Estimation of hydrogen crossover through Nafion[®] membranes in PEMFCs. *Journal of Power Sources*, **196** :1833 – 1839, 2011.
- [FLBBL09] L. Franck-Lacaze, C. Bonnet, S. Besse, and F. Lapique. Effects of Ozone on the Performance of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *Fuel Cells*, **9** :562–569, 2009.
- [FLBC⁺10] L. Franck-Lacaze, C. Bonnet, E. Choi, J. Moss, S. Pontvianne, H. Poirot, R. Datta, and F. Lapique. Ageing of PEMFCs due to operation at low current density : Investigation of oxidative degradation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** :10472 – 10481, 2010.
- [FLH⁺09] Y. Fu, G.Q. Lin, M. Hou, B. Wu, H.K. Li, L.X. Hao, Z.G. Shao, and B.L. Yi. Optimized Cr-nitride film on 316L stainless steel as proton exchange membrane fuel cell bipolar plate. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** :453 – 458, 2009.
- [FIOSH⁺05] P.J. Ferreira, G.J. la O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H.A. Gasteiger. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells - A mechanistic investigation. *Journal of The Electrochemical Society*, **152** :A2256 – A2271, 2005.
- [FSL⁺10] K. Feng, Y. Shen, D.G. Liu, P.K. Chu, and X. Cai. Ni-Cr Co-implanted 316L stainless steel as bipolar plate in polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** :690 – 700, 2010.
- [FSM⁺08] K. Feng, Y. Shen, J.M. Mai, D.G. Liu, and X. Cai. An investigation into nickel implanted 316L stainless steel as a bipolar plate for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, **182** :145 – 152, 2008.
- [FWY⁺12] B. Fang, B.N. Wanjala, J. Yin, R. Loukrakpam, J. Luo, X. Hu, J. Last, and C.J. Zhong. Electrocatalytic performance of Pt-based trimetallic alloy nanoparticle catalysts in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37** :4627 – 4632, 2012.
- [GAPP98] L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, and E. Passalacqua. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, **43** :3675 – 3680, 1998.
- [GBCM12] S. Galbiati, A. Baricci, A. Casalegno, and R. Marchesi. Experimental study of water transport in a polybenzimidazole-based high temperature PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37** :2462 – 2469, 2012.
- [GCC⁺07a] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, and M. Chatenet. Detection of Pt^{z+} ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, **154** :B96 – B105, 2007.

- [GCC⁺07b] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Iojoiu, J.Y. Sanchez, E. Rossinot, and E. Claude. Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation - I. Platinum dissolution and redistribution within the MEA. *Journal of The Electrochemical Society*, **154** :B1106–B1114, 2007.
- [GDB05] F.H. Garzon, J. Davey, and R.L. Borup. Fuel cell catalyst particles size growth characterized by X-ray scattering methods. *ECS Transaction*, **1** :153–166, 2005.
- [GDKN12] M. Geormezi, V. Deimede, J.K. Kallitsis, and S. Neophytides. Polymer blends based on copolymers bearing both side and main chain pyridine units as proton exchange membranes for high temperature fuel cells. *Journal of Membrane Science*, **396** :57 – 66, 2012.
- [GHHM07] L. Gancs, B.N. Hult, N. Hakim, and S. Mukerjee. The impact of Ru contamination of a Pt/C electrocatalyst on its oxygen-reducing activity. *Electrochemical and Solid State Letters*, **10** :B150–B154, 2007.
- [GHZ08] D. Gerteisen, T. Heilmann, and C. Ziegler. Enhancing liquid water transport by laser perforation of a GDL in a PEM Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, **177** :348 – 354, 2008.
- [GKSW05] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, and F.T. Wagner. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B : Environmental*, **56** :9–35, 2005.
- [GS06] M.A.L. García and M.A. Smit. Study of electrodeposited polypyrrole coatings for the corrosion protection of stainless steel bipolar plates for the PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, **158** :397 – 402, 2006.
- [GS10] D. Gerteisen and C. Sadeler. Stability and performance improvement of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell stack by laser perforation of gas diffusion layers. *Journal of Power Sources*, **195** :5252 – 5257, 2010.
- [GSWZ10] Y. Gao, G.Q. Sun, S.L. Wang, and S. Zhu. Carbon nanotubes based gas diffusion layers in direct methanol fuel cells. *Energy*, **35** :1455 – 1459, 2010.
- [GZF⁺11] G. Gavello, J. Zeng, C. Francia, U.A. Icardi, A. Graizzaro, and S. Specchia. Experimental studies on Nafion[®] 112 single PEM-FCs exposed to freezing conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :8070 – 8081, 2011.
- [HCB⁺] B.T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, and S. Raël. Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell ageing in PEMFC. *Soumis à International Journal of Hydrogen Energy*.
- [HCB⁺12a] B.T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, and S. Raël. Experimental Investigation of Air Relative Humidity (RH) Cycling Tests on MEA/Cell Aging in PEMFC Part I : Study of High RH Cycling Test With air RH at 62%/100%. *Fuel Cells*, **12** :335–346, 2012.
- [HCB⁺12b] B.T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, and S. Raël. Experimental Investigation of Air Relative Humidity (RH) Cycling Tests on MEA/Cell Aging in PEMFC Part II : Study of Low RH Cycling Test With air RH at 62%/0%. *Fuel Cells*, **12** :347–355, 2012.

- [HCS05] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol. Bipolar plates for PEM fuel cells : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **30** :1297–1302, 2005.
- [HHCL09] D.H. Han, W.H. Hong, H.S. Choi, and J.J. Lee. Inductively coupled plasma nitriding of chromium electroplated AISI 316L stainless steel for PEMFC bipolar plate. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** :2387 – 2395, 2009.
- [HHX⁺05] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, and J. Abbott. Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells. *Fuel Cells*, **5** :302–308, 2005.
- [HLLCY11] T.F. Hung, S.H. Liao, C.Y. Li, and Y.W. Chen-Yang. Effect of sulfonated carbon nanofiber-supported Pt on performance of Nafion[®]-based self-humidifying composite membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Journal of Power Sources*, **196** :126 – 132, 2011.
- [HLM⁺99] P.L. Hentall, J.B. Lakeman, G.O. Mepsted, P.L. Adcock, and J.M. Moore. New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors. *Journal of Power Sources*, **80** :235 – 241, 1999.
- [HMP11] D.P. He, S.C. Mu, and M. Pan. Perfluorosulfonic acid-functionalized Pt/carbon nanotube catalysts with enhanced stability and performance for use in proton exchange membrane fuel cells. *Carbon*, **49** :82 – 88, 2011.
- [HTM09] Y. Hung, H. Tawfik, and D. Mahajan. Durability and characterization studies of polymer electrolyte membrane fuel cell’s coated aluminum bipolar plates and membrane electrode assembly. *Journal of Power Sources*, **186** :123–127, 2009.
- [Hua09a] B.T. Huang. Appauvrissement de l’oxygène d’un flux gazeux par voie électrochimique. *Rapport du Projet de la Fin d’Etudes*, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques - Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [Hua09b] B.T. Huang. Comparaison de la performance d’une pile à combustible fonctionnant en flux adapté et en flux constant. *Rapport de Master de recherche*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [HYK⁺08] I.U. Hwang, H.N. Yu, S.S. Kim, D.G. Lee, J.D. Suh, S.H. Lee, B.K. Ahn, S.H. Kim, and T.W. Lim. Bipolar plate made of carbon fiber epoxy composite for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **184** :90 – 94, 2008.
- [IAY⁺06] T. Ioroi, T. Akita, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, and K. Yasuda. Comparative study of carbon-supported Pt/Mo-oxide and PtRu for use as CO-tolerant anode catalysts. *Electrochimica Acta*, **52** :491 – 498, 2006.
- [IBK10] G. Inzelt, B. Berkes, and Á. Kriston. Temperature dependence of two types of dissolution of platinum in acid media. An electrochemical nanogravimetric study. *Electrochimica Acta*, **55** :4742 – 4749, 2010.
- [IGM⁺07] C. Iojoiu, E. Guilminot, F. Maillard, M. Chatenet, J.Y. Sanchez, E. Claude, and E. Rossinot. Membrane and active layer degradation following PEMFC steady-state operation - II. Influence of Pt^{z+} on membrane properties. *Journal of The Electrochemical Society*, **154** :B1115–B1120, 2007.

- [IKK⁺06] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, and Z. Ogumi. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, **51** :5746 – 5753, 2006.
- [Ina09] M. Inaba. Chemical Degradation of Perfluorinated Sulfonic Acid Membranes. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Chapitre 3, Partie I (Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA) :57 – 70, 2009.
- [ISY⁺08] T. Ioroi, H. Senoh, S.I. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, and K. Yasuda. Stability of corrosion-resistant magneli-phase Ti₄O₇-supported PEMFC catalysts at high potentials. *Journal of the Electrochemical Society*, **155** :B321–B326, 2008.
- [ITY⁺11] Y. Ishigami, K. Takada, H. Yano, J. Inukai, M. Uchida, Y. Nagumo, T. Hyakutake, H. Nishide, and M. Watanabe. Corrosion of carbon supports at cathode during hydrogen/air replacement at anode studied by visualization of oxygen partial pressures in a PEFC Start up/shut down simulation. *Journal of Power Sources*, **196** :3003 – 3008, 2011.
- [JAKL11] K. Jiao, I. E. Alaefour, G. Karimi, and X.G. Li. Cold start characteristics of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :11832 – 11845, 2011.
- [JKC⁺10] T.C. Jao, S.T. Ke, P.H. Chi, G.B. Jung, and S.H. Chan. Degradation on a PTFE/Nafion membrane electrode assembly with accelerating degradation technique. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** :6941–6949, 2010.
- [JKF06] R.C. Jiang, H.R. Kunz, and J.M. Fenton. Influence of temperature and relative humidity on performance and CO tolerance of PEM fuel cells with Nafion[®]-Teflon[®]-Zr(HPO₄)₂ higher temperature composite membranes. *Electrochimica Acta*, **51** :5596 – 5605, 2006.
- [JKKH08] W.S. Jeon, J.G. Kim, Y.J. Kim, and J.G. Han. Electrochemical properties of TiN coatings on 316L stainless steel separator for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Thin Solid Films*, **516** :3669 – 3672, 2008.
- [JMC⁺05] S. Joseph, J.C. McClure, R. Chianelli, P. Pich, and P.J. Sebastian. Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, **30** :1339 – 1344, 2005.
- [JMS⁺08] S. Joseph, J.C. McClure, P.J. Sebastian, J. Moreira, and E. Valenzuela. Polyaniline and polypyrrole coatings on aluminum for PEM fuel cell bipolar plates. *Journal of Power Sources*, **177** :161 – 166, 2008.
- [KBW⁺11] I. Kim, S. Bong, S. Woo, R.K. Mahajan, and H. Kim. Highly active 40 wt.% PtRu/C anode electrocatalysts for PEMFCs prepared by an improved impregnation method. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :1803 – 1812, 2011.
- [KCSPW04] S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, and D.P. Wilkinson. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *Journal of Power Sources*, **127** :127 – 134, 2004.
- [KK10] J.T. Kang and J.B. Kim. Membrane electrode assembly degradation by dry/wet gas on a pem fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** :13125 – 13130, 2010.

- [KKK⁺10] J.W. Kim, N.H. Kim, T. Kuilla, T.J. Kim, K.Y. Rhee, and J.H. Lee. Synergy effects of hybrid carbon system on properties of composite bipolar plates for fuel cells. *Journal of Power Sources*, **195** :5474 – 5480, 2010.
- [KKL⁺02] C.S. Kong, D.Y. Kim, H.K. Lee, Y.G. Shul, and T.H. Lee. Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **108** :185 – 191, 2002.
- [KLL08] T.H. Ko, Y.K. Liao, and C.H. Liu. Effects of Fabricated Gas Diffusion Layers with Different Reinforce Materials in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). *Energy & Fuels*, **22** :4092–4097, 2008.
- [KLT09] J. Kim, J. Lee, and Y. Tak. Relationship between carbon corrosion and positive electrode potential in a proton-exchange membrane fuel cell during start/stop operation. *Journal of Power Sources*, **192** :674 – 678, 2009.
- [KM07] A.M. Kannan and L. Munukutla. Carbon nano-chain and carbon nano-fibers based gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **167** :330 – 335, 2007.
- [KSR⁺09] H.T. Kim, K.Y. Song, T.V. Reshetenko, S.I. Han, T.Y. Kim, S.Y. Cho, M.K. Min, G.S. Chai, and S.C. Shin. Electrochemical analysis of polymer electrolyte membrane fuel cell operated with dry-air feed. *Journal of Power Sources*, **193** :515 – 522, 2009.
- [IAC⁺12] G. Álvarez, F. Alcaide, P.L. Cabot, M.J. Lázaro, E. Pastor, and J. Solla-Gullón. Electrochemical performance of low temperature PEMFC with surface tailored carbon nanofibers as catalyst support. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37** :393 – 404, 2012.
- [LBH⁺] F. Lapicque, C. Bonnet, B.T. Huang, Y. Chatillon, and G. Valentin. Ageing of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC)-General features and investigation of two typical examples. *Soumis à Journal of Applied Electrochemistry*.
- [LBHC12] F. Lapicque, C. Bonnet, B.T. Huang, and Y. Chatillon. Analysis and Evaluation of Aging Phenomena in PEMFCs. *Chapter 5 in " Fuel cell engineering : model-based approaches for analysis, control and optimization" edited by K. Sundmacher, Advances in Chemical Engineering Series, Elsevier , doi :10.1016/B978-0-12-386874-9.00009-9, 2012.*
- [LBL⁺09] A.M. Lopez, F. Barreras, A. Lozano, L. Gonzalez, J.A. Garcia, L. Valino, and R. Mustata. Experimental Study of the Durability of Two Different Coatings for Aluminium-based Bipolar Plates used in PEM Fuel Cell Stacks. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **12** :97–102, 2009.
- [LCLJ09] S.B. Lee, K.H. Cho, W.G. Lee, and H. Jang. Improved corrosion resistance and interfacial contact resistance of 316L stainless-steel for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates by chromizing surface treatment. *Journal of Power Sources*, **187** :318 – 323, 2009.
- [LCT⁺11a] C.W. Lin, C.H. Chien, J.Z. Tan, Y.J. Chao, and J.W.V. Zee. Chemical degradation of five elastomeric seal materials in a simulated and an accelerated PEM fuel cell environment. *Journal of Power Sources*, **196** :1955 – 1966, 2011.

- [LCT⁺11b] C.W. Lin, C.H. Chien, J.Z. Tan, Y.J. Chao, and J.W.V. Zee. Dynamic mechanical characteristics of five elastomeric gasket materials aged in a simulated and an accelerated PEM Fuel Cell environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :6756 – 6767, 2011.
- [LGT⁺10] H. Li, J. Gazzarri, K. Tsay, S.H. Wu, H.J. Wang, J.J. Zhang, S. Wessel, R. Abouatallah, N. Joos, and J. Schrooten. PEM fuel cell cathode contamination in the presence of cobalt ion (Co²⁺). *Electrochimica Acta*, **55** :5823 – 5830, 2010.
- [LHC03] S.J. Lee, C.H. Huang, and Y.P. Chen. Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell. *Journal of Materials Processing Technology*, **140** :688 – 693, 2003.
- [LHLC04] S.J. Lee, C.H. Huang, J.J. Lai, and Y.P. Chen. Corrosion-resistant component for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **131** :162 – 168, 2004.
- [LHM⁺08] S.H. Liao, C.H. Hung, C.C. M. Ma, C.Y. Yen, Y.F. Lin, and C.C. Weng. Preparation and properties of carbon nanotube-reinforced vinyl ester/nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **176** :175 – 182, 2008.
- [LHY⁺10] S.H. Liao, M.C. Hsiao, C.Y. Yen, C.C. M. Ma, S.J. Lee, A.S., M.C. Tsai, M.Y. Yen, and P.L. Liu. Novel functionalized carbon nanotubes as cross-links reinforced vinyl ester/nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **195** :7808 – 7817, 2010.
- [LJH⁺09] J.H. Lee, Y.K. Jang, C.E. Hong, N.H. Kim, P. Li, and H.K. Lee. Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar plates of fuel cells. *Journal of Power Sources*, **193** :523 – 529, 2009.
- [LK11] J.M. LaManna and S.G. Kandlikar. Determination of effective water vapor diffusion coefficient in pemfc gas diffusion layers. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :5021 – 5029, 2011.
- [LLH05] S.J. Lee, J.J. Lai, and C.H. Huang. Stainless steel bipolar plates. *Journal of Power Sources*, **145** :362 – 368, 2005.
- [LLHM09] R. Lin, B. Li, Y.P. Hou, and J.M. Ma. Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** :2369 – 2376, 2009.
- [LLK⁺09] K.H. Lee, S.H. Lee, J.H. Kim, Y.Y. Lee, Y.H. Kim, M.C. Kim, and D.M. Wee. Effects of thermal oxo-nitridation on the corrosion resistance and electrical conductivity of 446M stainless steel for PEMFC bipolar plates. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** :1515 – 1521, 2009.
- [LLT⁺06] Z. Luo, D. Li, H. Tang, M. Pan, and R. Ruan. Degradation behavior of membrane-electrode-assembly materials in 10-cell PEMFC stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, **31** :1831 – 1837, 2006.
- [LLW07] F.Q. Liu, G.Q. Lu, and C.Y. Wang. Water transport coefficient distribution through the membrane in a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Journal of Membrane Science*, **287** :126–131, 2007.
- [LLW⁺11] W. Lü, Z. Liu, C. Wang, Z. Mao, and M. Zhang. The effects of pinholes on proton exchange membrane fuel cell performance. *International Journal of Energy Research*, **35** :24–30, 2011.

- [LLW⁺12] C.C. Lin, W.F. Lien, Y.Z. Wang, H.W. Shiu, and C.H. Lee. Preparation and performance of sulfonated polyimide/Nafion multilayer membrane for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, **200** :1 – 7, 2012.
- [LLY⁺12] K.S. Lee, B.S. Lee, S.J. Yoo, S.K. Kim, S.J. Hwang, H.J. Kim, E. Cho, D. Henkensmeier, J.W. Yun, S.W. Nam, T.H. Lim, and J.H. Jang. Development of a galvanostatic analysis technique as an in-situ diagnostic tool for PEMFC single cells and stacks. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37** :5891 – 5900, 2012.
- [LPS⁺99] F. Lufrano, E. Passalacqua, G. Squadrito, A. Patti, and L. Giorgi. Improvement in the diffusion characteristics of low Pt-loaded electrodes for PEFCs. *Journal of Applied Electrochemistry*, **29** :445–448, 1999.
- [LS12] M.J. Larsen and E.M. Skou. ESR, XPS, and thin-film RRDE characterization of nano structured carbon materials for catalyst support in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **202** :35 – 46, 2012.
- [LTG12] G. Li, J.Z. Tan, and J.M. Gong. Degradation of the elastomeric gasket material in a simulated and four accelerated proton exchange membrane fuel cell environments. *Journal of Power Sources*, **205** :244 – 251, 2012.
- [LTV11] P.P. Lopes, E.A. Ticianelli, and H. Varela. Potential oscillations in a proton exchange membrane fuel cell with a Pd-Pt/C anode. *Journal of Power Sources*, **196** :84 – 89, 2011.
- [LTW⁺10a] H. Li, K. Tsay, H.J. Wang, J. Shen, S.H. Wu, J.J. Zhang, N.Y. Jia, S. Wessel, R. Abouatallah, N. Joos, and J. Schrooten. Durability of PEM fuel cell cathode in the presence of Fe³⁺ and Al³⁺. *Journal of Power Sources*, **195** :8089 – 8093, 2010.
- [LTW⁺10b] H. Li, K. Tsay, H.J. Wang, S.H. Wu, J.J. Zhang, N.Y. Jia, S. Wessel, R. Abouatallah, N. Joos, and J. Schrooten. Effect of Co²⁺ on oxygen reduction reaction catalyzed by Pt catalyst and its implications for Fuel Cell contamination. *Electrochimica Acta*, **55** :2622 – 2628, 2010.
- [LW04] C. Lim and C.Y. Wang. Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*, **49** :4149 – 4156, 2004.
- [LWA⁺10] J.F. Lin, J. Wertz, R. Ahmad, M. Thommes, and A.M. Kannan. Effect of carbon paper substrate of the gas diffusion layer on the performance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Electrochimica Acta*, **55** :2746 – 2751, 2010.
- [LYX⁺03] F.Q. Liu, B.L. Yi, D.M. Xing, J.R. Yu, and H.M. Zhang. Nafion/PTFE composite membranes for Fuel Cell applications. *Journal of Membrane Science*, **212** :213 – 223, 2003.
- [LZZ⁺12] R. Lin, H.Y. Zhang, T.T. Zhao, C.H. Cao, D.J. Yang, and J.X. Ma. Investigation of Au @Pt/C electro-catalysts for oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, **62** :263 – 268, 2012.
- [MAH⁺00] R.F. Mann, J.C. Amphlett, M.A.I. Hooper, H.M. Jensen, B.A. Peppley, and P.R. Roberge. Development and application of a generalised steady-state

- electrochemical model for a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, **86** :173 – 180, 2000.
- [MAPT06] R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, and C.P. Thurgood. Application of Butler-Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **161** :775 – 781, 2006.
- [MAPT07] R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, and C.P. Thurgood. Anode activation polarization on Pt(h k l) electrodes in dilute sulphuric acid electrolyte. *Journal of Power Sources*, **163** :679 – 687, 2007.
- [MDD⁺10] F. Maillard, L. Dubau, J. Durst, M. Chatenet, J. André, and E. Rossinot. Durability of pt₃co/c nanoparticles in a proton-exchange membrane fuel cell : Direct evidence of bulk co segregation to the surface. *Electrochemistry Communications*, **12** :1161 – 1164, 2010.
- [MDG⁺08] R.B. Mathur, S.R. Dhakate, D.K. Gupta, T.L. Dhami, and R.K. Aggarwal. Effect of different carbon fillers on the properties of graphite composite bipolar plate. *Journal of Materials Processing Technology*, **203** :184 – 192, 2008.
- [MFF⁺08] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, and C. Merten. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, **176** :444 – 451, 2008.
- [MHKM11] M.P. Manahan, M.C. Hatzell, E.C. Kumbur, and M.M. Mench. Laser perforated Fuel Cell diffusion media. Part I : Related changes in performance and water content. *Journal of Power Sources*, **196** :5573 – 5582, 2011.
- [MKUO08] S. Mitsushima, Y. Koizumi, S. Uzuka, and K. Ota. Dissolution of platinum in acidic media. *Electrochimica Acta*, **54** :455 – 460, 2008.
- [MNN06] T. Murahashi, M. Naiki, and E. Nishiyama. Water transport in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell : Comparison of model computation and measurements of effective drag. *Journal of Power Sources*, **162** :1130 – 1136, 2006.
- [MT11] R.F. Mann and C.P. Thurgood. Evaluation of Tafel-Volmer kinetic parameters for the hydrogen oxidation reaction on Pt(1 1 0) electrodes. *Journal of Power Sources*, **196** :4705 – 4713, 2011.
- [N. 08] N. Yousfi-Steiner and Ph. Moçotéguy and D. Candusso and D. Hissel and A. Hernandez and A. Aslanides. A review on PEM voltage degradation associated with water management : Impacts, influent factors and characterization. *Journal of Power Sources*, **183** :260 – 274, 2008.
- [NL07] D.G. Nam and H.C. Lee. Thermal nitridation of chromium electroplated AISI316L stainless steel for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate. *Journal of Power Sources*, **170** :268 – 274, 2007.
- [NR05] V.V. Nikam and R.G. Reddy. Corrosion studies of a copper-beryllium alloy in a simulated polymer electrolyte membrane fuel cell environment. *Journal of Power Sources*, **152** :146 – 155, 2005.
- [NRC⁺08] V.V. Nikam, R.G. Reddy, S.R. Collins, P.C. Williams, G.H. Schiroky, and G.W. Henrich. Corrosion resistant low temperature carburized SS 316 as bipolar plate material for PEMFC application. *Electrochimica Acta*, **53** :2743 – 2750, 2008.

- [OMI⁺11] S. Ohyagi, T. Matsuda, Y. Iseki, T. Sasaki, and C. Kaito. Effects of operating conditions on durability of polymer electrolyte membrane fuel cell Pt cathode catalyst layer. *Journal of Power Sources*, **196** :3743 – 3749, 2011.
- [OOL⁺11] H.S. Oh, J.G. Oh, W.H. Lee, H.J. Kim, and H.S. Kim. The influence of the structural properties of carbon on the oxygen reduction reaction of nitrogen modified carbon based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :8181 – 8186, 2011.
- [PCR⁺11] F.J. Pinar, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, D. Úbeda, and J. Lobato. Scale-up of a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell based on polybenzimidazole. *Journal of Power Sources*, **196** :4306 – 4313, 2011.
- [PDAW12] O.A. Pinchuk, F. Dundar, A. Ata, and K.J. Wynne. Improved thermal stability, properties, and electrocatalytic activity of sol-gel silica modified carbon supported Pt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37** :2111 – 2120, 2012.
- [PEH⁺11] J. Peron, D. Edwards, Ma. Haldane, X.Y. Luo, Y.M. Zhang, S. Holdcroft, and Z.Q. Shi. Fuel cell catalyst layers containing short-side-chain perfluoro-sulfonic acid ionomers. *Journal of Power Sources*, **196** :179 – 181, 2011.
- [PFYW12] K. Panha, M. Fowler, X.Z. Yuan, and H.J. Wang. Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells. *Applied Energy*, **93** :90 – 97, 2012.
- [PGAP00] A. Pozio, L. Giorgi, E. Antolini, and E. Passalacqua. Electrooxidation of H₂ on Pt/C Pt-Ru/C and Pt-Mo/C anodes for polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, **46** :555 – 561, 2000.
- [PHC⁺04] M. Prasanna, H.Y. Ha, E.A. Cho, S.A. Hong, and I.H. Oh. Influence of cathode gas diffusion media on the performance of the PEMFCs. *Journal of Power Sources*, **131** :147 – 154, 2004.
- [PKH⁺06] Y.H. Pai, J.H. Ke, H.F. Huang, C.M. Lee, J.M. Zen, and F.S. Shieu. CF₄ plasma treatment for preparing gas diffusion layers in membrane electrode assemblies. *Journal of Power Sources*, **161** :275 – 281, 2006.
- [PLP08] S. Park, J.W. Lee, and B.N. Popov. Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **177** :457 – 463, 2008.
- [PLP12] S. Park, J.W. Lee, and B.N. Popov. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells : Materials and designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, pages –, 2012.
- [PNJR08] J. Péron, Y. Nedellec, D.J. Jones, and J. Rozière. The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion[®]-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential. *Journal of Power Sources*, **185** :1209 – 1217, 2008.
- [PPC⁺08] G.S. Park, C.H. Pak, Y.S. Chung, J.R. Kim, W.S. Jeon, Y.H. Lee, K.H. Kim, H. Chang, and D.Y. Seung. Decomposition of Pt-Ru anode catalysts in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, **176** :484 – 489, 2008.
- [PPJ08] C. Pistonesi, E. Pronso, and A. Juan. A DFT study of H adsorption on Pt(111) and Pt-Ru(111) surfaces. *Applied Surface Science*, **254** :5827 – 5830, 2008.

- [PSY⁺04] G.G. Park, Y.J. Sohn, T.H. Yang, Y.G. Yoon, W.Y. Lee, and C.S. Kim. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *Journal of Power Sources*, **131** :182 – 187, 2004.
- [PWKB00] J. St Pierre, D.P. Wilkinson, S. Knights, and M.L. Bos. Relationships between water management, contamination and lifetime degradation in PEFC. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **3** :99 – 106, 2000.
- [RHL⁺11] R.L.Jia, B.H. Han, K. Levi, T. Hasegawa, J.P. Ye, and R.H. Dauskardt. Mechanical durability of proton exchange membranes with catalyst platinum dispersion. *Journal of Power Sources*, **196** :8234 – 8240, 2011.
- [RHM08] N. Ramaswamy, N. Hakim, and S. Mukerjee. Degradation mechanism study of perfluorinated Proton Exchange Membrane under Fuel Cell operating conditions. *Electrochimica Acta*, **53** :3279 – 3295, 2008.
- [RZ07] Y.J. Ren and C.L. Zeng. Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates using TiC films produced by high-energy micro-arc alloying process. *Journal of Power Sources*, **171** :778 – 782, 2007.
- [SAK⁺11] M. Sulek, J. Adams, S. Kaberline, M. Ricketts, and J.R. Waldecker. In-situ metal ion contamination and the effects on proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, **196** :8967 – 8972, 2011.
- [SB11] M.N. Silberstein and M.C. Boyce. Hygro-thermal mechanical behavior of Nafion during constrained swelling. *Journal of Power Sources*, **196** :3452 – 3460, 2011.
- [SCW⁺07] L.S. Sarma, C.H. Chen, G.R. Wang, K.L. Hsueh, C.P. Huang, H.S. Sheu, D.G. Liu, J.F. Lee, and B.J. Hwang. Investigations of direct methanol fuel cell (DMFC) fading mechanisms. *Journal of Power Sources*, **167** :358 – 365, 2007.
- [SGP⁺11] A. Stassi, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci, A.S. Arico, L. Merlo, C. Oldani, and E. Pagano. Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation. *Journal of Power Sources*, **196** :8925 – 8930, 2011.
- [SHC⁺12] K. Senevirathne, R. Hui, S. Campbell, S.Y. Ye, and J.J. Zhang. Electrocatalytic activity and durability of Pt/NbO₂ and Pt/Ti₄O₇ nanofibers for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*, **59** :538 – 547, 2012.
- [SHR10] R. Solasi, X.Y. Huang, and K. Reifsnider. Creep and stress-rupture of Nafion[®] membranes under controlled environment. *Mechanics of Materials*, **42** :678 – 685, 2010.
- [SK11] K.Y. Song and H.T. Kim. Effect of air purging and dry operation on durability of PEMFC under freeze/thaw cycles. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :12417 – 12426, 2011.
- [SLP⁺11] D.H. Seo, J.Y. Lee, S.S. Park, J.K. Rhee, S.W. Choi, and Y.G. Shul. Investigation of MEA degradation in PEM fuel cell by on/off cyclic operation under different humid conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :1828 – 1836, 2011.

- [SMS09] J. Scherer, D. Münter, and R. Ströbel. Influence of Metallic Bipolaire Plates on the Durability of Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Chapitre 6, Partie I (Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA) :243 – 255, 2009.
- [SPC⁺05] E.I. Santiago, V.A. Paganin, M.d. Carmo, E.R. Gonzalez, and E.A. Ticianelli. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **575** :53 – 60, 2005.
- [SRS⁺12] D. Sebastián, A.G. Ruíz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, V. Baglio, A. Stassi, and A.S. Aricò. Enhanced oxygen reduction activity and durability of Pt catalysts supported on carbon nanofibers. *Applied Catalysis B : Environmental*, **115-116** :269 – 275, 2012.
- [SRW09] A.A. Shah, T.R. Ralph, and F.C. Walsh. Modeling and Simulation of the Degradation of Perfluorinated Ion-Exchange Membranes in PEM Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **156** :B465–B484, 2009.
- [SSA09] K. Sasaki, M.H. Shao, and R. Adzic. Dissolution and Stabilization of Platinum in Oxygen Cathodes. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Chapitre 2, Partie I (Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA) :7 – 27, 2009.
- [SSSF98] S. Stucki, G.G. Scherer, S. Schlagowski, and E. Fischer. PEM water electrolyzers : Evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants. *Journal of Applied Electrochemistry*, **28** :1041–1049, 1998.
- [SSW10] R. Schweiss, M. Steeb, and P.M. Wilde. Mitigation of Water Management in PEM Fuel Cell Cathodes by Hydrophilic Wicking Microporous Layers. *Fuel Cells*, **10** :1176–1180, 2010.
- [SWK⁺09] Y.Y. Shao, J. Wang, R. Kou, M. Engelhard, J. Liu, Y. Wang, and Y.H. Lin. The corrosion of PEM fuel cell catalyst supports and its implications for developing durable catalysts. *Electrochimica Acta*, **54** :3109 – 3114, 2009.
- [SWKF07] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, and K.A. Friedrich. Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, **52** :2328 – 2336, 2007.
- [SZ09] C.J. Song and J.J. Zhang. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers - Fundamentals and Applications*, Chapitre 2 (Springer Verlag London Ltd, London, UK) :89 – 134, 2009.
- [TB11] A. Tamayol and M. Bahrami. Water permeation through gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **196** :6356 – 6361, 2011.
- [TCK11] C. Turan, Ö.N. Cora, and M. Koç. Effect of manufacturing processes on contact resistance characteristics of metallic bipolar plates in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :12370 – 12380, 2011.
- [TCY⁺11] J.Z. Tan, Y.J. Chao, M. Yang, W.K. Lee, and J.W.V. Zee. Chemical and mechanical stability of a Silicone gasket material exposed to PEM fuel cell environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** :1846 – 1852, 2011.

- [TCZL07] J.Z. Tan, Y.J. Chao, J.W.V. Zee, and W.K. Lee. Degradation of elastomeric gasket materials in PEM Fuel Cells. *Materials Science and Engineering : A*, **445-446** :669 – 675, 2007.
- [THM07] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan. Metal bipolar plates for PEM fuel cell - A review. *Journal of Power Sources*, **163** :755–767, 2007.
- [TKHM10] A. Turhan, S. Kim, M. Hatzell, and M.M. Mench. Impact of channel wall hydrophobicity on through-plane water distribution and flooding behavior in a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, **55** :2734 – 2745, 2010.
- [TPJ+07] H.L. Tang, M. Pan, S.P. Jiang, X.E. Wang, and Y.Z. Ruan. Fabrication and characterization of PFSI/ePTFE composite proton exchange membranes of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, **52** :5304 – 5311, 2007.
- [TSJ+07] H.L. Tang, P.K. Shen, S.P. Jiang, F. Wang, and M. Pan. A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **170** :85 – 92, 2007.
- [TST12] A. Therdthianwong, P. Saenwiset, and S. Therdthianwong. Cathode catalyst layer design for proton exchange membrane fuel cells. *Fuel*, **91** :192 – 199, 2012.
- [TSW06] R.J. Tian, J.C. Sun, and L. Wang. Plasma-nitrided austenitic stainless steel 316L as bipolar plate for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **31** :1874 – 1878, 2006.
- [TSW07] R.J. Tian, J.C. Sun, and L. Wang. Effect of plasma nitriding on behavior of austenitic stainless steel 304L bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, **163** :719 – 724, 2007.
- [TWPW07] H.L. Tang, X.E. Wang, M. Pan, and F. Wang. Fabrication and characterization of improved PFSA/ePTFE composite polymer electrolyte membranes. *Journal of Membrane Science*, **306** :298 – 306, 2007.
- [TWPY07] H.L. Tang, S.L. Wang, M. Pan, and R.Z. Yuan. Porosity-graded microporous layers for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **166** :41 – 46, 2007.
- [UZ02] F.A. Uribe and J.T.A. Zawodzinski. A study of polymer electrolyte fuel cell performance at high voltages. Dependence on cathode catalyst layer composition and on voltage conditioning. *Electrochimica Acta*, **47** :3799–3806, 2002.
- [VD10] S.A. Vilekar and R. Datta. The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **195** :2241 – 2247, 2010.
- [VFYW11] S. Vengatesan, M.W. Fowler, X.Z. Yuan, and H. Wang. Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling. *Journal of Power Sources*, **196** :5045–5052, 2011.
- [VPF+12] S. Vengatesan, K. Panha, M.W. Fowler, X.Z. Yuan, and H.J. Wang. Membrane electrode assembly degradation under idle conditions via unsymmetrical reactant relative humidity cycling. *Journal of Power Sources*, **207** :101 – 110, 2012.

- [VZ07] A.V. Virkar and Y.K. Zhou. Mechanism of catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **154** :B540–B547, 2007.
- [WB09] D.L. Wood and R.L. Borup. *Durability Aspect of Gas-Diffusion and Microporous Layers*, volume Springer Science+Business Media. 2009.
- [WBTT04] H. Wang, M.P. Brady, G. Teeter, and J.A. Turner. Thermally nitrated stainless steels for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates : Part 1 : Model Ni-50Cr and austenitic 349TM alloys. *Journal of Power Sources*, **138** :86 – 93, 2004.
- [WCH⁺10] S. Wasterlain, D. Candusso, D. Hissel, F. Harel, P. Bergman, P. Menard, and M. Anwar. Study of temperature, air dew point temperature and reactant flow effects on proton exchange membrane fuel cell performances using electrochemical spectroscopy and voltammetry techniques. *Journal of Power Sources*, **195** :984–993, 2010.
- [WFX⁺09] B. Wu, Y. Fu, J. Xu, G.Q. Lin, and M. Hou. Chromium nitride films on stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, **194** :976 – 980, 2009.
- [WGSG93] M.S. Wilson, F.H. Garzon, K.E. Sickafus, and S. Gottesfeld. Surface area loss of supported platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **140** :2872–2877, 1993.
- [WHL12] W.L. Wang, S.M. He, and C.H. Lan. Protective graphite coating on metallic bipolar plates for PEMFC applications. *Electrochimica Acta*, **62** :30 – 35, 2012.
- [WKX⁺06] K.S. Weil, J.Y. Kim, G. Xia, J. Coleman, and Z.G. Yang. Boronization of nickel and nickel clad materials for potential use in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Surface & Coatings Technology*, **201** :4436–4441, 2006.
- [WN06] Y. Wang and D.O. Northwood. An investigation into polypyrrole-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **163** :500 – 508, 2006.
- [WN08] Y. Wang and D.O. Northwood. An investigation into the effects of a nanothick gold interlayer on polypyrrole coatings on 316L stainless steel for the bipolar plates of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **175** :40 – 48, 2008.
- [WPLZ06] S.H. Wang, J. Peng, W.B. Lui, and J.S. Zhang. Performance of the gold-plated titanium bipolar plates for the light weight PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **162** :486 – 491, 2006.
- [WSKB02] J. Wind, R. Späh, W. Kaiser, and G. Böhm. Metallic bipolar plates for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **105** :256 – 260, 2002.
- [WT07] H.L. Wang and J.A. Turner. SnO₂ :F coated ferritic stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates. *Journal of Power Sources*, **170** :387 – 394, 2007.
- [WTLT08] H.L. Wang, J.A. Turner, X.N. Li, and G. Teeter. Process modification for coating SnO₂ :F on stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates. *Journal of Power Sources*, **178** :238 – 247, 2008.

- [WTPL08] F. Wang, H.L. Tang, M. Pan, and D.X. Li. Ex situ investigation of the proton exchange membrane chemical decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** :2283 – 2288, 2008.
- [WYM⁺08] J.F. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H.J. Wang, J.J. Zhang, J. Shen, S.H. Wu, and W. Merida. A review of PEM fuel cell durability : Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, **184** :104 – 119, 2008.
- [WYM⁺10] J.F. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H.J. Wang, D.J. Yang, J.L. Qiao, and J.X. Ma. Proton exchange membrane fuel cell degradation under close to open-circuit conditions : Part I : In situ diagnosis. *Journal of Power Sources*, **195** :1171 – 1176, 2010.
- [WYW⁺08] J.F. Wu, X.Z. Yuan, H.J. Wang, M. Blanco, J.J. Martin, and J.J. Zhang. Diagnostic tools in PEM fuel cell research : Part I Electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33** :1735 – 1746, 2008.
- [WZW⁺08] Z.B. Wang, P.J. Zuo, X.P. Wang, J.L., B.Q. Yang, and G.P. Yin. Studies of performance decay of Pt/C catalysts with working time of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, **184** :245 – 250, 2008.
- [XH07] T. Xie and C.A. Hayden. A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers : Weak end groups versus side chain cleavage. *Polymer*, **48** :5497 – 5506, 2007.
- [XWM⁺05] J. Xie, D.L. Wood, K.L. More, AP. tanassov, and R.L. Borup. Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions. *Journal of the Electrochemical Society*, **152** :A1011–A1020, 2005.
- [YGL12] Y. Yang, L.J. Guo, and H.T. Liu. Influence of fluoride ions on corrosion performance of 316L stainless steel as bipolar plate material in simulated PEMFC anode environments. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37** :1875 – 1883, 2012.
- [YHF⁺08] W. Yoon, X.Y. Huang, P. Fazzino, K.L. Reifsnider, and M.A. Akkaoui. Evaluation of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, **179** :265 – 273, 2008.
- [YIWY98] N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watakabe, and M. Yoshitake. Characterization of Flemion[®] membranes for PEFC. *Electrochimica Acta*, **43** :3749 – 3754, 1998.
- [YLKL12] H.N. Yu, J.W. Lim, M.K. Kim, and D.G. Lee. Plasma treatment of the carbon fiber bipolar plate for PEM fuel cell. *Composite Structures*, pages –, 2012.
- [YLW⁺12] Y. Yu, H. Li, H.J. Wang, X.Z. Yuan, G.J. Wang, and M. Pan. A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes : Causes, consequences, and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, **205** :10 – 23, 2012.
- [YLZM12] D.J. Yang, B. Li, H. Zhang, and J.X. Ma. Kinetics and electrocatalytic activity of IrCo/C catalysts for oxygen reduction reaction in PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37** :2447 – 2454, 2012.

- [YPP05] P. Yu, M. Pemberton, and P. Plasse. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *Journal of Power Sources*, **144** :11 – 20, 2005.
- [YY07] X.W. Yu and S.Y. 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. *Journal of Power Sources*, **172** :145 – 154, 2007.
- [YYJ+10] L.J. Yang, H.J. Yu, L.J. Jiang, L. Zhu, X.Y. Jian, and Z. Wang. Improved anticorrosion properties and electrical conductivity of 316L stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell by lower temperature chromizing treatment. *Journal of Power Sources*, **195** :2810 – 2814, 2010.
- [ZHJ11] J.Z. Zhang, K. Hongsirikarn, and J.G. Goodwin Jr. Effect and siting of Nafion[®] in a Pt/C proton exchange membrane fuel cell catalyst. *Journal of Power Sources*, **196** :7957 – 7966, 2011.
- [ZTS+08] J.L. Zhang, Y.H. Tang, C.J. Song, Z.T. Xia, H. Li, H.J. Wang, and J.J. Zhang. PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. *Electrochimica Acta*, **53** :5315 – 5321, 2008.
- [ZYW+09] S.S. Zhang, X.Z. Yuan, H.J. Wang, W. Mérida, H. Zhu, J. Shen, S.H. Wu, and J.J. Zhang. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** :388 – 404, 2009.
- [ZZXS07] Y.F. Zhai, H.M. Zhang, D.M. Xing, and Z.G. Shao. The stability of Pt/C catalyst in H₃PO₄/PBI PEMFC during high temperature life test. *Journal of Power Sources*, **164** :126 – 133, 2007.

Mécanismes de vieillissement de l'Assemblage-Membrane-Électrodes dans une pile à combustible de type PEM par approche expérimentale

Cette thèse a permis de mettre en évidence les mécanismes de vieillissement de la pile à combustible de type PEM lors de cyclages d'humidité de l'air et suite à la perforation de l'AME (Assemblage Membrane Electrodes). Premièrement, les mécanismes connus de dégradation des divers composants (membrane, catalyseur, support du catalyseur, GDL, plaques bipolaires et joints d'étanchéité) ont été présentés. Ensuite, les outils de diagnostic en-ligne (chronopotentiométrie, spectroscopie d'impédance, gestion de l'eau et analyse chimique de l'eau) et ceux hors-ligne (voltammétries cyclique et linéaire) ainsi que des analyses post-mortem (résonance magnétique nucléaire, microscopies électroniques à transmission et à balayage et diffraction des rayons-X) ont été décrits. Expérimentalement, le cyclage en humidité de l'air a été effectué en mono-cellule de 25 cm^2 : le cyclage à forte humidité entraîne une perte significative de la surface électroactive du catalyseur ; le cyclage à faible humidité favorise la perméation de l'hydrogène à travers la membrane. Le cyclage à faible humidité réalisé sur une pile de 100 cm^2 a montré un mécanisme de dégradation différent de celui de la pile de 25 cm^2 : la perméation de l'hydrogène reste faible alors que la tension de la pile était de plus en plus fluctuante certainement du fait de la présence de volumes morts et de la rétention d'eau liquide dans la pile. L'effet de la perforation de l'AME a été étudié sur une pile de 100 cm^2 : la perforation par une punaise de $0,7\text{ mm}$ de diamètre ne génère qu'une légère augmentation de la perméation de l'hydrogène ; la perforation par une punaise de $1,2\text{ mm}$ de diamètre entraîne une chute de tension et l'augmentation significative de la résistance de diffusion de l'oxygène due à la perméation importante de l'hydrogène.

Mots clés : Cyclage HR, Diagnostic, DRX, MEB, MET, PEM, Perforation, Perméation d' H_2 , RMN ^1H , Spectroscopie d'Impédance, Surface Electroactive, Vieillessement, Voltammétrie cyclique, Voltammétrie linéaire.

Mechanisms of Membrane-Electrode-Assembly aging in PEMFC by experimental approach

This thesis highlights the aging mechanisms of PEM Fuel Cell submitted to two main aging conditions : air relative humidity (RH) cycling, and MEA (Membrane Electrode Assembly) pinhole test of operation. First, the aging mechanisms of PEMFC main components (membrane, catalyst, catalyst support, GDL, bipolar plates and gaskets), have been reviewed from the literature. Then the on-line diagnostic tools (chronopotentiometry, electrochemical impedance spectroscopy, water management and water analysis), off-line ones (cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry) and post-mortem analyses (nuclear magnetic resonance, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction) have been described. Experimentally, the high and low air RH cycling runs have been carried out with a 25 cm^2 single cell : the high air RH cycling run promoted serious loss of the ElectroChemical Surface Area (ECSA) ; the low air RH cycling run caused significant increase in hydrogen crossover. The low air RH cycling has been also performed with a 100 cm^2 single cell and the aging mechanism was different from that of 25 cm^2 cell : the hydrogen crossover remained very low but the fuel cell voltage exhibited strong fluctuations at the end of the run : this was attributed to the presence of dead volumes and liquid water retention within the cell. Finally, MEA pinhole effect has been investigated with a 100 cm^2 single cell : the perforation by a 0.7 mm diameter pin promoted slight increase in the hydrogen crossover ; the perforation by a 1.2 mm diameter pin caused significant cell voltage losses and serious increase in the cathode diffusion resistance due to significant hydrogen crossover.

Key words : Aging, CV, Diagnostic, ECSA, ^1H NMR, H_2 crossover, Impedance Spectroscopy, LSV, PEMFC, Pinhole, RH Cycling, SEM, TEM, XRD.