HAL
open science

Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM :

Mathieu Boillot

To cite this version:

Mathieu Boillot. Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM :. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005. Français. NNT : 2005INPL079N . tel-01752514

HAL Id: tel-01752514

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752514v1

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Ecole doctorale Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement

THESE

présentée par

Mathieu BOILLOT
Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy

en vue de l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL

Spécialité : Génie des Procédés

Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM

Soutenue publiquement le 26 octobre 2005

Directeurs de thèse :

François Lapicque et Sophie Didierjean

Composition du jury :

Rapporteurs :	Yann Bultel, Maître de conférences (LEPMI, Grenoble)
	Michel Cassir, Professeur (LECA, Paris)
Examinateurs :	Gérard Gebel, Ingénieur de recherche CEA (DRFMC/SPrAM, Grenoble)
	Michel Sardin, Professeur (LSGC, Nancy)
	Sophie Didierjean, Maître de conférences (LEMTA, Vandœuvre les Nancy)
	François Lapicque, Directeur de recherche CNRS (LSGC, Nancy)
Invitée :	Caroline Bonnet, Maître de conférences (LSGC, Nancy)

Remerciements

Au terme de ces trois années d'études, je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à l'aboutissement de ces travaux. :

- François Lapicque, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée en me confiant ce sujet de thèse, pour nos discussions fructueuses tout au long des trois années, pour sa disponibilité et pour la relecture des rapports et de ce manuscrit.

- Caroline Bonnet, ma « cousine », pour sa bonne humeur quotidienne, pour ses conseils avisés d'ex-doctorante, pour son aide lors des manipulations, des corrections du manuscrit de thèse et de la soutenance, et pour ses nombreuses qualités humaines que je ne saurais énumérer, de peur d'en oublier…

- Christophe Lombard, mon colocataire de bureau pendant plus de deux ans, pour ses critiques constructives sur mes travaux, pour nos discussions sur le vapo-réformeur qui m'ont permis de mieux connaître ce système, mais aussi pour nos bavardages quotidiens et l'étude approfondie des trombinoscopes !

- l'équipe « pile à combustible » du LEMTA et du GREEN, en particulier, Sophie Didierjean, ma co-directrice de thèse, pour ses questions pertinentes et pour m'avoir permis de présenter l'avancée de mes travaux à l'occasion de plusieurs réunions. Ainsi, j'ai ainsi eu la chance de côtoyer des équipes de domaines scientifiques variés et j'ai beaucoup appris en thermique et en électrotechnique grâce à Julien Ramousse, Olivier Lottin, Wolfgang Friede, Bernard Davat, Jonathan Deseure, Denis Maillet, Michel Feidt et Christian Moyne, entre autres.

- les étudiants du Worcester Polytechnic Institute, Ryan Neyland, Matt St. Pierre et Casey Whicher en 2003, puis Megan Lynn Bickford et Angela Ruggrat, en 2004, pour le travail qu'ils ont réalisé, mais aussi pour m'avoir permis d'améliorer mon anglais tout en me familiarisant avec la culture américaine.

- les élèves ingénieurs de l'ENSIC, Marie Guellec, Nicolas Jatroudakis, Pierre-Marie Liberatore et Aymeric Logier qui ont effectué leur « microthèse » ou leur « projet de fin d'études » en partie sous ma responsabilité, pour leur assiduité, pour l'intérêt qu'ils ont porté aux différents sujets et pour leur sympathie. J'ai apprécié de travailler avec chacun d'eux !

- mes collègues du groupe TREP, rebaptisé Syspol en cours de thèse, Patrick Carré, pour sa gentillesse, Mohammed, pour les kébabs *(surtout ceux de la Mer Egée !)* que nous avons partagés et pour ses questions de fond sur Excel et Word *(!)*, Akrama, mon ex-colocataire de bureau, pour sa sympathie, pour les « πίτα με γύρο » (ou tout autre sandwich) dégustés en sa compagnie à Patras et pour m'avoir appris à préparer les feuilles de vigne farcies, Caroline, notamment pour ses corrections d'experte en simulation numérique des écoulements, Marie, Reda, Nizar, Cédric, Anis, l'ensemble des permanents et les personnes que j'aurais involontairement oubliées dans cette liste.

- Michel Sardin, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, Yann Bultel et Michel Cassir, rapporteurs de ma thèse, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, et Gérard Gebel, pour ses remarques sur les modèles concernant le Nafion®. Je remercie plus largement l'ensemble de mon jury de thèse pour nos échanges fructueux lors de la soutenance.

- l'ensemble du personnel du LSGC, les secrétaires pour leur accueil toujours chaleureux et leur aide pour remplir les diverses « paperasses », Véronique, pour les nombreux rapports qu'elle a reprographiés, l'équipe du service EMI, en particulier Mathieu et Hackim que j'ai beaucoup sollicités au début de ma thèse et qui se sont toujours montrés disponibles et d'une très grande compétence technique, le SRI et le personnel de l'atelier.

- les différentes personnes que j'ai rencontrées lors des congrès, des conférences, des cours de l'école doctorale et de l'école d'été en électrochimie. Je garderai en particulier d'excellents souvenirs des réunions du GDR « PACEM », pas seulement à détailler mon cursus en public, mais aussi *(et surtout !)* à imiter la mouette, le sanglier ou Karl Marx. !

Au-delà de ces trois années, une thèse est également l'épilogue de plusieurs années d'études *(non, non, je ne compterai pas !),* c'est pourquoi je tiens à remercier :

- mes parents, pour m'avoir inculqué l'honnêteté et la modestie, qui sont, selon moi, des qualités essentielles d'un chercheur. De manière plus large, je voudrais les remercier pour avoir fait de moi l'homme que je suis et pour l'amour qu'ils m'apportent et qu'ils m'ont toujours apporté. Tout le monde pense avoir des parents exceptionnels, mais, pour ma part, je suis intimement persuadé que c'est le cas.

- mon frère, pour sa générosité, pour l'attention qu'il me porte et pour sa présence lors des moments importants de ma vie. Je sais que je pourrai toujours compter sur lui, et c'est réciproque… Qu'il me semble loin le temps de nos chamailleries d'enfants !

- Agathe, pour son soutien et pour les nombreux moments agréables que nous avons partagés pendant ces deux années : notre rencontre, nos réveils très matinaux *(les journées au labo débutées à 7 heures !)*, nos excursions en Espagne, nos allers-retours réguliers entre Paris et Nancy et les WE que nous y avons passés. Le bonheur qu'elle m'apporte au quotidien n'est pas étranger à l'accomplissement de ce travail.

- mes amis, LN et Bol pour toutes les soirées de la première année de thèse et leurs lendemains plus difficiles au labo, LN et Pat, Nadège et Stéphane *(merci aussi à ses parents pour leur accueil pendant nos années d'adolescence)*, pour leurs mariages mémorables, Béné et Bol, Nadège et Stéphane, LN et Pat, *(au risque d'être redondant dans la liste !)* pour avoir donné naissance respectivement à Arthur, Léna et Salomé. Je remercie aussi tous mes amis qui sont géographiquement plus éloignés mais néanmoins aussi proches affectivement, Popol (et Alice), Pat *(le petit !)*, Rom, Halima, Séverine, Emeline, Ignacio, Franck, Stéphane (B.) pour tous les WE passés en votre compagnie aux quatre coins de France et de Navarre *(profonde, parfois !)* voire d'Europe, et pour toutes vos marques de sympathie à l'occasion de ma soutenance. Bien que des années aient passé depuis et que nos contacts soient parfois rompus, je garde d'excellents souvenirs des personnes *(ils et elles se reconnaîtront)* que j'ai côtoyées lors de mes trois années d'internat au lycée de Luxeuil-les-Bains, de mes années à la Fac et à l'ENSIC, et de mon stage dans le Pays Basque.

- mes « belles-familles », Jean-Luc, Marie-Laure et ses parents pour leur sympathie, leur accueil lors des WE troyens et pour avoir assisté à ma soutenance malgré les kilomètres, et Géraldine, Cécilia et Hermance pour le bonheur qu'elles apportent dans notre famille.

- mon grand-père, pour ses liqueurs et ses tartes qui m'ont donné de l'énergie pour réfléchir, et tous mes grands-parents pour s'être si bien occupé de moi quand j'étais enfant.

- les personnes de ma famille et de mon entourage qui ont témoigné de leur attention lors de ma soutenance, en particulier, Geneviève, Francine, Jean-Pierre et Yves, qui n'ont pas hésité à braver les Vosges pour y assister !

- les enseignants dont j'ai été l'élève ou l'étudiant lors ma scolarité : les institutrices de l'école primaire de Servance, les professeurs du collège des Mille Etangs, du lycée Lumière de Luxeuil-les-Bains, de la Faculté des Sciences de Nancy et de l'ENSIC.

Sommaire

Remerciements *3*
Sommaire *5*
Nomenclature *7*
Introduction *11*

1. GENERALITES 13

1.1 Principe des piles à combustible de type PEM 13
- Rendement et performances électriques 15

1.2 L'assemblage membrane-électrodes 19
- Fonctions et matériaux 19
- Méthodes d'élaboration 22

2. BANC D'ESSAIS ET METHODOLOGIE DES MESURES 25

2.1 Description du banc d'essais 25
- Cellule et assemblage membrane-électrodes 25
- Circulation des fluides 26
- Gaz et débitmètres 27
- Humidification des gaz 28
- Cordons chauffants des conduites d'alimentation en gaz 31
- Température de la pile – Thermoéléments Peltier 32
- Mesures électriques sur la cellule - Potentiostat 35

2.2 Méthodes de mesure 36
- Gestion des gaz et de l'humidité 36
- Bilan en eau, détermination expérimentale de α 41
- Mesures des performances électriques de la pile 44
- Principe de la spectroscopie d'impédance 45

2.3 Expressions de l'impédance 50
- Cinétique électrochimique : loi de Butler-Volmer 50
- Impédance faradique d'une réaction réversible 54
- Impédance faradique d'une réaction irréversible 60
- Capacité de double couche et élément à phase constante 62

2.4 Problèmes posés par l'ajustement des spectres d'impédance 65
- Ajustement des spectres d'impédance avec un circuit électrique équivalent 65
- Pseudo-dégénérescence de circuits équivalents 70
- Approche fractale, réseau électrique en échelle 79

2.5 Répétabilité des mesures, vieillissement des assemblages 94
- Répétabilité et lots de fabrication 94
- Vieillissement des assemblages 95
- Dégradations accidentelles 97

3. CINETIQUE DES REACTIONS 99

3.1 Diffusion des réactifs dans l'assemblage 99

- Modélisation de l'assemblage 99
- Estimation des coefficients de transfert de matière 106

3.2 Etude de la cinétique anodique par dilution de l'hydrogène 109

- Oxydation de l'hydrogène 110
- Mise en évidence de la réponse anodique sur les spectres d'impédance 113
- Réponse anodique en fonction de la dilution de l'hydrogène 121

3.3 Etude de la réduction cathodique de l'oxygène 129

- Réduction de l'oxygène 129
- Etude expérimentale de la cinétique de réduction de l'oxygène 134
- Origine de l'arc aux faibles fréquences 146

4. HUMIDITE DANS LA CELLULE 157

4.1 Distribution des gaz dans les plaques monopolaires 157

- Détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour 158
- Simulation de l'écoulement dans les plaques 169

4.2 Propriétés du Nafion® en fonction de l'humidité 183

- Sorption de l'eau dans le Nafion® 183
- Conductivité protonique du Nafion® 195

4.3 Effet de l'eau sur les performances 200

- Problématique liée à l'humidité 200
- Estimation de la résistance ohmique de la cellule 205

Conclusion 209

Références bibliographiques 211

Note : Les annexes ont été directement intégrées au sein du document et sont repérées par un trait vertical à gauche du paragraphe concerné.

Nomenclature

symbole		description	unité
a	:	activité	—
A	:	surface	m^2
b_T	:	pente de Tafel	V (ou $V.dec^{-1}$)
C	:	concentration	$mol.m^{-3}$
C	:	capacité	F
d	:	diamètre	m
$\mathcal{D}$	:	coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
E	:	potentiel	V
$E(t_s)$	:	distribution des temps de séjour	—
E_a	:	énergie d'activation	$J.mol^{-1}$
EW	:	masse équivalente	$kg.eq^{-1}$
f	:	fréquence du signal	Hz
F	:	transformée de Laplace de la fonction f	—
G	:	fonction de transfert	—
G	:	enthalpie libre	$J.mol^{-1}$
h	:	enthalpie partielle	$J.mol^{-1}$
H	:	enthalpie	$J.mol^{-1}$
i	:	densité de courant	$A.m^{-2}$ (ou $A.cm^{-2}$)
I	:	intensité	A
i_0	:	densité de courant d'échange	$A.m^{-2}$ (ou $A.cm^{-2}$)
j	:	nombre imaginaire ($j^2 = -1$)	—
J	:	flux molaire	$mol.s^{-1}$
J	:	nombre de mélangeurs en cascade	—
k	:	constante de réaction, indépendante du potentiel	$m.s^{-1}$
k	:	coefficient de transfert de matière	$m.s^{-1}$
K	:	constante de réaction, dépendante du potentiel	$m.s^{-1}$
K	:	constante d'équilibre	—
l	:	épaisseur	m
L	:	longueur	m
$\mathcal{L}[\,]$	:	transformée de Laplace	—
m	:	masse	g
m	:	coefficient de partage	—
M	:	masse molaire	$kg.mol^{-1}$ (ou $g.mol^{-1}$)
n	:	nombre d'électrons échangés	—
n	:	quantité de matière	mol
p	:	variable de Laplace	s^{-1}
P	:	pression	Pa

symbole (suite)	description	unité
Pe	critère de Péclet	—
Q	pseudo-capacité	$S.s^{\alpha}$
Q	débit volumique	$m^3.s^{-1}$
r	résistance spécifique	$\Omega.m^2$ (ou $\Omega.cm^2$)
r	rapport des volumes molaires	—
R	résistance	ohm
Re	critère de Reynolds	—
S	solubilité	$mol.m^{-3}$
Sc	critère de Schmidt	—
Sh	critère de Sherwood	—
t	temps	s
T	température	K
u	vitesse	$m.s^{-1}$
U	tension	V
v	vitesse spécifique de réaction	$mol.s^{-1}.m^{-2}$
V	volume	m^3
W	travail	$J.mol^{-1}$
y	fraction molaire dans la phase gazeuse	—
Y	admittance	S
Z	impédance	ohm

symbole grec	description	unité
α	coefficient de partage d'eau	—
α	coefficient de transfert de charge	—
α	exposant de l'élément à phase constante	—
γ	rugosité de l'électrode	—
δ	épaisseur de la couche limite	m
ε	porosité	—
η	rendement	—
η	surtension	V
λ	facteur de stœchiométrie	—
λ	contenu en eau du Nafion®	—
λ	libre parcours moyen	m
λ_c	fraction de groupements sulfonates convertis en complexe	—
μ	viscosité dynamique	Pa.s
μ	moyenne	—
ϱ	résistivité	ohm.m
ϱ	masse volumique	$kg.m^{-3}$
σ	écart-type	—
σ	conductivité	$S.m^{-1}$
τ	tortuosité	—
τ	constante de temps	s
ω	pulsation du signal	$rad.s^{-1}$
ϕ	déphasage	rad
ϕ	fraction volumique	—
χ	paramètre d'interaction de Flory	—

Indices et exposants

*	:	complexe activé	G	:	global
’	:	partie réelle	hum	:	humidification
”	:	partie imaginaire	K	:	Knudsen
a	:	anode	l	:	liquide
A	:	axial	L	:	limite
ads	:	adsorbé	mol	:	moléculaire
c	:	cathode	N	:	Nafion®
C	:	capacité	o	:	oxydation
caract	:	caractéristique	Ox	:	oxydant
cond	:	condensation	P	:	plaque monopolaire
cons	:	consommé	perm	:	permanent
CPE	:	élément à phase constante	prod	:	produit
dc	:	double couche	r	:	réduction
diff	:	diffusion	R	:	résistance
E	:	entrée	Red	:	réducteur
eff	:	effectif	rév	:	réversible
élec	:	électrique	s	:	séjour
EO	:	électro-osmose	S	:	sortie
eq	:	équilibre	sat	:	saturation
est	:	estimé	T	:	total
f	:	faradique	tc	:	transfert de charge
g	:	gaz	Ω	:	ohmique

Constante		description	valeur
$\mathcal{F}$	:	nombre de Faraday	96487 $A.s.mol^{-1}$
g	:	accélération de la pesanteur	9,81 $m.s^{-2}$
$\mathcal{N}$	:	nombre d’Avogadro	$6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}
R	:	constante des gaz parfaits	8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$

Note : Nous avons utilisé des notations classiques pour les grandeurs, ce qui conduit parfois à une même notation pour deux grandeurs différentes. Toutefois, comme celles-ci se rapportent à des contextes différents, elles ne devraient pas prêter à ambiguïté.

Introduction

Les piles à combustible apparaissent comme l'un des moyens de production d'énergie pour le futur, en parallèle des énergies renouvelables, parce qu'elles ne produisent pas de polluants lorsqu'elles sont alimentées par de l'hydrogène pur. Nous n'aborderons pas ici les différents problèmes posés par les modes de production de l'hydrogène (électrolyse, réformage…), son transport ou son stockage. Bien que le principe des piles à combustible soit relativement ancien, leur développement s'est fortement accru ces dernières années, notamment grâce à l'avancée technologique. En particulier, l'essor des piles à électrolyte polymère, qui sont l'objet de notre étude, s'explique par le développement de la membrane Nafion® dans les années 60 et par celui des technologies de dispersion du catalyseur, entre autres.

L'étude des piles à combustible à membrane polymère fait appel à de nombreuses disciplines telles que la chimie des polymères, la catalyse, l'électrochimie, la thermique, le génie électrique… Le développement de nouveaux matériaux et technologies rend les modèles et les concepts classiques en partie désuets. C'est pourquoi notre étude s'oriente dans une approche pour l'ingénieur, de manière à analyser la pile à combustible comme un objet global, sous un angle parfois peu commun.

- Cadre et objectif de la thèse

De par les compétences qu'il renferme, l'Institut National Polytechnique de Lorraine constitue une place privilégiée pour l'étude des piles à combustible. Un groupe de travail s'est donc créé entre le Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA), le Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy (GREEN) et le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC). Un échange fructueux a ainsi pu s'établir pendant ces trois années, entre les trois laboratoires nancéiens, et plus largement au niveau national à travers le GDR « PACEM ».

Le Laboratoire des Sciences du Génie Chimique a débuté ses études il y a quelques années sur une cellule artisanale de 4 cm^2. Pour limiter les problèmes techniques, et pour réaliser une étude plus générique, nous nous sommes orientés vers l'analyse d'une cellule commerciale de 25 cm^2. Comme il s'agit de la première thèse sur ce sujet au laboratoire, il a fallu mettre au point les méthodes d'analyse ainsi que la simulation et les modèles. L'ensemble des phénomènes se produisant dans une pile à combustible est abordé, de la conduction ionique de la membrane, à la distribution des gaz dans les plaques monopolaires. Cette thèse a été cofinancée par la Région Lorraine et par le CNRS.

Le but est de fournir des modèles en vue du dimensionnement d'une pile à combustible.

- Plan de l'étude

Cette étude comporte quatre parties, dont un bref chapitre introductif. Le deuxième chapitre décrit le banc d'essais, ainsi que la principale méthode d'analyse utilisée : la spectroscopie d'impédance. En vue de fournir les résultats les plus objectifs possibles, nous avons recensé les différentes sources d'incertitudes, expérimentales et dans l'analyse des données. Le vieillissement des assemblages membrane-électrodes et la reproductibilité des mesures sont également abordés.

Le troisième chapitre est consacré à la cinétique des réactions électrochimiques. Le transport des réactifs dans l'assemblage est aussi pris en considération. Nous avons détaillé les modèles électrochimiques, ainsi que les méthodes permettant de déterminer les paramètres cinétiques. Les diverses valeurs obtenues expérimentalement ont été comparées avec la littérature.

Le quatrième chapitre pose la problématique liée à l'humidité dans la cellule (« gestion de l'eau »). Il débute par l'étude de l'hydrodynamique des gaz et la distribution des temps de séjour dans les plaques monopolaires, puis propose des modèles de sorption de l'eau et de la conductivité de la membrane en Nafion®. L'ensemble de ces deux parties permet enfin d'estimer la résistance ohmique de la cellule. Le couplage entre la cinétique des réactions électrochimiques et l'humidité, qui est un problème complexe, n'a malheureusement pas été abordé, faute de temps.

1. Généralités

Dans ce chapitre, nous nous proposons de rappeler brièvement le principe des piles à combustible à membrane polymère et l'état de l'art des assemblages membrane-électrodes. L'ambition n'est pas de rassembler ici de manière encyclopédique toutes les données sur les piles à combustible, mais plutôt de permettre au néophyte de trouver les bases à la compréhension de la suite de l'étude. De plus amples informations pourront être trouvées dans les ouvrages de Larminie [1] ou Prigent [2], par exemple, ainsi que sur la pléthore de sites Internet existants.

1.1 Principe des piles à combustible de type PEM

Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible est assez simple. Sa découverte est attribuée à William Grove, avocat anglais et chercheur amateur en électrochimie, en 1839. Il aurait d'abord effectué l'électrolyse de l'eau au moyen d'électrodes en platine poreux et d'acide sulfurique (électrolyte) selon l'expérience a de la Figure 1-1.

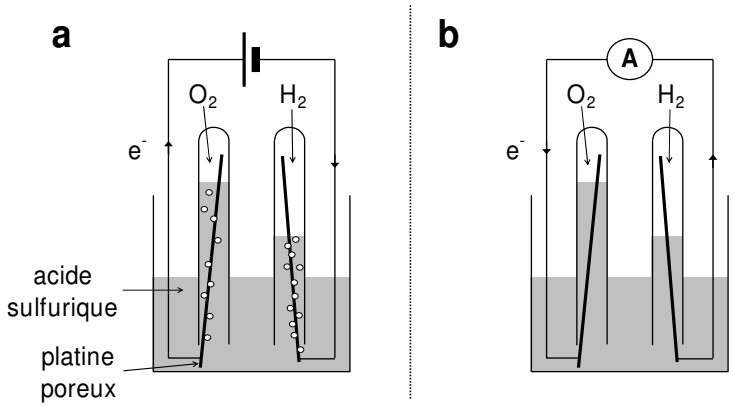


Figure 1-1 : Expériences de William Grove.
a : Electrolyse de l'eau, b : Recombinaison des deux gaz, pile à combustible.

Lors de l'électrolyse, l'eau est décomposée, sous l'action du courant électrique, en hydrogène et en oxygène qui sont recueillis dans les tubes à essais, selon le schéma de la Figure 1-1 a. Si l'on remplace alors la source de courant par un ampèremètre, un faible courant est observé comme sur la Figure 1-1 b. L'électrolyse a été inversée, tout comme le sens de

circulation des électrons : l'oxygène et l'hydrogène se recombinent en produisant un courant électrique et de l'eau. C'est le principe de base des piles à combustible. Cependant, cette découverte est restée plus ou moins dans l'oubli tandis que se développaient les moteurs, les accumulateurs et les piles électriques. Ce n'est qu'au début des années 1960 que la technologie des piles à combustible a connu de grandes avancées, notamment pour ses applications dans le domaine spatial. Ces piles, d'une puissance de quelques kilowatts, ont servi de générateur pour les véhicules spatiaux habités Gemini en 1963 et Apollo en 1968. Les astronautes consommaient même l'eau produite par les piles !

Au cours des années 1970, les recherches menées sont essentiellement fondamentales et visent à améliorer les différents composants de la pile : membrane, électrodes, électrolyte, plaques de distribution… En 1970, DuPont met au point la membrane Nafion® qui sert d'électrolyte à une grande partie des piles de type PEM. Au début des années 1980, malgré quelques réussites, les piles restent coûteuses, de faible durée de vie et trop peu compactes pour trouver une application commerciale. Les recherches s'essoufflent et les travaux se ralentissent dans la plupart des pays. Au début des années 1990, les piles à combustible connaissent un regain d'intérêt, à cause de plusieurs facteurs :

- aggravation des problèmes environnementaux liés à l'effet de serre. Les piles présentent un avantage en terme de pollution : si on utilise de l'hydrogène produit par reformage, les rejets sont en principe plus faibles que dans les technologies concurrentes, et nuls si l'hydrogène est utilisé pur.
- progrès technologiques (membranes, catalyseurs…).
- développement des premiers prototypes.

Mais revenons au fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM. Bien que son principe soit identique à la pile de William Grove, sa technologie est optimisée pour offrir les meilleures performances. La réaction globale est la combustion de l'hydrogène (1.1), mais d'autres combustibles, tels que le méthanol ou l'éthanol pourraient être considérés.

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \textbf{(1.1)}$$

Contrairement aux combustions « classiques » (*i.e.* avec une flamme), l'opération s'effectue ici de manière contrôlée et la majeure partie de l'énergie chimique est convertie directement sous forme électrique plutôt qu'en chaleur. Sur chacune des électrodes se déroule l'une des demi-équations électrochimiques, à savoir à l'anode, l'oxydation de l'hydrogène :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad \textbf{(1.2)}$$

et, à la cathode, la réduction de l'oxygène qui consomme les protons et les électrons produits à l'anode :

$$\tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \qquad \textbf{(1.3)}$$

L'ensemble est schématisé sur la Figure 1-2.

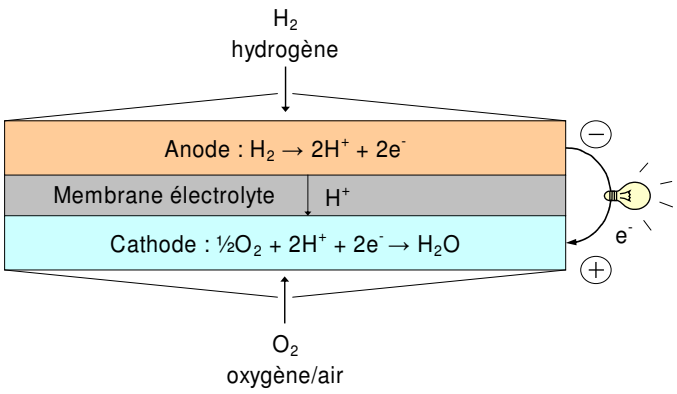


Figure 1-2 : Principe d'une pile à combustible de type PEM.

La membrane électrolyte, qui sépare les deux électrodes, permet le passage des protons produits à l'anode, mais pas des électrons. Ainsi, pour rejoindre le compartiment cathodique, ces derniers doivent passer dans le circuit électrique externe. Aux températures de fonctionnement (de la température ambiante à environ 100°C), les deux demi-réactions électrochimiques sont lentes et l'ajout d'un catalyseur est indispensable. Le plus couramment utilisé à la cathode est le platine qui est le « moins mauvais » catalyseur pour la réduction de l'oxygène en milieu acide. A l'anode, si l'hydrogène utilisé est pur, on fait généralement appel aussi au platine. Dans le cas d'une alimentation avec un gaz issu de reformage, la présence de monoxyde de carbone est catastrophique pour les électrodes en platine : celui-ci s'adsorbe de manière irréversible sur le catalyseur et empoisonne ses sites actifs. Pour éviter ce phénomène, on adjoint alors un autre métal au platine, tel que du ruthénium.

- **Rendement et performances électriques**

La caractéristique principale d'une pile à combustible est de transformer directement l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique, le complément étant perdu sous forme de chaleur. Le travail électrique $W_{élec}$ fourni par la pile correspond au déplacement des charges électriques (ions et électrons) entre les deux niveaux de potentiel auxquels se situent les électrodes. Il est égal à la variation d'enthalpie libre ΔG au cours de la réaction chimique :

$$W_{élec} = -\Delta G \qquad \textbf{(1.4)}$$

Si l'anode est au potentiel E_a et la cathode au potentiel E_c, et si la réaction produit n électrons par mole de combustible oxydé, ce travail s'exprime par :

$$W_{élec} = n\mathcal{F}(E_a - E_c) \qquad \textbf{(1.5)}$$

En théorie, le travail maximum W_{max} que la pile peut fournir est donc :

$$W_{max} = -\Delta G = n\mathcal{F}(E_a - E_c)_{max} \qquad \textbf{(1.6)}$$

Ceci signifie que la tension maximale de la pile en circuit ouvert vaut :

$$(E_a - E_c)_{max} = -\frac{\Delta G}{n\mathcal{F}} \qquad \textbf{(1.7)}$$

Dans une pile fonctionnant en hydrogène et en oxygène, l'enthalpie libre de la réaction à 25°C est de -237 kJ.mol^{-1} (d'hydrogène), si l'eau est obtenue sous forme liquide et -229 kJ.mol^{-1} (d'hydrogène) si l'eau est sous forme vapeur, dans un état fictif à 25°C sous 1 atm. La tension maximale est donc respectivement de 1,23 V et 1,18 V. A noter que comme la variation d'enthalpie libre diminue (en valeur absolue) quand la température augmente, la tension

maximale diminue également. Si l'eau est produite sous forme gazeuse, on passe de 1,18 V à 25°C, à 1,02 V à 650°C et à 0,92 V vers 1000°C. Pour augmenter la tension disponible, difficilement valorisable dans le cas d'une cellule unique, on place plusieurs cellules en série. On parle alors de « *stack* »[1] qui signifie « empilement » ou « pile » en français.

Le rendement électrique $\eta_{élec}$ d'une pile à combustible est défini comme le rapport entre l'énergie électrique produite $W_{élec}$ et l'énergie chimique apportée par les réactifs, c'est-à-dire l'énergie thermique ΔH qui serait libérée par la réaction :

$$\eta_{élec} = \frac{W_{élec}}{\Delta H} \tag{1.8}$$

Le rendement énergétique maximal est le rapport entre le travail maximal théorique W_{max} fourni par une pile (c'est-à-dire qui fonctionnerait de manière réversible) et la variation d'enthalpie au cours de la réaction :

$$\eta_{rév} = -\frac{W_{max}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \tag{1.9}$$

Pour une pile à combustible fonctionnant en hydrogène et oxygène, les enthalpies de formation de l'eau à 25°C sont de -285 $kJ.mol^{-1}$ (d'hydrogène) et -242 $kJ.mol^{-1}$ (d'hydrogène) selon que l'eau est formée respectivement sous forme liquide ou gazeuse. Le rendement théorique maximal, à 25°C, est donc de 83% si l'eau formée est liquide et de 95% dans le cas de vapeur d'eau.

En pratique, la tension U de la pile est inférieure à la valeur maximale, à cause de l'irréversibilité des réactions, de la chute ohmique et de la diffusion des réactifs jusqu'aux sites catalytiques. Le rendement électrique réel $\eta_{élec}$ peut s'écrire en fonction de la tension U :

$$\eta_{élec} = -\frac{n\mathcal{F}U}{\Delta H} \tag{1.10}$$

Cette expression peut se ramener à un rapport de tension, par exemple, à 25°C :

$$\eta_{élec} = \frac{U}{1{,}48\,V}(\text{eau liquide}) \quad \eta_{élec} = \frac{U}{1{,}25\,V}(\text{vapeur d'eau}) \tag{1.11}$$

où 1,48 V et 1,25 V correspondent aux tensions qui devraient être obtenues si le système était efficace à 100%. Ainsi, plus la tension de la pile est élevée, meilleur est le rendement en électricité. Comme toute l'énergie non convertie en électricité est perdue sous forme de chaleur, à l'inverse, plus la tension de la pile est basse, plus la pile produit de la chaleur. Ceci pose de nombreux problèmes pour la conception des *« stacks »* puisqu'il est nécessaire d'évacuer une grande quantité de chaleur dans un système que l'on souhaite le plus compact possible.

De manière générale, les courbes de performance (tension en fonction de la densité de courant) d'une pile de type PEM ont l'allure de la courbe de la Figure 1-3.

[1] *L'utilisation de ce terme anglais est courante dans notre langue et se justifie par l'ambiguïté échéante de sa traduction par le mot « pile ».*

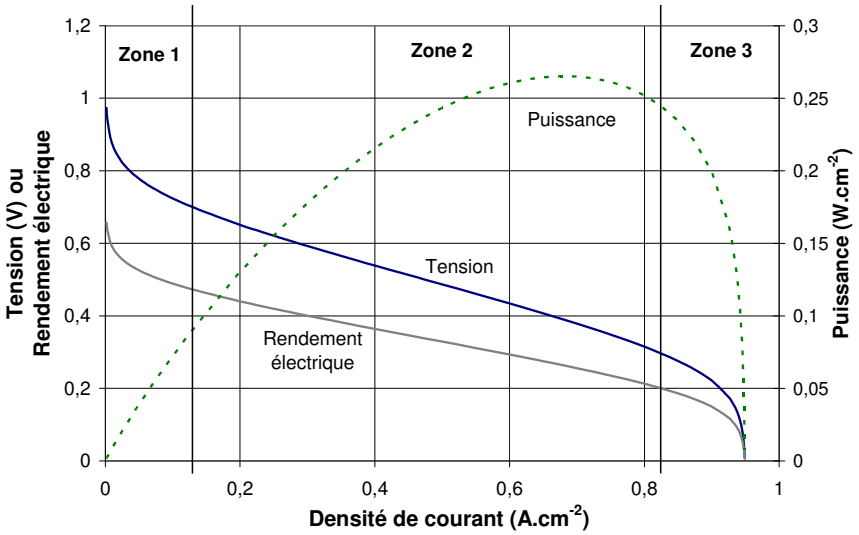


Figure 1-3 : Allure générale des courbes de performance d'une pile à combustible. Rendement et puissance électriques associés.

Sur la Figure 1-3, on constate que les rendements électriques les plus élevés sont obtenus pour une densité de courant nulle, et donc pour une puissance électrique nulle. Ceci n'a aucun intérêt pratique, et pour obtenir les plus fortes puissances électriques, il faut travailler à des densités de courant plus élevées (typiquement 0,5 A.cm^{-2}) au détriment du rendement électrique. Pour obtenir les meilleures performances, en terme de puissance et de rendement électriques, les surtensions (écarts entre le potentiel d'équilibre et le potentiel réel) doivent être minimisées. Ces dernières ont trois origines principales qui permettent le découpage des courbes de performance en trois zones.

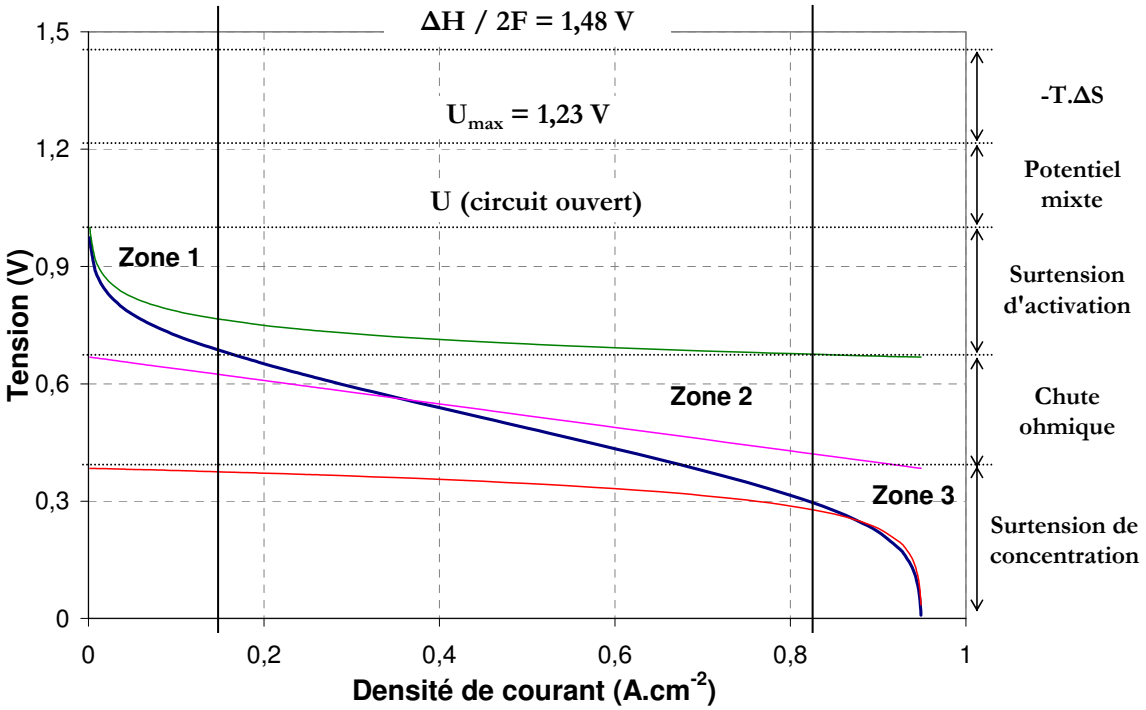


Figure 1-4 : Allure des surtensions à l'origine des courbes de performance d'une pile à combustible.
La valeur de l'origine des surtensions est modifiée pour la représentation graphique.

Alors que la tension maximale théorique est de 1,23 V à 25°C et si l'eau formée est liquide, la tension d'une pile en circuit ouvert, c'est-à-dire à courant global nul, est de l'ordre de 1 V. Cet écart est également observé pour la réduction de l'oxygène sur des systèmes très différents, par exemple dans l'étude de Sepa [3] traitant de la réduction d'oxygène sur électrode tournante en platine (massif) en fonction du pH. Ces auteurs avancent plusieurs possibilités à l'origine du terme anodique expliquant l'apparition d'un potentiel mixte[1] :

- formation d'oxyde de platine.
- oxydation d'impuretés organiques.
- dissolution du platine.

La formation d'oxyde de platine est jugée trop lente pour expliquer la valeur du potentiel mixte, alors que la seconde hypothèse est écartée car la dépendance théorique du potentiel avec le pH ne suit pas la variation expérimentale. Les auteurs se sont donc orientés vers la dernière hypothèse, à savoir que le potentiel mixte aurait pour origine la dissolution du platine. Pour cette réaction, l'ordre de grandeur de la densité de courant vers 1 V est de 10^{-6} A.cm^{-2} (voir références citées en [3]). Bien que cette hypothèse soit justifiée par Sepa, elle nous semble peu plausible vis-à-vis des électrodes utilisées dans une pile à combustible de type PEM. En effet, le platine est dispersé sous forme de nanoparticules d'environ 2 nm de diamètre. Avec une telle vitesse de dissolution, ces dernières disparaîtraient en quelques heures ! Nous pensons plutôt que l'origine du potentiel mixte puisse s'expliquer par la présence d'autres couples au niveau de l'électrode, par exemple :

- l'hydrogène qui peut diffuser de l'anode à la cathode à travers la membrane électrolyte.
- le peroxyde d'hydrogène, qui peut aussi être produit par la réduction d'oxygène, à quelques pourcents selon Paulus [4].

Aucune origine n'est donc clairement établie pour ce potentiel mixte, bien qu'il soit responsable d'une grande partie de la diminution du rendement électrique par rapport à la valeur théorique, alors même qu'aucun courant n'est débité par la pile.

Selon la densité de courant à laquelle on travaille, on peut distinguer trois zones sur les courbes de performance illustrées sur la Figure 1-4 :

- Zone 1 : aux plus faibles densités de courant, la tension diminue rapidement à cause des surtensions d'activation qui sont dues à la cinétique des réactions (notamment la réduction d'oxygène, la plus lente).
- Zone 3 : aux plus fortes densités de courant, la tension chute brutalement. A ce point, le transport de matière devient limitant, c'est-à-dire que l'apport de réactif n'est plus assez rapide par rapport à la cinétique des réactions.
- Zone 2 : dans la gamme des densités de courant moyennes, la tension évolue linéairement avec le courant. Cette linéarité est souvent, à tort, attribuée exclusivement à la chute ohmique alors qu'elle s'explique par la somme des trois contributions (chute ohmique, surtensions d'activation et de concentration), qui sont toutes trois linéaires dans cette zone.

Pour minimiser les surtensions, l'assemblage membrane-électrodes est conçu de manière à optimiser les échanges de réactifs, d'ions et d'électrons, à un coût minimum. Nous détaillons dans le paragraphe suivant les différentes méthodes de préparation et les matériaux le constituant.

[1] *Lorsqu'il y a différents couples électrochimiques en présence à une électrode, le potentiel pris par cette dernière, sans passage de courant électrique extérieur, est intermédiaire entre les valeurs des potentiels de Nernst de chacun des couples.*

1.2 L'assemblage membrane-électrodes

L'assemblage membrane-électrodes est le cœur d'une pile à combustible de type PEM. Enserré entre les deux plaques[1] qui distribuent les réactifs sur sa surface et collectent le courant produit, il doit assurer le meilleur échange entre les gaz, les électrons et les ions, au niveau des particules de catalyseur.

- **Fonctions et matériaux**

L'assemblage membrane-électrodes est un ensemble de structures composite qui assure la réaction électrochimique tant par l'apport des réactifs que par l'évacuation de l'eau produite.

- Zone de triple contact

L'assemblage membrane-électrodes est en général constitué d'une membrane polymère jouant le rôle d'électrolyte, de deux couches actives où est dispersé le catalyseur et de deux couches de diffusion de gaz, comme représenté sur la Figure 1-5. Typiquement, ces composants sont fabriqués individuellement puis pressés ensemble à hautes température et pression.

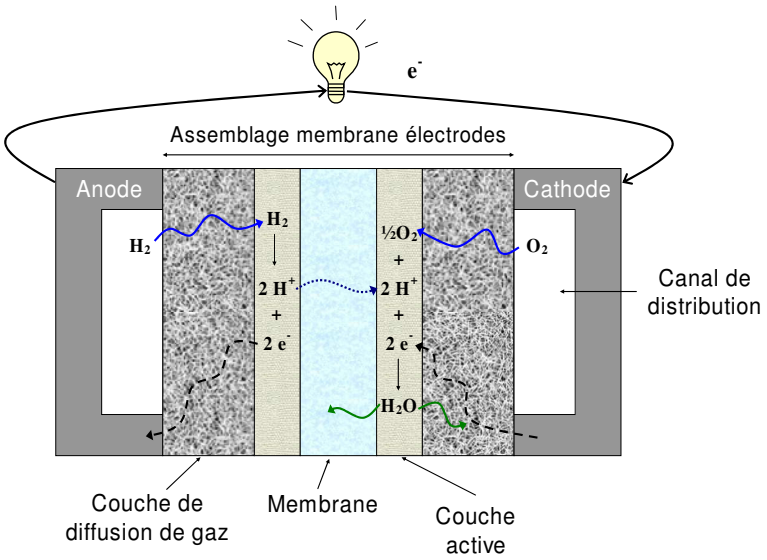


Figure 1-5 : Schéma général d'un assemblage membrane-électrodes enserré entre deux plaques monopolaires.

Comme pour toute réaction catalytique, les deux demi-réactions électrochimiques se déroulent à la surface des particules de catalyseur. Pour qu'une particule soit active (c'est-à-dire qu'elle soit le siège de réduction ou d'oxydation), il faut que le transport des produits et des réactifs, au sens large, soit possible :

- les protons, échangés entre la particule de platine et la membrane électrolyte.
- les électrons, qui circulent dans la couche active, la couche de diffusion de gaz, la plaque de distribution et le circuit électrique extérieur.
- l'hydrogène et l'oxygène, provenant du canal de distribution et diffusant dans la couche de diffusion de gaz jusqu'à la couche active. A noter également la présence d'eau, liquide ou vapeur qui peut diffuser dans la membrane ou les couches active et de diffusion de gaz.

[1] *On parle indifféremment de :*

- *« Plaques de distribution de gaz »*
- *« Plaques monopolaires » dans le cas d'une cellule unique puisque chaque plaque constitue un pôle de la pile* ***Ou*** *« Plaques bipolaires » dans le cas d'un empilement de cellules (stack) car, pour permettre la mise en série électrique des deux pôles opposés des cellules, chaque réactif est distribué sur chacune des faces d'une plaque.*

On parle donc couramment de « zone de triple contact », illustrée sur la Figure 1-6, puisque la particule de catalyseur met en contact trois types d'espèces : les ions (protons), les électrons et les gaz.

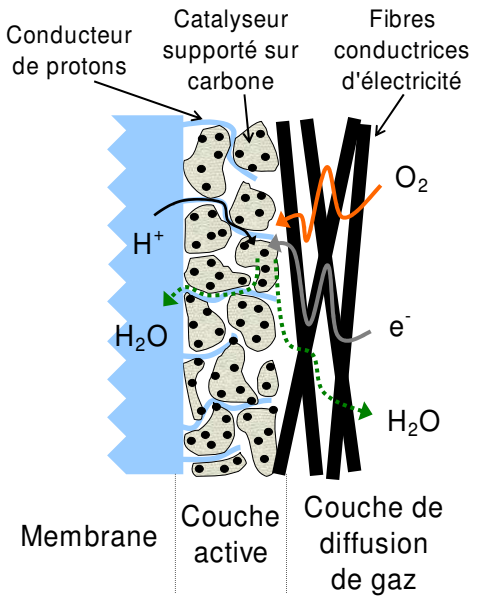


Figure 1-6 : Représentation de la zone de triple contact, exemple de la cathode.

Pour assurer leurs fonctions respectives, chacune des couches de l'assemblage membrane-électrodes est constituée de différents matériaux. Les matériaux utilisés varient selon les auteurs et, par conséquent, les performances obtenues avec un assemblage membrane-électrodes sont difficilement transposables à un autre.

- Couche active

La couche active est en contact direct avec la membrane et la couche de diffusion de gaz. Elle est le lieu des demi-réactions électrochimiques. Cette couche est appliquée soit sur la membrane, soit sur la couche de diffusion. Les premières générations de pile à combustible de type PEM utilisaient du noir de platine lié avec du PTFE (acronyme de polytétrafluoroéthylène) et présentaient de très bonnes performances, mais à un coût prohibitif. Les charges de catalyseur étaient d'environ 4 $mg.cm^{-2}$. Depuis, de nouvelles méthodes de déposition permettent d'utiliser des charges au moins dix fois inférieures, à performances au minimum égales. En plus de la charge en platine, d'autres paramètres de la couche active doivent être optimisés : la diffusion des réactifs, les conductivités ionique et électrique, et le niveau d'hydrophobicité.

Le support de catalyseur le plus courant est la poudre de carbone. Le catalyseur est souvent préparé par précipitation d'une solution de sels de platine, suivie de sa réduction en phase soit liquide, soit gazeuse. Le rapport de la masse de platine sur carbone (Pt/C) est une caractéristique principale de la couche active. Paganin [5] a montré que les performances d'une pile à combustible ne sont pas notablement modifiées alors que le rapport Pt/C varie entre 10 et 40%, avec une charge en platine de 0,4 $mg.cm^{-2}$. Cependant, au-delà de 40%, ils ont observé une diminution des performances. A l'inverse, les électrodes préparées par Qi et Kaufman [6] offrent de meilleures performances quand le rapport Pt/C augmente de 20 à 40%, avec une charge en platine de 0,2 $mg.cm^{-2}$.

- Couche de diffusion de gaz

La couche de diffusion de gaz, assure la diffusion des réactifs jusqu'à la couche active, comme son nom l'indique, et le transport des électrons entre la couche active et la plaque de distribution. Elle se constitue en général de papier ou de tissu de carbone. Pour améliorer le transport de matière, la porosité de cette couche peut être augmentée, au détriment de la résistance électrique. Une autre de ses fonctions est d'évacuer l'eau liquide, car si l'eau s'accumule dans la couche active, une large proportion du catalyseur n'est plus accessible au gaz réactif. Typiquement, du PTFE est dispersé dans la couche de diffusion pour permettre l'évacuation de l'eau. Ce traitement doit néanmoins être appliqué avec soin, car le PTFE n'est pas un conducteur électronique, et il diminue la porosité de l'ensemble. Paganin [5] a observé que la proportion de PTFE optimale était de 15% dans leur électrode. Dans la même étude, les performances augmentent considérablement lorsque l'épaisseur de la couche de diffusion passe de 15 μm à 35 μm. Selon Paganin, le contact électrique entre la couche active et la plaque de distribution n'est pas assuré correctement si les couches sont trop fines. De plus, il est possible que la résistance mécanique ne soit pas suffisante pour résister à la compression entre les deux plaques de distribution, et les pores sont alors écrasés. Quand l'épaisseur est encore augmentée, de 35 à 50 μm, les performances n'évoluent quasiment pas, et au-delà de 60 μm, elles diminuent à cause de l'augmentation de la résistance électrique et de l'épaisseur de diffusion des gaz. Cependant, pour des problèmes de tenue mécanique, les épaisseurs des couches de diffusion sont en général de l'ordre de 100 à 300 μm.

- Membrane électrolyte

La membrane fait partie intégrante des assemblages. Nous abordons brièvement cet aspect technologique, mais nous ne détaillerons pas la fabrication et la composition de celle-ci. Différents polymères sont utilisés dans les piles à combustible ; deux produits commerciaux courants sont :

- *Nafion® (DuPont) :* polymère de prédilection, il s'agit d'un polymère à matrice perfluorée sulfonique, qui présente des analogies avec le PTFE. Bien que ses propriétés physico-chimiques soient satisfaisantes pour le fonctionnement en pile à combustible, son inconvénient majeur reste son prix. Les trois nuances utilisées sont le Nafion® 112, 115 et 117 d'épaisseurs respectives, à sec, de 51, 127 et 183 μm. La structure du Nafion® est schématisée sur la Figure 1-7, où m peut être aussi faible que 1 et les valeurs de n s'étalent entre 6 et 13, selon Hsu [7].

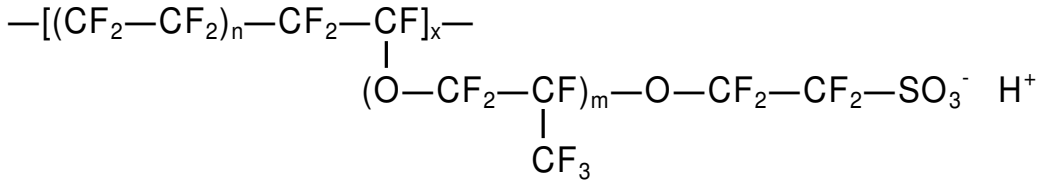


Figure 1-7 : Structure du Nafion®.

- *Gore-Select®(W. L. Gore & Associates) :* ces membranes, un fluoroionomère renforcé avec du PTFE tissé, sont utilisées avec des épaisseurs très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Elles ont des caractéristiques, en termes de conductivité et de stabilité, comparables à celles du Nafion®, comme le montrent les travaux de Kolde [8].

La membrane électrolyte assure plusieurs fonctions. Elle doit tout d'abord être conductrice de protons tout en étant un isolant électronique. Sa conductivité ionique dépend en grande partie de son état d'hydratation : plus la membrane est sèche, plus elle est résistive. Pour

minimiser la résistance de la membrane, on peut avoir intérêt à diminuer son épaisseur. Pour les membranes de type Gore-Select®, cette pratique est courante. Pour le Nafion®, on utilise rarement des membranes plus fines que la nuance 112, de 51 μm, d'une part car la diffusion des gaz (hydrogène et oxygène) d'un compartiment à l'autre n'est plus négligeable et, d'autre part, pour des problèmes de tenue mécanique de l'assemblage. Les membranes doivent également avoir une grande stabilité chimique et mécanique. On notera que de nombreuses équipes de recherche essaient de développer d'autres polymères, moins coûteux et moins perméables aux combustibles, notamment au méthanol qui diffuse fortement dans les polymères fluorés.

- Gestion de l'eau

Cette expression est souvent employée dans les études sur les piles à combustible de type PEM et elle provient de la traduction littérale de l'anglais *« water management »*. Elle fait référence aux effets antagonistes de l'eau sur les performances d'une pile :

- Effet positif : la membrane électrolyte, et en particulier le Nafion®, possède une conductivité ionique beaucoup plus élevée si son contenu en eau est important. Ainsi, plus la membrane est humidifiée, plus le transport des protons est facilité et plus la résistance ohmique est faible.
- Effet négatif : le transport des gaz est fortement gêné par la présence d'eau liquide dans les pores de la couche de diffusion de gaz et/ou la couche active. On parle de « noyage » de l'électrode et certains sites actifs ne sont plus accessibles aux réactifs gazeux.

La gestion de l'eau est compliquée par les différents flux d'eau dans la pile : les gaz sont humidifiés avant leur alimentation, l'eau diffuse facilement à travers la membrane électrolyte (d'autant plus que cette dernière est fine), les protons entraînent des molécules d'eau de l'anode vers la cathode par électro-osmose et, enfin, la réaction électrochimique produit de l'eau. Selon l'assemblage membrane-électrodes utilisé, la quantité et la localisation des matériaux hydrophile et hydrophobe sont variables, tout comme l'épaisseur de la membrane, ce qui rend difficile la prévision des flux d'eau.

• Méthodes d'élaboration

Selon Litster et McLean [9], les méthodes d'élaboration des assemblages membrane-électrodes les plus souvent employées sont :

- *« PTFE-bound »*, en français « liées au PTFE », la méthode la plus ancienne.
- *« thin-film »*, en français « film fin », méthode plus récente.
- la pulvérisation plasma, une méthode émergente.

Nous détaillons brièvement chacune d'entre elles pour montrer que les méthodes d'élaboration ne sont pas « matures » et qu'il existe une variabilité sur la préparation qui se répercute sur les performances de chaque assemblage.

- Méthode « PTFE-bound »

Cette méthode était très utilisée avant le développement de la méthode du film fin. Dans les couches actives liées au PTFE, on applique les particules de catalyseur liées par une structure hydrophobe de PTFE, sur la couche de diffusion de gaz. Cette méthode permet de réduire la charge de platine d'un facteur dix par rapport aux premiers assemblages, de 4 $mg.cm^{-2}$ à 0,4 $mg.cm^{-2}$ [10]. Pour faciliter le transport des protons jusqu'aux sites actifs, la couche active est imprégnée de Nafion® par brossage ou pulvérisation. L'utilisation du platine ne dépasse toutefois pas 20%, selon les travaux de Cheng [11], c'est-à-dire que 20% des particules de catalyseur présentes dans l'électrode sont effectivement actives. Lee [12] a étudié l'effet de

l'imprégnation de Nafion® entre 0 et 2,7 mg.cm^{-2} sur les performances de l'électrode, avec une charge en platine de 0,4 mg.cm^{-2}. Il montre qu'il existe une relation non linéaire entre la charge en Nafion® et les performances. De plus, l'optimum est différent selon le gaz oxydant utilisé, c'est-à-dire entre l'air et l'oxygène, et il se situe respectivement à 0,6 mg.cm^{-2} et 1,9 mg.cm^{-2}. Sans l'addition de Nafion®, la majorité des sites catalytiques est inactive, puisqu'on réduit les zones de triple contact potentielles. A l'opposé, un excès de la charge en Nafion® diminue la porosité de la couche active et limite le transport de matière (gaz), comme le montre l'étude de Ticianelli [10].

On rapporte ici brièvement la méthode d'élaboration décrite par Chun [13] :

1. Préparation d'un mélange de Pt/C à 20% en masse, avec une émulsion de PTFE.

2. Application du mélange sur du papier carbone ayant subi un traitement hydrophobe.

3. Séchage des électrodes pendant 24 h à température ambiante et 30 min à 225°C, puis agglomération à 350°C pendant 30 min.

4. Application par brossage d'une solution de Nafion® à 5% en masse, à une charge de 2 mg.cm^{-2}.

5. Séchage à 80°C pendant une heure.

6. Elaboration de l'assemblage par pressage à chaud de deux électrodes et couches de diffusion ainsi préparées sur la membrane électrolyte (145°C pendant 3 min sous 193 atm).

- Méthode du film fin *(« thin-film »)*

De nos jours, il s'agit de la méthode conventionnelle de fabrication des électrodes. Le PTFE auparavant employé pour lier les particules de carbone et de catalyseur est remplacé par du Nafion®. Ainsi, le liant de l'électrode est composé du même matériau que la membrane électrolyte, ce qui facilite la conduction des protons. Bien que le PTFE ait des propriétés intéressantes de liant et, vis-à-vis de son hydrophobicité dans la couche de diffusion de gaz, sa présence dans la couche active est contestable [14], puisque sa conductivité ionique est nulle. Il s'ensuit que l'utilisation effective du platine dans une électrode préparée par la méthode du film fin est deux fois plus élevée que pour une électrode *« PTFE-bound »* et imprégnée de Nafion®. La surface réellement active passe alors de 20% à 45%, à charge en platine égale [11]. Cependant, même si la surface réellement active est double, une grande partie des particules de catalyseur n'est toujours pas active, et des améliorations peuvent encore être apportées.

La procédure de préparation des électrodes par la méthode du film fin est la suivante :

1. Mélange d'une solution à 5% de ionomère perfluorosulfonate (Nafion®), du support Pt/C à 20% en masse, d'eau et de glycérol, par ultrasons.

2. Conversion de la membrane Nafion® en sa forme Na^+ par immersion dans une solution de NaOH puis rinçage et séchage.

3. Application du catalyseur d'un côté de la membrane. Deux couches sont nécessaires pour une charge en platine suffisante.

4. Séchage de l'ensemble à 160°C, sous vide.

5. Répétition des étapes 3 et 4 de l'autre côté de la membrane.

6. Conversion de la membrane en sa forme H^+ par trempage dans l'acide sulfurique 1 M bouillant et rinçage à l'eau déionisée.

7. On place le papier ou le tissu de carbone de la couche de diffusion de gaz.

Il est également possible de former d'abord la couche active sur une couche de PFTE puis de la recoller sur la membrane. Les assemblages préparés en appliquant directement la couche active sur la membrane offrent toutefois de meilleures performances, car la connexion ionique est meilleure. On peut aussi former la couche active sur la couche de diffusion de gaz plutôt que sur la membrane.

La charge en Nafion® dans la couche active a un effet important sur les performances des assemblages. Par exemple, Paganin [5] a observé une amélioration des performances alors que la charge en Nafion® augmente de 0,87 à 1,75 $mg.cm^{-2}$. L'optimum se situe vers 2,2 $mg.cm^{-2}$, puisqu'au delà les performances diminuent, probablement à cause de la diminution de la porosité de la couche active. Les études de Song [15] vont en partie dans ce sens : avec une charge en platine de 0,4 $mg.cm^{-2}$, les performances augmentent avec la charge en Nafion® de 0,2 à 0,8 $mg.cm^{-2}$ puis diminuent alors que la charge augmente jusqu'à 2 $mg.cm^{-2}$. En effet, comme nous l'avons noté précédemment, un excès de Nafion® bloque l'accès des sites réactifs aux gaz et, comme il est hydrophile, l'eau s'accumule dans la couche active.

- Pulvérisation plasma

Cette méthode permet de déposer un métal (le catalyseur) contenu dans la cible en un film fin sur un substrat (couche de diffusion de gaz ou membrane), sous l'action d'un champ électrique dans un plasma d'argon. Un film fin de catalyseur est alors déposé et combine faible charge en platine et hautes performances. La couche de catalyseur est en contact intime avec la membrane, si cette dernière est utilisée comme substrat, ce qui rend alors inutile l'imprégnation au Nafion® dans la couche active. L'un des points faibles du dépôt plasma est d'obtenir des particules de platine de petite taille, c'est à dire inférieures à 10 nm. Dans certains cas, ces dépôts de catalyseur sont utilisés pour former des assemblages membrane-électrodes composites : une couche active traditionnelle de type film fin ou liée au PTFE avec une pulvérisation additionnelle de catalyseur soit sur la membrane, soit sur la couche active elle-même. L'objectif est alors de diminuer l'épaisseur de la couche active et d'augmenter la concentration de catalyseur à l'interface avec la membrane. En effet, pour les électrodes liées au PTFE, on considère que l'imprégnation au Nafion® est limitée à 10 μm de la surface, ce qui signifie que les protons ne peuvent pas atteindre les particules de catalyseur situées au delà de 10 μm, et ces dernières sont inactives.

2. Banc d'essais et méthodologie des mesures

Ce chapitre aborde la description du banc d'essai et des méthodes de mesures. Une large partie sera consacrée à la spectroscopie d'impédance et aux divers problèmes posés lors de l'ajustement des spectres expérimentaux. Enfin, les problèmes de répétabilité des mesures et de la dégradation des assemblages membrane-électrodes seront décrits.

2.1 Description du banc d'essais

Le banc d'essais pile à combustible du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique est équipé avec une cellule unique de 25 cm^2. La gestion des fluides est élaborée : contrôle des débits d'alimentation, humidification, dilution éventuelle par différents gaz et mesure des quantités d'eau en sortie de pile. La température de fonctionnement de la pile est fixée au moyen de thermoéléments Peltier qui permettent un contrôle parfait grâce à leur capacité à chauffer ou refroidir rapidement la cellule. Enfin, un potentiostat-galvanostat est utilisé pour les mesures électriques, en régimes stationnaire et dynamique (spectroscopie d'impédance).

- **Cellule et assemblage membrane-électrodes**

La cellule utilisée est une pile à combustible commerciale d'Electrochem, Inc. (le distributeur européen est Quintech). Sa référence est EFC25-01SP. L'assemblage membrane-électrodes est enserré entre les deux plaques de distribution de gaz en graphite non poreux où sont usinés les circuits de distribution de gaz. Chacune de ces plaques est percée de trois trous, qui ne communiquent pas avec le circuit de gaz : deux pour l'introduction de sondes de température (diamètre 0,5 mm pour un thermocouple et 5 mm pour une sonde platine par exemple) et un trou pour les connexions électriques par fiche « banane ». Deux plaques collectrices de courant en cuivre plaquées en or sont placées de part et d'autre des plaques de distribution de gaz et les deux thermoéléments Peltier sont collés sur chacune des faces extérieures. Un schéma descriptif est reporté sur la Figure 2-1.

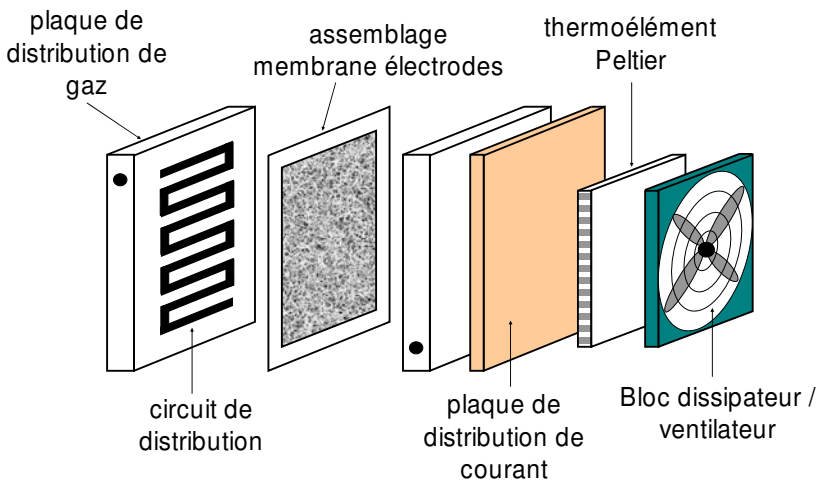


Figure 2-1 : Schéma éclaté de la cellule pile à combustible.

Sur la Figure 2-1, seule une moitié de la cellule (mais les deux plaques de distribution) est schématisée car cette dernière est symétrique par rapport à l'assemblage membrane-électrodes. Bien qu'ils n'aient pas été représentés, on notera également la présence de joints d'étanchéité en silicone entre la membrane et les plaques de distribution. Tous les éléments de la pile, hormis les thermoéléments Peltier, sont assemblés comme un filtre presse au moyen de tirants métalliques, isolés électriquement. Pour que la compression des divers éléments soit constante, par exemple après un démontage de la cellule, le couple de serrage préconisé par le constructeur (3,4 N.m) est appliqué et vérifié périodiquement.

Pour cette étude, nous avons utilisé les assemblages membrane-électrodes standards du constructeur afin d'obtenir des résultats généraux et reproductibles, autant que possible. La membrane électrolyte est du Nafion® 115, c'est-à-dire de 127 µm d'épaisseur à sec. Les deux couches actives sont identiques pour l'anode et la cathode. Elles sont chargées en platine à 1 $mg.cm^{-2}$ avec un rapport Pt/C de 20% en masse. Le support carboné est de la poudre Vulcan® XC-72, très couramment utilisée. Les informations quant à la méthode de préparation des électrodes et leurs charges en Nafion® et/ou PTFE sont gardées secrètes par le fabricant. Nous savons seulement que l'épaisseur de l'électrode est de 50 µm environ. Les couches de diffusion de gaz sont en papier carbone Toray™, traité avec du PTFE, de 180 µm d'épaisseur.

- **Circulation des fluides**

Nous avons schématisé le plan de circulation des fluides sur la Figure 2-2. Chaque réactif provient d'une bouteille de gaz comprimé, détendu jusqu'à 2 bars absolus pour que son débit soit régulé par un débitmètre massique. Il est ensuite humidifié dans une colonne garnie et remplie d'eau distillée, système conçu et construit par le laboratoire. Chaque humidificateur est maintenu en température grâce à un circuit d'eau chaude provenant d'un bain thermostaté. La conduite permettant ensuite son alimentation dans la pile à combustible est tracée par un cordon chauffant afin d'éviter la condensation de la vapeur contenue dans le gaz humide. La pile fonctionne à la pression atmosphérique.

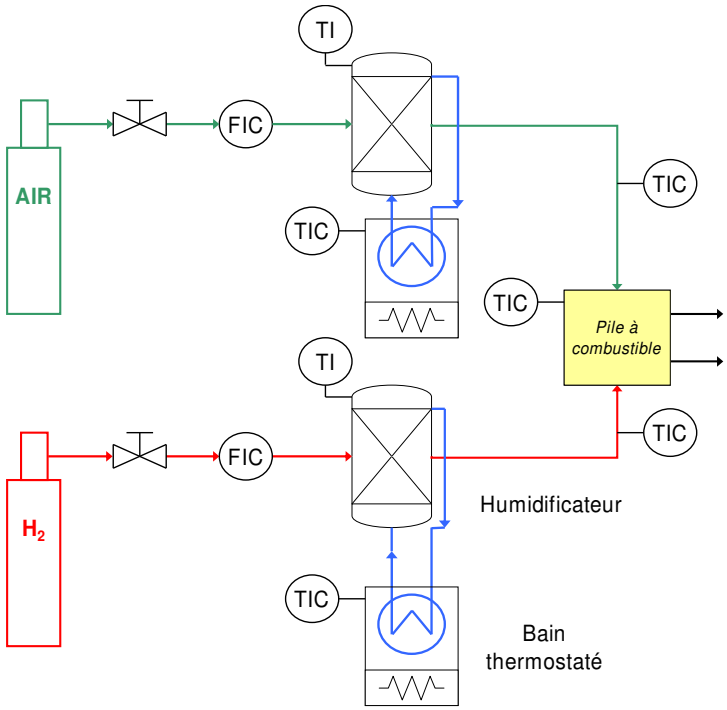


Figure 2-2 : Plan de circulation des fluides.
FIC : Indicateur et régulateur de débit de gaz *(Flow Indicator and Controller)*
TI : Indicateur de température *(Temperature Indicator)*
TIC : Indicateur et régulateur de température *(Temperature Indicator and Controller)*

- ## Gaz et débitmètres

L'alimentation en réactifs s'effectue dans tous les cas par l'intermédiaire de bouteilles de gaz comprimé. Nous disposons de plusieurs gaz purs et d'air, fournis par Messer, de qualités présentées dans le Tableau 2-1. L'azote et l'hélium ont été utilisés pour diluer les gaz réactifs, et dans la plupart des cas, l'air est utilisé comme comburant pour se rapprocher d'une utilisation « réelle » de pile.

Gaz	Type *(Messer)*	Pureté
Hydrogène	IC	>99,998 %vol.
Oxygène	4.5	>99,995 %vol.
Azote	IC	>99,996 %vol.
Hélium	U	>99,995 %vol.
Air ***79% Azote*** ***21% Oxygène***	FID	Humidité ≤ 2 vpm Hydrocarbures ≤ 0,1 vpm CO et CO_2 ≤ 0,5 vpm NO_x ≤ 0,1 vpm

Tableau 2-1 : Puretés des gaz utilisés, fournis par Messer.

Les différents gaz peuvent être mélangés deux à deux, en vue par exemple d'alimenter la pile en air enrichi (en oxygène) ou en hydrogène dilué dans l'azote. Pour réguler leurs débits respectifs, nous disposons de quatre débitmètres massiques de type 5850S de Brooks Instrument, connectés à un boîtier de contrôle de type 0154. Ces quatre débitmètres sont étalonnés par le constructeur dans les gammes suivantes :

- 200 mL(n).min^{-1} pour l'air.
- 200 mL(n).min^{-1} pour l'hydrogène.
- 2 L(n).min^{-1} pour l'azote.
- 2 L(n).min^{-1} pour le dioxyde de carbone.

Pour corriger la déviation éventuelle des débitmètres par rapport à leur étalonnage et pour pouvoir utiliser des gaz différents de celui pour lequel chaque débitmètre a été étalonné, nous effectuons périodiquement nos propres étalonnages, à l'aide d'un débitmètre à bulles. Ceci nous permet finalement de pouvoir alimenter la pile avec de l'hydrogène ou de l'oxygène dilué, et ce, dans une large gamme de concentrations.

- **Humidification des gaz**

Avant l'alimentation dans la pile, chaque gaz est humidifié dans une colonne remplie d'eau distillée, en acier inoxydable, d'une vingtaine de centimètres de hauteur pour 9 cm de diamètre. La vue en coupe d'un humidificateur est schématisée sur la Figure 2-3.

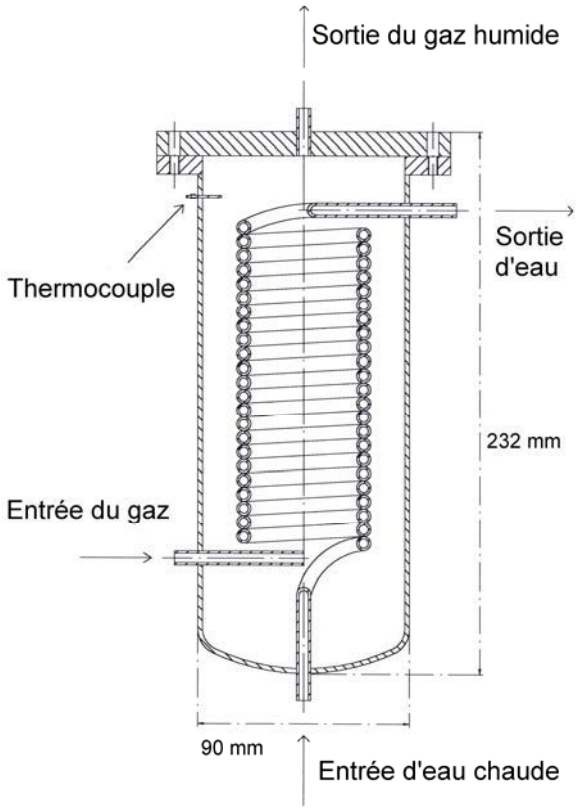


Figure 2-3 : Coupe d'un humidificateur.

Pour maximiser la surface d'échange entre le gaz et l'eau distillée, les colonnes sont garnies avec des anneaux de 2 cm de hauteur et 2 cm de diamètre, en grillage d'acier inoxydable de 0,9 mm d'ouverture. Les humidificateurs sont largement surdimensionnés pour obtenir une humidification fiable quel que soit le débit de gaz. Ainsi, le thermocouple placé en partie haute de l'humidificateur mesure effectivement la température de saturation du gaz. Pour le vérifier, nous avons condensé le gaz humidifié, avant son alimentation dans la cellule, pour les gammes de débit et de température de saturation utilisées lors du fonctionnement en pile. Les débits de gaz varient ainsi entre 20 mL(n).min^{-1} et 300 mL(n).min^{-1} et les températures d'humidification entre 37°C et 65°C. Pour chaque température d'humidification, nous avons étudié quatre ou cinq débits dans la gamme proposée. Au lieu de connecter la pile à la sortie de chaque humidificateur, nous avons installé une longue conduite verticale en inox de 60 cm de long et de 4 mm de diamètre intérieur, où le gaz est refroidi. A son extrémité, nous avons placé un pilulier en verre pour recueillir l'eau condensée pendant un temps donné. Cette masse d'eau liquide peut

être comparée avec la masse théorique, en se basant sur les températures mesurées d'humidification et de condensation. Pour les plus forts débits de gaz, la longueur de la conduite n'est pas suffisante pour refroidir le gaz à la température ambiante. Pour des raisons pratiques, il n'est pas possible d'utiliser une conduite plus longue (pertes de charge trop importantes, problèmes d'évacuation de l'eau liquide) ni un véritable condenseur. Nous avons donc déterminé expérimentalement une corrélation qui permet d'estimer l'écart entre la température de condensation et la température ambiante, en fonction du débit volumique de gaz Q_g :

$$T_{cond} = T_{ambiante} + 0{,}003912 \times Q_g \ (mL(n).min^{-1}) \qquad \textbf{(2.1)}$$

Calcul de la masse d'eau liquide condensée :

On considère un flux molaire $J_{gaz\ sec}$ de gaz sec, saturé en eau à la température d'humidification T_{hum} puis condensé à la température de condensation T_{cond} pendant un temps t. L'opération s'effectue à la pression atmosphérique, que nous considèrerons égale à 1 atm. Calculons la masse d'eau liquide recueillie. Si le gaz est saturé en eau à la température T_{hum}, la fraction molaire d'eau dans le gaz vaut :

$$y_{H2O} = y^{sat}_{H2O}(T_{hum}) = \frac{P^{sat}_{H2O}(T_{hum})}{P_T} \qquad \textbf{(2.2)}$$

La relation (2.2) se simplifie puisque la pression totale est égale à la pression atmosphérique (1 atm). La pression de vapeur saturante peut être calculée par la relation d'Antoine [16] :

$$\ln P^{sat}_{H2O}(T) = 11{,}6703 - \frac{3816{,}44}{T - 46{,}13} \qquad \textbf{(2.3)}$$

La relation (2.3) donne la pression de vapeur saturante en atmosphères, à la température T exprimée en Kelvin. Le flux molaire d'eau vapeur se déduit de la fraction molaire d'eau et du flux molaire de gaz sec :

$$J_{H2O,\,g}(T_{hum}) = \frac{y^{sat}_{H2O}(T_{hum})}{1 - y^{sat}_{H2O}(T_{hum})} J_{gaz\ sec} \qquad \textbf{(2.4)}$$

Le flux molaire d'eau vapeur $J_{H2O,\,g}(T_{hum})$ correspond au flux total d'eau qui, une fois condensé, se sépare en un flux de liquide, accumulé dans le pilulier pendant le temps t, et un flux de vapeur s'échappant dans l'air environnant. Ce flux de vapeur à la température de condensation T_{cond} est calculé de manière analogue à la relation (2.4) en substituant la température T_{hum} par T_{cond}. Par différence, on en déduit le flux d'eau liquide :

$$J_{H2O,\,l} = \left(\frac{y^{sat}_{H2O}(T_{hum})}{1 - y^{sat}_{H2O}(T_{hum})} - \frac{y^{sat}_{H2O}(T_{cond})}{1 - y^{sat}_{H2O}(T_{cond})} \right) J_{gaz\ sec} \qquad \textbf{(2.5)}$$

La masse d'eau (en grammes) accumulée pendant le temps t est donc égale à :

$$m_{H2O,\,l} = J_{H2O,\,l} \times t \times 18 \qquad \textbf{(2.6)}$$

A noter que si l'on se fixe une température de condensation, on peut estimer une température d'humidification « réelle » à partir de la masse d'eau recueillie, en effectuant le calcul inverse.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 2-2 les paramètres des essais effectués, ainsi que la température d'humidification « réelle », c'est-à-dire estimée à partir des masses d'eau recueillies.

N° Expérience	Débit volumique (mL(n)/min)	T_{hum} mesurée (°C)	Temps (s)	$T_{ambiante}$ (°C)	Masse d'eau (g)	T_{hum} "réelle" (°C)
1	150	37,0	4620	22,1	0,3256	35,8
2	25	37,5	53580	22,1	0,7052	36,7
3	150	46,4	4620	22,4	0,7105	44,6
4	100	55,5	4320	22,4	0,9591	55,3
5	100	54,9	5580	22,7	1,1534	54,2
6	150	55,0	4320	22,4	1,3339	54,2
7	300	46,8	4500	22,8	1,5112	46,0
8	25	46,0	55860	21,9	1,5504	45,3
9	100	63,2	4980	22,6	1,7637	62,4
10	300	55,4	3780	21,8	2,6960	56,3
11	200	55,0	6180	22,0	2,5938	54,4
12	300	63,9	4260	24,6	5,3362	65,1

Tableau 2-2 : Récapitulatif des paramètres d'essai des humidificateurs.

Nous avons évalué les différentes incertitudes lors des essais :

- incertitudes sur la mesure des températures T_{hum} et $T_{ambiante}$ par les thermocouples, estimées à ±1°C.
- incertitude sur la masse d'eau pesée. On utilise une balance de 0,1 mg de précision, avec une reproductibilité de 0,2 mg. Comme le pilulier est taré avant la mesure, ceci correspond à une incertitude totale de 0,4 mg, donc négligeable devant les masses pesées.
- incertitude sur le temps, négligée au vu de la durée des expériences.
- incertitude sur le débit volumique, négligée (étalonnage considéré parfait).
- incertitude sur le régime permanent de l'écoulement. L'eau liquide est évacuée sous forme de gouttes, et il est possible de recueillir une goutte en trop ou en moins. Le volume d'une goutte est estimé à 0,05 mL, ce qui correspond à une masse de 0,05 g. Pour des raisons de simplicité, cette incertitude est reportée dans celle de la masse pesée.

Ceci nous permet finalement d'estimer l'incertitude sur la température d'humidification « réelle », c'est-à-dire estimée à partir de la masse d'eau recueillie. On considère une borne maximale où les incertitudes se cumulent pour aboutir à une masse d'eau liquide maximale. Ceci correspondrait à la sous-estimation de la température d'humidification de 1°C (la température réelle est d'1°C supérieure à celle mesurée), à la surestimation de la température de condensation de 1°C et à la sous-estimation de la masse d'eau liquide déduite de 0,05 g. A partir de cette masse d'eau maximale, on calcule la température maximale d'humidification « réelle », à la température de condensation mesurée (*i.e.* évaluée par (2.1)). Pour calculer la borne minimale, on effectue le calcul de manière opposée.

Pour tous les essais réalisés, nous avons représenté sur la Figure 2-4 l'écart entre les températures d'humidification mesurées par le thermocouple de l'humidificateur et celles calculées à partir des masses d'eau liquide recueillies. Pour tenir compte des incertitudes expérimentales, nous avons également tracé les bornes supérieures et inférieures précédemment calculées, en fonction des paramètres de chaque expérience. Pour des raisons de lisibilité, les expériences ont été triées de l'incertitude la plus élevée à la plus faible. Comme le paramètre le plus sensible est la masse d'eau recueillie, plus celle-ci est faible (faible débit de gaz sec, faible température d'humidification et/ou faible durée), plus l'incertitude sur la mesure est élevée. Quoiqu'il en soit, les points expérimentaux se situent entre ces deux bornes, ce qui confirme l'efficacité des humidificateurs, dans l'espace des paramètres explorés. On note que la température d'humidification fournie par le thermocouple semble être surestimée d'environ 1°C. On définit donc l'efficacité de l'humidificateur comme le rapport de la masse d'eau condensée

par la masse d'eau « théorique », évaluée avec les températures mesurées. Pour les expériences effectuées, l'efficacité de l'humidificateur est estimée à (96% ± 6%). A noter que les expériences ne sont validées que si leur efficacité est comprise entre 85% et 115%.

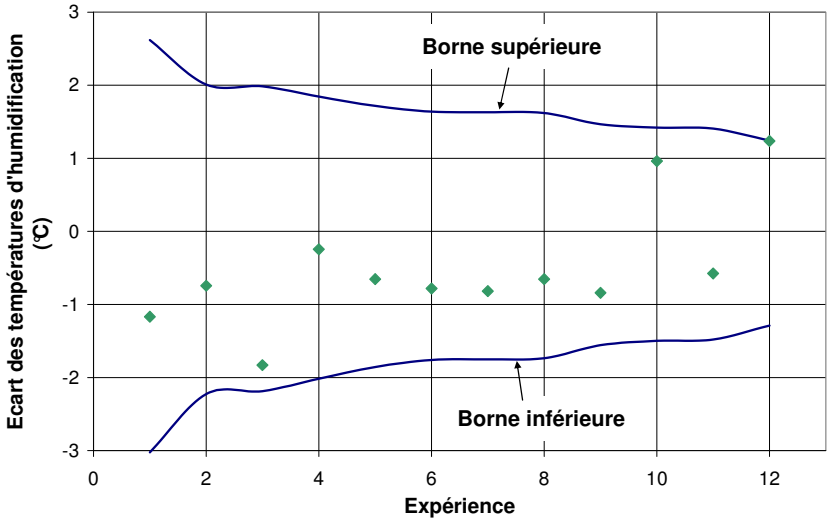


Figure 2-4 : Ecart entre les températures d'humidification mesurées et estimées par pesée de l'eau liquide recueillie, pour les expériences du Tableau 2-2.

En conclusion, le système d'humidification choisi, bien que rudimentaire, offre des performances satisfaisantes. C'est l'un des éléments clés de l'expérimentation, car l'humidité joue un rôle important dans le fonctionnement d'une pile à combustible.

• Cordons chauffants des conduites d'alimentation en gaz

A la sortie de chaque humidificateur, la conduite d'alimentation en gaz est tracée par un cordon chauffant jusqu'à la connexion avec l'entrée de la cellule. La puissance de chauffe est régulée à partir de la mesure de la température du gaz dans la conduite. Les gaz sont surchauffés d'environ 5°C par rapport à leur température d'humidification. La mise en place du traçage des conduites est un point sensible sur les performances de la cellule et la validité des mesures ; la présence de points froids doit être impérativement évitée. Comme chaque conduite comporte une partie verticale à la sortie de l'humidificateur, puis une partie horizontale pour l'alimentation de la cellule, deux problèmes peuvent se présenter :

- présence d'un point froid dans la section verticale de la conduite. Une partie de l'eau contenue dans le gaz se condense et retombe dans l'humidificateur. L'humidité du gaz alimentant la cellule est donc plus faible que prévue. Ce problème n'apparaît pas directement sur les mesures effectuées. On commet néanmoins une erreur systématique lors des mesures car l'humidité des gaz est incorrecte.
- présence d'un point froid dans la partie horizontale de la conduite. L'eau condensée s'accumule dans la conduite jusqu'à ce qu'une goutte ait une taille suffisante pour être entraînée par le gaz. La tension de la cellule n'est pas stable et oscille de manière importante, comme représenté sur la Figure 2-5.

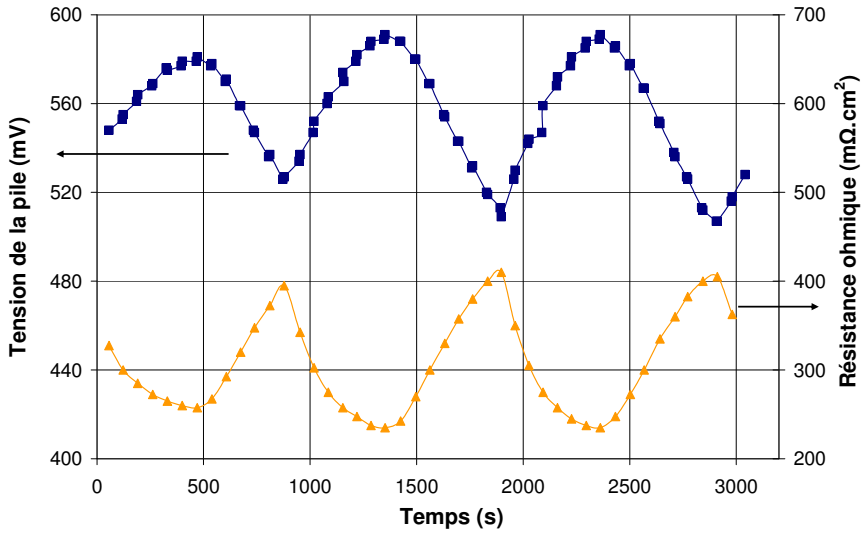


Figure 2-5 : Oscillations de la tension et de la résistance ohmique de la pile dues à la présence d'un point froid dans la conduite (horizontale) d'alimentation des gaz.
T_{pile} = 60°C, à 40 mA.cm $^{-2}$
Débit d'air = 78,3 mL(n).min^{-1}, débit d'hydrogène = 31,3 mL(n).min^{-1},
T_{hum} air = 52,0°C, T_{hum} hydrogène = 58,0°C.

La Figure 2-5 a été obtenue en accumulant des spectres d'impédance pendant presque une heure, ce qui permet de mesurer la résistance ohmique de la pile simultanément à la tension. Nous détaillerons cette méthode dans un prochain paragraphe. Lorsque l'eau s'accumule dans la conduite, la pile s'assèche, ce qui provoque l'augmentation de la résistance ohmique à cause de l'assèchement de la membrane électrolyte et, par conséquent, la tension de la pile diminue. Quand une goutte d'eau est expulsée de la conduite, la membrane s'humidifie, la résistance ohmique diminue et la tension de la pile augmente. Les oscillations de tension sont importantes, de l'ordre de 100 mV. Un soin particulier a donc été apporté sur le traçage des conduites d'alimentation en gaz, afin d'éviter la présence de points froids. Dans la majorité des expériences, la tension ne varie alors pas de plus de 15 mV pendant la durée des mesures.

• Température de la pile – Thermoéléments Peltier

Dans un empilement de cellules (« stack »), la chaleur produite est telle qu'un système de refroidissement doit être incorporé ; en général, il s'agit d'une circulation d'eau dans les plaques bipolaires. Dans notre cellule, la chaleur produite est relativement faible par rapport au volume des plaques monopolaires. Il s'ensuit que, pour atteindre des températures optimales de fonctionnement (60°C-80°C), il est indispensable de chauffer la cellule par un système externe. Les résistances chauffantes planes, fournies par le constructeur, ne sont pas satisfaisantes pour au moins deux raisons :

- impossibilité de refroidir la cellule.
- temps de réponse très long.

En effet, ces résistances chauffantes produisent une puissance thermique constante par effet Joule, à partir du moment où l'on a fixé le courant les traversant, ou la tension. A cette puissance thermique s'ajoute celle produite par la pile, qui est directement liée à sa tension, comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent (plus la tension de la pile diminue, plus la pile fournit de chaleur). Ces deux sources de chaleur permettent le fonctionnement de pile à une température de l'ordre de 60°C, mais le maintien en température sans régulation n'est pas aisé car il existe un couplage fort entre la tension et la température de la pile. Par exemple,

imaginons le cas où la tension de la pile diminue, ce qui peut être dû par exemple à une augmentation du courant ou un problème d'humification. La quantité de chaleur produite par la pile augmente donc, alors que la chaleur produite par les résistances chauffantes est constante. Il s'ensuit que la température de la pile augmente. Pour pouvoir réguler la température, il serait alors nécessaire de diminuer la puissance de chauffe des résistances. L'inertie thermique des plaques monopolaires, à cause de leur volume important, induit un temps de réponse long, qui rend difficile la régulation de la température de cette manière.

Nous nous sommes donc orientés vers un autre système de chauffe : les thermoéléments Peltier qui, selon le sens du courant les traversant, peuvent chauffer ou refroidir la cellule.

Effet et thermoéléments Peltier

Lorsqu'on fait passer un courant électrique à travers une jonction formée de deux conducteurs différents (matériaux M_1 et M_2) à la même température T, on observe une absorption ou un dégagement de chaleur proportionnels à l'intensité I qui traverse la jonction. Ce coefficient de proportionnalité est appelé coefficient de Peltier et il dépend de la nature des conducteurs et de la température de la jonction. Si on inverse le sens du courant, l'effet thermique (absorption ou dégagement de chaleur) est lui-même inversé, comme représenté sur la Figure 2-6.

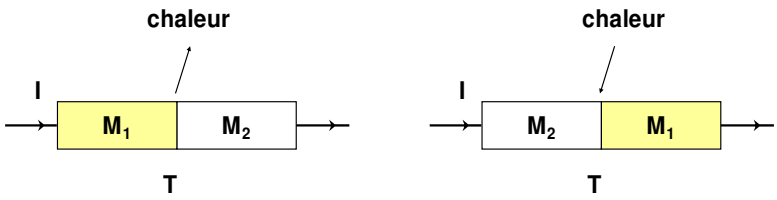


Figure 2-6 : Effet Peltier.

Une chaîne de conducteurs M_1-M_2-M_1 parcourue par un courant sera donc le siège d'un dégagement de chaleur à l'une des jonctions et d'une absorption à l'autre. Pour faciliter la compréhension, établissons l'analogie avec une machine thermique « classique », par exemple une machine frigorifique. Elle comporte deux éléments principaux : l'évaporateur et le condenseur. Dans l'évaporateur (la partie froide), le liquide réfrigérant pressurisé, qui a subi une détente rapide, bout et s'évapore. Ce changement d'état (vaporisation) s'effectue grâce à l'absorption de chaleur. Ensuite, le réfrigérant gazeux est comprimé et traverse le condenseur où il évacue la chaleur absorbée dans l'évaporateur et celle produite lors de la compression, si bien qu'il devient liquide. Ce changement d'état (condensation) s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Le liquide réfrigérant retourne alors dans l'évaporateur…Dans la chaîne de conducteurs M_1-M_2-M_1, chaque jonction a le rôle de l'évaporateur ou du condenseur de la machine frigorifique. Au lieu qu'un changement d'état s'y opère, c'est le passage des électrons entre les niveaux bas et les niveaux hauts d'énergie qui produit l'absorption ou le dégagement de chaleur. L'énergie mécanique que l'on fournit à la machine frigorifique est ici remplacée par l'énergie électrique.

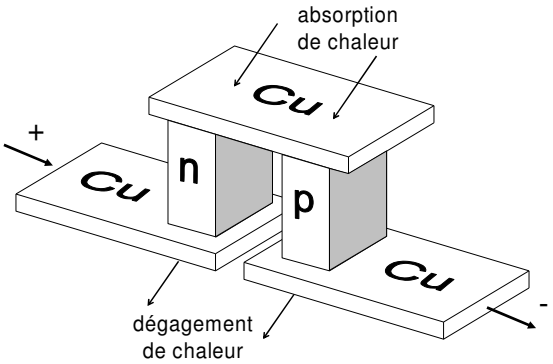


Figure 2-7 : Assemblage des conducteurs dans un thermoélément Peltier.

Pour augmenter l'efficacité des thermoéléments Peltier, on utilise des matériaux semi-conducteurs que l'on dispose en série. Les semi-conducteurs constituant la jonction sont l'un dopé p (matériau M_p) et l'autre dopé n (matériau M_n). En pratique, les semi-conducteurs n et p ne sont pas directement en contact l'un avec l'autre et la jonction est assurée par un conducteur en cuivre, comme représenté sur la Figure 2-7.

Les jonctions M_n-Cu et Cu-M_p produisent le même effet, à savoir soit l'absorption, soit le dégagement de chaleur. Ainsi, si l'on place plusieurs éléments en série, on forme un module de thermoéléments avec une face « chaude » et une face « froide ». Les conducteurs en cuivre sont en contact sur une plaque en matériau bon conducteur thermique et isolant électrique, en général une céramique. La Figure 2-8 schématise un module de ce type. Ces informations proviennent de Melcor, constructeur des thermoéléments [17].

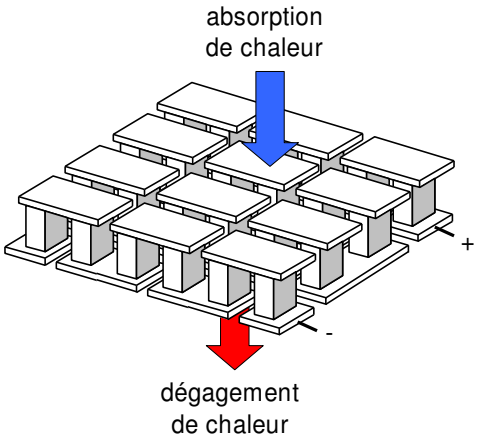


Figure 2-8 : Mise en série des thermoéléments en un module.

Nous avons remplacé les résistances chauffantes fournies avec la pile à combustible par deux thermoéléments, que nous avons placés sur les plaques collectrices de courant. Les thermoéléments proviennent de Melcor et portent la référence CP2-127-10L. Leur surface correspond, à quelques millimètres près, à la surface « libre » des plaques collectrices, et couvre largement les 25 cm^2 de surface active de la cellule. La température dans la pile est donc homogène. La puissance maximale de chauffe de chaque élément est de 80 W environ et est amplement suffisante pour maintenir la pile en température, sachant que les résistances chauffantes d'origine avaient une puissance de 50 W. L'intensité maximale qu'ils peuvent supporter est 9 A, ce qui permet leur utilisation avec l'alimentation Peltier 2410 d'AMS Technologies, pouvant débiter jusqu'à 10 A. Cette alimentation régule la température de la pile à partir de la mesure effectuée par une sonde Pt100 introduite dans l'une des plaques monopolaires. De plus, la sortie analogique a été reliée au potentiostat, ce qui permet de superposer la mesure de la tension avec la température de la pile. La réponse de l'ensemble est très rapide (quelques secondes), puisque les thermoéléments peuvent à la fois chauffer et refroidir la cellule.

Pour évacuer ou apporter de la chaleur sur la face externe du thermoélément, nous avons utilisé un dissipateur métallique couplé à un ventilateur, communément utilisés pour refroidir les processeurs informatiques. Ils évacuent de grandes quantités de chaleur par rapport à leur surface. Les contacts thermiques entre les divers éléments, à savoir la plaque collectrice de courant, le thermoélément et le dissipateur sont optimisés par l'application de graisse thermique.

- **Mesures électriques sur la cellule - Potentiostat**

Nous avons utilisé deux potentiostats-galvanostats pour les mesures électriques sur la cellule : Autolab PGSTAT20 et PGSTAT30 d'Ecochemie B.V.. Tous deux ont des caractéristiques équivalentes pour les méthodes d'analyse que nous avons utilisées. Comme le courant maximal qu'ils peuvent débiter est de 1 A, nous avons dû adjoindre un multiplicateur de courant. Nous avons utilisé trois appareils de ce type :

- Modèle 365 d'EG&G, limité à 10 A et dont les connexions ont été modifiées pour pouvoir le coupler au potentiostat PGSTAT20.
- BSTR10A d'Ecochemie B.V., couplé au potentiostat PGSTAT20 et limité à 10 A.
- BSTR20A d'Ecochemie B.V., couplé au potentiostat PGSTAT30 et limité à 20 A.

Dans tous les cas, l'analyse de la pile s'effectue soit par un suivi de tension, soit par spectroscopie d'impédance, tous deux à courant imposé (ceci sera justifié dans le paragraphe suivant). La résolution du potentiel mesuré par les deux potentiostats PGSTAT est au maximum de 300 µV. La précision de la mesure de courant est de 1% pour le modèle 365 d'EG&G et de 0,5% pour les multiplicateurs de courant BSTR10A et BSTR20A [18].

Le potentiostat PGSTAT20 possède trois connexions principales : l'électrode de travail (*« working electrode »*), la contre-électrode (*« counter electrode »*) et l'électrode de référence (*« reference electrode »*). Dans un montage à trois électrodes, le courant circule entre l'électrode de travail et la contre-électrode, alors que la tension est mesurée entre l'électrode de travail et la référence. Classiquement, il existe de nombreuses électrodes de référence en solution, par exemple l'électrode à hydrogène ou l'électrode au calomel. Celles-ci ont un potentiel constant quelles que soient les conditions de mesure ; la tension mesurée permet donc de déduire la valeur du potentiel de l'électrode de travail. Dans une cellule de pile à combustible de type PEM, l'introduction d'une électrode de référence n'est pas aisée et les mesures peuvent être faussées en cas de mauvais positionnement, selon Li [19] et Liu [20]. Par conséquent, nous n'en avons pas utilisé et avons choisi de prendre la contre-électrode comme électrode de référence. Comme son potentiel n'est pas constant, la tension mesurée est celle de la pile et il n'est pas possible d'en déduire le potentiel de l'anode et de la cathode. Pour que la tension soit mesurée avec précision, nous avons utilisé l'amplificateur différentiel fourni avec le potentiostat, selon le schéma de la Figure 2-9.

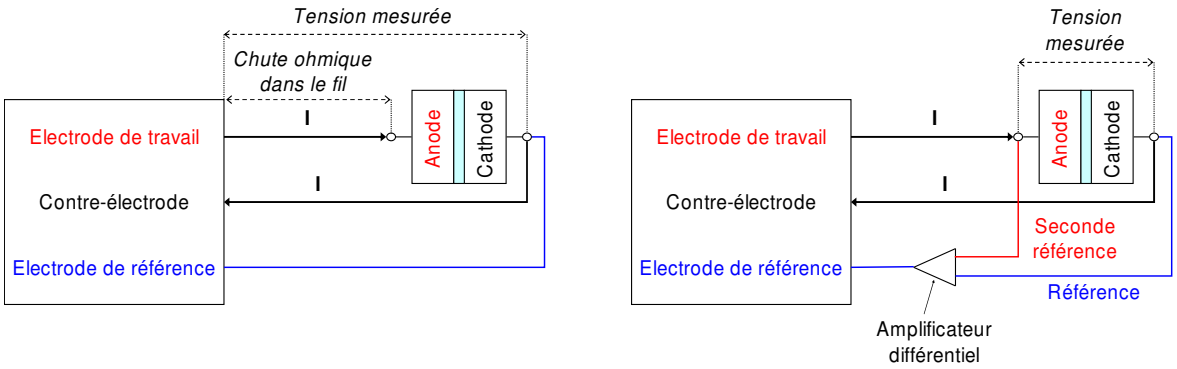


Figure 2-9 : Fonction de l'amplificateur différentiel.

Comme représenté sur la Figure 2-9, l'amplificateur différentiel permet de mesurer directement la tension aux bornes de la cellule, en évitant d'inclure la chute ohmique du fil de l'électrode de travail. Dans notre cas, ce montage est indispensable car la résistance de ce fil (200 mΩ) est environ 10 fois plus élevée que la moyenne de la cellule (20 mΩ), ce qui engendre non seulement une erreur sur la tension mesurée, mais aussi sur les valeurs de résistance

ohmique déterminées par spectroscopie d'impédance. A noter que les deux références de l'amplificateur différentiel peuvent être connectées indifféremment sur l'une ou l'autre borne de la pile, seul le signe de la tension est inversé. Avec le potentiostat PGSTAT30, l'amplificateur différentiel est obligatoirement utilisé car il est intégré dans les connexions de sortie de l'appareil.

Lors de l'utilisation du multiplicateur de courant 365 d'EG&G avec le potentiostat PGSTAT20, nous avons remarqué un écart de tension entre la mesure et la tension réelle, qui correspond à la chute ohmique d'une résistance « parasite » de 14,7 mΩ. Celle-ci intervient à la fois dans la tension mesurée et sur les valeurs de résistance ohmique obtenues par spectroscopie d'impédance. Les valeurs de tension, ainsi que les spectres d'impédances, doivent donc être corrigés et, comme la multiplication du courant n'est pas prise en compte par le potentiostat, les impédances doivent d'abord être divisées par un facteur dix [21].

2.2 Méthodes de mesure

Pour analyser le fonctionnement de la cellule de pile à combustible, nous avons utilisé plusieurs méthodes qui ne sont pas intrusives. L'étude a porté à la fois sur la gestion des gaz et de l'eau, les performances électriques et le comportement électrochimique.

- **Gestion des gaz et de l'humidité**

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

$$J_{e^-} = \frac{I}{\mathcal{F}} \tag{2.7}$$

Dans le cas où la membrane électrolyte est imperméable aux gaz (exception faite de la vapeur d'eau), le flux de consommation des réactifs peut être calculé à partir de la loi de Faraday (2.7), puisque chaque mole de réactif échange un nombre défini d'électrons, 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 (2.8) et de consommation d'hydrogène (2.9) et d'oxygène (2.10).

$$J_{H2O,\,prod} = \frac{I}{2\,\mathcal{F}} \tag{2.8}$$

$$J_{H2,\,cons} = \frac{I}{2\,\mathcal{F}} \tag{2.9}$$

$$J_{O2,\,cons} = \frac{I}{4\,\mathcal{F}} \tag{2.10}$$

On définit le rendement faradique comme le rapport du nombre d'électrons effectivement échangés par la réaction électrochimique sur le nombre d'électrons correspondant à la consommation réelle de réactifs. Par exemple, chaque mole d'hydrogène qui diffuse à travers la membrane réagit avec le catalyseur de la cathode sans qu'il y ait circulation d'électrons dans le circuit électrique externe. Ceci équivaut à la perte de deux électrons, et plus la membrane est perméable aux réactifs, plus le rendement faradique diminue. Estimons les flux d'oxygène et l'hydrogène qui diffusent à travers la membrane de notre assemblage. Les valeurs de solubilité et

de coefficient de diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène sont extraites de l'étude de Gode [22], sur Nafion® 117. Nous nous plaçons dans le cas le plus défavorable, où l'hydrogène et l'oxygène sont purs de part et d'autre de la membrane et les coefficients de diffusion élevés : respectivement $7{,}1.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$ et $1{,}7.10^{-10}$ $m^2.s^{-1}$. La membrane est alors en équilibre avec un gaz à 75% d'humidité relative, à 60°C et, dans ces mêmes conditions, la solubilité de l'hydrogène dans le Nafion® vaut 2 $mol.m^{-3}$ et celle de l'oxygène 3,8 $mol.m^{-3}$. Ces conditions sont proches de celles du fonctionnement en pile. Selon la première loi de Fick, les flux molaires d'hydrogène et d'oxygène s'expriment respectivement par (2.11) et (2.12) :

$$J_{H2,\,diff} = \mathcal{D}_{H2\,/\,Nafion}\frac{\Delta C_{H2}}{l_{Nafion}}A_{Nafion} \qquad \textbf{(2.11)}$$

$$J_{O2,\,diff} = \mathcal{D}_{O2\,/\,Nafion}\frac{\Delta C_{O2}}{l_{Nafion}}A_{Nafion} \qquad \textbf{(2.12)}$$

Pour l'hydrogène par exemple, le flux molaire de diffusion à travers la membrane est proportionnel au gradient de concentration. Dans le compartiment anodique, on suppose que la concentration à l'interface avec la membrane est égale à la solubilité de l'hydrogène dans le Nafion®, puisque le gaz est pur ; de l'autre côté, la concentration est nulle à cause de la réaction avec l'oxygène sur le site catalytique. Ceci est schématisé sur la Figure 2-10. Le même raisonnement peut être suivi pour l'oxygène.

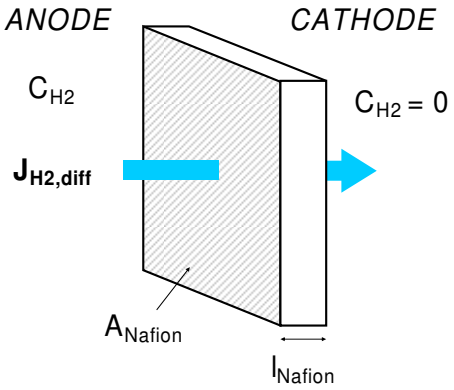


Figure 2-10 : Exemple de la diffusion de l'hydrogène à travers la membrane.
-Grandeurs correspondantes-

Sur 25 cm^2 de surface de membrane A_{Nafion}, d'épaisseur l_{Nafion} de 127 µm, les flux molaires de diffusion d'hydrogène et d'oxygène sont donc respectivement estimés à :

$$J_{H2,\,diff} = 3{,}9.10^{-8}\ mol.s^{-1} \ \text{ et } \ J_{O2,\,diff} = 1{,}1.10^{-8}\ mol.s^{-1}$$

Ces flux sont équivalents à une densité de courant, suivant les relations (2.9) et (2.10) ramenées aux 25 cm^2 de surface géométrique de l'assemblage, que nous désignerons par densité de courant de diffusion i_{diff}. La densité de courant de diffusion correspond à la densité de courant qui serait produite par le flux de réactif qui diffuse à travers 1 cm^2 de membrane. On aboutit à :

$$i_{H2,\,diff} = 0{,}30\ mA.cm^{-2} \qquad \textbf{(2.13)}$$

$$i_{O2,\,diff} = 0{,}17\ mA.cm^{-2} \qquad \textbf{(2.14)}$$

En conclusion, compte tenu des densités de courant auxquelles nous avons fait fonctionner la pile, la diffusion des réactifs à travers la membrane électrolyte peut être négligée. Le courant de diffusion total représente moins de 1% de 40 mA.cm^{-2}, la plus faible densité de courant étudiée. L'hypothèse d'imperméabilité de la membrane en Nafion®aux réactifs est justifiée dans notre cas.

Chaque réactif est alimenté avec un facteur de stœchiométrie λ fixé. Ceci signifie qu'en entrée de pile, on introduit λ_{H2} fois la quantité d'hydrogène et λ_{O2} fois celle d'oxygène nécessaires pour produire la densité de courant i désirée, selon (2.9) et (2.10). Les flux d'hydrogène et d'oxygène en entrée de pile valent donc respectivement :

$$J_{H2,\,entrée} = \lambda_{H2} J_{H2,\,cons} \quad \text{et} \quad J_{O2,\,entrée} = \lambda_{O2} J_{O2,\,cons} \qquad \textbf{(2.15)}$$

Chacun des réactifs peut être dilué par un gaz inerte, en particulier l'oxygène, car la cathode est couramment alimentée par de l'air. Dans ce cas, on prend en compte le flux de gaz inerte, qui n'évolue pas entre l'entrée et la sortie. L'ensemble de ces flux est schématisé sur la Figure 2-11. Les flux d'eau ne sont pas représentés car ils font l'objet d'une analyse particulière.

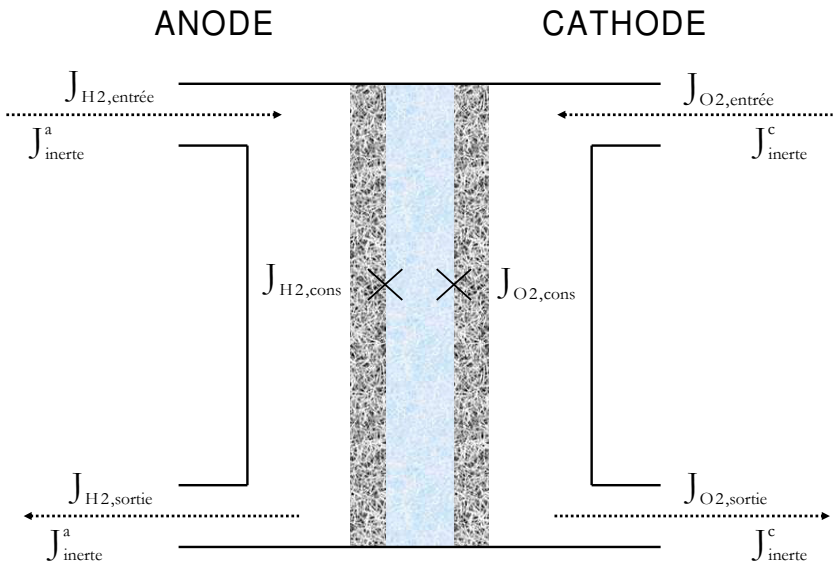


Figure 2-11 : Schématisation des flux de réactifs dans la pile.

Chaque flux de gaz inerte est calculé grâce à la fraction molaire du réactif considéré, en entrée de pile, par rapport au gaz sec :

$$y^{gaz\,sec}_{H2,entrée} = \frac{J_{H2,entrée}}{J_{H2,entrée} + J^{a}_{inerte}} \rightarrow J^{a}_{inerte} = J_{H2,entrée}\left(\frac{1 - y^{gaz\,sec}_{H2,entrée}}{y^{gaz\,sec}_{H2,entrée}}\right) \qquad \textbf{(2.16)}$$

$$y^{gaz\,sec}_{O2,entrée} = \frac{J_{O2,entrée}}{J_{O2,entrée} + J^{c}_{inerte}} \rightarrow J^{c}_{inerte} = J_{O2,entrée}\left(\frac{1 - y^{gaz\,sec}_{O2,entrée}}{y^{gaz\,sec}_{O2,entrée}}\right) \qquad \textbf{(2.17)}$$

En combinant les relations (2.9) (2.10) (2.15) (2.16) et (2.17), le flux de gaz sec en entrée de pile peut donc être simplement lié au courant I, au facteur de stœchiométrie fixé λ et, éventuellement, à la fraction molaire de réactif en gaz sec, en entrée de pile :

$$J^{a}_{gaz\,sec,entrée} = \frac{\lambda_{H2}}{y^{gaz\,sec}_{H2,entrée}} \frac{I}{2\mathcal{F}} \tag{2.18}$$

$$J^{c}_{gaz\,sec,entrée} = \frac{\lambda_{O2}}{y^{gaz\,sec}_{O2,entrée}} \frac{I}{4\mathcal{F}} \tag{2.19}$$

En soustrayant les flux de consommation des réactifs, on en déduit les débits de gaz sec en sortie de pile :

$$J^{a}_{gaz\,sec,sortie} = \left(\frac{\lambda_{H2}}{y^{gaz\,sec}_{H2,entrée}} - 1 \right) \frac{I}{2\mathcal{F}} \tag{2.20}$$

$$J^{c}_{gaz\,sec,sortie} = \left(\frac{\lambda_{O2}}{y^{gaz\,sec}_{O2,entrée}} - 1 \right) \frac{I}{4\mathcal{F}} \tag{2.21}$$

Ainsi, dans chacun des compartiments, les flux molaires de gaz sec en entrée et en sortie de pile sont connus. A partir des températures d'humidification, on peut donc calculer les flux molaires d'eau en entrée de chacun des compartiments $J^{a}_{H2O,entrée}$ à l'anode et $J^{c}_{H2O,entrée}$ à la cathode grâce à la relation (2.4). Le bilan de matière en sortie de pile est plus compliqué puisque la membrane est perméable à l'eau. Les mouvements d'eau sont en effet importants :

- des molécules d'eau sont entraînées par électro-osmose dans le sillage des protons.
- l'eau diffuse d'un compartiment à l'autre en fonction du gradient d'activité.
- à la cathode, de l'eau est produite par la réaction électrochimique.

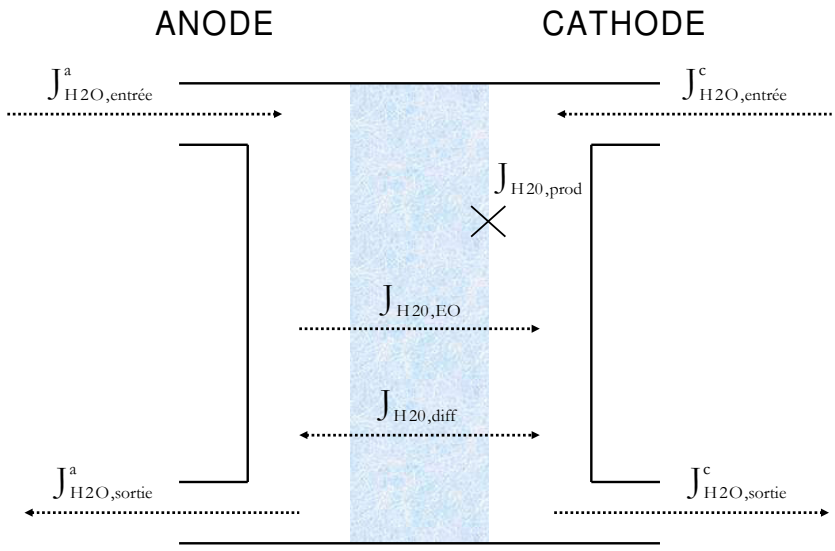


Figure 2-12 : Schématisation des flux d'eau dans la pile.

La Figure 2-12 schématise les différents flux d'eau dans la pile, avec leurs notations respectives. Comme le flux d'eau qui diffuse à travers la membrane $J_{H2O,diff}$ et le flux d'eau entraînée par électro-osmose $J_{H2O,EO}$ ne sont pas connus, un coefficient « aveugle » α a été

introduit. Pour adopter le vocabulaire utilisé par Picot [23], nous le nommerons abusivement « coefficient de partage ». Il est défini par référence aux travaux de Springer [24] comme le rapport de la quantité d'eau produite récupérée à l'anode sur la quantité totale d'eau produite :

$$\alpha = \frac{\text{quantité d'eau produite récupérée à l'anode}}{\text{quantité totale d'eau produite}} \tag{2.22}$$

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

$$J_{H2O,\,EO} + J_{H2O,\,diff} = -\alpha\, J_{H2O,\,prod} \tag{2.23}$$

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'électro-osmose $J_{H2O,EO}$ est toujours positif selon nos conventions, tout comme le flux d'eau produite $J_{H2O,prod}$. Par contre, le flux de diffusion $J_{H2O,diff}$, 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, et n'est pas borné à 1. C'est pour cette raison, entre autres, que le terme « coefficient de partage » est abusif. Analysons les différents cas possibles pour la valeur de α :

- $\alpha > 0$: Ce cas est observé lorsque le flux net d'eau va de la cathode vers l'anode, c'est-à-dire si le flux de diffusion est négatif et supérieur en valeur absolue à celui d'électro-osmose :

$$J_{H2O,\,diff} < 0 \text{ et } \left|J_{H2O,\,diff}\right| > J_{H2O,\,EO}$$

- $\alpha < 0$: Ce cas est observé lorsque le flux net d'eau va de l'anode vers la cathode, c'est-à-dire si 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, s'il est inférieur en valeur absolue au flux d'électro-osmose :

$$J_{H2O,\,diff} > 0 \text{ ou } \begin{cases} J_{H2O,\,diff} < 0 \\ \left|J_{H2O,\,diff}\right| < J_{H2O,\,EO} \end{cases}$$

- $\alpha = 0$: Ce cas particulier est intéressant, il se produit lorsque les flux d'électro-osmose et de diffusion sont égaux et opposés. Tout se passe comme si la membrane était imperméable à l'eau, et la totalité d'eau produite est évacuée du côté cathodique :

$$J_{H2O,\,diff} = -J_{H2O,\,EO}$$

Ces trois cas sont représentés de manière schématique sur la Figure 2-13.

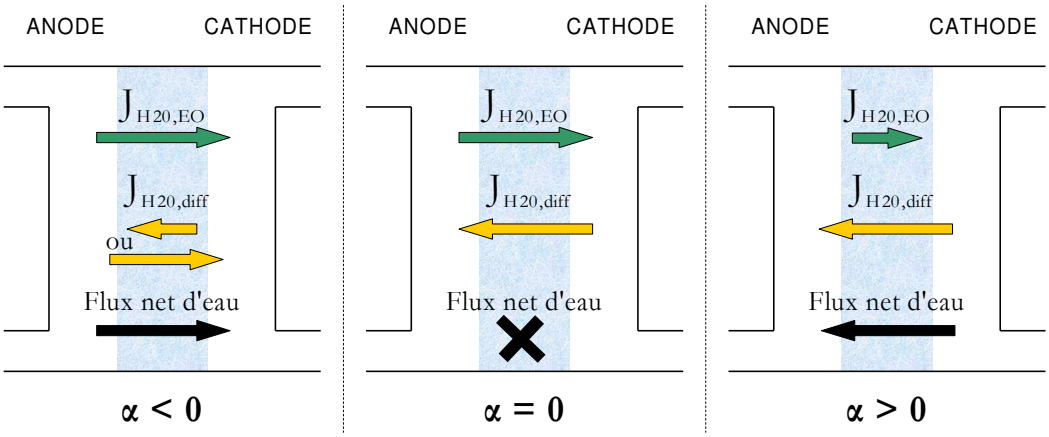


Figure 2-13 : Cas possibles pour la valeur du coefficient de partage α.

Une fois le coefficient de partage α connu, les flux d'eau en sortie peuvent être calculés, à l'anode :

$$J^{a}_{H2O,sortie} = J^{a}_{H2O,entrée} + \alpha\, J_{H2O,prod} \qquad \textbf{(2.24)}$$

et à la cathode :

$$J^{c}_{H2O,sortie} = J^{c}_{H2O,entrée} + (1-\alpha)\, J_{H2O,prod} \qquad \textbf{(2.25)}$$

Ces deux flux considèrent l'eau totale sortant de la pile, sans tenir compte de son état. Pour savoir si le gaz sortant de la pile est saturé ou non, il faut calculer le flux de vapeur à saturation, à la température de la pile, grâce à la relation (2.4) modifiée :

$$J^{sat}_{H2O,sortie} = \frac{y^{sat}_{H2O}(T_{pile})}{1-y^{sat}_{H2O}(T_{pile})}\, J_{gaz\ sec,\ sortie}$$

Si le flux total d'eau est supérieur au flux de vapeur à saturation, la différence est évacuée sous forme d'eau liquide. Ceci nous permet finalement de déduire l'humidité relative de chacun des gaz en sortie de pile et le flux éventuel d'eau liquide.

- **Bilan en eau, détermination expérimentale de α**

Pour estimer les humidités relatives des gaz en sortie de pile, il est indispensable de déterminer le coefficient de partage α, traduisant le flux net d'eau à travers la membrane. Pour cela, nous avons connecté deux longues conduites en inox, de 60 cm de long sur 4 mm de diamètre intérieur, à la sortie de la pile. Celles-ci avaient été utilisées précédemment pour vérifier l'efficacité des humidificateurs. Les gaz issus des deux compartiments sont donc condensés à température proche de l'ambiante (2.1). Comme les flux d'eau en sortie de pile sont élevés, une partie de l'eau est recueillie sous forme liquide, le reste étant évacué par le gaz saturé en vapeur d'eau. Puisque le flux de gaz sec en sortie de pile est connu par les relations (2.20) et (2.21), on en déduit le flux de vapeur saturante s'échappant du gaz saturé, à la température de condensation grâce à la relation (2.4). En accumulant l'eau liquide pendant un temps suffisamment long pour permettre une pesée précise, on peut calculer les flux molaires d'eau en sortie des compartiments anodique et cathodique, respectivement $J^{a}_{H2O,sortie}$ et $J^{c}_{H2O,sortie}$. Les flux d'eau en entrée de pile $J^{a}_{H2O,entrée}$ et $J^{a}_{H2O,entrée}$ sont estimés à partir des températures d'humidification des gaz et des débits de gaz secs, selon la relation (2.4).

Ceci nous permet finalement d'estimer les flux nets d'eau entre l'anode et la cathode et donc de calculer le coefficient de partage α :

$$\alpha = \frac{\left(J^{a}_{H2O,sortie} - J^{a}_{H2O,entrée}\right)}{\left(J^{a}_{H2O,sortie} - J^{a}_{H2O,entrée}\right) + \left(J^{c}_{H2O,sortie} - J^{c}_{H2O,entrée}\right)} \quad \textbf{(2.26)}$$

Dans la relation (2.26), la quantité totale d'eau produite qui apparaît au dénominateur, conformément à la définition (2.22) du paramètre α, n'est pas calculée à partir du courant débité par la cellule. Cette quantité d'eau est estimée grâce aux mesures expérimentales, comme la différence de flux d'eau entre l'entrée et la sortie de pile. Ceci permet en outre de prendre en compte les deux pesées d'eau liquide effectuées, à la sortie de l'anode et de la cathode et donc de pouvoir estimer l'incertitude sur la quantité totale d'eau recueillie. Nous avons ainsi comparé la masse d'eau recueillie expérimentalement avec la masse d'eau théorique, calculée à partir des flux d'eau en entrée et du flux de production d'eau par la réaction électrochimique. Dans cette manipulation, les incertitudes sont identiques à celles détaillées pour l'étude des humidificateurs (voir p. 30).

La limite inférieure sur la masse totale d'eau pesée est calculée en considérant que les gaz sont humidifiés en réalité de 1°C de moins que la valeur mesurée, que la température de condensation réelle est supérieure d'1°C à la mesure et que les masses d'eau recueillies sont plus faibles de 0,05 g, dans chaque pilulier. Pour la limite supérieure, les cas inverses sont pris en compte. Finalement, quatre masses d'eau totale sont estimées : la masse d'eau pesée expérimentalement, la masse d'eau théorique calculée à partir des températures mesurées et les masses d'eau limites, supérieure et inférieure, lorsqu'on cumule les incertitudes. Nous avons représenté sur la Figure 2-14 ces masses d'eau pour toutes les manipulations effectuées sur la pile.

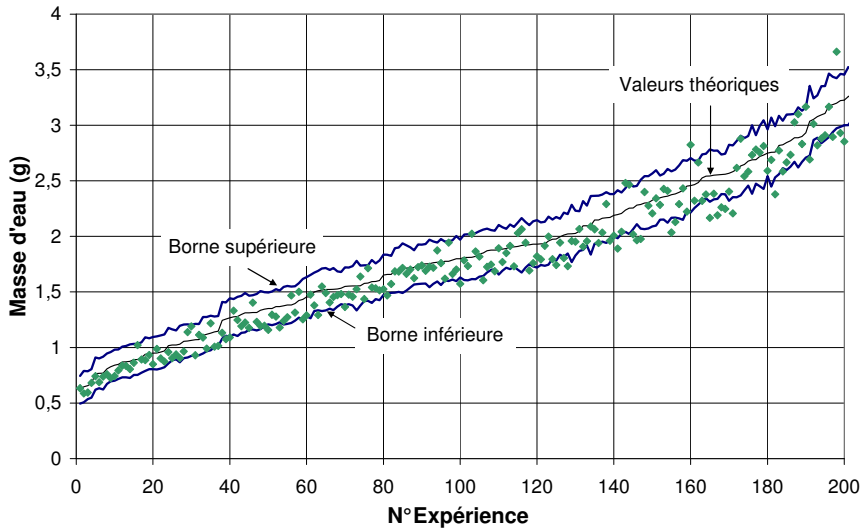


Figure 2-14 : Masses d'eau accumulées lors des déterminations expérimentales de α. Points expérimentaux, courbes des valeurs maximales, minimales et théoriques.

Sur la Figure 2-14, on peut remarquer que les masses d'eau expérimentales sont bien comprises entre les limites inférieure et supérieure. Ceci signifie que la plupart des origines des incertitudes sont prises en compte. On note cependant que les masses expérimentales ne sont pas distribuées aléatoirement autour de la valeur théorique, mais plutôt en majorité en dessous. L'efficacité des humidificateurs est estimée pour ces expériences à (96% ± 1%), ce qui conforte les résultats précédents.

Pour déterminer l'incertitude sur le coefficient de partage α, on détermine les flux d'eau minimums et maximums, en entrée et en sortie, pour chacun des compartiments. Pour cela, la mesure de la température de condensation est considérée comme fiable. Les flux d'eau maximums en entrée et sortie sont calculés en considérant, respectivement, que les températures d'humidification sont sous estimées de 1°C et que la masse d'eau recueillie est sous estimée de 0,05 g dans chaque pilulier. Les flux d'eau minimums sont calculés à l'inverse. Ceci nous permet d'estimer les flux nets minimums et maximums à l'anode et à la cathode. Quatre valeurs de coefficient de partage α sont alors déduites, en considérant les quatre combinaisons possibles ; les valeurs minimales et maximales du coefficient sont alors identifiées. En effet, selon le signe des flux nets, les combinaisons des flux qui permettent de déterminer le minimum et le maximum du coefficient de partage sont différentes. Cette précaution nous assure que les minimums et les maximums du coefficient de partage sont effectifs. L'ensemble des valeurs de α déterminées expérimentalement, avec leurs incertitudes, est rassemblé sur la Figure 2-15.

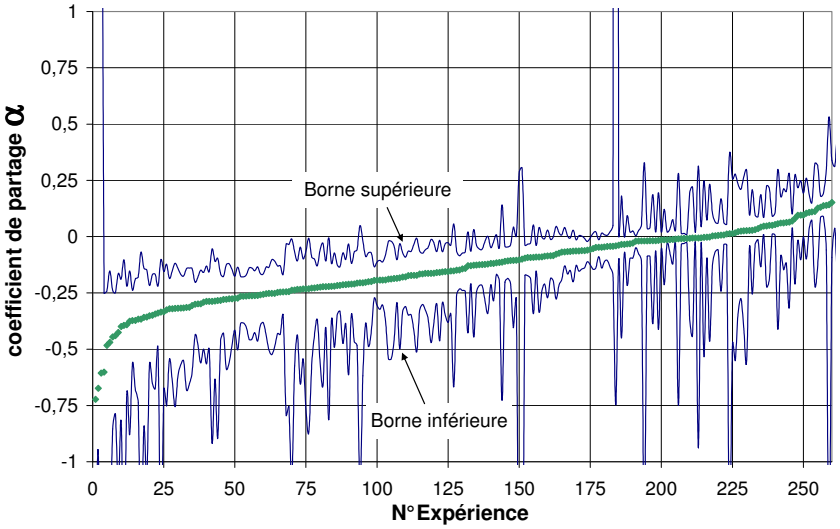


Figure 2-15 : Valeurs expérimentales de α et incertitudes.
Points expérimentaux, courbes des valeurs maximales et minimales.

Pour des raisons de lisibilité, les valeurs du coefficient de partage de la Figure 2-15 ont été triées par ordre croissant. Le fait que α soit négatif dans la majorité des cas ne tient qu'aux conditions expérimentales que nous avons choisies où, pour maintenir une humidité satisfaisante dans la pile et obtenir les meilleures performances, l'anode est beaucoup plus humidifiée que la cathode. Ainsi, le flux net d'eau est le plus souvent dirigé de l'anode vers la cathode. Ceci ne peut pas être considéré comme une généralité de fonctionnement d'une pile à combustible. Les incertitudes sur les valeurs du coefficient de partage ne peuvent pas être analysées en valeurs relatives, car le coefficient est proche de zéro. La moitié des essais présentent une incertitude inférieure à 0,3, valeur très satisfaisante au vu de la simplicité du montage. Pour certains essais, l'incertitude est très élevée, de l'ordre de 0,5 à 1 et n'est pas directement liée à la quantité d'eau recueillie, comme le montre la Figure 2-16.

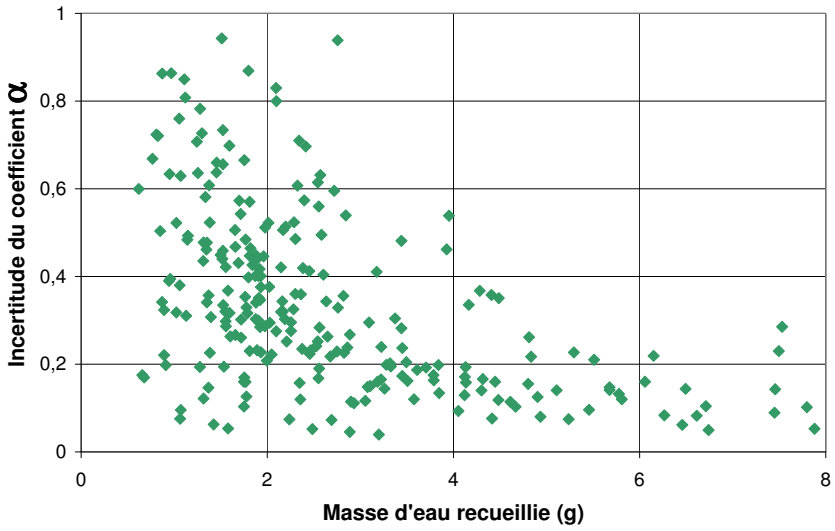


Figure 2-16 : Incertitude du coefficient α en fonction de la masse totale d'eau liquide recueillie.

L'allure des points de la Figure 2-16 est intéressante. On note que, comme prévu, plus la quantité d'eau recueillie est importante, plus l'incertitude sur le coefficient α est faible car l'incertitude relative provenant des gouttes d'eau manquantes ou supplémentaires diminue. Par contre, pour les masses d'eau les plus faibles, de l'ordre du gramme, l'incertitude s'étale entre 0,1 et 1, sans que l'on ait pu identifier un facteur unique à l'origine des incertitudes les plus élevées. Pour obtenir l'incertitude la plus faible lors d'un essai, il est donc préférable d'accumuler une grande quantité d'eau. Cependant, selon les conditions expérimentales, ceci demanderait beaucoup trop de temps (plusieurs heures pour les plus faibles débits de gaz).

- **Mesures des performances électriques de la pile**

La détermination des courbes courant tension est importante, notamment pour les applications, puisque ces courbes de performance permettent de dimensionner la pile à combustible en fonction des conditions d'alimentation et de la puissance électrique désirée. Les systèmes électrochimiques sont souvent analysés en balayage de courant, ou de tension. Sur notre cellule de pile à combustible, nous avons effectué quelques essais de balayage de courant, à plusieurs vitesses. Nous avons comparé les résultats obtenus avec les valeurs moyennes de tension en régime permanent sur la Figure 2-17.

Selon le sens du balayage (courant croissant ou décroissant), à une même vitesse de balayage, les courbes de la Figure 2-17 ne sont pas les mêmes. Dans le cas présent, la tension est supérieure en courant décroissant, mais ce n'est pas toujours le cas, comme l'a montré Mikkola [25]. Il a attribué les différences aux effets de l'eau : dans le cas où la tension est supérieure dans le sens du courant décroissant, la membrane s'est humidifiée par la production d'eau aux plus forts courants et la résistance ohmique a diminué. Dans l'autre cas, l'effet de l'eau est négatif pour la tension car l'assemblage est noyé et l'eau liquide ne s'évacue pas assez rapidement pour que les performances soient identiques à celles du courant croissant. Ces hypothèses semblent valides, bien que, dans les conditions de notre étude, l'humidité soit assez élevée. Nous pensons également que doivent se superposer des effets de charge et de décharge de la double couche de l'électrode (analogue à un condensateur). Selon la vitesse de balayage, les courbes ne se superposent pas, quel que soit le sens du balayage, pour les mêmes raisons qu'auparavant. Les moyennes de tension en régime permanent ont été établies en imposant le courant d'étude jusqu'à obtenir une tension stable (qui ne varie pas de plus de 10 mV pendant une vingtaine de

minutes). La tension est alors enregistrée pendant quelques dizaines de minutes car, simultanément, on effectue le bilan en eau. Pour chaque intensité, les moyennes de tension obtenues ne correspondent pas aux diverses courbes tracées par balayage de courant.

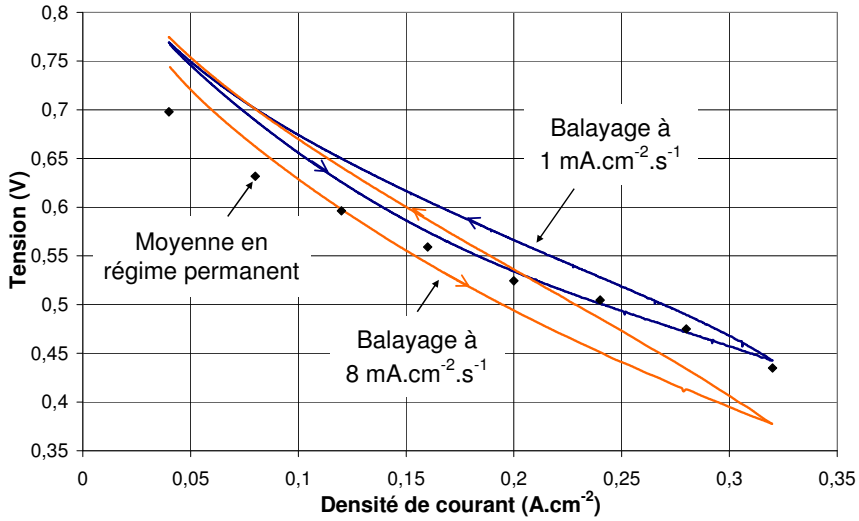


Figure 2-17 : Comparaison des courbes courant tension obtenues par balayage de courant et moyennes de tension en régime permanent.
Anode alimentée en hydrogène : λ_{H2} = 2, T_{hum} = 58°C
Cathode alimentée en air : λ_{O2} = 2,1, T_{hum} = 52°C
Pile fonctionnant à 60°C. En balayage de courant, d ébits gazeux pour 0,32 A.cm^{-2}.

Pour que les courbes de performance obtenues par balayage de courant se superposent avec les points obtenus en régime stationnaire, il faudrait que la vitesse de balayage soit très faible. Cependant, la gestion des réactifs et de l'eau est compliquée par l'alimentation, constante, alors que la consommation des réactifs et la production d'eau sont liées au courant, qui varie. En conclusion, la méthode qui a été retenue pour l'établissement des courbes de performance est de moyenner la tension en régime permanent. Les courbes obtenues sont, en outre, plus représentatives du fonctionnement réel d'une pile à combustible.

• Principe de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance est une méthode très utilisée pour l'analyse des systèmes électrochimiques, car elle permet de distinguer les diverses contributions aux surtensions, par exemple : résistance ohmique, diffusion des réactifs, cinétique des réactions électrochimiques… Elle se base sur la dynamique des systèmes, l'impédance étant la fonction de transfert entre le courant et la tension de la pile.

Fonctions de transfert

Cette introduction à la dynamique des systèmes s'inspire de Villermaux[1]. Un système peut être défini comme un ensemble d'éléments exerçant collectivement une fonction déterminée. Un système communique avec l'extérieur par l'intermédiaire de grandeurs, fonctions du temps, que l'on peut nommer signaux. On distingue les signaux d'entrée (perturbation) et ceux de sortie (réponse). Les systèmes à une entrée u(t) et une sortie y(t), tel que celui représenté sur la Figure 2-18, sont appelés systèmes univariables ou systèmes scalaires :

[1] *Villermaux J., Sardin M.,* Dynamique des Systèmes, *Support de cours de 2ème année, Nancy : Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 2001, 74 p.*

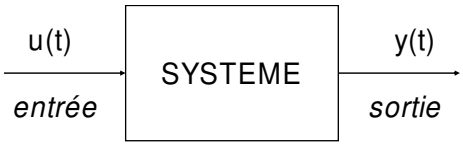


Figure 2-18 : Schéma de principe d'un système scalaire.

Lorsqu'on applique une perturbation, le système se manifeste par une réponse particulière. Un système est donc parfaitement connu quand on peut prédire ses signaux de sortie. Par définition, un système est linéaire s'il existe une équation différentielle linéaire à coefficients constants qui relie les entrées et les sorties. Dans le cas d'un système scalaire, ceci revient à une équation différentielle de la forme :

$$\sum_{i=0}^{n} a_i \frac{d^i y(t)}{dt^i} = \sum_{j=0}^{m} b_j \frac{d^j u(t)}{dt^j} \qquad \textbf{(2.27)}$$

Si le système est invariant, les coefficients a_i et b_j sont indépendants du temps. Une autre définition équivalente d'un système linéaire est qu'il obéit au principe de superposition, c'est-à-dire que la réponse à une combinaison linéaire de perturbations est égale à la combinaison linéaire des réponses à chaque perturbation agissant seule. Posons :

$$u(t) = u + \Delta u(t) \qquad \textbf{(2.28)}$$

$$y(t) = y + \Delta y(t) \qquad \textbf{(2.29)}$$

où $\Delta u(t)$ et $\Delta y(t)$ indiquent une perturbation autour d'un point de fonctionnement statique du système, où l'entrée et la sortie valent respectivement u et y. Comme u et y ne dépendent pas du temps, l'équation (2.27) peut alors s'écrire :

$$\sum_{i=0}^{n} a_i \frac{d^i \Delta y(t)}{dt^i} = \sum_{j=0}^{m} b_j \frac{d^j \Delta u(t)}{dt^j} \qquad \textbf{(2.30)}$$

Pour faciliter les calculs, on utilise la transformée de Laplace. Etant donnée la fonction f(t), sa transformée de Laplace, si elle existe, est la fonction $\bar{f}(p)$, où p, la variable de Laplace, est un nombre complexe :

$$\bar{f}(p) = \mathcal{L}[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-pt)\, dt \qquad \textbf{(2.31)}$$

La transformée de Laplace d'une dérivée d'ordre n, avec n>0, vaut :

$$\mathcal{L}\left[\frac{d^n f(t)}{dt^n}\right] = p^n \bar{f}(p) - p^{n-1} f(0) - \ldots - p\frac{d^{n-2} f(0)}{dt^{n-2}} - \frac{d^{n-1} f(0)}{dt^{n-1}} \qquad \textbf{(2.32)}$$

Si on suppose que les conditions initiales sont nulles[1], c'est-à-dire $\frac{d^i \Delta y(0)}{dt^i} = 0$ et $\frac{d^j \Delta u(0)}{dt^j} = 0$, l'équation (2.30) se transforme alors en :

$$\sum_{i=0}^{n} a_i\, p^i\, \Delta\bar{y}(p) = \sum_{j=0}^{m} b_j\, p^j\, \Delta\bar{u}(p) \qquad \textbf{(2.33)}$$

[1] *Dans le cas le plus fréquent, on rend les conditions initiales nulles par un changement de variable.*

On définit la fonction de transfert G(p) d'un système linéaire et invariant dans le temps comme le rapport de la transformée de Laplace de la sortie du système $\Delta\bar{y}(p)$ sur la transformée de Laplace de l'entrée $\Delta\bar{u}(p)$:

$$G(p) = \frac{\Delta\bar{y}(p)}{\Delta\bar{u}(p)} = \sum_{j=0}^{m} b_j\, p^j \Big/ \sum_{i=0}^{m} a_i\, p^i \qquad \textbf{(2.34)}$$

L'utilité de la fonction de transfert s'étend bien au-delà de possibilité de calculer explicitement la réponse à une perturbation donnée. En effet, G(p) contient toute l'information sur la dynamique du système, indépendamment de la forme des signaux d'entrée. Si la perturbation appliquée $\Delta u(t)$ est un signal sinusoïdal de la forme $\delta u \sin(\omega t)$, où ω est la pulsation du signal ($\omega=2\pi f$) et δu son amplitude, sa transformée de Laplace s'écrit :

$$\Delta\bar{u}(p) = \mathcal{L}[\delta u \sin(\omega t)] = \delta u\, \omega / (p^2 + \omega^2) \qquad \textbf{(2.35)}$$

de laquelle on déduit la réponse :

$$\Delta\bar{y}(p) = G(p)\, \delta u\, \omega / (p^2 + \omega^2) \qquad \textbf{(2.36)}$$

Cette relation permet de démontrer que la réponse temporelle $\Delta y(t)$ d'un système stable se compose d'un régime transitoire qui s'amortit avec le temps et d'un régime sinusoïdal permanent $\Delta_{perm}y(t)$, de même pulsation que le signal d'entrée :

$$\Delta_{perm}y(t) = \delta u\, |G(\omega)| \sin(\omega t + \phi_G(\omega)) \qquad \textbf{(2.37)}$$

L'amplitude du signal de sortie $\delta u\, |G(\omega)|$, à la pulsation ω, est égale à l'amplitude du signal d'entrée multipliée par le module de la fonction de transfert (ou gain) dans laquelle on a remplacé la variable de Laplace p par $j\omega$, avec $j^2 = -1$. Le déphasage $\phi_G(\omega)$ du signal de sortie par rapport au signal sinusoïdal d'entrée est donné par l'argument de la fonction de transfert (dans laquelle on a également remplacé p par $j\omega$) :

$$\phi_G(\omega) = \mathrm{Arg}(G(\omega)) \qquad \textbf{(2.38)}$$

On obtient donc une expression qui ne dépend plus que de la pulsation ω. On définit alors le gain et le déphasage de la fonction de transfert $G(\omega)$, le gain étant le module, et le déphasage l'argument, du nombre complexe ainsi formé. Ceci suggère une méthode, appelée méthode harmonique par Diard [26], qui consiste à mesurer le gain et le déphasage d'un signal sinusoïdal avec un certain nombre de pulsations ω pour déterminer la fonction de transfert d'un système linéaire indépendant du temps. Cette méthode est schématisée sur la Figure 2-19.

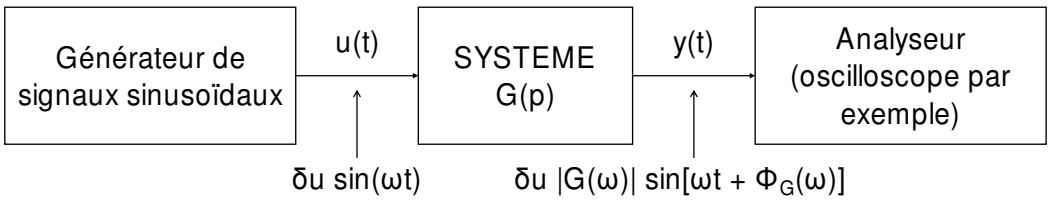


Figure 2-19 : Schéma de principe de l'étude harmonique.

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 que l'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 2-20 schématise le système dynamique représentant la pile à combustible et son étude par des signaux de faible amplitude.

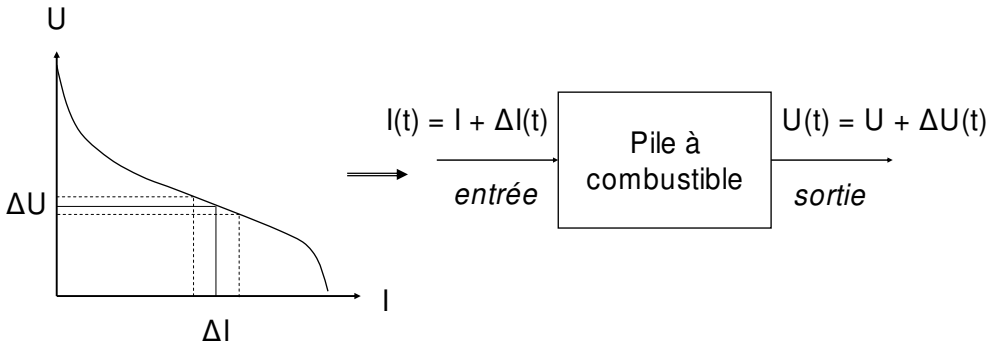


Figure 2-20 : Linéarisation d'un système non linéaire (pile à combustible) autour d'un point de fonctionnement stationnaire par des signaux de faible amplitude.

Dans cette étude dynamique, l'intensité I(t) et la tension U(t) varient autour du point stationnaire (U ; I) en suivant des équations analogues à (2.28) et (2.29). Grâce à la relation (2.34), on peut alors définir la fonction de transfert, l'impédance Z(p), par :

$$Z(p) = \frac{\Delta\overline{U}(p)}{\Delta\overline{I}(p)} \qquad \textbf{(2.39)}$$

On détermine l'impédance d'un point de fonctionnement stationnaire par l'étude harmonique, schématisée sur la Figure 2-19, c'est-à-dire en appliquant une perturbation sinusoïdale et en mesurant le gain et le déphasage de la réponse sinusoïdale permanente, pour une pulsation ω donnée. La mesure de la réponse sur une large gamme de fréquences, typiquement de 10 kHz à 10 mHz, soit des pulsations de $62{,}8.10^{3}$ rad.s^{-1} à $62{,}8.10^{-3}$ rad.s^{-1}, permet de représenter l'impédance de la pile. En effet, l'impédance Z(ω) est un nombre complexe, dont on mesure le gain (module) et le déphasage (argument), ce qui conduit à deux types de représentation :

- Diagramme de Bode. Il est constitué par l'ensemble des deux représentations du module et de l'argument de l'impédance en fonction de la pulsation ω, en échelle logarithmique.
- Diagramme de Nyquist. Il s'agit de la représentation en coordonnées polaires de $Z(\omega) = |Z(\omega)| \exp(j\phi_Z) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$. Ceci revient à représenter la partie imaginaire de l'impédance Z"(ω) en fonction de la partie réelle Z'(ω) sur la gamme des pulsations étudiées. En général, pour que la majeure partie des spectres se situe dans le quart de plan positif, les électrochimistes préfèrent représenter l'opposé de la partie imaginaire.

A partir des relations que nous venons d'établir, il est possible de déterminer l'impédance d'éléments électriques simples tels qu'une résistance et un condensateur.

- **Résistance :**

Commençons par déterminer l'impédance d'une résistance (Figure 2-21). La relation entre le courant et la tension est donnée par la loi d'Ohm (2.40).

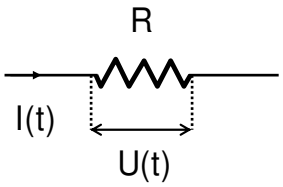


Figure 2-21 : Courant et tension aux bornes d'une résistance.

$$U(t) = R\ I(t) \tag{2.40}$$

La transformée de Laplace de la loi d'Ohm donne :

$$\Delta\overline{U}(p) = R\ \Delta\overline{I}(p) \tag{2.41}$$

On en déduit l'impédance d'une résistance :

$$Z_R(\omega) = \frac{\Delta U(\omega)}{\Delta I(\omega)} = R \tag{2.42}$$

L'impédance d'une résistance est donc simplement égale à la valeur de la résistance. Dans ce cas, l'impédance est un nombre réel qui ne dépend pas de la pulsation du signal.

- **<u>Condensateur :</u>**

Considérons maintenant un condensateur (Figure 2-22). La relation entre le courant et la tension est donnée par la définition de sa capacité (2.43).

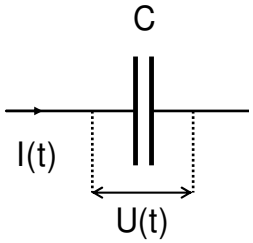


Figure 2-22 : Courant et tension aux bornes d'un condensateur.

$$U(t) = \frac{1}{C}\int_0^t I(t)\,dt \tag{2.43}$$

La transformée de Laplace de la relation (2.43) donne :

$$\Delta\overline{U}(p) = \frac{\Delta\overline{I}(p)}{Cp} \tag{2.44}$$

car la transformée de Laplace d'une intégrale vaut :

$$\mathcal{L}\left[\int_0^t f(t)\,dt\right] = \frac{\overline{f}(p)}{p} \tag{2.45}$$

On en déduit donc l'impédance d'un condensateur :

$$Z_C(\omega) = \frac{\Delta U(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{1}{jC\omega} \tag{2.46}$$

L'impédance d'un condensateur est donc un nombre imaginaire pur, et négatif. Elle est inversement proportionnelle à la capacité et à la pulsation du signal.

Pratiquement, les spectres d'impédance sont enregistrés par l'un et l'autre des deux potentiostats-galvanostats Autolab PGSTAT20 et PGSTAT30 d'Ecochemie B.V. qui disposent du module « Frequence Response Analyser ». Le couplage avec les multiplicateurs de courant est possible, bien qu'il restreigne la fréquence maximale d'analyse à 2 kHz environ. Au-delà, l'impédance du multiplicateur de courant n'est plus négligeable. Quoiqu'il en soit, cette limite n'est pas une contrainte pour les mesures que nous avons effectuées sur la cellule. Le logiciel d'acquisition et d'exploitation FRA v4.9, fourni par Ecochemie B.V., gère les paramètres de mesure (nombre de périodes mesurées, stabilité de la tension stationnaire…) pour obtenir le meilleur compromis entre la durée de l'enregistrement du spectre et sa précision.

2.3 Expressions de l'impédance

La méthode de spectroscopie d'impédance, dont le principe a été exposé dans le paragraphe précédent, a été largement utilisée lors de nos mesures. Elle fait donc ici l'objet d'une étude approfondie en ce qui concerne les divers modèles utilisés. Nous nous proposons d'abord de développer les bases de la cinétique électrochimique, qui seront utilisées dans certains calculs d'impédance.

• Cinétique électrochimique : loi de Butler-Volmer

Lors de la mise en œuvre des réactions électrochimiques, les limitations dues à la vitesse de transfert des électrons sont inévitables. En effet, les processus de transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte ont une vitesse finie qui doit donc être prise en compte. Considérons la réaction électrochimique réversible suivante :

$$\mathrm{Ox} + \mathrm{ne}^- \underset{K_o}{\overset{K_r}{\rightleftarrows}} \mathrm{Red} \qquad \textbf{(2.47)}$$

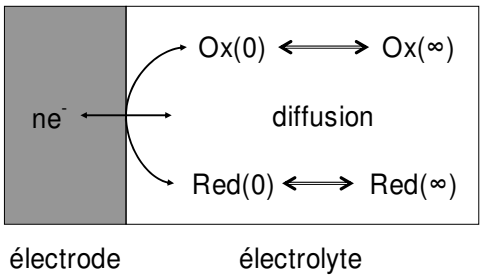


Figure 2-23 : Réaction d'oxydo-réduction sur une électrode.

Ox et Red désignent respectivement l'oxydant et le réducteur, et n le nombre d'électrons échangés. La vitesse globale de la réaction v(t) s'exprime en (2.48) comme la différence entre la vitesse de la réaction partielle de réduction $v_r(t)$ et celle de la réaction partielle d'oxydation $v_o(t)$.

$$v(t) = v_r(t) - v_o(t) \qquad \textbf{(2.48)}$$

Si on considère que chacune des demi-réactions suit une cinétique du premier ordre par rapport au réactif, la vitesse globale peut s'écrire :

$$v(t) = K_r(t)\,\mathrm{Ox}(0,t) - K_o(t)\,\mathrm{Red}(0,t) \qquad \textbf{(2.49)}$$

où Ox(0,t) et Red(0,t) représentent les concentrations respectives en oxydant et en réducteur à la surface de l'électrode, à l'instant t. La densité de courant faradique (due à la

circulation des électrons échangés par les deux demi-réactions électrochimiques) est simplement liée à la vitesse v(t) :

$$i_f(t) = -n\mathcal{F}\ v(t) \qquad \textbf{(2.50)}$$

Dans un processus chimique, par exemple A + B → produits, on suppose en général qu'il existe une espèce moléculaire intermédiaire appelée état de transition ou complexe activé. Le passage par cet état intermédiaire impose le franchissement d'une barrière énergétique, l'énergie d'activation, qui conduit à l'équation d'Arrhenius. Par analogie, les constantes de vitesse K_o et K_r se décomposent en :

$$K_o = k_o \exp\left(-\frac{\Delta G_o^*}{RT}\right) \qquad \textbf{(2.51)}$$

$$K_r = k_r \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{RT}\right) \qquad \textbf{(2.52)}$$

où les constantes k_o et k_r ne dépendent pas du potentiel de l'électrode. ΔG^* est l'enthalpie libre d'oxydation ou de réduction jusqu'à l'état de transition, c'est-à-dire le complexe activé. Au potentiel d'équilibre E_{eq}, les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales, tout comme les enthalpies libres des deux demi-réactions [26]. Nous avons tracé sur la Figure 2-24a le profil énergétique de la réaction, au potentiel d'équilibre. L'oxydant et le réducteur sont au même niveau énergétique :

$$\Delta G_r^*(E_{eq}) = \Delta G_o^*(E_{eq}) \qquad \textbf{(2.53)}$$

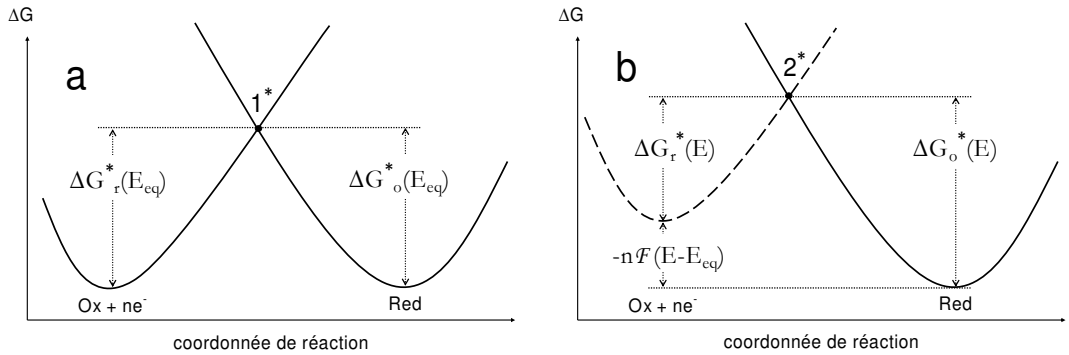


Figure 2-24 : Profil énergétique de la réaction (enthalpie libre)
a : au potentiel d'équilibre E_{eq}
b : au potentiel $E<E_{eq}$.

Si l'on porte maintenant l'électrode à un potentiel E inférieur au potentiel d'équilibre E_{eq}, les profils énergétiques varient. La vitesse de la réduction augmente tandis que celle de l'oxydation diminue, si bien que la réaction globale se déroule dans le sens de la réduction. En supposant que seule l'énergie des électrons est modifiée lorsque le potentiel change, l'enthalpie libre des réactifs (Ox + ne^-) varie donc de $-n\mathcal{F}(E - E_{eq})$. Ainsi, elle augmente si le potentiel E est inférieur au potentiel d'équilibre E_{eq}, et diminue dans le cas contraire. Le profil énergétique s'apparente alors à celui de la Figure 2-24 b. La Figure 2-25 est la superposition des deux précédentes.

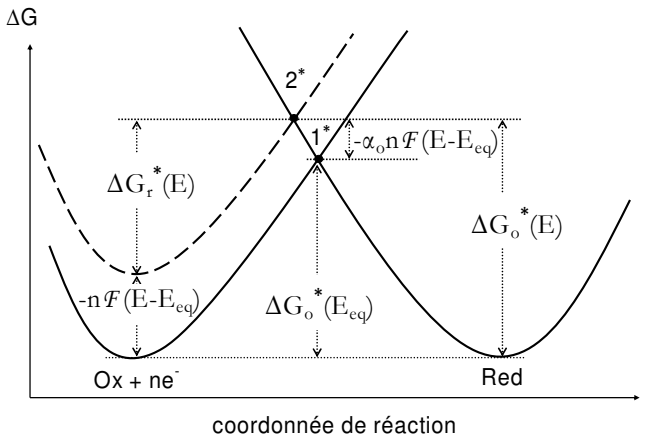


Figure 2-25 : Profils énergétiques de la réaction (enthalpie libre) aux potentiels E_{eq} et $E<E_{eq}$.

Lorsque le potentiel de l'électrode E est inférieur au potentiel d'équilibre E_{eq}, l'enthalpie libre de réduction $\Delta G_r^*(E)$ est abaissée par rapport à sa valeur au potentiel d'équilibre $\Delta G_r^*(E_{eq})$ de $-n\mathcal{F}(E - E_{eq})$, qui correspond à la variation de l'énergie des électrons :

$$\Delta G_r^*(E) = \Delta G_r^*(E_{eq}) + n\mathcal{F}(E - E_{eq}) \quad \textbf{(2.54)}$$

Dans le même temps, l'enthalpie libre d'oxydation $\Delta G_o^*(E)$ augmente par rapport à sa valeur au potentiel d'équilibre. Compte tenu de la disposition des courbes, cette augmentation correspond à une fraction seulement de la variation d'énergie des électrons, que nous noterons $-\alpha_o n\mathcal{F}(E - E_{eq})$, où α_o est le coefficient de transfert de charge de l'oxydation :

$$\Delta G_o^*(E) = \Delta G_o^*(E_{eq}) - \alpha_o n\mathcal{F}(E - E_{eq}) \quad \textbf{(2.55)}$$

A partir de la Figure 2-25, on déduit :

$$\Delta G_r^*(E) - n\mathcal{F}(E - E_{eq}) = \Delta G_o^*(E) \quad \textbf{(2.56)}$$

En substituant $\Delta G_o^*(E)$ par la relation (2.55) et comme au potentiel d'équilibre les deux enthalpies libres sont égales (relation (2.53)), on obtient finalement :

$$\Delta G_r^*(E) = \Delta G_r^*(E_{eq}) + (1 - \alpha_o)n\mathcal{F}(E - E_{eq}) \quad \textbf{(2.57)}$$

que l'on peut noter :

$$\Delta G_r^*(E) = \Delta G_r^*(E_{eq}) + \alpha_r n\mathcal{F}(E - E_{eq}) \quad \textbf{(2.58)}$$

Dans ce cas, on définit le coefficient de transfert de charge de réduction α_r par :

$$\alpha_r = 1 - \alpha_o \quad \textbf{(2.59)}$$

Finalement, ceci nous permet de déduire l'expression des constantes de vitesse de l'oxydation et de la réduction en fonction du potentiel E et de celui d'équilibre E_{eq} :

$$K_o = k_o \exp\left(-\frac{\Delta G_o^*(E_{eq})}{RT} + \frac{\alpha_o n\mathcal{F}}{RT}(E - E_{eq})\right) = k_o' \exp\left(\frac{\alpha_o n\mathcal{F}}{RT}(E - E_{eq})\right) \quad \textbf{(2.60)}$$

$$K_r = k_r \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*(E_{eq})}{RT} - \frac{\alpha_r n\mathcal{F}}{RT}(E - E_{eq})\right) = k_r' \exp\left(-\frac{\alpha_r n\mathcal{F}}{RT}(E - E_{eq})\right) \quad \textbf{(2.61)}$$

Pour simplifier les notations, on introduit en général la notion de « surtension » notée $\eta(t)$ et qui n'est autre que l'écart entre le potentiel E(t) et celui d'équilibre E_{eq}, c'est à dire :

$$\eta(t) = E(t) - E_{eq} \qquad \textbf{(2.62)}$$

La relation entre le courant faradique et la surtension se déduit simplement des relations (2.49), (2.50) et (2.60) à (2.62) :

$$i_f(t) = n\mathcal{F}\left[k_o'\,Red(0,t)\exp\left(\frac{\alpha_o n\mathcal{F}}{RT}\eta(t)\right) - k_r'\,Ox(0,t)\exp\left(-\frac{\alpha_r n\mathcal{F}}{RT}\eta(t)\right)\right] \qquad \textbf{(2.63)}$$

Au potentiel d'équilibre E_{eq}, le courant faradique est nul puisque la réaction est équilibrée, c'est-à-dire que la vitesse globale de la réaction électrochimique est nulle. De même, la surtension est nulle et les concentrations en oxydant et en réducteur sont égales aux concentrations au sein de la solution, respectivement Ox(∞) et Red(∞). Ces conditions d'équilibre permettent de définir la densité de courant d'échange i_0 :

$$n\mathcal{F}\,k_o'\,Red(\infty) = n\mathcal{F}\,k_r'\,Ox(\infty) = i_0 \qquad \textbf{(2.64)}$$

On aboutit finalement à la loi de Butler-Volmer (2.65) en substituant l'expression de la densité de courant d'échange (2.64) dans celle du courant faradique (2.63) :

$$\boxed{i_f(t) = i_0\left[\frac{Red(0,t)}{Red(\infty)}\exp\left(\frac{\alpha_o n\mathcal{F}}{RT}\eta(t)\right) - \frac{Ox(0,t)}{Ox(\infty)}\exp\left(-\frac{\alpha_r n\mathcal{F}}{RT}\eta(t)\right)\right] \qquad \textbf{(2.65)}}$$

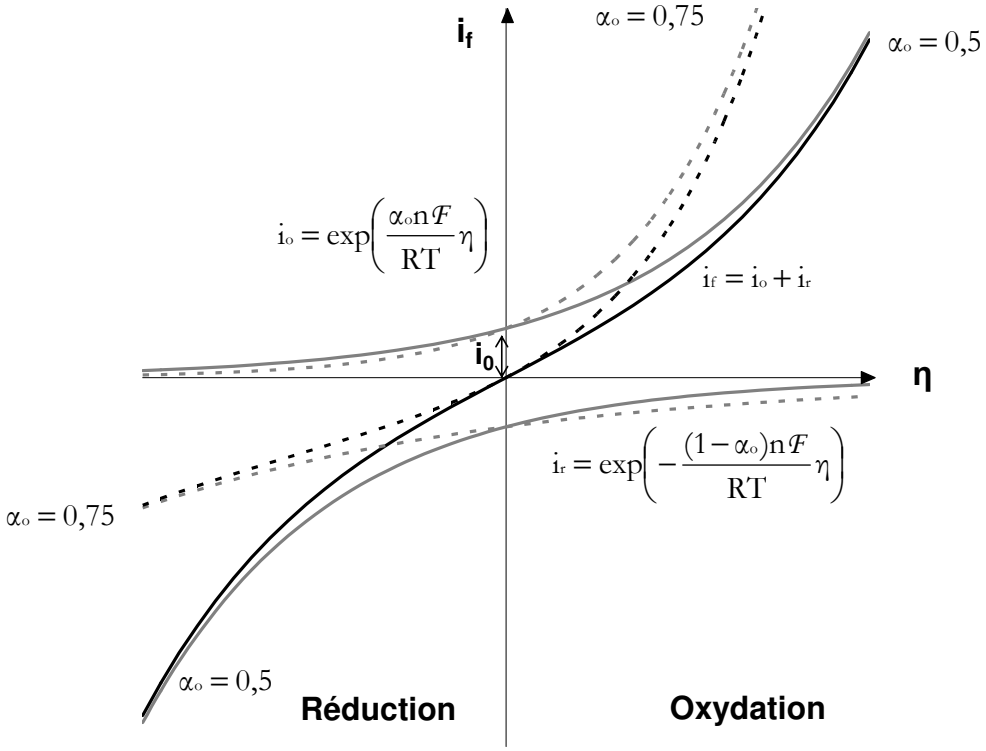


Figure 2-26 : Courant à une électrode selon la loi de Butler-Volmer.
Traits pleins : α_o = 0,5 – Pointillés : α_o = 0,75.

Pour illustrer la loi de Butler-Volmer, considérons que le transport de matière n'est pas limitant, c'est-à-dire que les concentrations en réactifs à la surface de l'électrode Ox(0,t) et Red(0,t) sont égales aux concentrations au sein de la solution, respectivement Ox(∞) et Red(∞).

La loi de Butler-Volmer peut se séparer en deux termes, correspondant respectivement à l'oxydation et à la réduction. Nous avons tracé sur la Figure 2-26 l'allure des courbes courant-tension obtenues avec deux coefficients de transfert de charge différents ($\alpha_o = 0{,}5$ et $\alpha_o = 0{,}75$).

Sur la Figure 2-26, on peut remarquer qu'à courant global nul, il y a échange de courant à l'électrode, entre les réactions d'oxydation et de réduction. Ceci correspond à la densité de courant d'échange i_0. Lorsque le coefficient de transfert de charge n'est pas symétrique ($\alpha \neq 0{,}5$), l'une des deux réactions est beaucoup plus efficace que l'autre. Pour les surtensions les plus élevées en valeur absolue, le courant correspondant à l'oxydation ou le courant correspondant à la réduction tend vers le courant global, car l'un des deux termes exponentiels de la loi de Butler-Volmer (2.65) devient négligeable devant l'autre. Pour l'oxydation, on aboutit à :

$$i_f(t) \approx i_0 \frac{\mathrm{Red}(0,t)}{\mathrm{Red}(\infty)} \exp\left(\frac{\alpha_o n \mathcal{F}}{RT}\eta(t)\right) \qquad \textbf{(2.66)}$$

et pour la réduction :

$$i_f(t) \approx -i_0 \frac{\mathrm{Ox}(0,t)}{\mathrm{Ox}(\infty)} \exp\left(-\frac{\alpha_r n \mathcal{F}}{RT}\eta(t)\right) \qquad \textbf{(2.67)}$$

Ces relations théoriques confirment les résultats empiriques obtenus par Tafel vers 1905. En étudiant un certain nombre de réactions, Tafel avait en effet observé une dépendance de la surtension avec la densité de courant selon une loi logarithmique du type :

$$\eta = a + b_T \log(i) \qquad \textbf{(2.68)}$$

où a et b_T sont des constantes que l'on peut exprimer simplement en fonction de α et i_0 par identification. Tafel a trouvé que b_T, appelée pente de Tafel, valait souvent environ 60 ou 120 mV.dec^{-1}, ce qui correspond à une valeur de α de 0,5 pour des processus impliquant un ou deux électrons, à température ambiante.

• Impédance faradique d'une réaction réversible

A partir des transformées de Laplace de la tension et du courant, on peut calculer l'impédance d'une électrode où se produit une réaction réversible décrite par la loi de Butler-Volmer (2.65). Pour prendre en compte la diffusion de l'oxydant et du réducteur de ou vers la surface de l'électrode, nous avons utilisé le modèle de couche limite de Nernst.

Diffusion selon le modèle simplifié de Nernst

Le modèle simplifié de Nernst suppose l'existence d'une couche mince immobile, d'épaisseur δ, au contact de l'électrode, où seule la diffusion assure le transport de l'espèce X, c'est-à-dire que le flux de convection y est nul. Au-delà de cette couche, la concentration de l'espèce X est indépendante de la distance x à l'interface et est égale à la valeur au sein de la solution $X(\infty)$.

En l'absence de convection, la deuxième loi de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial X(x,t)}{\partial t} = \mathcal{D}_X \frac{\partial^2 X(x,t)}{\partial x^2} \qquad \textbf{(2.69)}$$

Dans l'épaisseur δ de la couche limite, en régime stationnaire, il faut donc intégrer :

$$\mathcal{D}_X \frac{d^2 X(x)}{dx^2} = 0 \qquad \textbf{(2.70)}$$

Compte-tenu de la condition limite :

$$X(\delta) = X(\infty) \qquad \textbf{(2.71)}$$

on aboutit à :

$$X(x) = X(0) + \frac{X(\infty) - X(0)}{\delta} x \qquad \textbf{(2.72)}$$

Dans la couche de Nernst, la concentration de l'espèce X varie donc linéairement avec la distance à l'interface x. Ceci est schématisé sur la Figure 2-27, pour une espèce consommée.

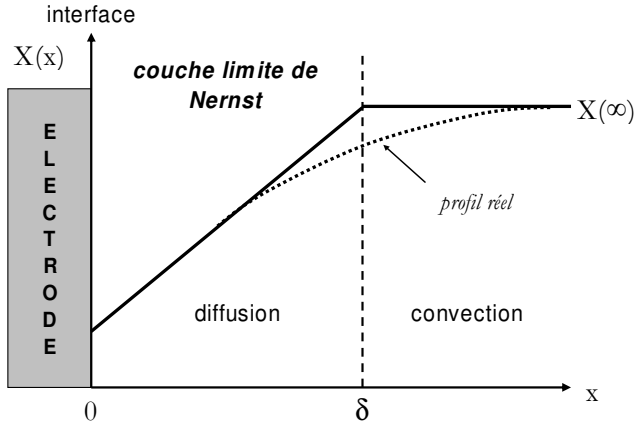


Figure 2-27 : Modèle de couche limite de Nernst pour une espèce consommée.

La première loi de Fick définit le flux de matière comme l'opposé du produit du coefficient de diffusion $\mathcal{D}_X$ avec le gradient de concentration en X :

$$J_X = -\mathcal{D}_X \frac{dX(x)}{dx} \qquad \textbf{(2.73)}$$

Dans le modèle de Nernst, on obtient finalement le flux de l'espèce X à l'interface :

$$J_X = \mathcal{D}_X \frac{X(\infty) - X(0)}{\delta} \qquad \textbf{(2.74)}$$

Lorsque l'on considère la réaction électrochimique réversible (2.47), on peut relier les densités de flux d'oxydant et de réducteur à la densité de courant faradique i_f :

$$J_{Red} = \frac{i_f}{n\mathcal{F}} \text{ et } J_{Ox} = -\frac{i_f}{n\mathcal{F}} \qquad \textbf{(2.75)}$$

En utilisant la relation (2.74), on peut alors exprimer les rapports de concentrations entre la surface de l'électrode et le sein de la solution[1], qui apparaissent dans la loi de Butler-Volmer :

$$\frac{Red(0)}{Red(\infty)} = 1 - \frac{i_f \delta_{Red}}{n\mathcal{F}\mathcal{D}_{Red} Red(\infty)} \qquad \textbf{(2.76)}$$

$$\frac{Ox(0)}{Ox(\infty)} = 1 + \frac{i_f \delta_{Ox}}{n\mathcal{F}\mathcal{D}_{Ox} Ox(\infty)} \qquad \textbf{(2.77)}$$

[1] *En solution, sur électrode tournante, on utilise couramment la relation de Levich pour estimer l'épaisseur de couche limite. Il s'ensuit que, comme elle est liée au coefficient de diffusion, elle est variable selon l'espèce considérée. De ce fait, les réactifs apparaissent en indice de l'épaisseur de couche limite. Ceci n'est pas le cas en phase gazeuse.*

Par substitution dans la loi de Butler-Volmer (2.65), on obtient :

$$i_f = i_0\left[\left(1-\frac{i_f\delta_{Red}}{n\mathcal{F}\mathcal{D}_{Red}Red(\infty)}\right)\exp\left(\frac{\alpha_o n\mathcal{F}\eta}{RT}\right) - \left(1+\frac{i_f\delta_{Ox}}{n\mathcal{F}\mathcal{D}_{Ox}Ox(\infty)}\right)\exp\left(-\frac{\alpha_r n\mathcal{F}\eta}{RT}\right)\right] \quad \textbf{(2.78)}$$

Dans le cas où les coefficients de transfert de charge valent 0,5, c'est-à-dire $\alpha_o = \alpha_r = 0{,}5$, la relation précédente, implicite en i_f, se simplifie pour aboutir à :

$$i_f = \frac{2i_0\sinh\left(\frac{0{,}5n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)}{1+\frac{i_0}{n\mathcal{F}}\left[\frac{\delta_{Red}\exp\left(\frac{0{,}5n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)}{\mathcal{D}_{Red}Red(\infty)}+\frac{\delta_{Ox}\exp\left(-\frac{0{,}5n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)}{\mathcal{D}_{Ox}Ox(\infty)}\right]} \quad \textbf{(2.79)}$$

Pour simplifier cette écriture, on introduit la notion de densité de courant limite de diffusion i_L. Elle correspond à la densité de courant obtenue lorsque le flux de diffusion d'une des espèces est maximal, c'est-à-dire pour le cas limite où $X(0) \rightarrow 0$. La densité de courant limite est donc définie, en valeur absolue, pour l'oxydant et pour le réducteur par :

$$i_{L,\,Red} = n\mathcal{F}\mathcal{D}_{Red}\frac{Red(\infty)}{\delta_{Red}} \quad \textbf{(2.80)}$$

$$i_{L,\,Ox} = n\mathcal{F}\mathcal{D}_{Ox}\frac{Ox(\infty)}{\delta_{Ox}} \quad \textbf{(2.81)}$$

Ceci nous permet de réécrire la relation (2.79) en fonction des densités de courant limite :

$$i_f = \frac{2i_0\sinh\left(\frac{0{,}5n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)}{1+\frac{i_0}{i_{L,Red}}\exp\left(\frac{0{,}5n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)+\frac{i_0}{i_{L,\,Ox}}\exp\left(-\frac{0{,}5n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)} \quad \textbf{(2.82)}$$

D'après la relation (2.65), la densité de courant faradique dépend de trois variables : la surtension et les concentrations interfaciales en oxydant et en réducteur. En suivant la procédure générale, utilisée par exemple par Diard [26] ou Girault [27], pour linéariser l'expression du courant en fonction de ces trois variables, on effectue un développement limité au premier ordre et on obtient :

$$\Delta i_f = \left(\frac{\partial i_f}{\partial\eta}\right)_{Red(0),\,Ox(0)}\Delta\eta + \left(\frac{\partial i_f}{\partial Red(0)}\right)_{\eta,\,Ox(0)}\Delta Red(0) + \left(\frac{\partial i_f}{\partial Ox(0)}\right)_{\eta,\,Red(0)}\Delta Ox(0) \quad \textbf{(2.83)}$$

<u>Note :</u> la dépendance des quatre quantités considérées avec le temps n'est pas prise en compte dans les notations. De plus, pour simplifier l'écriture des dérivées partielles, les indices seront désormais omis. La transformée de Laplace est notée avec une barre supérieure, comme

dans les paragraphes précédents, et, sauf si nécessaire, la variable de Laplace p est également omise dans les notations. La transformée de Laplace de l'équation (2.83) donne :

$$\Delta\overline{i_f} = \left(\frac{\partial i_f}{\partial \eta}\right)\Delta\overline{\eta} + \left(\frac{\partial i_f}{\partial \mathrm{Red}(0)}\right)\Delta\overline{\mathrm{Red}}(0) + \left(\frac{\partial i_f}{\partial \mathrm{Ox}(0)}\right)\Delta\overline{\mathrm{Ox}}(0) \qquad \textbf{(2.84)}$$

Les dérivées partielles se rapportent au régime stationnaire du point d'analyse. L'impédance faradique z_f est définie comme le rapport suivant, issu de la définition (2.39) :

$$z_f(p) = \frac{\Delta\overline{\eta}}{\Delta\overline{i_f}} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i_f}\right) - \left(\frac{\partial i_f}{\partial \mathrm{Red}(0)}\right)\left(\frac{\partial \eta}{\partial i_f}\right)\frac{\Delta\overline{\mathrm{Red}}(0)}{\Delta\overline{i_f}} - \left(\frac{\partial i_f}{\partial \mathrm{Ox}(0)}\right)\left(\frac{\partial \eta}{\partial i_f}\right)\frac{\Delta\overline{\mathrm{Ox}}(0)}{\Delta\overline{i_f}} \qquad \textbf{(2.85)}$$

On remarque donc que l'impédance faradique est, dans ce cas, la somme de trois impédances :

$$z_f = r_{tc} + z_{Red} + z_{Ox} \qquad \textbf{(2.86)}$$

avec la résistance de transfert de charge :

$$r_{tc} = \left(\frac{\partial \eta}{\partial i_f}\right) \qquad \textbf{(2.87)}$$

Les deux autres termes de l'impédance faradique sont les impédances de concentration, qui sont liées à la fois au transport de matière et à la cinétique du transfert de charge par la résistance r_{tc}.

- <u>Résistance de transfert de charge</u>

Si la cinétique du transfert de charge obéit à la loi de Butler-Volmer généralisée (2.65), l'inverse de la résistance de transfert de charge peut s'exprimer par :

$$\frac{1}{r_{tc}} = \left(\frac{\partial i_f}{\partial \eta}\right) = \frac{n\mathcal{F}\, i_0}{RT}\left[\alpha_o \frac{\mathrm{Red}(0)}{\mathrm{Red}(\infty)}\exp\left(\frac{\alpha_o n\mathcal{F}\,\eta}{RT}\right) + \alpha_r \frac{\mathrm{Ox}(0)}{\mathrm{Ox}(\infty)}\exp\left(-\frac{\alpha_r n\mathcal{F}\,\eta}{RT}\right)\right] \qquad \textbf{(2.88)}$$

et, en fonction des courants limites de diffusion :

$$\frac{1}{r_{tc}} = \left(\frac{\partial i_f}{\partial \eta}\right) = \frac{n\mathcal{F}\, i_0}{RT}\left[\alpha_o\left(1 - \frac{i_f}{i_{L,\,\mathrm{Red}}}\right)\exp\left(\frac{\alpha_o n\mathcal{F}\,\eta}{RT}\right) + \alpha_r\left(1 + \frac{i_f}{i_{L,\,\mathrm{Ox}}}\right)\exp\left(-\frac{\alpha_r n\mathcal{F}\,\eta}{RT}\right)\right] \qquad \textbf{(2.89)}$$

On note que la résistance de transfert de charge n'est pas uniquement liée à la cinétique de transfert de charge, mais également à la diffusion de matière, par l'intermédiaire des concentrations interfaciales.

- <u>Impédances de concentration</u>

L'impédance de concentration provient des deux derniers termes de la relation (2.85), et, pour une espèce X par exemple, elle est définie par :

$$z_X = -\left(\frac{\partial i_f}{\partial X(0)}\right) r_{tc}\frac{\Delta\overline{X}(0)}{\Delta\overline{i_f}} \qquad \textbf{(2.90)}$$

Le premier facteur de l'équation (2.90) se calcule en dérivant la relation (2.65) par rapport aux concentrations interfaciales, du réducteur et de l'oxydant.

On obtient les relations :

$$\left(\frac{\partial i_f}{\partial Red(0)}\right) = \frac{i_0}{Red(\infty)} \exp\left(\frac{\alpha_o n \mathcal{F}}{RT}\eta\right) \tag{2.91}$$

$$\left(\frac{\partial i_f}{\partial Ox(0)}\right) = -\frac{i_0}{Ox(\infty)} \exp\left(-\frac{\alpha_r n \mathcal{F}}{RT}\eta\right) \tag{2.92}$$

Pour calculer le dernier facteur de l'équation (2.90), on résout la deuxième loi de Fick (2.69) dans le plan de Laplace. Dans le développement suivant, nous avons travaillé avec la concentration en réducteur. Les calculs sont identiques pour la concentration en oxydant, au signe du flux de matière près. La transformée de Laplace de la deuxième loi de Fick donne :

$$\left(\frac{d^2\overline{Red}(x,p)}{dx^2}\right) - \frac{p}{\mathcal{D}_{Red}}\overline{Red}(x,p) = -\frac{Red(x,0)}{\mathcal{D}_{Red}} \tag{2.93}$$

Pour simplifier les notations, on introduit une variable, notée a, et définie par :

$$a = \frac{p}{\mathcal{D}_{Red}} \tag{2.94}$$

La solution de l'équation (2.93) est de la forme :

$$\overline{Red}(x,p) = \frac{Red(x,0)}{p} + A(p)\exp(a^{1/2}x) + B(p)\exp(-a^{1/2}x) \tag{2.95}$$

D'après le modèle de couche limite de Nernst, les conditions initiales et aux limites sont :

$$\text{à } t = 0 : Red(x,0) = Red(\infty) \tag{2.96}$$

$$\text{en } x = \delta_{Red} : Red(\delta_{Red}, t) = Red(\infty) \tag{2.97}$$

$$\text{en } x = 0 : \mathcal{D}_{Red}\left(\frac{\partial\overline{Red}(x,p)}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{i_f}{n\mathcal{F}} \tag{2.98}$$

La condition initiale (2.96) permet de réécrire la solution générale sous la forme :

$$\overline{Red}(x,p) = \frac{Red(\infty)}{p} + A(p)\exp(a^{1/2}x) + B(p)\exp(-a^{1/2}x) \tag{2.99}$$

A l'abscisse δ_{Red}, en considérant la deuxième condition limite (2.97) et sachant que la transformée de Laplace de la constante $Red(\infty)$ est $\mathcal{L}[Red(\infty)] = Red(\infty)/p$, on obtient :

$$A(p)\exp(a^{1/2}\delta_{Red}) = -B(p)\exp(-a^{1/2}\delta_{Red}) \tag{2.100}$$

La condition imposée par le flux de matière (2.98), appliquée à la solution générale, donne :

$$A(p) = \frac{i_f}{n\mathcal{F}\mathcal{D}_{Red}a^{1/2}} + B(p) \tag{2.101}$$

En résolvant le système formé par les équations (2.100) et (2.101), on détermine les constantes A(p) et B(p) :

$$A(p) = \frac{i_f}{2n\mathcal{F}\mathcal{D}_{Red}a^{1/2}} \frac{\exp(-a^{1/2}\delta_{Red})}{\cosh(a^{1/2}\delta_{Red})} \tag{2.102}$$

$$B(p) = -\frac{i_f}{2n\mathcal{F}\mathcal{D}_{Red}a^{1/2}} \frac{\exp(a^{1/2}\delta_{Red})}{\cosh(a^{1/2}\delta_{Red})} \tag{2.103}$$

Finalement, on peut expliciter la solution de la deuxième loi de Fick, dans le plan de Laplace :

$$\overline{Red}(x,p) = \frac{Red(x,0)}{p} - \frac{i_f}{n\mathcal{F}\mathcal{D}_{Red}a^{1/2}} \frac{\sinh\left(a^{1/2}(\delta_{Red} - x)\right)}{\cosh\left(a^{1/2}\right)} \tag{2.104}$$

Cette relation nous permet de calculer le dernier facteur de l'impédance de concentration (2.90) pour le réducteur et l'oxydant :

$$\frac{\Delta\overline{Red}(0,p)}{\Delta\overline{i_f}} \approx \frac{\partial\overline{Red}(0,p)}{\partial\overline{i_f}} = -\frac{\tanh\left(\sqrt{p\delta_{Red}^2/\mathcal{D}_{Red}}\right)}{n\mathcal{F}\sqrt{p\mathcal{D}_{Red}}} \tag{2.105}$$

$$\frac{\Delta\overline{Ox}(0,p)}{\Delta\overline{i_f}} \approx \frac{\partial\overline{Ox}(0,p)}{\partial\overline{i_f}} = \frac{\tanh\left(\sqrt{p\delta_{Ox}^2/\mathcal{D}_{Ox}}\right)}{n\mathcal{F}\sqrt{p\mathcal{D}_{Ox}}} \tag{2.106}$$

Les impédances de concentration pour le réducteur et l'oxydant s'expriment donc finalement par :

$$z_{Red} = r_{tc}\frac{i_0}{Red(\infty)}\exp\left(\frac{\alpha_o n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)\frac{\tanh\left(\sqrt{p\delta_{Red}^2/\mathcal{D}_{Red}}\right)}{n\mathcal{F}\sqrt{p\mathcal{D}_{Red}}} \tag{2.107}$$

$$z_{Ox} = r_{tc}\frac{i_0}{Ox(\infty)}\exp\left(-\frac{\alpha_r n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)\frac{\tanh\left(\sqrt{p\delta_{Ox}^2/\mathcal{D}_{Ox}}\right)}{n\mathcal{F}\sqrt{p\mathcal{D}_{Ox}}} \tag{2.108}$$

- <u>Expression finale de l'impédance faradique</u>

On rassemble les trois termes précédemment établis de l'impédance faradique, et en factorisant par la résistance de transfert de charge, on aboutit à l'expression suivante :

$$z_f = r_{tc}\left(\begin{array}{l} 1 + \frac{i_0}{Red(\infty)}\exp\left(\frac{\alpha_o n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)\frac{\tanh\left(\sqrt{p\delta_{Red}^2/\mathcal{D}_{Red}}\right)}{n\mathcal{F}\sqrt{p\mathcal{D}_{Red}}} \\ + \frac{i_0}{Ox(\infty)}\exp\left(-\frac{\alpha_r n\mathcal{F}}{RT}\eta\right)\frac{\tanh\left(\sqrt{p\delta_{Ox}^2/\mathcal{D}_{Ox}}\right)}{n\mathcal{F}\sqrt{p\mathcal{D}_{Ox}}} \end{array}\right) \tag{2.109}$$

avec :

$$\frac{1}{r_{tc}} = \left(\frac{\partial i_f}{\partial\eta}\right) = \frac{n\mathcal{F}\, i_0}{RT}\left[\alpha_o\frac{Red(0)}{Red(\infty)}\exp\left(\frac{\alpha_o n\mathcal{F}\,\eta}{RT}\right) + \alpha_r\frac{Ox(0)}{Ox(\infty)}\exp\left(-\frac{\alpha_r n\mathcal{F}\,\eta}{RT}\right)\right] \tag{2.88}$$

La résistance de transfert de charge varie donc avec le potentiel mais aussi avec la concentration des espèces. Bien que cette relation ait déjà été établie depuis de nombreuses années, et de manière détaillée, par Sluyters-Rehbach [28], la plupart des travaux négligent la diffusion des réactifs. Or, cette hypothèse n'est valable que pour des densités de courant largement inférieures à la densité de courant limite de diffusion. A contrario, la majorité des études où apparaissent les impédances de concentration ne prend pas en compte la surtension car les expressions utilisées sont établies au potentiel d'équilibre [26, 27, 29, 30]. Les travaux expérimentaux que nous avons menés [31] avec le couple $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ sur électrode tournante (pour maîtriser les paramètres de diffusion des espèces) vérifient les relations théoriques établies ci-dessus.

- **Impédance faradique d'une réaction irréversible**

Dans le cas où la surtension est élevée en valeurs absolues, la réaction (2.47) $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$ n'est plus considérée comme cinétiquement réversible, car l'une des demi-réactions, c'est-à-dire l'oxydation ou la réduction, a une vitesse négligeable devant l'autre. Dans la loi de Butler-Volmer (2.65), comme nous l'avons vu précédemment, l'un des deux termes exponentiels devient en effet négligeable, ce qui conduit à la relation de Tafel. Les expressions précédemment établies pour l'impédance faradique sont alors simplifiées. Ainsi, si l'on considère uniquement l'oxydation, l'inverse de la résistance de transfert de charge se réécrit, compte-tenu de relation exprimant la densité de courant (2.66) :

$$\frac{1}{r_{tc}} = \frac{n\mathcal{F}\, i_0}{RT}\left[\alpha_o \frac{Red(0)}{Red(\infty)} \exp\left(\frac{\alpha_o n\mathcal{F}\,\eta}{RT}\right)\right] = \frac{\alpha_o n\mathcal{F}}{RT}\, i_f \qquad \textbf{(2.110)}$$

Dans ce cas, la résistance de transfert de charge ne dépend pas de la concentration à l'interface, et elle varie inversement avec la densité de courant faradique i_f. En ce qui concerne l'impédance de concentration et, en fonction de l'expression simplifiée de la densité de courant (2.66) et de la concentration interfaciale (2.76), on aboutit à :

$$z_{Red} = r_{tc}\left(\frac{Red(\infty)}{Red(0)} - 1\right)\frac{\tanh\left(\sqrt{p\delta_{Red}^2/\mathcal{D}_{Red}}\right)}{\sqrt{p\delta_{Red}^2/\mathcal{D}_{Red}}} \qquad \textbf{(2.111)}$$

Si la réaction est irréversible dans le sens de la réduction, le courant faradique est par définition négatif (2.67) et l'inverse de la résistance de transfert de charge vaut alors :

$$\frac{1}{r_{tc}} = \frac{n\mathcal{F}\, i_0}{RT}\left[\alpha_r \frac{Ox(0)}{Ox(\infty)} \exp\left(-\frac{\alpha_r n\mathcal{F}\,\eta}{RT}\right)\right] = -\frac{\alpha_r n\mathcal{F}}{RT}\, i_f \qquad \textbf{(2.112)}$$

L'impédance de concentration d'oxydant s'exprime de manière analogue à celle du réducteur (2.111) :

$$z_{Ox} = r_{tc}\left(\frac{Ox(\infty)}{Ox(0)} - 1\right)\frac{\tanh\left(\sqrt{p\delta_{Ox}^2/\mathcal{D}_{Ox}}\right)}{\sqrt{p\delta_{Ox}^2/\mathcal{D}_{Ox}}} \qquad \textbf{(2.113)}$$

Les deux impédances de concentration (2.111) et (2.113) ont été intentionnellement écrites sous une forme particulière, que l'on pourrait noter, pour une espèce X :

$$z_{diff,X} = r_{diff,X}\frac{\tanh\left(\sqrt{p\tau_{diff,X}}\right)}{\sqrt{p\tau_{diff,X}}} \tag{2.114}$$

avec le facteur d'échelle $r_{diff,X}$:

$$r_{diff,X} = r_{tc}\left(\frac{X(\infty)}{X(0)} - 1\right) \tag{2.115}$$

et la constante de temps de diffusion $\tau_{diff,X}$:

$$\tau_{diff,X} = \frac{\delta_X^2}{\mathcal{D}_X} \tag{2.116}$$

La relation (2.114) est en effet analogue à la définition de l'impédance de diffusion-convection[1] introduite par Diard [26]. A partir des hypothèses posées, nous avons pu expliciter les deux paramètres r_{diff} et τ_{diff} en fonction des données du système. L'impédance de diffusion-convection correspond également à l'élément noté « O » dans le programme EQIVCT de Boukamp [32]. L'élément électrochimique ainsi défini, que l'on peut nommer élément de Warburg de diffusion-convection, est représenté dans un circuit électrique comme sur la Figure 2-28.

Figure 2-28 : Représentation dans un circuit électrique de l'impédance de diffusion-convection.

Lors de l'ajustement des spectres d'impédance expérimentaux, nous pouvons déterminer les valeurs de la constante de temps de diffusion et des résistances de transfert de charge et de diffusion-convection. Si l'on suppose que les paramètres de diffusion, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche limite δ et le coefficient de diffusion $\mathcal{D}$, sont inconnus, il est possible de les déduire des valeurs extraites des ajustements des spectres d'impédance. Il suffit d'exprimer la résistance de diffusion, pour le réducteur et l'oxydant et à partir des relations (2.76) et (2.77), sous la forme :

$$r_{diff,Red} = r_{tc}\left(\frac{i_f}{n\mathcal{F}\,\mathcal{D}_{Red}/\delta_{Red}\,Red(\infty) - i_f}\right) \tag{2.117}$$

$$r_{diff,Ox} = r_{tc}\left(-\frac{i_f}{n\mathcal{F}\,\mathcal{D}_{Ox}/\delta_{Ox}\,Ox(\infty) + i_f}\right) \tag{2.118}$$

On aboutit finalement à un système de deux équations (2.117) ou (2.118) et (2.116) à deux inconnues, δ et $\mathcal{D}$.

[1] *Le lecteur pourra s'étonner de voir apparaître le terme « convection » alors que celle-ci n'a pas été prise en compte dans les équations que nous avons utilisées. En fait, dans l'hypothèse de Warburg, on suppose que la perturbation du profil de concentration stationnaire due au terme de convection, induite par la perturbation électrique sinusoïdale, est négligeable devant celle due au terme de diffusion. En d'autres termes, bien que nous l'ayons négligée, la convection peut être prise en compte dans les équations stationnaires et, dans le cadre de l'hypothèse de Warburg, elle n'apparaît plus dans l'expression de l'impédance.*

• Capacité de double couche et élément à phase constante

A l'interface électrode/électrolyte, même en l'absence de réaction électrochimique, on peut observer en régime dynamique le passage d'un courant qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface. En effet, tout excès ou déficit de charge dans la phase métallique (électrode) ne peut être présent qu'en surface. Ainsi, pour maintenir l'équilibre électrique, une couche d'ions doit se trouver à l'interface, du côté de l'électrolyte. Il existe donc une double couche de charges, de signes opposés et qui se comporte en première approximation comme un condensateur. La densité de courant capacitif, c'est-à-dire de charge ou de décharge de ce condensateur, dépend de la valeur de la capacité de double couche C_{dc}. Si cette dernière ne dépend pas du potentiel E de l'électrode, on peut écrire :

$$i_{dc} = C_{dc}\frac{dE(t)}{dt} \qquad \textbf{(2.119)}$$

On admet généralement que le courant global d'une réaction électrochimique est la somme du courant capacitif et du courant faradique :

$$i(t) = i_{dc}(t) + i_f(t) \qquad \textbf{(2.120)}$$

Il existe plusieurs modèles de double couche. Abordons rapidement les modèles les plus courants :

- Modèle d'Helmholtz

C'est le modèle le plus ancien de l'interface métal/électrolyte. L'électrode portée à un potentiel donné possède une certaine polarité. Par équilibre électrique, il se forme une couche parallèle d'ions de taille non négligeable et de signe opposé à la surface de l'électrode. Cette couche, représentée sur la Figure 2-29, est appelée couche rigide en raison des forces électrostatiques intenses entre les deux types de charges. L'épaisseur de la couche rigide est de l'ordre de grandeur du rayon atomique ou de la moitié de la taille d'une molécule, donc de l'ordre de l'Angström. La double couche de charges forme un condensateur dont la capacité est fonction des constantes diélectriques et ne dépend pas du potentiel de l'électrode. Ce modèle très simple ne permet pas de rendre compte des phénomènes observés, notamment par le fait que l'énergie électrique n'est pas confinée dans une épaisseur aussi faible[1].

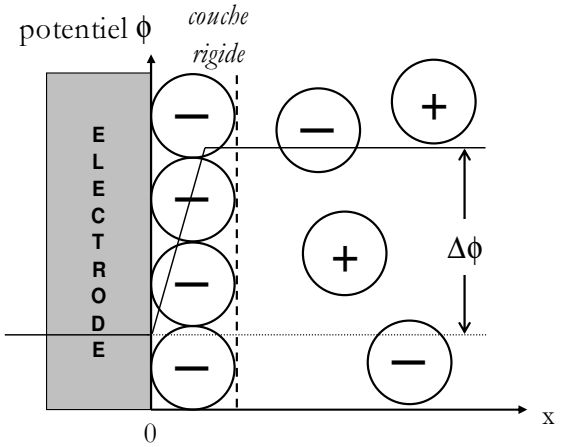


Figure 2-29 : Représentation de la couche d'Helmholtz.

[1] *Lapicque F.,* Ingénierie de l'électrosynthèse : Interface électrode/solution, thermodynamique et cinétique électrochimique, *Support de cours de D.E.A., Nancy :Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 2001, 74 p*

- Modèle de Gouy-Chapman

On peut aisément imaginer que, dans la solution électrolytique, les ions sont libres de mouvement, à cause entre autres, de l'agitation thermique. Gouy et Chapman ont donc conservé la théorie électrostatique pour décrire les interactions ions/métal à l'interface mais dans leur modèle, les ions ont de plus la possibilité de se mouvoir librement. La distribution des ions, qui sont alors considérés comme des charges ponctuelles, suit la loi de Boltzmann. Ceci résulte en la formation d'une couche diffuse de charges où la concentration en contre ions est maximale à la proximité de l'électrode et diminue progressivement jusqu'à une distribution homogène d'ions au sein de la solution. La Figure 2-30 schématise le modèle de Gouy et Chapman.

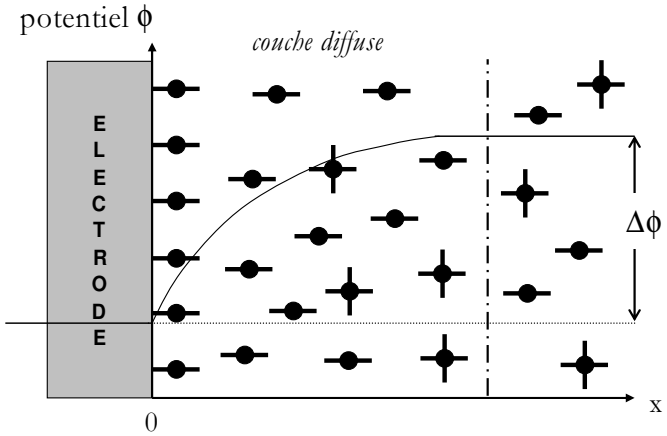


Figure 2-30 : Modèle de la couche diffuse de Gouy-Chapman.

- Modèle de Gouy-Chapman-Stern

Stern a apporté une modification au modèle établi par Gouy et Chapman où les ions, qui sont considérés comme des charges ponctuelles, peuvent s'approcher de l'électrode de manière beaucoup trop proche et non réaliste. Les ions ont une taille finie et ne peuvent pas être plus proches de la surface que leur rayon ionique. Bien que formulée de manière compliquée, la base de ce modèle combine les modèles d'Helmotz et de Gouy-Chapman [33]. Une réprésentation de ce modèle est fournie sur la Figure 2-31.

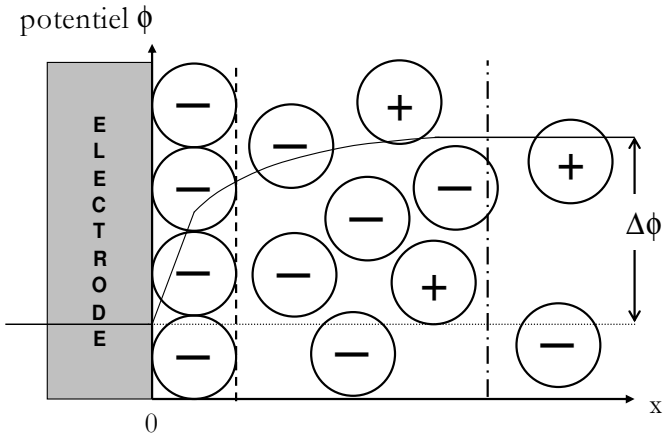


Figure 2-31 : Modèle de Gouy-Chapman-Stern.

On peut déduire de la relation (2.120) le circuit électrique équivalent le plus simple pour électrode : un condensateur, représentant la double couche de charges et traversé par le courant capacitif, en parallèle avec la résistance de transfert de charge traversée par le courant faradique.

Dans ce cas, les impédances de concentration sont négligées. Ce circuit équivalent, noté (RC)[1], est représenté sur la Figure 2-32.

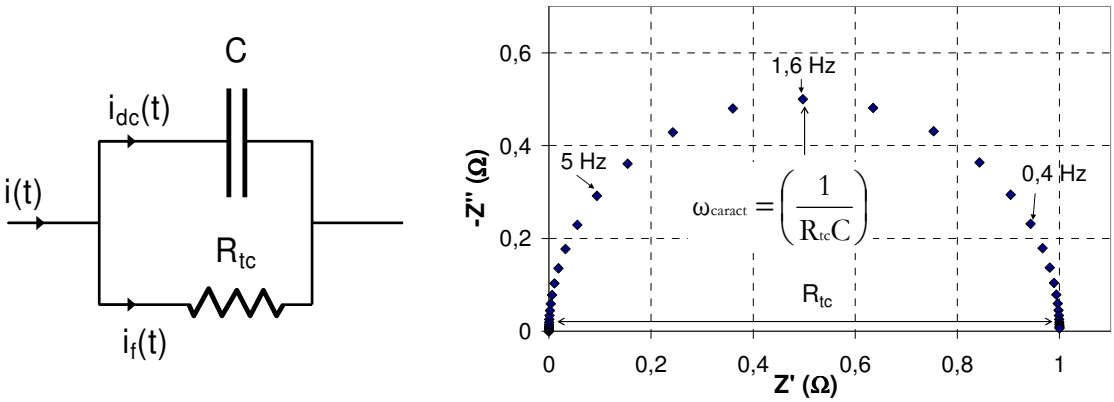


Figure 2-32 : Circuit équivalent simpliste d'une électrode.
Impédance équivalente, 50 points entre 10 kHz et 10 mHz et R_{tc} = 1 Ω et C = 0,1 F.

Dans le plan de Nyquist, l'impédance du circuit équivalent de la Figure 2-32 est un demi-cercle, de diamètre R_{tc} et de pulsation caractéristique (pulsation au sommet du demi-cercle) :

$$\omega_{caract} = \left(\frac{1}{R_{tc}C}\right) \qquad \textbf{(2.121)}$$

En réalité, hormis certains cas particuliers (l'électrode à mercure par exemple), les arcs obtenus expérimentalement ne sont que rarement des demi-cercles parfaits. L'introduction de l'élément à phase constante (en anglais : *constant phase element*) permet d'ajuster, du moins mathématiquement les spectres d'impédance expérimentaux. L'interprétation de cette déviation au demi-cercle parfait est loin d'être évidente. On peut citer les hypothèses de Lukacs [34], et ses références, tentant d'expliquer l'origine de l'élément à phase constante :

- dispersion de l'énergie d'activation.
- inhomogénéités de surface et processus de transport dans les trois dimensions.
- distribution de la résistance ohmique de la solution au contact de l'électrode rugueuse au sens fractal (voir p. 79) du terme.
- distribution des éléments capacitifs et résistifs.

Selon les recommandations de l'IUPAC [35], l'impédance de l'élément à phase constante est définie par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}} \qquad \textbf{(2.122)}$$

où Q est la pseudo-capacité. L'exposant α est inférieur à 1, et classiquement, sa valeur est comprise entre 0,7 et 0,9. On remarque que s'il vaut 1, on se retrouve dans le cas d'une capacité pure. La relation entre la pseudo-capacité Q et la capacité de double couche C_{dc} n'est pas évidente. Dans la théorie des fractales, la capacité de double couche d'une électrode idéalement polarisable est liée à la conductivité de l'électrolyte et à l'exposant de l'élément à phase constante, à un facteur de proportionnalité indéterminé près [35]. Ainsi, il n'est pas possible de déduire la valeur de C_{dc} des paramètres de l'élément à phase constante. Ceci rejoint les conclusions de

[1] *Les circuits électriques équivalents seront notés suivant la nomenclature du programme EQIVCT de Boukamp [32], à savoir : R, résistance ; C, condensateur ; Q, élément à phase constante ; O, impédance de diffusion ; [ ], éléments électriquement en série ; ( ), éléments en parallèle.*

Sadkowski [36]. Lorsque l'on représente la double couche de charge par un élément à phase constante, les spectres d'impédance d'une électrode ont l'allure de ceux de la Figure 2-33, selon la valeur de l'exposant α.

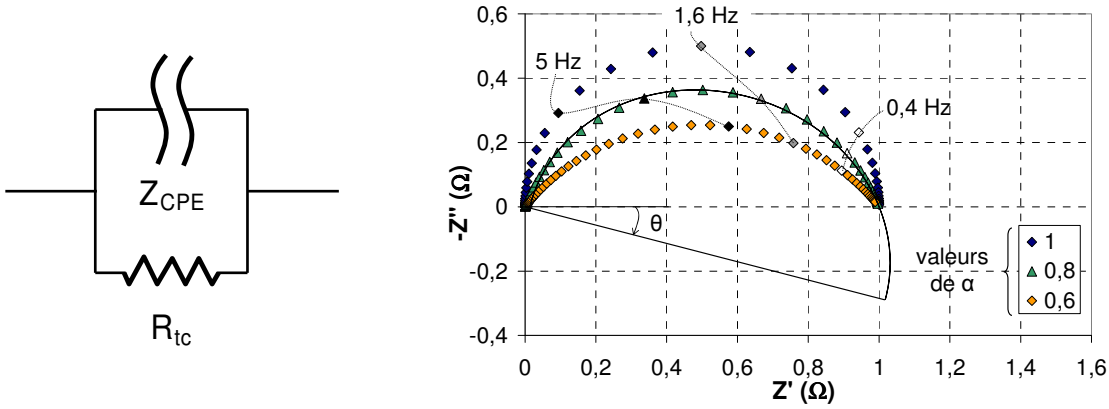


Figure 2-33 : Circuit équivalent d'une électrode avec élément à phase constante. Impédance équivalente, 50 points entre 10 kHz et 10 mHz et R_{tc} = 1 Ω et Q = 0,1 S.s$^{\alpha}$.

Sur la Figure 2-33, on remarque que, si l'exposant α de l'élément à phase constante est inférieur à un, l'arc obtenu est un demi-cercle pivoté, dont le centre n'est pas sur l'axe des réels. Plus l'exposant est éloigné de l'unité, et plus l'angle θ qui mesure le décalage de l'arc avec l'axe des réels est élevé. L'angle θ est lié à l'exposant α par la relation (2.123), équivalente à celle donnée par Sluyters-Rehbach [35].

$$\theta(rad) = (1-\alpha)\pi/2 \qquad \textbf{(2.123)}$$

Par analogie avec la pulsation caractéristique d'un circuit (RC), nous avons déterminé celle d'un circuit (RQ) :

$$\omega_{caract} = \left(\frac{1}{R_{tc}Q}\right)^{1/\alpha} \qquad \textbf{(2.124)}$$

2.4 Problèmes posés par l'ajustement des spectres d'impédance

Cette partie tente de fixer les limites à l'ajustement des spectres d'impédance expérimentaux. S'il est possible de décrire théoriquement l'impédance de nombreux systèmes électrochimiques, en pratique l'ajustement des spectres, qui permet d'en extraire des paramètres, est compliqué par le fait que certains phénomènes peuvent se chevaucher en fréquences. Nous avons donc utilisé des spectres simulés pour analyser les incertitudes liées d'une part à l'ajustement lui-même et, d'autre part, aux circuits électriques équivalents utilisés (que nous nommons pseudo-dégénérescence).

- **Ajustement des spectres d'impédance avec un circuit électrique équivalent**

Dans cette première partie, nous détaillons la procédure utilisée pour l'ajustement des spectres d'impédance avec un circuit électrique équivalent. Ensuite, nous estimerons l'incertitude sur les paramètres ajustés en utilisant des spectres artificiellement bruités.

Les spectres expérimentaux sont établis pour 40 ou 50 points distribués de manière logarithmique entre quelques kilohertz et une dizaine de millihertz. Pour chaque pulsation ω correspondante, on dispose des valeurs Z'(ω) et Z"(ω) des parties réelle et imaginaire de l'impédance. A partir d'un circuit électrique équivalent 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(ω), 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 (c'est-à-dire estimé et mesuré) suivant la relation :

$$e(\omega) = \sqrt{\left(Z'(\omega) - Z'_{est}(\omega)\right)^2 + \left(Z''(\omega) - Z''_{est}(\omega)\right)^2} \qquad \textbf{(2.125)}$$

L'écart entre le spectre mesuré et le circuit modèle 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 10000. Dans le cas de spectres expérimentaux, il arrive que certains points soient aberrants et ils doivent donc être écartés du modèle, alors que d'autres sont mal modélisés (estimation éloignée de la mesure) et doivent être mieux pris en compte. A cette fin, chaque résidu e(ω) peut être multiplié par un facteur choisi par l'utilisateur : 0 pour les points aberrants et 2, 3 ou plus pour les points du modèle trop à l'écart de la mesure. Comme c'est le cas pour la plupart des optimisations, le jeu de paramètres optimaux est conditionné par les valeurs initiales.

Pour estimer les erreurs sur l'ajustement, nous avons simulé des spectres expérimentaux en ajoutant du bruit à des spectres calculés, que nous avons ensuite ajustés avec un circuit modèle. Il est difficile d'estimer de manière précise les erreurs lors de la mesure des spectres expérimentaux. A l'erreur du matériel de mesure (mesure de la tension, du courant et du déphasage entre les signaux sinusoïdaux), s'ajoutent des facteurs extérieurs difficilement maîtrisables, par exemple l'instabilité de la cellule électrochimique ou des perturbations électromagnétiques. Nous pensons que l'erreur globale sur la mesure des spectres d'impédance ne dépasse pas quelques pourcents et vraisemblablement, compte tenu de l'allure des spectres simulés bruités, elle doit être de l'ordre de 2 à 3% dans la majorité des cas. Pour bruiter artificiellement les spectres simulés, nous avons décidé de faire varier aléatoirement les points autour de la valeur simulée d'impédance avec une incertitude choisie, pour les parties réelle et imaginaire d'une part et pour chaque pulsation d'autre part, selon la relation suivante :

$$Z'_{bruit}(\omega) = Z'_{simul}(\omega) \times (100\% + \mathrm{ALEA}[-1;1] \times \%_{bruit}) \qquad \textbf{(2.126)}$$

où ALEA[-1 ; 1] est un nombre aléatoire compris entre -1 et 1, et déterminé par une fonction de l'ordinateur. La relation (2.126) est appliquée de manière analogue et indépendante à la partie imaginaire de l'impédance. Par ce calcul, le bruit se caractérise par une moyenne nulle et un écart-type valant $\frac{2}{\sqrt{12}}\%_{bruit}$, comme ceci est montré p. 84.

Le circuit équivalent du spectre simulé est reporté sur la Figure 2-34.

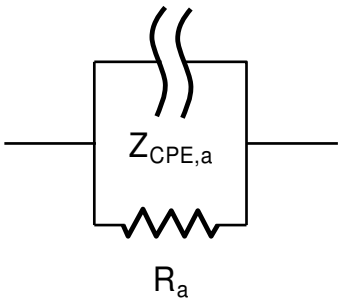


Figure 2-34 : Circuit équivalent du spectre simulé en vue d'être bruité. R_a = 1 Ω et Q_a = 0,1 S.s$^{\alpha}$ et α_a = 0,8.[1]

Pour accumuler un grand nombre de jeux de paramètres et analyser leur dispersion, l'ajustement est effectué de manière automatique sur 151 spectres bruités, avec un pourcentage de bruit de 0,5%, 1%, 1,5%, 2% et 3%. Les trois paramètres R_a, Q_a et α_a sont ajustés sans contrainte et les valeurs initiales des paramètres sont les optimums de l'ajustement précédent. La procédure d'ajustement ne diverge pas pour autant, car les valeurs sont proches d'un spectre à l'autre. Comme nous avons accumulé un grand nombre de spectres, nous avons postulé que les distributions des valeurs des paramètres R_a, Q_a et α_a suivaient une loi normale.

Densité de probabilité et loi normale [37]

Si X est une variable pouvant prendre l'ensemble de valeurs discrètes X_1, X_2,…, X_k avec comme probabilités respectives p_1, p_2,…, p_k, telles que la somme de ces probabilités égale à 1, on dit que X a une distribution de probabilité discrète. Cette dernière est la fonction p(X) dont les valeurs sont respectivement p_1, p_2,…, p_k pour X = X_1, X_2,…, X_k. Ces considérations peuvent être étendues au cas où la variable X est continue. Comme le montre la Figure 2-35, la distribution de probabilité devient une courbe continue dont l'équation est Y = p(X).

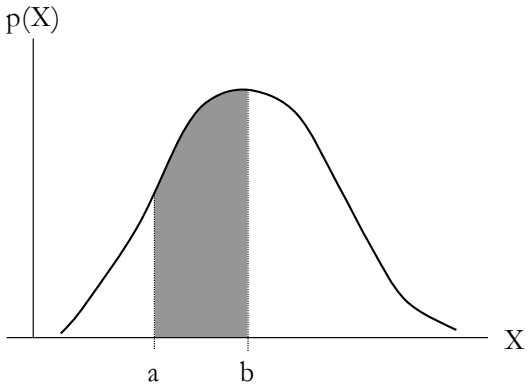


Figure 2-35 : Densité de probabilité.

L'aire totale sous la courbe p(X) est égale à 1 (on balaie l'espace des possibles), et l'aire grisée limitée par la courbe entre X = a et X = b donne la probabilité pour que X se trouve entre a et b. p(X) est appelée densité de probabilité. La densité de probabilité la plus courante est la distribution normale, définie par la relation (2.127).

[1] *L'indice « a » est purement arbitraire.*

$$Y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{X-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \qquad \textbf{(2.127)}$$

où μ est la moyenne de la distribution et σ son écart-type. Pour comparer différentes distributions de paramètres différents (moyenne et écart-type) et pour pouvoir tabuler les valeurs de probabilités, on définit plutôt une variable centrée réduite z par :

$$z = \frac{X-\mu}{\sigma} \qquad \textbf{(2.128)}$$

La variable est centrée car sa moyenne est nulle et réduite car l'écart-type égale 1. Ceci permet de réécrire la loi normale (2.127) sous la forme :

$$Y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}z^2\right] \qquad \textbf{(2.129)}$$

et z est distribué suivant une loi normale centrée réduite, représentée sur la Figure 2-36, et facilement disponible sous forme de tables ou dans les logiciels de calcul.

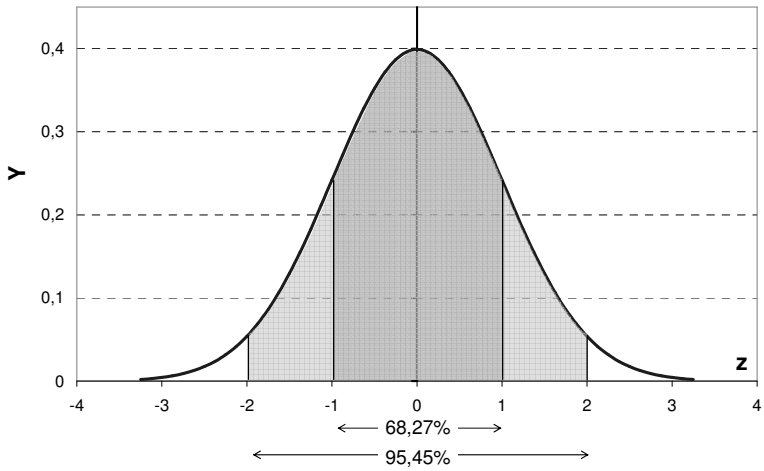


Figure 2-36 : Loi normale centrée réduite.

Les valeurs remarquables sont notées sur la Figure 2-36 : 68,27% des variables centrées réduites sont comprises entre -1 et 1, 95,45% entre -2 et 2 et, bien que non représentées, 99% entre -2,58 et 2,58.

Pour faciliter la comparaison des distributions des paramètres issus de l'ajustement des spectres bruités (soit R_a, Q_a, α_a et la somme des résidus), nous avons travaillé avec les variables centrées réduites correspondantes. Pour cela, on calcule d'abord la moyenne et l'écart-type de chaque paramètre sur les 151 spectres et ajustements réalisés. Pour des raisons graphiques, chaque distribution a été fractionnée en 21 classes identiques, et telles que les variables centrées réduites extrêmes soient égales à -2,58 et +2,58, ce qui devrait englober 99% des valeurs dans le cas d'une distribution normale. Nous avons ensuite recensé le nombre de valeurs à l'intérieur de chaque classe, ce qui correspond à leur « fréquence ». Vérifions que la distribution de chaque paramètre suit une loi normale. Les quatre distributions sont reportées sur la Figure 2-37 pour les ajustements des spectres bruités à 2%.

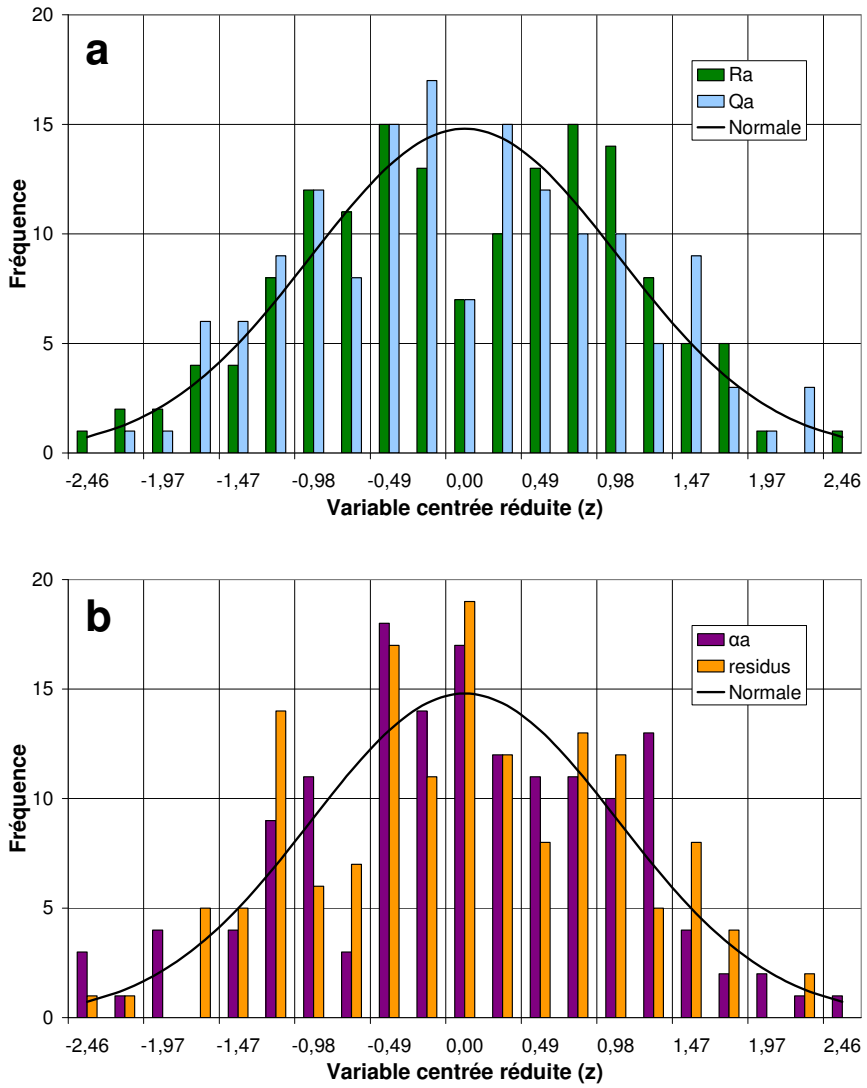


Figure 2-37 : Distributions des valeurs de R_a, Q_a, α_a et de la somme des résidus obtenues par les ajustements de 151 spectres bruités à 2%. Comparaison avec la loi normale.

Les quatre distributions de la Figure 2-37 ont une allure de courbe en cloche, s'apparentant à la loi normale. Ceci est vérifié par le tracé des fréquences théoriques (c'est-à-dire calculées à partir de la loi normale) pour la gamme étudiée des variables centrées réduites. Cependant, comme l'échantillon comporte assez peu d'éléments, certaines classes s'écartent notablement, mais de manière aléatoire, de la distribution théorique. Nous avons utilisé les relations issues de la loi normale pour estimer la dispersion des paramètres. Ainsi, comme 99% des valeurs de variables centrées réduites sont comprises entre -2,58 et 2,58, on déduit l'intervalle de confiance à 99% des valeurs X :

$$\mu - 2{,}58\,\sigma < X < \mu + 2{,}58\,\sigma \qquad \textbf{(2.130)}$$

En d'autres termes, 99% des valeurs de X sont dispersées autour de la moyenne μ à $\pm 2{,}58\,\sigma$. Dans notre cas, nous avons pu vérifier que les moyennes des distributions de R_a, Q_a et α_a étaient égales aux paramètres du spectre simulé non bruité, à savoir $\mu_{Ra} = 1\ \Omega$, $\mu_{Qa} = 1\ S.s^{\alpha}$ et $\mu_{\alpha a} = 0{,}8$. En effet, comme le bruit est aléatoire, il y a autant de valeurs inférieures que de valeurs supérieures à la moyenne. L'écart-type σ pour chaque distribution permet de calculer

l'incertitude (qui vaut donc 2,58 σ / μ) sur chaque paramètre, et pour chaque valeur de bruit. L'ensemble est reporté sur la Figure 2-38.

Incertitudes	Bruit				
	0,5%	1,0%	1,5%	2,0%	3,0%
R_a (Ω)	0,23%	0,55%	0,73%	1,04%	1,41%
Q_a ($S.s^{\alpha}$)	0,64%	1,20%	1,88%	2,31%	3,41%
α_a	0,15%	0,26%	0,43%	0,52%	0,77%
Somme résidus	28,0%	27,9%	27,2%	27,2%	29,9%

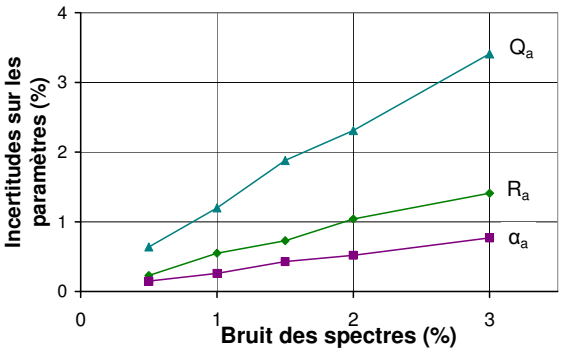


Figure 2-38 : Incertitudes sur les trois paramètres R_a, Q_a et α_a et sur la somme des résidus issus de l'ajustement, en fonction du bruit. Intervalle de confiance à 99%.

La variation de l'incertitude de chacun des trois paramètres est linéaire avec le bruit du spectre, comme le montre la Figure 2-38. Dans l'ordre, l'incertitude la plus élevée est celle du paramètre Q_a puis de R_a et enfin de α_a. Le fait que les deux incertitudes extrêmes soient celles des paramètres de l'élément à phase constante doit vraisemblablement provenir de l'expression (loi puissance) de son impédance (2.122). De légères variations sur l'exposant α_a engendrent de larges fluctuations de la pseudo-capacité Q_a.

Moyenne	Bruit				
	0,5%	1,0%	1,5%	2,0%	3,0%
Somme résidus $*10^4$	559	1109	1648	2201	3325

Tableau 2-3 : Moyenne de la somme des résidus en fonction du bruit.

Dans le Tableau 2-3, on remarque que la moyenne de la somme des résidus augmente avec le bruit des spectres. Ceci était prévisible : l'ajustement est d'autant moins satisfaisant que le spectre est bruité. Il est par contre intéressant de noter que l'incertitude sur la somme des résidus ne dépend pas du bruit et vaut environ 30% de la moyenne. En effet, la somme des résidus est la somme des distances entre les points ajustés et les points « expérimentaux ». Lorsqu'on augmente le bruit, du spectre « expérimental », la somme des distances entre les points augmente, ce qui se traduit par l'augmentation de la somme des résidus. Mais l'incertitude sur la somme des résidus ne dépend quant à elle que de la manière dont les points « expérimentaux » sont dispersés par rapport à l'ajustement, et non plus de la distance. Comme la procédure qui bruite les spectres est identique quel que soit le bruit, les points sont toujours dispersés de la même manière d'un point de vue statistique. Il s'ensuit donc que l'incertitude de la somme des résidus est constante, car elle ne dépend que de la dispersion relative des points. En conclusion de cette étude, bien qu'aucune loi générale ne puisse en être déduite, il apparaît que l'incertitude sur chacun des paramètres semble être égale ou inférieure au bruit des spectres.

• Pseudo-dégénérescence de circuits équivalents

L'ajustement des spectres d'impédance par un circuit électrique peut être ambigu. En effet, Fletcher [38] par exemple a montré que certains circuits électriques sont dégénérés. Ceci signifie que, quelle que soit la fréquence, les impédances obtenues par différents circuits sont mathématiquement égales. Lors de l'ajustement de spectres expérimentaux avec un circuit électrique équivalent, il est également possible, dans certains cas, d'obtenir plusieurs jeux de

paramètres satisfaisants. De tels circuits seront désignés ici comme « pseudo-dégénérés » car, à la différence des circuits dégénérés, leurs impédances ne sont pas mathématiquement égales. Pour certains jeux de paramètres, et à même fréquence, les impédances de deux circuits pseudo-dégénérés sont tellement proches qu'elles ne sont plus discernables ni visuellement, ni par la procédure d'ajustement. Nous nous proposons d'étudier dans ce paragraphe divers circuits classiquement utilisés et les paramètres issus des ajustements de spectres modèles. Nous tenterons, numériquement du moins, de fixer les limites des pseudo-dégénérescences rencontrées.

- Pseudo-dégénérescence d'un circuit (RQ) avec deux circuits (RQ) en série

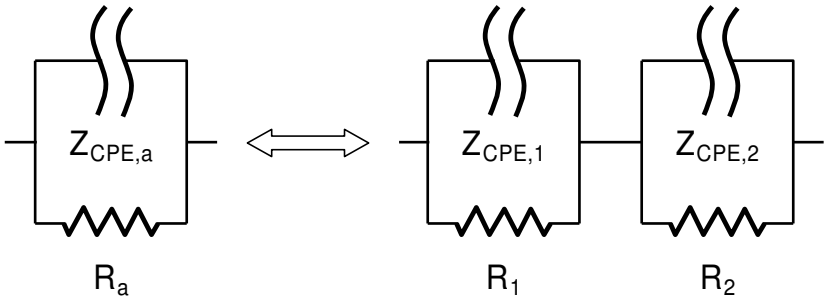


Figure 2-39 : Représentation et notations des circuits (RQ) pseudo-dégénérés.

La pseudo-dégénérescence que nous abordons dans ce paragraphe est en quelque sorte le cas de base. Alors que l'on observe parfois un seul arc sur un spectre d'impédance, attribué à un circuit (RQ), il est possible lors de la procédure d'ajustement de trouver des paramètres pour deux arcs, qui correspondent à deux circuits (RQ) en série, comme représenté sur la Figure 2-39.

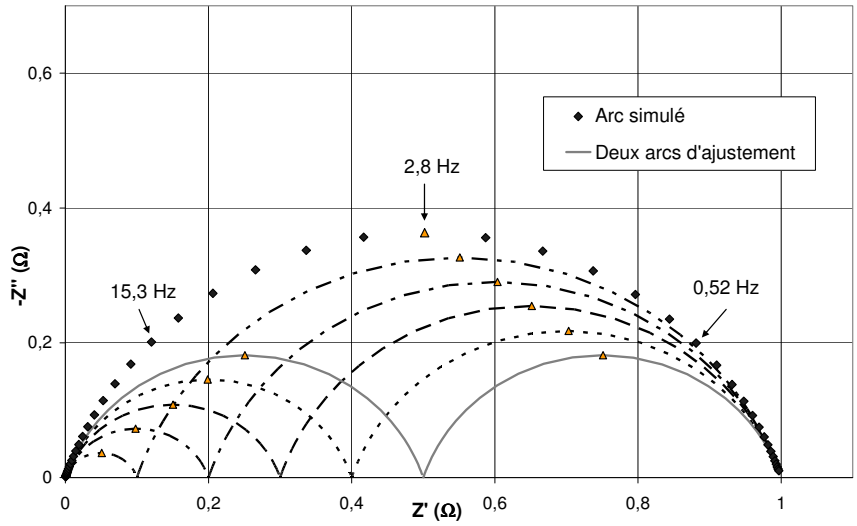


Figure 2-40 : Ajustement d'un arc (RQ) simulé, avec deux arcs (traits identiques). 50 points entre 10 kHz et 10 mHz, R_a = 1 Ω, Q_a = 0,1 S.s$^{\alpha}$ et α_a = 0,8. (Δ ↔ 2,8 Hz)

La question soulevée est de savoir si l'on peut ajuster n'importe quel arc unique avec deux arcs et s'il existe notamment un critère qui permet de distinguer le cas où les deux arcs sont effectivement présents dans la réponse en impédance de celui où il n'y a qu'un arc. Compte tenu de la complexité du problème mathématique pour décider si un ajustement est satisfaisant ou non, nous avons préféré travailler avec des exemples numériques. Pour des raisons arbitraires de lisibilité, les valeurs des paramètres choisis dans cet exemple sont : R_a = 1 Ω, Q_a = 0,1 S.s$^{\alpha}$ et α_a = 0,8. Les observations que nous avons faites ont été vérifiées pour plusieurs jeux de

paramètres, et en particulier, dans ces cas proches des spectres expérimentaux obtenus avec la cellule de pile à combustible, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Nous avons ajusté un arc unique (simulé) avec deux arcs, avec 5 valeurs différentes pour R_1 et R_2. Comme les fréquences caractéristiques des deux arcs sont proches (voir les fréquences aux sommets des arcs de la Figure 2-40), le spectre d'impédance résultant apparaît sous la forme d'un arc unique. Une des conditions principales pour obtenir un ajustement satisfaisant est que la somme des deux résistances R_1 et R_2 soit égale à la résistance R_a. Nous avons donc fixé les valeurs de résistance puis ajusté Q_1, Q_2, α_1 et α_2. Pour les cinq cas analysés, la procédure d'ajustement parvient à trouver un jeu de paramètres très satisfaisants puisque ceci se traduit par un spectre unique sur la Figure 2-40 car, pour chaque fréquence, tous les points se superposent. Les paramètres sont reportés dans le Tableau 2-4 et les valeurs des sommes des résidus dans le Tableau 2-5, colonne « ω non fixées ».

	R_1 (Ω)	Q_1 ($S.s^{\alpha}$)	α_1	ω_1 ($rad.s^{-1}$)
N°1	0,100	0,966	0,805	18,2
N°2	0,200	0,513	0,801	17,2
N°3	0,300	0,337	0,797	17,8
N°4	0,400	0,252	0,801	17,5
N°5	0,500	0,200	0,800	17,8

	R_2 (Ω)	Q_2 ($S.s^{\alpha}$)	α_2	ω_2 ($rad.s^{-1}$)
N°1	0,900	0,112	0,799	17,7
N°2	0,800	0,124	0,800	17,9
N°3	0,700	0,142	0,801	17,8
N°4	0,600	0,166	0,799	18,0
N°5	0,500	0,200	0,800	17,8

Tableau 2-4 : Paramètres issus de l'ajustement de deux circuits (RQ).

Du Tableau 2-4, il ressort que les exposants α et les pulsations caractéristiques ω ne suivent apparemment pas d'évolution logique, bien que les variations soient minimes, avec les résistances R choisies. Ceci illustre le fait que les paramètres optimaux sont conditionnés par les valeurs initiales de l'ajustement. Dans cet exemple, nous avons en effet volontairement utilisé des valeurs initiales très différentes d'une ligne à l'autre. On constate que les pulsations caractéristiques des deux arcs ajustés encadrent la valeur de celle du circuit (R_aQ_a), qui vaut 17,8 $rad.s^{-1}$, c'est-à-dire que $\omega_1<\omega_a<\omega_2$ ou $\omega_2<\omega_a<\omega_1$. La même remarque peut être faite pour les valeurs de l'exposant α. On constate par ailleurs que les valeurs des pulsations caractéristiques des arcs ajustés sont proches de celle du circuit (R_aQ_a). Si on impose l'égalité de celles-ci lors de la procédure, la qualité de l'ajustement à résistances fixées est meilleure, c'est-à-dire que la somme des résidus est plus faible, même si visuellement aucune différence ne peut apparaître (les points sont déjà superposés !). Dans les deux cas, la somme des résidus est reportée dans le Tableau 2-5.

	ω non fixées	ω fixées
N°1	126,6	97,9
N°2	170,9	0,9
N°3	72,2	31,9
N°4	109,6	1,6
N°5	2,1	0,8

Tableau 2-5 : Valeurs de la somme des résidus ($\times 10^6$ Ω) à pulsations caractéristiques ω_1 et ω_2 fixées à 17,8 $rad.s^{-1}$ ou non.

Comme il semble que l'espace des paramètres satisfaisants soit très vaste et pas seulement limité à quelques valeurs remarquables, nous avons approfondi cette étude. Nous avons donc essayé d'explorer une partie de cet espace. Nous avons basé notre recherche sur la procédure suivante :

- deux valeurs de pulsation caractéristique ω_1 et ω_2 sont choisies aléatoirement entre 5 et 50 rad.s^{-1}. Elles encadrent la valeur de la pulsation ω_a = 17,8 rad.s^{-1} du circuit (R_aQ_a), c'est-à-dire que $\omega_1<\omega_a<\omega_2$ ou $\omega_2<\omega_a<\omega_1$. Comme les paramètres obtenus par ajustement ne sont pas indépendants des paramètres initiaux, le fait de choisir des valeurs aléatoires permet d'éviter d'induire des artéfacts numériques.
- pour chaque circuit, nous avons fixé comme contrainte l'égalité des pulsations caractéristiques ω_1 et ω_2 avec les valeurs aléatoires précédemment choisies, et l'ajustement ne comporte plus que quatre paramètres indépendants sur les six à ajuster. Des limites ont néanmoins été fixées pour éviter la divergence de la procédure d'ajustement, de manière à pouvoir la répéter en boucle (les paramètres initiaux du pas i étant les optimums du pas i-1). Ces contraintes sont récapitulées dans le Tableau 2-6. A noter que, contrairement aux essais précédents, la somme des deux résistances R_1 et R_2 est libre.
- une fois l'ajustement effectué, les paramètres optimaux sont enregistrés, ainsi que la somme des résidus pour nuancer la qualité des ajustements.

ω_1 fixée aléatoirement
ω_2 fixée aléatoirement
$R_1 \geq 0{,}1\Omega$
$R_2 \geq 0{,}1\Omega$
$0{,}5 \leq \alpha_1 \leq 1$
$0{,}5 \leq \alpha_2 \leq 1$

Tableau 2-6 : Contraintes de la procédure d'ajustement automatique de deux circuits (RQ).

Cette procédure a été répétée plusieurs centaines de fois. Sur les 554 ajustements effectués, 95 jeux de paramètres situés à la limite des contraintes n'ont pas été pris en compte. Le taux d'échec par cette procédure est donc de 17% environ. Par cette méthode, nous avons pu explorer une grande partie de l'espace des paramètres satisfaisants. La Figure 2-41 illustre la multitude de paramètres satisfaisants du point de vue de l'ajustement. Sur la Figure 2-41a, l'espace exploré pour les pulsations caractéristiques ω_1 et ω_2 est limité par deux rectangles à cause des contraintes fixées ($\omega_1<\omega_a<\omega_2$ ou $\omega_2<\omega_a<\omega_1$). L'ajustement est visuellement satisfaisant pour des sommes de résidus inférieures à 0,2 environ.

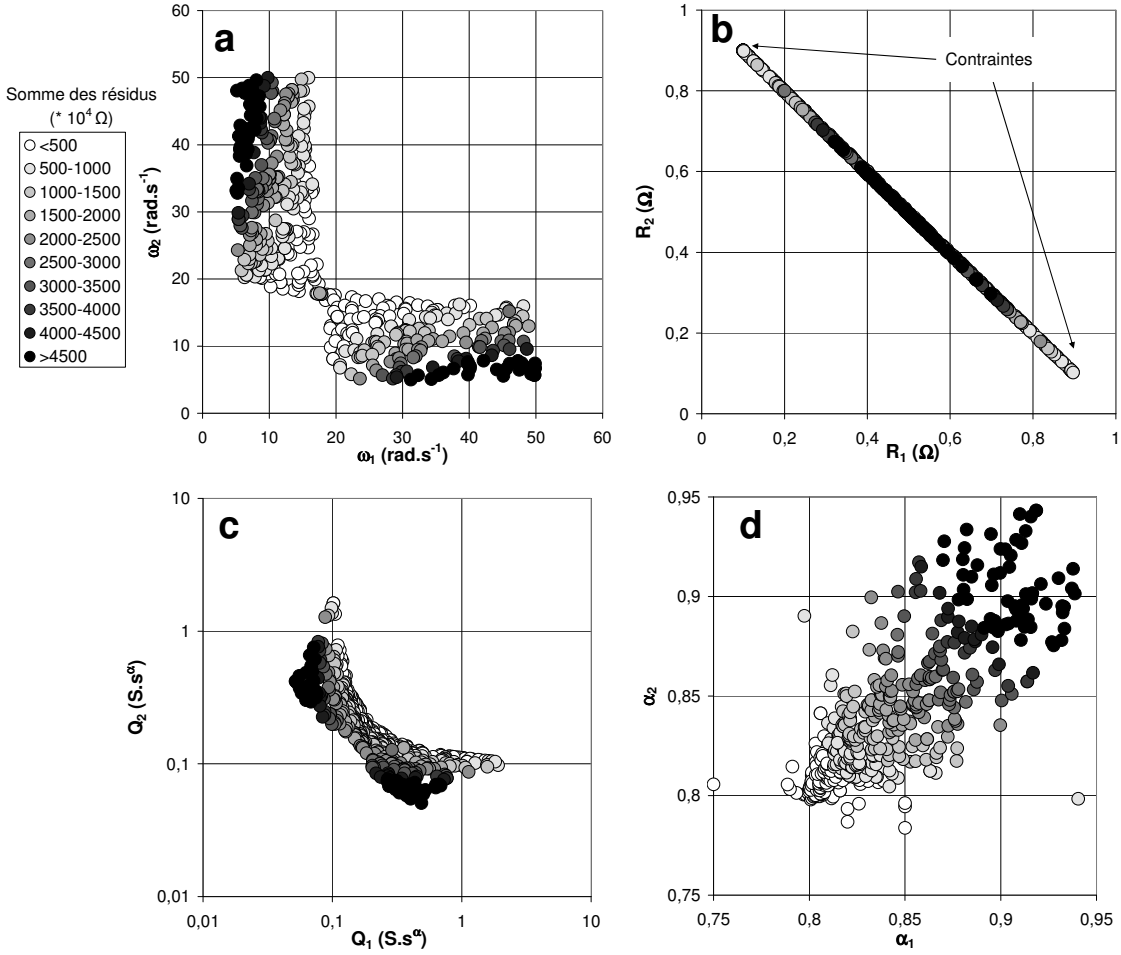


Figure 2-41 : Qualité de l'ajustement d'un arc (R_aQ_a) de paramètres R_a = 1 Ω, Q_a = 0,1 S.s$^\alpha$ et α_a = 0,8 avec deux arcs (RQ) en fonction des paramètres des deux circuits : a : pulsations caractéristiques ω_1 et ω_2, b : résistances R_1 et R_2, c : pseudo-capacités Q_1 et Q_2, d : exposants α_1 et α_2.

Sur la Figure 2-41b, nous avons tracé les valeurs des résistances R_1 et R_2. On obtient une droite, à cause de la relation $R_a = R_1 + R_2$, qui n'est pas une contrainte dans ce cas, mais une condition géométrique pour que l'ajustement soit optimal. On peut avoir l'impression que la qualité de l'ajustement n'est pas très bonne pour des valeurs de résistance proches de 0,5 Ω. Ceci est simplement dû au fait que les points correspondant aux sommes de résidus les plus élevées sont affichés en premier plan. Il doit exister une infinité de valeurs satisfaisantes pour R_1 et R_2 (au moins entre 0,1 Ω et 0,9 Ω), à condition que $R_1 + R_2 = R_a$ et que les paramètres Q et α soient bien choisis. Les valeurs des pseudo-capacités Q_1 et Q_2 s'étalent sur un ordre de grandeur, comme l'illustre la Figure 2-41c. Sur la Figure 2-41d, les valeurs de l'exposant α sont dans la plus grande majorité des cas supérieures à α_a, mais cette propriété semble résulter des contraintes fixées et des valeurs initiales. Quoiqu'il en soit, pour des raisons géométriques, les deux exposants α_1 et α_2 ne peuvent pas être simultanément inférieurs à α_a. En effet, dans ce cas, l'arc résultant est alors trop « écrasé » par rapport à l'arc du circuit (R_aQ_a).

En conclusion, la pseudo-dégénérescence d'un circuit (RQ) avec deux circuits (RQ) en série est très marquée, notamment lorsque les fréquences caractéristiques des arcs sont proches.

- Pseudo-dégénérescence d'un circuit ([RO]Q) avec deux circuits ([RO]Q) et (RQ) en série

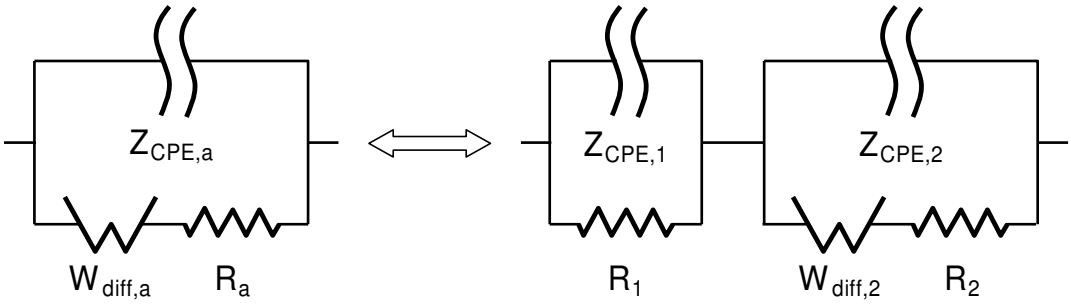


Figure 2-42 : Représentation et notations des circuits ([RO]Q) pseudo-dégénérés.

Nous étudions dans ce paragraphe la pseudo-dégénérescence des circuits présentés sur la Figure 2-42. Ce cas est proche du précédent, à l'impédance de diffusion près. Cette pseudo-dégénérescence est un point critique dans l'étude de la réponse en impédance de la cellule de pile à combustible. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, si l'on néglige la réponse de l'anode, le spectre total de la cellule peut être représenté, à la résistance ohmique près, par le circuit de gauche de la Figure 2-42, c'est-à-dire ($[R_aO_a]Q_a$). Cependant, comme la plupart des spectres ne sont pas parfaitement ajustés par ce circuit (voir Figure 2-43), il est envisageable que le complément soit lié à la réponse de l'anode, ce qui revient à ajouter le circuit (R_1Q_1). Ceci sera explicité plus en détails dans le chapitre suivant. Du point de vue mathématique, l'ajustement est plus satisfaisant, même si 8 paramètres doivent être déterminés dans ce cas.

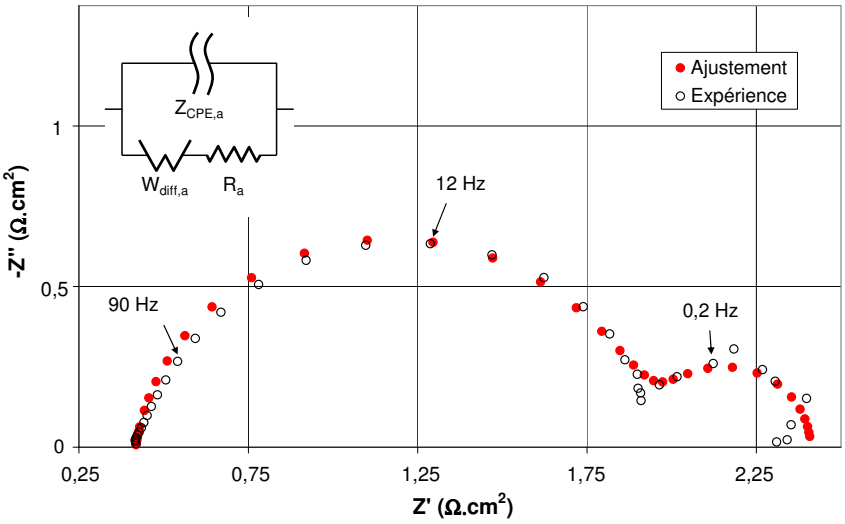


Figure 2-43 : Ajustement d'un spectre expérimental typique[1] sur la cellule avec un circuit représentant une seule électrode. – 40 points entre 5 kHz et 10 mHz -

Avant d'aborder la pseudo-dégénérescence de ces circuits, analysons la réponse en impédance du circuit ($[R_aO_a]Q_a$). Le spectre d'impédance, représenté sur la Figure 2-44, comporte deux arcs, plus ou moins marqués selon l'écart entre les pulsations caractéristiques. Dans l'exemple choisi, la pulsation caractéristique du circuit (R_aQ_a) est constante et vaut 17,8 rad.s^{-1}. Par contre, celle de l'impédance de diffusion évolue entre 0,254 rad.s^{-1} et 25,4 rad.s^{-1} lorsque la constante de temps τ_{diff} varie entre 10 s et 0,1 s. Diard [26] a en effet montré que la

[1] *Fonctionnement à 80 mA.cm^{-2}, cellule à 60°C alimentée en air, humidité relative de 43% et en hydrogène, humidité relative de 72%. Dans les deux gaz, les facteurs de stœchiométrie sont fixés à 3.*

pulsation caractéristique de l'impédance de diffusion était liée à la constante de temps τ_{diff} par la relation (2.131). Dans les cas où les deux pulsations caractéristiques sont très proches, c'est-à-dire lorsque τ_{diff} égale 0,3 s et 0,1 s, les deux arcs ne sont plus discernables, ni visuellement, ni par la procédure d'ajustement.

$$\omega_{caract,\,diff} \approx \frac{2{,}54}{\tau_{diff}} \qquad \textbf{(2.131)}$$

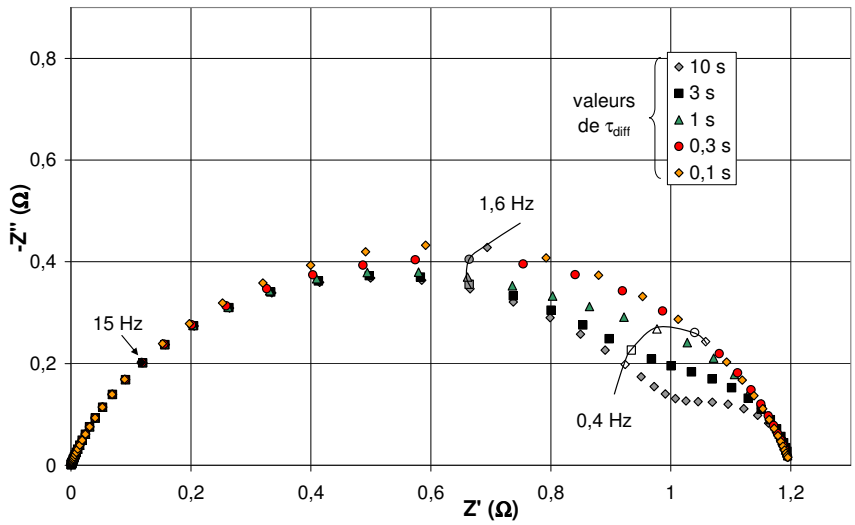
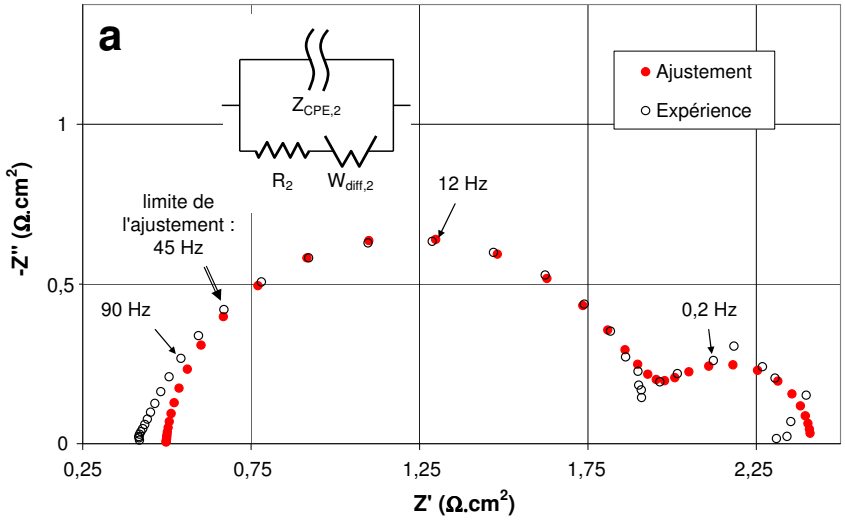
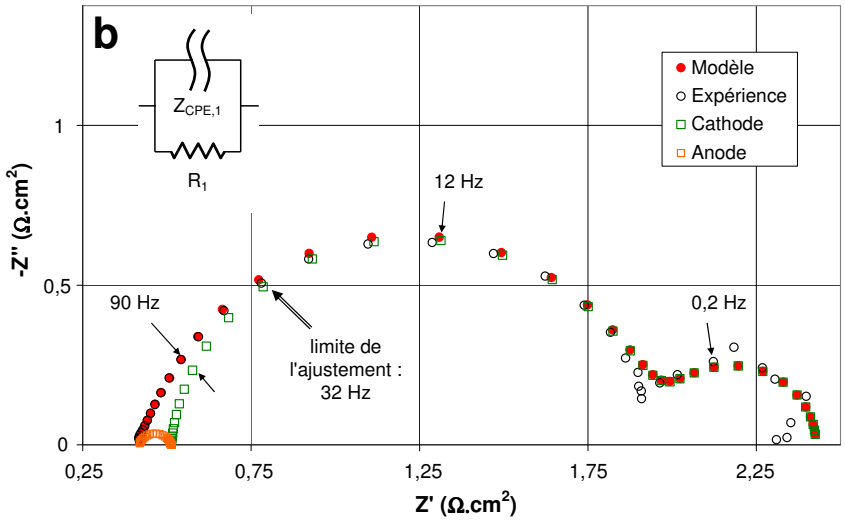


Figure 2-44 : Influence de la valeur de la constante de temps de diffusion τ_{diff} sur l'allure des spectres d'impédance.
– 50 points entre 10 kHz et 10 mHz, avec R_a = 1 Ω, Q_a = 0,1S.s$^{\alpha}$, α_a = 0,8 et R_{diff} = 0,2 Ω –

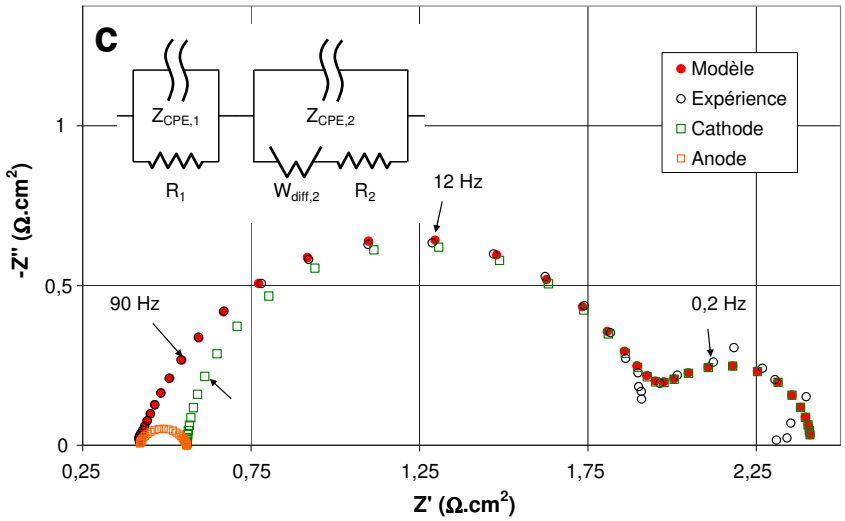
Les spectres expérimentaux sont ajustés en trois étapes avec le circuit $[(R_1Q_1)([R_2O_2]Q_2)]$. En effet, étant donné le nombre de paramètres à déterminer (8), il serait hasardeux d'effectuer l'ajustement du spectre en une unique étape. Ainsi, les deux premières étapes de la procédure décrite ci-dessous donnent un ordre de grandeur, d'une part, pour les paramètres du circuit $([R_2O_2]Q_2)$, correspondant à la cathode, et, d'autre part, pour le circuit (R_1Q_1) attribué à la réponse anodique. Ces deux étapes fournissent les valeurs initiales pour l'ajustement global. Les trois étapes, illustrées par l'ajustement du spectre de la Figure 2-43 se décomposent de la sorte :



a) la partie basse fréquence du spectre est ajustée avec un seul circuit ([RO]Q), soit environ les ¾ (géométriques) du spectre. Dans l'exemple en question, ceci correspond aux points entre 45 Hz et 10 mHz.



b) En conservant les paramètres de la partie basse fréquence, on ajuste la partie haute fréquence du spectre avec le circuit (RQ). Ceci correspond ici aux fréquences entre 5 kHz et 32 Hz.



c) La totalité du spectre est ajustée avec les 8 paramètres des deux circuits. De cette manière, nous estimons que les paramètres initiaux déterminés dans les étapes précédentes ne sont pas trop éloignés des optimaux.

Figure 2-45 : Etapes d'ajustement du spectre d'impédance expérimental de la Figure 2-43 avec un circuit [([RO]Q)(RQ)]

Plusieurs questions peuvent être soulevées par référence à la pseudo-dégénérescence étudiée dans le paragraphe précédent : existe-t-il plusieurs jeux de paramètres pour représenter l'arc aux moyennes fréquences ? ou, par la présence de l'impédance de diffusion, y a-t-il une contrainte qui fixe un unique jeu de paramètres optimaux ? Pour y répondre, nous avons simulé un spectre d'impédance à partir du circuit équivalent ([RO]Q), puis nous l'avons ajusté avec de nombreux jeux de paramètres initiaux. L'approche est quasiment identique à celle du paragraphe précédent. Les paramètres du spectre simulé sont reportés dans le Tableau 2-7.

$R_a = 1\ \Omega$
$Q_a = 0{,}1\ S.s^{\alpha}$
$\alpha_a = 0{,}8$
$R_{diff,a} = 0{,}2\ \Omega$
$\tau_{diff,a} = 3\ s$

Tableau 2-7 : Paramètres du spectre simulé ([RO]Q) en vue de l'ajustement.

La procédure d'ajustement, quasiment analogue à l'étude précédente, est répétée en boucle :

- deux valeurs pour les pulsations caractéristiques ω_1 et ω_2 sont choisies aléatoirement par l'ordinateur. Elles sont comprises entre 5 et 50 rad.s^{-1} et encadrent la valeur de la pulsation ω_a = 17,8 rad.s^{-1} du circuit (R_aQ_a), c'est-à-dire que $\omega_1<\omega_a<\omega_2$ ou $\omega_2<\omega_a<\omega_1$. L'ensemble des contraintes reportées dans le Tableau 2-8 est fixé pour toutes les étapes. Selon l'étape de l'ajustement, certaines contraintes n'ont aucun effet.
- l'étape a de l'ajustement est lancée. Les paramètres de la cathode R_2, Q_2, α_2, $R_{diff,2}$ et $\tau_{diff,2}$ sont ajustés sur les ¾ du spectre (parties moyenne et basse fréquences) avec la contrainte de l'égalité des pulsations caractéristiques ω_2 aléatoire et simulée. Pour que la réponse aux plus hautes fréquences ne soit pas prise en compte, le paramètre Q_1 est arbitrairement fixé à 10^{-10} S.s$^{\alpha}$.
- on passe ensuite à l'étape b. On ajuste les paramètres R_1, Q_1 et α_1 sur la partie haute fréquence du spectre. On impose en parallèle l'égalité de la pulsation caractéristique ω_1 avec la valeur aléatoire précédemment choisie alors que, contrairement à l'étape a, la pulsation ω_2 est libre. Pour faciliter l'ajustement, la valeur initiale de Q_1 est fixée arbitrairement à 0,1 S.s$^{\alpha}$ et remplace alors la valeur précédente de 10^{-10} S.s$^{\alpha}$.
- les valeurs déterminées dans les deux étapes précédentes sont utilisées comme valeurs initiales et les huit paramètres sont ajustés sur l'ensemble du spectre. Les deux pulsations caractéristiques ω_1 et ω_2 sont fixées aux valeurs aléatoires choisies. De ce fait, il n'y a en réalité que six paramètres indépendants à ajuster.
- les paramètres optimaux et la somme des résidus sont enregistrés. Avant de recommencer la procédure, la valeur initiale de $R_{diff,2}$ est fixée à 0,2 Ω et celle de $\tau_{diff,2}$ à 2 s. Cette précaution permet d'éviter d'ajuster le spectre total avec deux arcs uniques où l'impédance de diffusion est quasi-inexistante (ceci correspond à une autre pseudo-dégénérescence, non étudiée ici).

$R_1 \geq 0{,}1\Omega$
$R_2 \geq 0{,}1\Omega$
$0{,}5 \leq \alpha_1 \leq 1$
$0{,}5 \leq \alpha_2 \leq 1$
$R_{diff,2} \geq 0{,}01\Omega$
$\tau_{diff,2} \geq 0{,}001$ s

Tableau 2-8 : Contraintes de la procédure d'ajustement automatique du circuit ([RO]Q).

Sur les 363 ajustements effectués de manière automatique, nous avons écarté 58 jeux de paramètres où au moins l'un des paramètres est à la limite d'une des contraintes fixées. Le taux d'échec est donc d'environ 16%, ce qui est comparable à celui obtenu précédemment. Cette remarque nous laisse à penser que l'espace des paramètres satisfaisants est tout aussi vaste. Par analogie avec la Figure 2-41a, nous avons représenté sur la Figure 2-46a la qualité de l'ajustement, par l'intermédiaire de la somme des résidus, en fonction des deux pulsations caractéristiques imposées ω_1 et ω_2. Les deux résultats obtenus sont quasiment identiques, ce qui signifie que l'impédance de diffusion ne lève pas la pseudo-dégénérescence du circuit. En d'autres termes, la liberté de choix sur les paramètres satisfaisants est tout aussi vaste pour un circuit (RQ) que pour un circuit ([RO]Q).

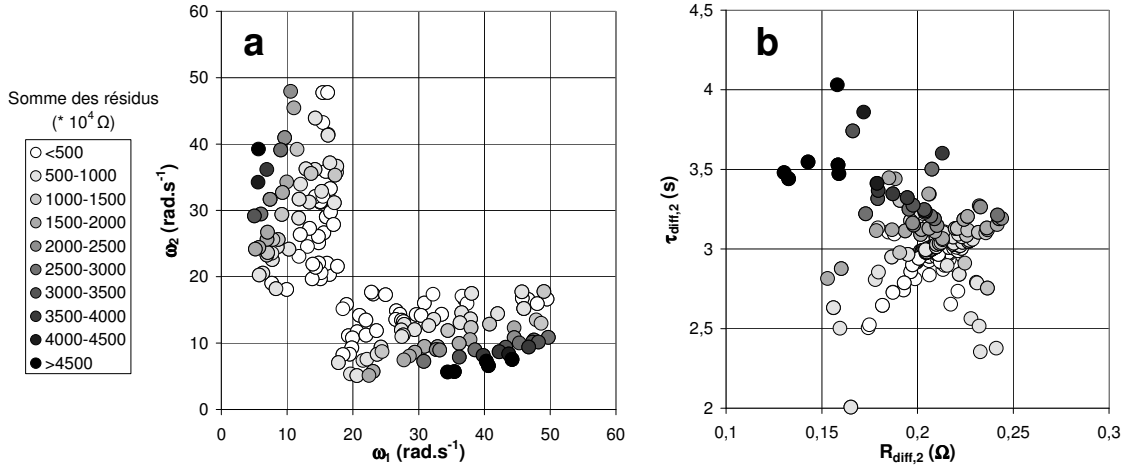


Figure 2-46 : Qualité de l'ajustement de l'arc ($[R_aO_a]Q_a$) de paramètres R_a = 1 Ω, Q_a = 0,1 $S.s^{\alpha}$, α_a = 0,8, $R_{diff,a}$ = 0,2 Ω et $\tau_{diff,a}$ = 3 s avec un circuit $[(R_1Q_1)([R_2O_2]Q_2)]$ en fonction de : a : pulsations caractéristiques ω_1 et ω_2, b : paramètres $R_{diff,2}$ et $\tau_{diff,2}$.

La qualité de l'ajustement en fonction des paramètres R, Q et α des circuits 1 et 2 suit la même évolution que celle des graphiques de la Figure 2-41. Pour cette raison, ils ne sont pas reportés ici. Concernant les variations des paramètres de l'impédance de diffusion, nous avons tracé sur la Figure 2-46b l'évolution de la somme des résidus en fonction de $R_{diff,2}$ et $\tau_{diff,2}$. La variabilité de ces derniers se révèle être assez importante. Cette étude montre donc que les deux circuits sont pseudo-dégénérés et que la variabilité des paramètres satisfaisants est tout aussi vaste que dans le cas de la pseudo-dégénérescence d'un circuit (RQ). Un soin particulier doit donc être apporté lors de l'ajustement des spectres expérimentaux. Il n'est pas possible d'extraire des paramètres d'arcs dont les pulsations caractéristiques sont trop proches.

• Approche fractale, réseau électrique en échelle

A quelques exceptions près (les électrodes à mercure par exemple), la surface des électrodes n'est jamais parfaitement lisse, et la description de telles géométries, aux échelles micrométriques est loin d'être évidente. Ainsi, l'approche fractale[1] permet de représenter globalement la réponse électrochimique, avec un minimum de paramètres ajustables. Un objet fractal est une figure géométrique ou un objet naturel qui combine les caractéristiques suivantes, selon Mandelbrot [39] :

- ses parties ont la même forme ou structure que le tout, à ceci près qu'elles sont à une échelle différente et qu'elles peuvent être légèrement déformées.
- sa forme est, soit extrêmement irrégulière, soit extrêmement interrompue ou fragmentée, quelle que soit l'échelle d'observation.
- il contient des « éléments distinctifs » dont les échelles sont très variées et couvrent une large gamme.

L'origine de l'élément à phase constante peut s'expliquer par les relations issues de la géométrie fractale. Nyikos [40], dans son étude sur électrode bloquante, c'est-à-dire siège d'un courant exclusivement capacitif, a montré que son admittance (l'inverse de l'impédance) pouvait s'écrire selon la relation (2.132), qui se rapproche de la définition (2.122) de l'élément à phase constante.

[1] *Terme inventé en 1974 par Benoît Mandelbrot*

$$Y_{exp} = b(jC\omega)^{\alpha} \quad \textbf{(2.132)}$$

où b est un facteur de proportionnalité indépendant de la pulsation et qui inclut la résistivité de l'électrolyte ϱ et un facteur géométrique f_g, selon la relation (2.133).

$$b = f_g \varrho^{\alpha-1} \quad \textbf{(2.133)}$$

Le facteur géométrique f_g est un nombre adimensionnel. L'exposant α est typiquement inférieur à 1 et lié à la dimension fractale. Par sa similarité avec l'exposant de l'élément à phase constante, les notations ne seront pas différenciées. Selon De Levie [41], cette approche doit être généralisée à tous les phénomènes interfaciaux (on exclut ainsi la diffusion des réactifs et produits) selon (2.134) où Y représente l'admittance des phénomènes interfaciaux.

$$Y_{exp} = bY^{\alpha} \quad \textbf{(2.134)}$$

Et dans le cas où l'interface est également le siège d'une réaction électrochimique, l'admittance s'exprime alors par la relation :

$$Y_{exp} = b\left(jC\omega + \frac{1}{R_{tc}}\right)^{\alpha} \quad \textbf{(2.135)}$$

Nous avons choisi d'étudier l'impédance du circuit électrique de la Figure 2-47a. Par référence aux travaux de Brug [42], ce circuit peut être équivalent à un réseau en échelle, tel le circuit représenté sur la Figure 2-47b. L'admittance globale du circuit est donc la somme des contributions de chaque admittance des éléments R(RC) du réseau en échelle, qui prend en compte la distribution des paramètres sur la surface. Dans la référence précitée, l'équivalence entre les deux circuits n'a toutefois été étudiée que dans le cas d'une distribution particulière, décrite par Fuoss [43], des paramètres des circuits R(RC).

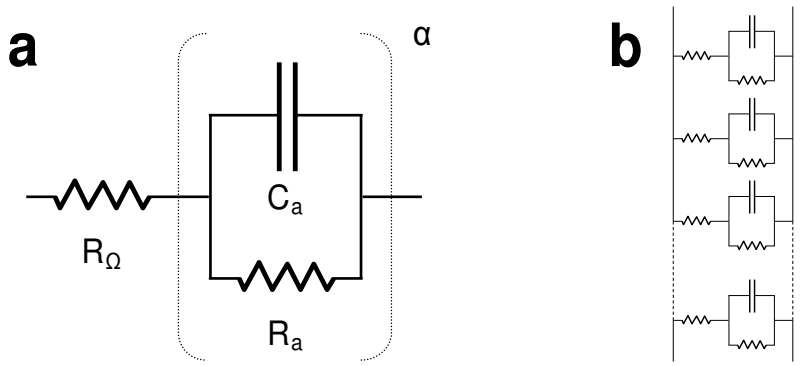


Figure 2-47 : a : Circuit (RC) selon l'approche fractale.
b : Réseau en échelle équivalent (infinité de circuits en parallèle).

L'analyse des spectres d'impédance relatifs au circuit de la Figure 2-47a et dont l'admittance est définie par la relation (2.135) est effectuée avec des paramètres proches de ceux utilisés lors des études précédentes. Pour faciliter la comparaison, le facteur géométrique f_g est ajusté pour chaque valeur de α étudiée, de manière à obtenir des spectres avec la même impédance à pulsation nulle. L'évolution des spectres modélisés selon la valeur de l'exposant α est reportée sur la Figure 2-48.

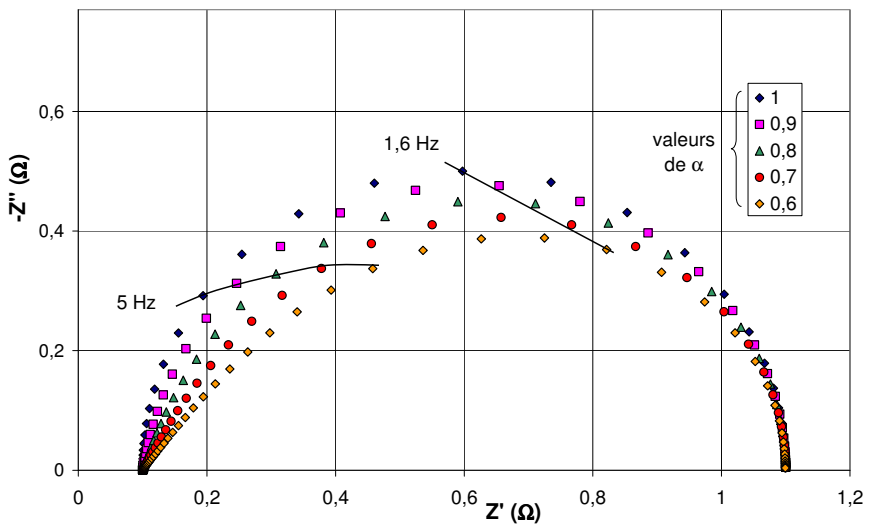


Figure 2-48 : Influence de la valeur de l'exposant α sur l'allure des spectres d'impédance. Entre 10 kHz et 10 mHz, avec R_Ω = 0,1 Ω, R_a = 1 Ω et C_a = 0,1 F.

Les valeurs du facteur de géométrie f_g sont reportées dans le Tableau 2-9 en fonction de l'exposant α. La résistivité de l'électrolyte ϱ, qui intervient dans l'expression de b, relation (2.133), est considérée comme proportionnelle à la résistance ohmique R_Ω. Pour des raisons de simplification, la valeur de résistivité utilisée est celle de la résistance ohmique, le facteur de dimension, bien que inconnu, étant alors intégré dans le facteur de géométrie f_g.

α	f_g
1	1,000
0,9	0,794
0,8	0,631
0,7	0,501
0,6	0,398

Tableau 2-9 : Valeurs du facteur de géométrie en fonction de l'exposant α.

Contrairement aux spectres issus du circuit (RQ) qui sont des arcs de cercle pivotés, les arcs de la Figure 2-48 sont déformés, notamment aux plus hautes fréquences, et plus α s'éloigne de 1. Nous n'avons pas développé de modèles utilisant l'approche fractale, mais nous avons préféré orienter notre étude vers les réseaux en échelle (Figure 2-47b), plus simples à simuler et d'approche physique directe. Il existe cependant de nombreuses études concernant l'impédance d'électrodes rugueuses par l'approche fractale. Par exemple, au début des années 1990, Pajkossy [44], Nyikos [45] et De Levie [41] ont étudié l'impédance de telles électrodes pour expliquer l'origine de l'élément à phase constante. La Figure 2-49, issue de l'article de Pajkossy [44], représente une électrode rugueuse sous la forme d'une géométrie fractale. On note l'autosimilarité de l'ensemble. Les électrodes étudiées par la théorie des fractales sont dites « rugueuses » ou « poreuses ». Dans les deux cas, la masse de l'électrode est métallique et présente des irrégularités, soit en surface dans le cas d'une électrode rugueuse, soit en volume dans le cas d'une électrode poreuse.

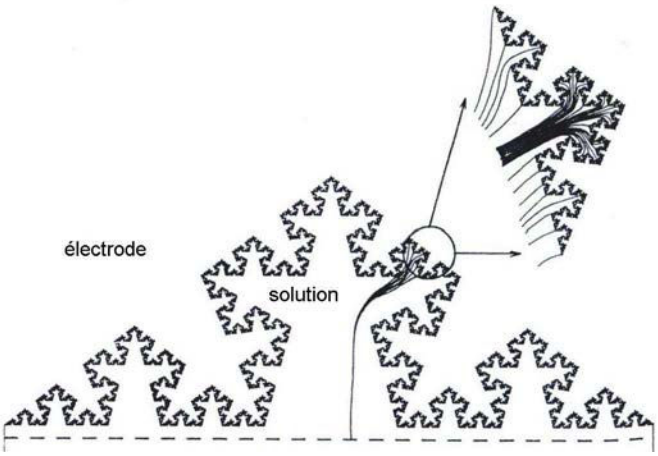


Figure 2-49 : Exemple de représentation d'une électrode rugueuse en tant qu'objet fractal. -Figure issue de Pajkossy [44]-

Dans le cas des piles à combustible à membrane polymère, les électrodes sont dites « à diffusion de gaz », et, comme les nanoparticules de catalyseur sont supportées par un matériau poreux de carbone, elles n'entrent pas dans la classification précédente des électrodes rugueuses ou poreuses. A notre connaissance, il n'existe donc pas d'étude des électrodes à diffusion de gaz par une représentation fractale. Quoiqu'il en soit, cette approche ne semble pas inintéressante : entre autres, pour accéder aux nanoparticules de catalyseur, le gaz doit diffuser à travers des pores d'échelles décroissantes. Ceci peut être représenté par l'objet fractal, certes simple, de la Figure 2-50.

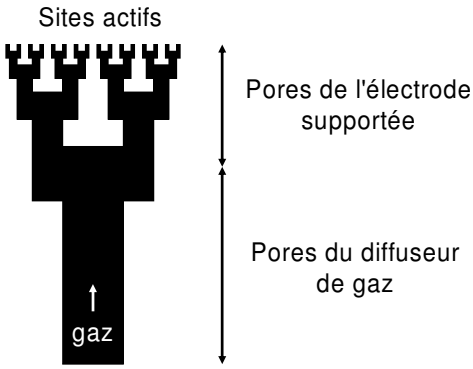


Figure 2-50 : Représentation de l'électrode à diffusion de gaz par un objet fractal.

Nous n'approfondirons pas cette discussion sur les objets fractals. Revenons plutôt à l'équivalence du réseau en échelle. Ce dernier trouve son origine dans la distribution des paramètres tels que la résistance ohmique ou la capacité de double couche au sein d'une électrode. A noter que l'une des hypothèses émises pour expliquer l'origine de l'élément à phase constante est que les paramètres résistifs et capacitifs sont distribués. Il est donc fort probable que les spectres d'impédance issus de réseaux en échelle présentent des caractères de circuits comportant un élément à phase constante. Pour mieux comprendre l'intérêt du réseau en échelle, raisonnons comme si chaque circuit élémentaire R(RC) représentait l'impédance d'un pore.

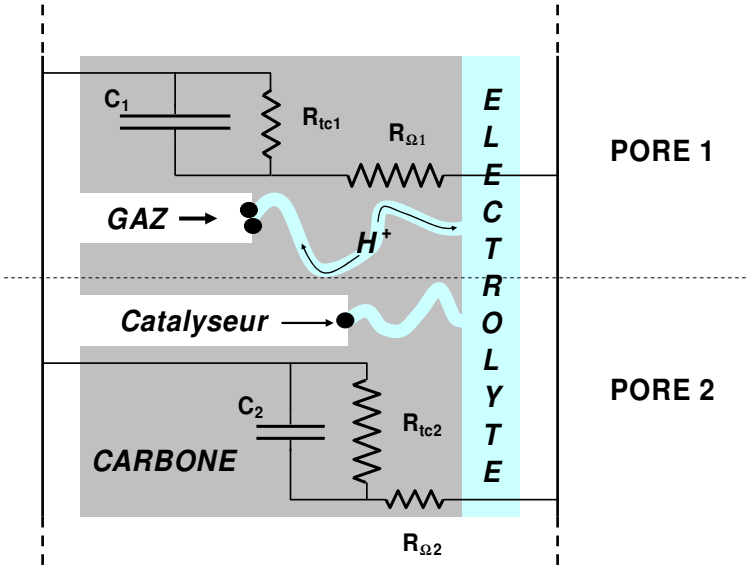


Figure 2-51 : Réseau en échelle pour deux pores.

Sur la Figure 2-51, nous avons représenté un circuit en échelle pour deux pores. Les deux circuits élémentaires sont placés en parallèle. Les trois paramètres de chaque circuit élémentaire, à savoir la résistance ohmique R_Ω, la résistance de transfert de charge R_{tc} et la capacité de double couche C sont distribués (ou plus exactement dans cet exemple de deux pores, les paramètres sont différents). De manière schématique, nous avons considéré qu'il n'y avait qu'une particule de catalyseur dans le pore indicé 2 et deux dans le 1. Ainsi, la surface offerte pour la réaction électrochimique est plus importante dans le pore 1 que dans le 2. Comme la capacité de double couche est proportionnelle à la surface active, et la résistance de transfert de charge inversement proportionnelle, ceci se traduit par les inégalités suivantes :

$$C_1 > C_2 \qquad \textbf{(2.136)}$$

$$R_{tc1} < R_{tc2} \qquad \textbf{(2.137)}$$

La résistance ohmique est localisée dans l'électrolyte et, en particulier, dans les « canaux » permettant la circulation des ions, de la particule de catalyseur jusqu'à la membrane séparant les deux électrodes de la pile. Dans le cas du pore 1, la distance que les ions doivent parcourir pour aller du catalyseur à la membrane (ou l'inverse) est plus importante que pour le pore 2. Ceci se traduit par une résistance ohmique plus importante pour le pore 1 que pour le pore 2 :

$$R_{\Omega 1} > R_{\Omega 2} \qquad \textbf{(2.138)}$$

On peut généraliser cet exemple à deux pores pour un réseau en échelle comportant plusieurs milliers de circuits élémentaires, traduisant chacun, selon une vue de l'esprit, le comportement d'un pore par exemple. Dans ce cas, on raisonne sur la distribution des différents paramètres et non plus sur les valeurs ponctuelles de chacun d'entre eux.

- <u>Distributions statistiques utilisées</u>

Comme la distribution des paramètres expérimentaux n'est pas connue, nous avons travaillé avec les distributions statistiques qui semblent les plus pertinentes :

- une distribution uniforme où chaque valeur est purement aléatoire dans les limites fixées.
- la distribution normale, classiquement rencontrée pour de grands échantillons, où la densité de probabilité a l'allure d'une courbe « en cloche ».

Génération de nombres aléatoires suivant une distribution uniforme ou normale

Les densités de probabilité de la loi normale et de la loi uniforme ont été tracées sur la Figure 2-52 pour des variables centrées réduites (*i.e.* de moyenne nulle et d'écart-type 1). Pour la loi normale centrée réduite, 99% des valeurs se situent entre -2,58 et +2,58.

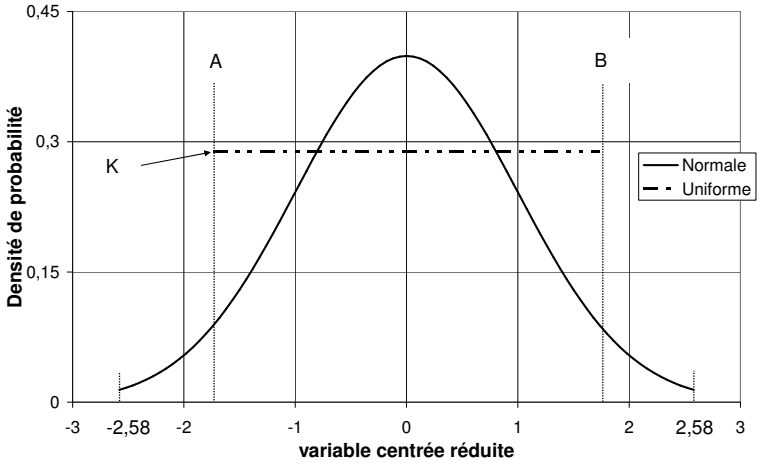


Figure 2-52 : Densités de probabilité suivant une loi normale et une loi uniforme.

Pratiquement, pour pouvoir obtenir des distributions similaires en termes de moyenne et d'écart-type, il est nécessaire de déterminer ces paramètres pour la distribution uniforme. Ils se déduisent des moments d'ordre un et deux de la distribution. Le calcul, très simple, n'est pas reporté ici. On aboutit aux relations (2.139) et (2.140), respectivement pour la moyenne et l'écart-type de la distribution uniforme :

$$\mu = \frac{A+B}{2} \qquad \textbf{(2.139)}$$

$$\sigma = \frac{B-A}{\sqrt{12}} \qquad \textbf{(2.140)}$$

On en déduit donc les valeurs de A et B pour la distribution uniforme des variables centrées réduites de la Figure 2-52 : $B = -A = \sqrt{12}/2$. Comme l'aire sous la courbe pour l'ensemble des valeurs possibles doit être égale à l'unité (condition de normation d'une densité de probabilité), la constante K de la densité de probabilité vaut donc $1/(B-A)$, c'est-à-dire $1/\sqrt{12}$ dans le cas d'une variable centrée réduite.

Dans la plupart des logiciels de calcul, il existe une fonction permettant de générer des nombres aléatoires entre 0 et 1, nombre que nous notons ALEA[0;1]. Nous vérifierons toutefois que la distribution des nombres obtenus directement par cette fonction est uniforme. Pour générer des nombres suivant une loi normale, nous avons deux possibilités :

- on utilise la méthode de Box-Muller, relation (2.141), où X est la variable aléatoire qui suit une loi normale centrée réduite.
- on suppose une probabilité, c'est-à-dire un nombre aléatoire entre 0 et 1, qui représente la probabilité qu'une variable normale soit inférieure à X. A l'aide de la fonction intégrée dans Excel « LOI.NORMALE.INVERSE », on déduit X de cette valeur de probabilité, et il s'ensuit que X est distribué selon une loi normale.

$$X = \sqrt{-2\ln(\text{ALEA}[0;1])}\cos(2\pi\ \text{ALEA}[0;1]) \qquad \textbf{(2.141)}$$

Vérifions que les distributions de nombres ainsi générés suivent une loi normale ou uniforme. A cet effet, pour chaque distribution, nous avons généré 600 nombres aléatoires que nous avons répartis en 21 classes entre -2,58 et +2,58. Nous avons repéré les fréquences pour chaque distribution, c'est-à-dire la quantité de nombres aléatoires dans chaque classe, que nous avons tracées sur la Figure 2-53, avec les fréquences théoriques.

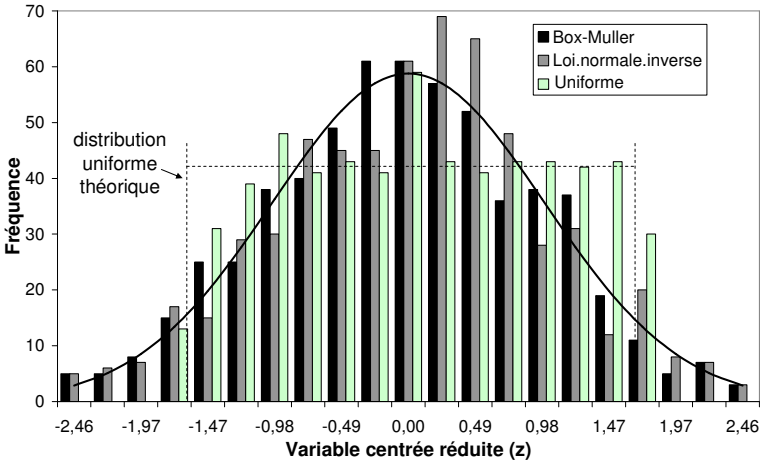


Figure 2-53 : Exemple de fréquences de nombres aléatoires générés pour une loi uniforme et une loi normale. Comparaison avec les fréquences théoriques.

L'adéquation entre les fréquences des nombres aléatoires générés et les fréquences théoriques montre que, dans les trois cas de la Figure 2-53, l'algorithme et les méthodes de génération des nombres sont satisfaisants. On note que certains nombres semblent être générés en dehors des limites de la distribution uniforme. Ceci est dû aux limites des classes, qui ne correspondent pas à celles de la distribution.

- Paramètres des simulations

Divers paramètres devraient être susceptibles de faire varier la réponse en impédance des réseaux en échelle, par exemple, le nombre de circuits élémentaires, l'écart-type de la distribution, le type de distribution et le (ou les) paramètre(s) distribué(s). Pour se rapprocher des cas expérimentaux, nous avons travaillé avec les valeurs globales rassemblées dans le Tableau 2-10.

	Valeurs globales
R_Ω	20 mΩ
R_{tc}	80 mΩ
C	0,5 F

Tableau 2-10 : Paramètres globaux des spectres modélisés par un réseau en échelle.

Les paramètres globaux sont liés à la fois au nombre de circuits constituant le réseau en échelle et aux paramètres des circuits élémentaires. Comme les circuits élémentaires sont disposés en parallèle (Figure 2-47b) l'admittance globale Y_T vaut N fois l'admittance d'un circuit élémentaire Y_k, si elle est identique pour chaque circuit, comme explicité par la relation (2.142) où N est le nombre de circuits du réseau. On en déduit directement l'expression (2.143) de l'impédance globale Z_T, égale à 1/N fois l'impédance d'un circuit élémentaire Z_k.

$$Y_T = \sum_k Y_k = N.Y_k \quad \textbf{(2.142)}$$

$$Z_T = \frac{1}{Y_T} = \frac{1}{N.Y_k} = \frac{1}{N} Z_k \quad \textbf{(2.143)}$$

Compte tenu des expressions des impédances d'une résistance et d'une capacité, on aboutit aux relations respectives (2.144) et (2.145).

$$R_T = \frac{1}{N} R_k \quad \textbf{(2.144)}$$

$$C_T = N.C_k \quad \textbf{(2.145)}$$

- Influence du nombre de circuits élémentaires

Dans un souci de simplification, la capacité de double couche sera, dans un premier temps, le seul paramètre distribué, selon une loi uniforme. Nous souhaitons ainsi obtenir un comportement qui s'éloigne du circuit (RC) « pur », c'est-à-dire un spectre d'impédance qui n'est pas un demi-cercle parfait et qui peut être représenté à l'aide d'un circuit comportant un élément à phase constante. Pour cela, nous avons dû distribuer la capacité de double couche avec l'écart-type maximal. Ceci signifie que les plus petites valeurs générées de capacité sont nulles (on évite de générer des valeurs négatives qui n'ont pas de sens physique). En d'autres termes, la borne minimale de la distribution, notée A dans les paragraphes précédents, est égale à zéro. Compte tenu des relations (2.139) et (2.140), on déduit directement la valeur de l'écart-type de celle de la moyenne par :

$$\sigma = \frac{2}{\sqrt{12}} \mu \quad \textbf{(2.146)}$$

A partir des valeurs de résistances et des valeurs aléatoires de capacité pour chaque circuit élémentaire du réseau en échelle, nous avons calculé l'impédance totale du réseau. Comme les nombres aléatoires générés n'ont pas une moyenne et un écart-type fixes car un nombre fini de valeurs est généré, les spectres d'impédance obtenus, à paramètres théoriques égaux, diffèrent à chaque essai. Nous étudions ici la variabilité de dix spectres globaux issus de paramètres élémentaires identiques. Pour compléter cette étude, nous avons également fait varier le nombre de circuits élémentaires. Les paramètres de chaque circuit élémentaire sont reportés dans le Tableau 2-11. On notera que, d'après les relations (2.144) et (2.145), les paramètres globaux des spectres d'impédance sont les mêmes, quel que soit le nombre de circuits élémentaires.

N	100	500	1000	2000
R_Ω (k)	2 Ω	10 Ω	20 Ω	40 Ω
R_{tc} (k)	8 Ω	40 Ω	80 Ω	160 Ω
μ_C (k)	5.10^{-3} F	10^{-3} F	5.10^{-4} F	$2,5.10^{-4}$ F
σ_C (k)	$2,89.10^{-3}$ F	$5,77.10^{-4}$ F	$2,89.10^{-4}$ F	$1,44.10^{-4}$ F

Tableau 2-11 : Paramètres des circuits élémentaires, avec des capacités aléatoires, utilisés pour la simulation de 10 spectres d'impédance des réseaux en échelle.

Pour un nombre de circuits élémentaires donné, nous avons donc simulé dix spectres d'impédance correspondant au réseau des N circuits élémentaires en échelle. Un intervalle de confiance peut être donné pour les valeurs globales de capacité, selon le nombre de circuits élémentaires. Comme l'échantillon est petit (10 valeurs), on ne peut plus utiliser la loi normale et

on préfère la loi de Student. Par analogie avec la relation (2.130) pour la loi normale, l'intervalle de confiance à 99% se calcule alors par :

$$\mu - 3{,}25\,\sigma < X < \mu + 3{,}25\,\sigma \qquad \textbf{(2.147)}$$

où μ est la moyenne des 10 valeurs du paramètre X, et σ l'écart-type de ces 10 mêmes valeurs. Dans le cas de la loi de Student, à 9 degrés de liberté[1], 99% des valeurs centrées réduites sont en effet comprises entre -3,25 et +3,25. La Figure 2-54 représente les valeurs globales de la capacité du réseau en échelle, provenant de la somme des capacités élémentaires tirées aléatoirement, pour chaque essai. Les barres d'erreur sont tracées à partir des valeurs d'incertitude issues de la relation (2.147). Plus le nombre de circuits élémentaires est élevé, plus la somme des N valeurs de capacité s'approche de la moyenne théorique de 0,5 F. Dans le même temps, comme la valeur de l'écart-type diminue alors que N augmente, l'incertitude devient plus faible. On peut donc prévoir que la variabilité des spectres sera plus faible si le nombre de circuits élémentaires est élevé, puisque les tirages aléatoires d'un nombre élevé de valeurs (par exemple 2000) peuvent être considérés comme équivalents, contrairement aux tirages d'un nombre plus réduit de valeurs (par exemple 100).

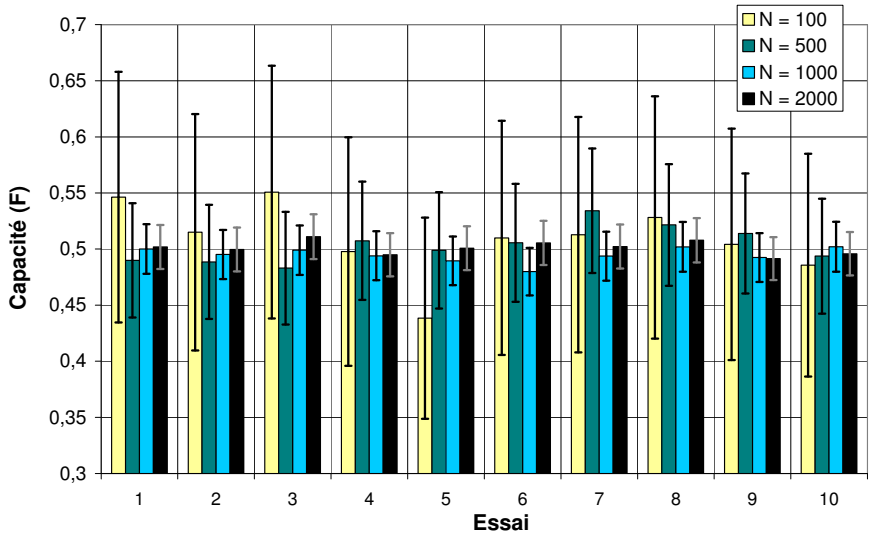


Figure 2-54 : Valeurs et leurs incertitudes (variabilités) de la capacité globale du réseau en échelle, selon l'essai et le nombre de circuits élémentaires.

Dans tous les cas, les spectres d'impédance globaux ont une allure beaucoup plus proche de celle d'un circuit (RC) en approche fractale que celle d'un circuit (RQ). Ils ne sont pas représentés ici pour des raisons de lisibilité, puisqu'ils sont quasiment tous superposés. Chacun de ces spectres d'impédance a alors été ajusté avec le circuit équivalent de la Figure 2-47a, avec un facteur de géométrie f_g égal à 1. La résistance ohmique globale est connue et constante, à 20 mΩ, ce qui est vérifié sur tous les spectres. Les trois paramètres globaux ajustés sont donc la résistance R_a, équivalente à la résistance de transfert de charge R_{tc}, la capacité C_a et l'exposant α. Les valeurs moyennes pour les 10 spectres générés ainsi que leurs incertitudes sont reportées dans le Tableau 2-12.

[1] *Egale au nombre de valeurs moins un, ici (10 - 1) = 9.*

Moyennes	N			
	100	500	1000	2000
R_a (Ω)	0,102	0,104	0,105	0,105
C_a (F)	0,475	0,466	0,457	0,463
α	0,853	0,842	0,838	0,838
Somme résidus (*10^4Ω)	122,0	128,2	127,1	138,0

Incertitudes	N			
	100	500	1000	2000
R_a	13,1%	7,4%	4,0%	1,4%
C_a	23,9%	12,9%	5,6%	4,3%
α	7,6%	4,6%	2,4%	0,8%
Somme résidus	103,3%	36,0%	25,8%	17,1%

Tableau 2-12 : Moyennes et incertitudes issues des ajustements des 10 spectres globaux simulés, en fonction du nombre de circuits élémentaires.

On note un écart entre les valeurs globales du Tableau 2-11 et les moyennes du Tableau 2-12, obtenues par ajustement. La résistance R_a issue des ajustements vaut environ 0,1 Ω alors que la résistance de transfert de charge globale R_{tc} était prévue à 0,08 Ω. De même, la valeur ajustée de la capacité C_a vaut environ 0,46 F alors que la capacité globale C est de 0,5 F. Ceci s'explique par l'expression de l'impédance, suivant la relation (2.135), où la résistance R_a et la capacité C_a sont liées à la valeur de l'exposant α et au facteur de géométrie f_g, ici égal à 1.

Comme prévu, plus le nombre de circuits élémentaires est élevé, moins les paramètres sont dispersés autour de la moyenne, ce qui se traduit par une diminution des incertitudes. On remarque que la capacité est le paramètre le plus sensible, alors que l'exposant α, de part sa position dans l'expression de l'impédance (élévation à la puissance), est le moins variable. Bien que, dans le Tableau 2-12, la moyenne de la somme des résidus tende à augmenter avec le nombre de circuits élémentaires, cette variation n'est pas jugée significative au regard de l'incertitude sur ces valeurs (plus de 100% pour 100 circuits). Ceci signifie que la qualité de l'ajustement n'est certainement pas liée au nombre de circuits élémentaires. En conclusion, nous pensons que l'accumulation de 10 spectres avec 2000 circuits élémentaires est un bon compromis entre temps de calcul et variabilité des résultats (incertitudes des paramètres inférieures à 5%).

- Influence de la résistance ohmique

Nous avons remarqué que l'allure des spectres d'impédance globaux dépend de la valeur de la résistance ohmique, bien que celle-ci ne soit pas distribuée dans les cas étudiés. Pour illustrer cette remarque, nous avons utilisé quatre valeurs de résistance ohmique différentes, alors que les autres paramètres sont maintenus constants. De manière identique au paragraphe précédent, seule la capacité est distribuée suivant une loi uniforme. Les paramètres sont rassemblés dans le Tableau 2-13.

R_Ω (k)	2 Ω	40 Ω	100 Ω	200 Ω
R_{tc} (k)	160 Ω	160 Ω	160 Ω	160 Ω
μ_C (k)	$2{,}5.10^{-4}$ F	$2{,}5.10^{-4}$ F	$2{,}5.10^{-4}$ F	$2{,}5.10^{-4}$ F
σ_C (k)	$1{,}44.10^{-4}$ F	$1{,}44.10^{-4}$ F	$1{,}44.10^{-4}$ F	$1{,}44.10^{-4}$ F

Tableau 2-13 : Paramètres utilisés pour la simulation de dix spectres avec différentes résistances ohmiques. - N = 2000 circuits élémentaires -

Chaque spectre a été ajusté avec le circuit de la Figure 2-47a. Comme dans le paragraphe précédent, la résistance ohmique globale est connue, par la relation (2.144), même si elle est

différente dans les 4 cas analysés. Les paramètres ajustés sont donc la résistance R_a, la capacité C_a et l'exposant α. Pour chaque valeur de résistance ohmique, 10 spectres ont été accumulés puis ajustés. Nous en avons déduit les valeurs moyennes de chacun des paramètres, ainsi que leurs incertitudes respectives. Les quatre spectres obtenus avec les valeurs moyennes des paramètres ajustés sont superposés sur la Figure 2-55.

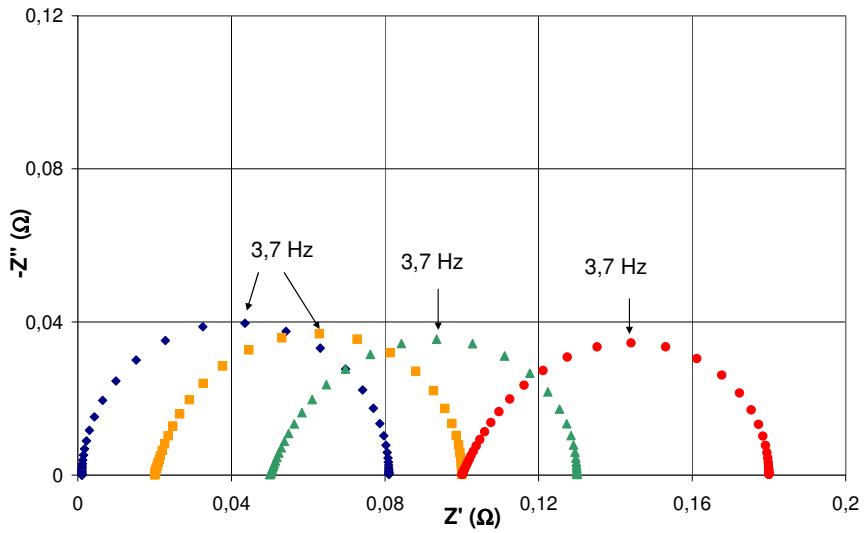


Figure 2-55 : Comparaison des quatre spectres globaux de résistances ohmiques différentes. Spectres obtenus à partir des valeurs moyennes des paramètres ajustés.

On remarque, à partir des spectres de la Figure 2-55, que plus la résistance ohmique est élevée, plus l'allure des spectres s'écarte de celle d'un demi-cercle. Les paramètres moyens issus de l'ajustement, ainsi que leurs incertitudes, sont reportés dans le Tableau 2-14.

Moyennes	R_Ω (Ω)			
	0,001	0,02	0,05	0,1
R_a (Ω)	0,086	0,104	0,092	0,074
C_a (F)	0,474	0,463	0,570	0,746
α	0,983	0,840	0,772	0,730
Somme résidus (*10^4Ω)	52,5	132,9	61,3	74,0

Incertitudes	R_Ω (Ω)			
	0,001	0,02	0,05	0,1
R_a	5,0%	3,7%	0,9%	0,9%
C_a	6,4%	5,7%	2,6%	3,2%
α	1,1%	2,3%	1,5%	2,9%
Somme résidus	30,5%	17,6%	35,9%	82,5%

Tableau 2-14 : Valeurs et incertitudes des paramètres issus de l'ajustement des 10 spectres simulés selon l'approche fractale, en fonction de la résistance ohmique globale.

Conformément aux observations de la Figure 2-55, l'exposant α s'éloigne de 1 à mesure que la résistance ohmique augmente, ce qui se traduit par des demi-cercles de plus en plus déformés sur les spectres d'impédance. Cette propriété est étonnante, car la résistance ohmique n'est pas distribuée. Les incertitudes sur chacun des paramètres ne semblent pas suivre d'évolution avec la résistance ohmique. Quoiqu'il en soit, il serait probablement hasardeux de tirer des conclusions générales sur quatre essais. En ce qui concerne la qualité des ajustements, liée à la somme des résidus, la même remarque peut être faite : la qualité de l'ajustement ne dépend pas significativement de la résistance ohmique.

Dans une seconde partie, nous avons ajusté chaque spectre avec un circuit R(RQ) comportant donc un élément à phase constante. Le but de cette étude est de vérifier qualitativement la relation (2.148) de Brug [42] qui permet de déduire la valeur de la capacité de double couche de celle de l'élément à phase constante.

$$C^{\alpha} = Q.\left(\frac{1}{R_{\Omega}} + \frac{1}{R_{tc}}\right)^{\alpha-1} \qquad \textbf{(2.148)}$$

Comme pour l'ajustement précédent, la valeur de la résistance ohmique est connue et ne fait pas partie des paramètres à ajuster. Ainsi, les trois paramètres de l'ajustement sont la résistance R_a, le paramètre Q_a de l'élément à phase constante et son exposant α_a. Le Tableau 2-15 rassemble les valeurs moyennes et leurs incertitudes.

Moyennes	R_{Ω} (Ω)			
	0,001	0,02	0,05	0,1
R_a (Ω)	0,080	0,080	0,080	0,080
Q_a ($S.s^{\alpha}$)	0,504	0,552	0,604	0,641
α_a	0,998	0,961	0,922	0,893
Somme résidus ($*10^4\Omega$)	58,9	407,0	506,3	530,9

Incertitudes	R_{Ω} (Ω)			
	0,001	0,02	0,05	0,1
R_a	0,00%	0,03%	0,03%	0,06%
Q_a	5,1%	3,2%	2,5%	1,7%
α_a	0,01%	0,58%	0,54%	1,11%
Somme résidus	10,8%	11,7%	7,4%	19,4%

Tableau 2-15 : Valeurs et incertitudes des paramètres issus de l'ajustement des 10 spectres simulés avec un circuit R(RQ), en fonction de la résistance ohmique globale.

Les paramètres issus de l'ajustement ont un comportement intéressant : alors que la valeur globale de la capacité distribuée n'est pas modifiée, le paramètre Q_a de l'élément à phase constante augmente avec la résistance ohmique et, simultanément, l'exposant α_a s'éloigne de 1. A mesure que la résistance ohmique augmente, la qualité de l'ajustement se dégrade significativement. Ceci s'explique graphiquement par l'allure des spectres, qui, pour les plus fortes valeurs de résistance ohmique n'ont plus l'allure de demi-cercles. On note que l'ajustement des spectres avec un circuit [(RQ)(RQ)] devrait donner de bien meilleurs ajustements du point de vue de la somme des résidus, alors que l'utilisation d'un tel circuit est injustifiée.

Nous avons calculé les capacités à partir des paramètres issus de l'ajustement, suivant la relation (2.148). Les résultats sont reportés dans le Tableau 2-16, avec les valeurs moyennes calculées sur l'ensemble des N circuits élémentaires.

	R_{Ω} (Ω)			
	0,001	0,02	0,05	0,1
C (F) Brug	0,497	0,456	0,432	0,418
$N.C_k$ = C (F) "Réel"	0,501	0,501	0,503	0,502

Tableau 2-16 : Valeurs et incertitudes des paramètres issus de l'ajustement avec un circuit R(RQ) des 10 spectres simulés, en fonction de la résistance ohmique globale.

La relation de Brug (2.148) fournit le bon ordre de grandeur pour les valeurs de capacité. Cependant, les conclusions que l'on pourrait tirer de la variation apparente de la capacité seraient

fausses. L'erreur provient en grande partie de la mauvaise qualité de l'ajustement des spectres avec un circuit R(RQ) car ils n'ont pas l'allure de demi-cercles pivotés. En conclusion, il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de la capacité à partir des paramètres de l'élément à phase constante. Par contre, l'analyse des variations de la capacité nous semble plus hasardeuse. Ceci rejoint, en partie, les conclusions de Sadkowski [36] et la polémique qui s'en est suivie par Lang [46], Zoltowski [47] et Sadkowski [48].

- Influence du type de distribution

La dernière partie de cette étude est consacrée à l'influence du type de distribution et de son écart-type sur les spectres obtenus. Dans cette optique, nous avons accumulé dix spectres comportant quatre distributions différentes de capacité. Le Tableau 2-17 récapitule les paramètres choisis pour la simulation. Les deux valeurs d'écart-type choisies sont :

- le maximum défini par la relation (2.146) qui permet de générer des nombres positifs ou nuls, que nous désignerons par « double ».
- la moitié de la valeur précédemment définie, que nous référerons à « simple ».

	Loi Uniforme		Loi Normale	
R_Ω (k)	40 Ω	40 Ω	40 Ω	40 Ω
R_{tc} (k)	160 Ω	160 Ω	160 Ω	160 Ω
μ_C (k)	$2{,}5.10^{-4}$ F	$2{,}5.10^{-4}$ F	$2{,}5.10^{-4}$ F	$2{,}5.10^{-4}$ F
σ_C (k)	$1{,}44.10^{-4}$ F	$7{,}22.10^{-5}$ F	$1{,}44.10^{-4}$ F	$7{,}22.10^{-5}$ F

Tableau 2-17 : Paramètres utilisés pour la simulation de dix spectres avec différentes distributions de capacité. – N = 2000 circuits élémentaires –

Lors de l'utilisation de la loi normale, il est possible, bien que la probabilité soit faible, que des valeurs négatives soient tirées au sort. Pour palier à cet inconvénient, un test est effectué : si la méthode de calcul génère une valeur négative, la valeur de la capacité pour le circuit élémentaire correspondant est alors fixée à zéro. De manière identique aux procédures précédentes, tous les spectres simulés ont été ajustés avec le circuit de la Figure 2-47a. La résistance ohmique globale est connue et vaut 20 mΩ. Sur la Figure 2-56, nous avons superposé les quatre spectres moyens, simulés avec les moyennes des paramètres ajustés.

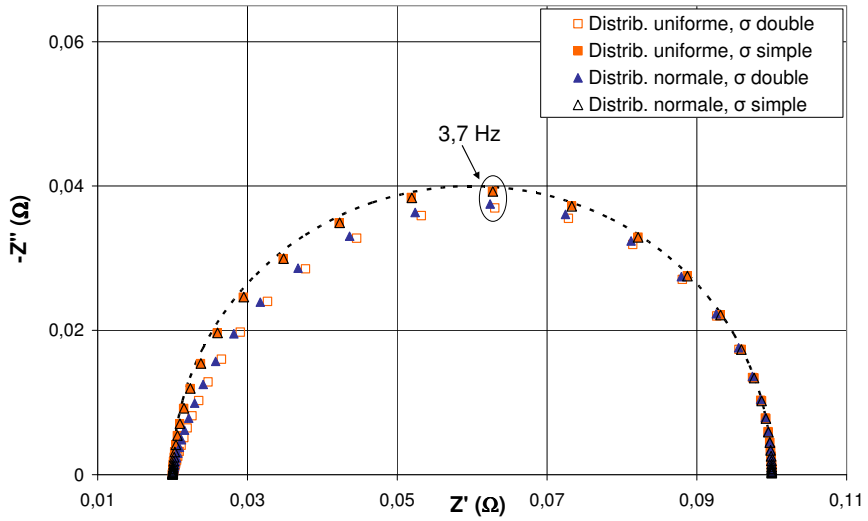


Figure 2-56 : Comparaison des quatre spectres globaux issus de distributions de capacité différentes. Spectres obtenus à partir des valeurs moyennes des paramètres ajustés.

A partir des spectres de la Figure 2-56, on remarque que, plus la distribution est dispersée, plus le spectre obtenu s'écarte du demi-cercle parfait, tracé en pointillés sur le graphique. En effet, dans notre analyse, deux facteurs influencent la dispersion :

- l'écart-type : plus il est élevé, plus la dispersion est importante
- le type de loi utilisée. A écart-type identique, la loi uniforme génère des valeurs plus dispersées que la loi normale. Ceci est illustré sur les deux graphiques de la Figure 2-57. Pour la loi normale, la majorité des valeurs se regroupe autour de la moyenne. Pour la loi uniforme, les valeurs s'étalent aléatoirement entre les deux limites.

On note que pour l'écart-type « simple », les deux distributions aboutissent à deux spectres identiques graphiquement et quasiment pas déformés.

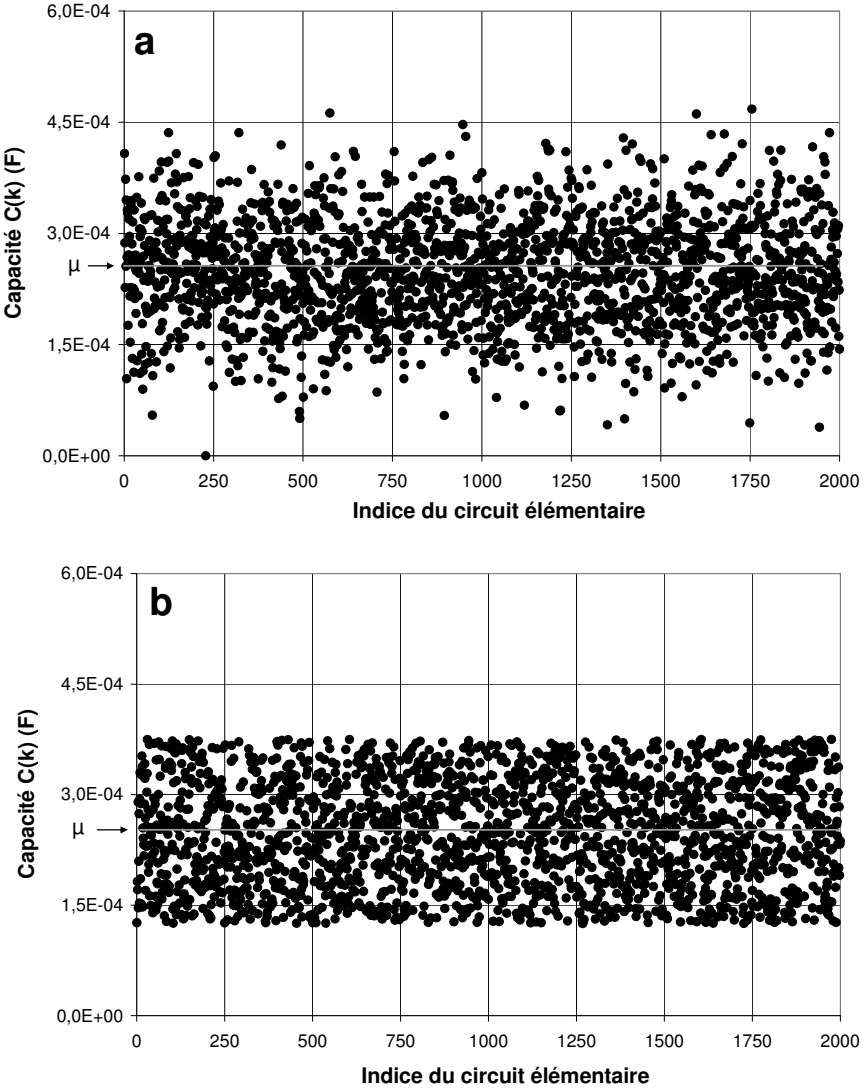


Figure 2-57 : Valeurs élémentaires de capacité générées avec l'écart-type « simple ».
a : Distribution suivant une loi normale
b : Distribution suivant une loi uniforme

Nous avons calculé les moyennes et les incertitudes des paramètres ajustés R_a, C_a et α, pour chaque distribution. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2-18.

Moyennes	Loi Uniforme		Loi Normale	
	σ_C double	σ_C simple	σ_C double	σ_C simple
R_a (Ω)	0,104	0,084	0,099	0,085
C_a (F)	0,462	0,493	0,477	0,492
α	0,841	0,963	0,868	0,962
Somme résidus (*10^4Ω)	130,7	22,4	188,0	18,1

Incertitudes	Loi Uniforme		Loi Normale	
	σ_C double	σ_C simple	σ_C double	σ_C simple
R_a	2,2%	0,8%	2,4%	0,7%
C_a	3,7%	2,7%	4,3%	1,8%
α	1,3%	0,5%	1,5%	0,5%
Somme résidus	15,9%	8,9%	26,8%	18,1%

Tableau 2-18 : Valeurs et incertitudes des paramètres issus de l'ajustement des 10 spectres simulés avec différentes distributions de capacité.

Les valeurs du Tableau 2-18 confirment les tendances observées sur les spectres : plus la distribution fournit des valeurs dispersées, plus le spectre s'écarte du demi-cercle parfait, et il s'ensuit que l'exposant α s'éloigne de 1. On remarque que la déformation des spectres n'est obtenue que pour les distributions les plus dispersées ; pour la distribution uniforme, l'écart-type ne peut même plus être augmenté, si l'on veut éviter la génération de valeurs négatives. Pour obtenir une déformation plus marquée, telle que celle observée sur les spectres expérimentaux, il est fort possible qu'il faille également distribuer les valeurs de résistance R_a et celles de résistance ohmique R_Ω. C'est ce qui est présagé par le modèle du circuit équivalent pour deux pores présenté sur la Figure 2-51. Dans ce cas, les distributions des trois paramètres ne sont apparemment pas indépendantes.

En conclusion, l'ajustement des spectres d'impédance avec des circuits électriques équivalents n'est pas trivial. Pour ajuster un spectre comportant un arc de cercle non parfait, le circuit équivalent couramment utilisé est (RQ). L'élément à phase constante, censé représenter la distribution de capacité dans l'électrode, permet de corriger la déformation de l'arc par rapport au demi-cercle parfait. Ce circuit équivalent est pseudo-dégénéré avec un circuit [(RQ)(RQ)] où les deux arcs peuvent se chevaucher en fréquences pour représenter de manière plus ou moins satisfaisante l'arc unique du circuit (RQ). L'ajustement est alors dépendant des paramètres initiaux. Ceci signifie que l'on biaise le résultat de l'ajustement par les paramètres initiaux que l'on introduit. L'introduction de l'impédance de diffusion ne permet pas de lever cette pseudo-dégénérescence : la liberté de choix des paramètres pour un circuit (RQ) ajusté avec un circuit [(RQ)(RQ)] est tout aussi vaste que pour un ([RO]Q) ajusté avec un [([RO]Q)(RQ)].

Bien que les résultats ne soient pas présentés ici, de manière générale, lorsque le spectre ne comporte graphiquement que *n* arcs, il n'est pas possible de déterminer de manière fiable les paramètres d'un ajustement avec un circuit électrique comportant plus de *n* arcs. Par exemple, un spectre issu d'un circuit [(RQ)(RQ)] avec des fréquences caractéristiques proches pour chaque circuit ne comporte qu'un arc d'un point de vue graphique. L'ajustement de ce spectre avec un circuit équivalent de type [(RQ)(RQ)] ne permet pas de retrouver les paramètres réels du circuit.

La distribution de capacité dans l'électrode, à l'origine de l'élément à phase constante, a été étudiée par l'intermédiaire des circuits en échelle. Le concept de fractales, même s'il n'a servi que pour l'ajustement des spectres, a été abordé et semble intéressant pour l'étude des électrodes à diffusion de gaz, même si à notre connaissance, ceci n'a jamais été proposé. La distribution de

capacité ne conduit pas aux mêmes spectres d'impédance que ceux d'un circuit (RQ). En effet, dans ce cas, le spectre n'est pas un demi-cercle décalé, mais un arc déformé dont l'allure nous semble par ailleurs plus proche de celle des spectres expérimentaux. Même si nous n'avons étudié que la distribution de la capacité, les autres paramètres, par exemple la résistance ohmique, ont leur importance sur la déformation du spectre. Il n'existe pas de relation fiable entre la capacité et l'élément à phase constante. Cette étude pourrait être approfondie en combinant les distributions de tous les paramètres et aussi en prenant en compte le transport de matière (impédance de diffusion par exemple).

2.5 Répétabilité des mesures, vieillissement des assemblages

Le vieillissement des assemblages membrane-électrodes est un phénomène connu, bien que son origine ne soit pas complètement déterminée. En outre, nous avons choisi de travailler avec des assemblages commerciaux pour que la méthode de fabrication soit fiable et contrôlée. Il s'avère néanmoins que nous avons dû faire face à divers problèmes : répétabilité des mesures, vieillissement des assemblages et dégradations accidentelles. Nous disposons de peu de données sur cette partie, qui, pour être complète, aurait nécessité, d'une part, beaucoup trop de temps (vieillissement sur plusieurs centaines d'heures) et, d'autre part, de contrôler le processus de fabrication des assemblages.

• Répétabilité et lots de fabrication

Tous les assemblages membrane-électrodes utilisés ont des caractéristiques identiques, détaillées dans un paragraphe précédent. A chaque commande, nous avons supposé que nous disposions d'assemblages issus de lots de fabrication différents. Au sein d'un même lot, les performances de la pile sont similaires, comme illustré sur la Figure 2-58.

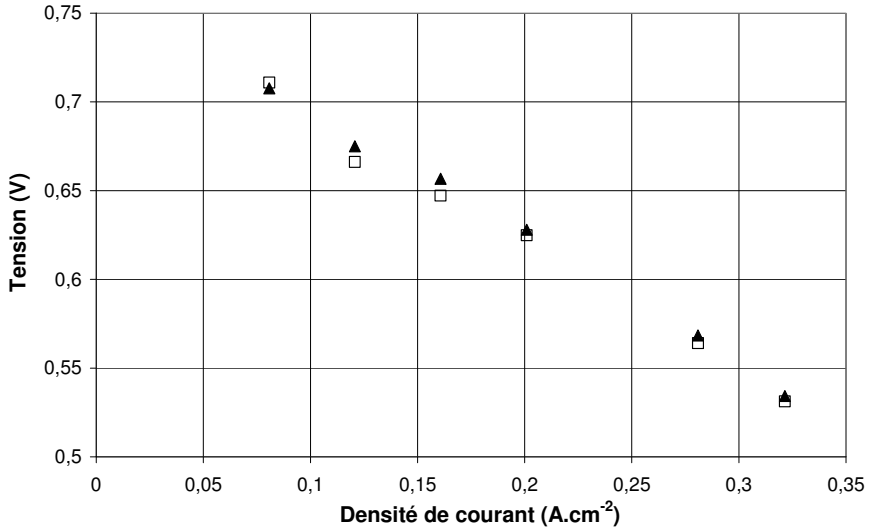


Figure 2-58 : Performances obtenues avec deux assemblages issus d'un même lot. Cathode : air, HR = 75%, λ_{O2} = 3 – Anode : H_2, HR = 75%, λ_{H2} = 3 – T_{pile} = 50°C

Sur la Figure 2-58, nous pouvons remarquer que l'écart entre les performances de la pile pour les deux assemblages, dans des conditions de fonctionnement identiques, est négligeable, et de l'ordre de 5 mV. L'analyse des spectres d'impédance ne montre aucune différence notable ; les deux spectres se superposent quasiment, et pour cette raison, ils ne sont pas reportés ici. L'origine de l'écart de tension, bien que négligeable, pourrait s'expliquer par : (i) de légères

différences de caractéristiques telles que la charge de platine entre les deux assemblages ou (ii) des variations de température et d'humidification.

Les différences de performances entre deux lots sont beaucoup plus marquées, comme le montre la Figure 2-59.

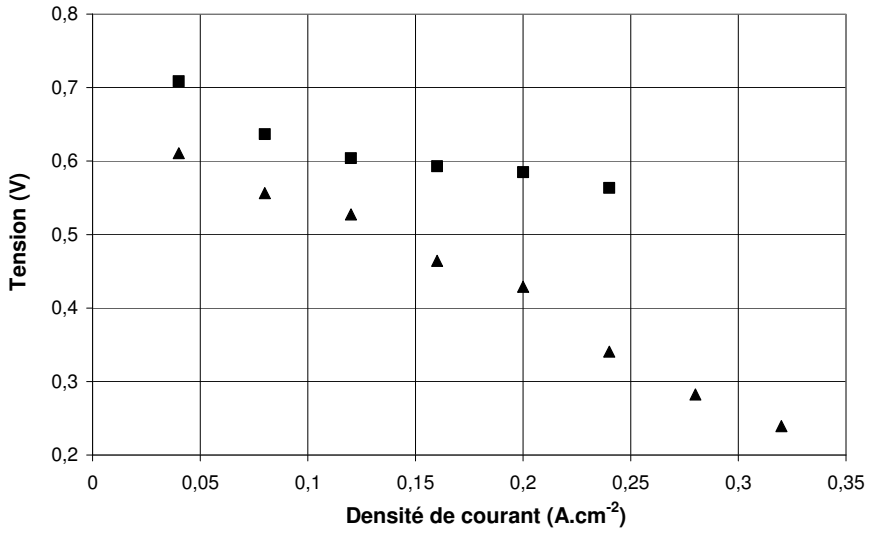


Figure 2-59 : Performances obtenues avec deux assemblages issus de deux lots différents. Cathode : air, HR = 50%, λ_{O2} = 3 – Anode : H_2, HR = 90%, λ_{H2} = 3 – T_{pile} = 60°C

Sur la Figure 2-59, l'écart de tension entre les deux assemblages est de l'ordre de 150 mV ! L'analyse des spectres d'impédance montre que la résistance ohmique est double pour l'assemblage le moins performant. Ceci peut provenir de caractéristiques différentes de Nafion® dont la structure est modifiée à cause du pressage à chaud, selon les conditions de température et la durée. Pour ce même assemblage, la résistance de transfert de charge est d'un tiers supérieure, à densité de courant identique, à l'assemblage le plus performant et la pseudo-capacité de l'élément à phase constante est 5 fois plus faible. Il est donc fort probable que la surface réellement active soit plus faible pour l'assemblage le moins performant. Ceci peut être dû à un problème de dispersion des particules de platine (charge moins élevée que prévue, taille des particules supérieure…) ou à des propriétés différentes de la couche active (moins de sites actifs).

Malgré nos multiples questions, le fabricant n'a pas souhaité nous détailler la méthode de fabrication des assemblages, pour des raisons de confidentialité. Nous nous demandons si la méthode de fabrication est bien établie et contrôlée. En effet, les lots que nous avons reçus pouvaient être visuellement très différents : la partie de membrane « nue », qui est en contact avec les joints pour assurer l'étanchéité de la cellule, pouvait être parfois très gondolée ou au contraire très plane. Bien que nous n'ayons pas d'expérience dans le pressage à chaud des assemblages, nous nous demandons si les conditions de pressage étaient identiques : le gondolement de la membrane traduisait-il une température d'assemblage un peu trop élevée ?

- **Vieillissement des assemblages**

Nous avons comparé sur la Figure 2-60 les performances obtenues avec le même assemblage, avec un écart de quarante jours de manipulations. Nous pouvons remarquer que l'écart entre les performances augmente avec la densité de courant. Pour les plus faibles densités de courant, nous n'observons toutefois pas de différences.

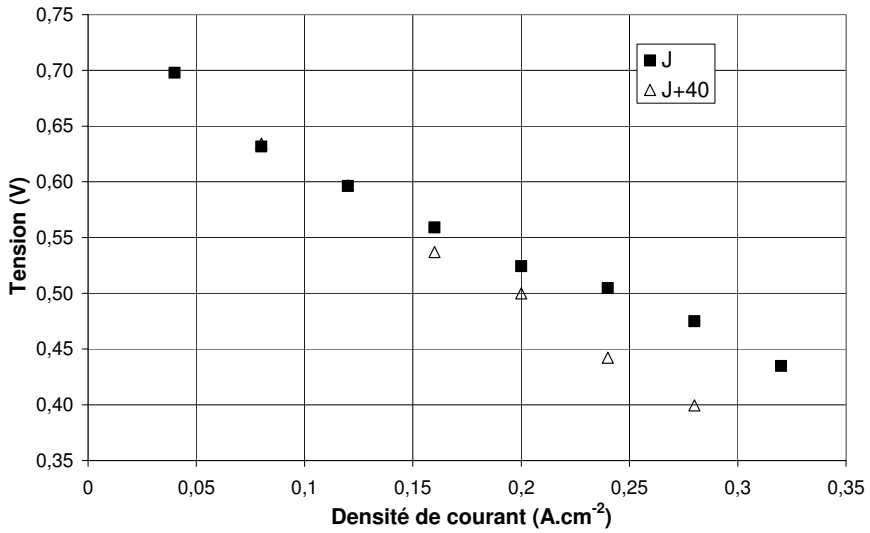


Figure 2-60 : Performances obtenues avec le même assemblage avec 40 jours d'écart. Cathode : air, HR = 68%, λ_{O2} = 2,1 – Anode : H_2, HR = 90%, λ_{H2} = 2 – T_{pile} = 60°C

L'analyse des spectres d'impédance montre que la résistance ohmique et la résistance de transfert de charge n'ont pas augmenté significativement entre les deux séries. La principale différence provient de la résistance de diffusion, qui a doublé au bout de quarante jours, alors que les autres paramètres sont quasiment identiques. Comme la surface active n'a apparemment pas été modifiée pendant cette période, il est possible que la différence provienne d'une modification de la couche de diffusion de gaz sous l'effet de la compression mécanique entre les deux plaques monopolaires.

Cette étude, bien que comportant peu de données, rejoint les observations d'autres travaux. Par exemple, dans l'étude de Fowler [49] et des références qui y sont citées, la membrane polymère n'est pas jugée responsable du vieillissement de la cellule. En effet, la durée de vie de la membrane peut atteindre 50000 h, selon les conditions opératoires ! La dégradation du Nafion®, déterminée par General Electric, serait due à l'attaque par le radical $HO_2^{\bullet}$. A courant imposé, la diminution de la tension est estimée par la plupart des auteurs à 10 $\mu V.h^{-1}$.De plus, un cycle démarrage/arrêt diminuerait la tension de 50 à 90 μV.

Fowler propose différentes hypothèses pour expliquer la diminution générale des performances dans une cellule :

- diminution apparente d'activité catalytique par frittage des particules de catalyseur, perte de catalyseur, dégradation du Nafion® en contact avec les sites actifs, empoisonnement du catalyseur ou dégradation du support carboné. *(augmentation de la résistance de transfert de charge)*
- diminution de la conductivité par contamination par des cations autres que les protons, dégradation du polymère, corrosion des plaques monopolaires qui augmente la résistance de contact, corrosion du support carboné ou cycles d'hydratation et thermiques conduisant au délaminage de l'électrode et de la membrane. *(augmentation de la résistance ohmique)*
- diminution du transport des réactifs à cause de la détérioration des propriétés de transport de matière due à la décomposition partielle du PTFE et/ou du Nafion® dans la couche active ou compaction de la couche de diffusion de gaz due aux contraintes mécaniques. *(augmentation de la résistance de diffusion)*

Kulikovsky [50] a étudié la dynamique de la dégradation des performances. Son étude a été menée à courant imposé, et la dégradation se manifeste par une diminution de tension. Celle-

ci n'est pas constante dans le temps : après une diminution linéaire, la tension chute rapidement jusqu'à devenir nulle. Il explique cette évolution par une onde de dégradation qui se propage le long des canaux d'alimentation en gaz. La génération locale du courant est interrompue du front de l'onde jusqu'au domaine le précédant. Ainsi, pour que le courant global soit délivré par la cellule, la densité de courant locale augmente au fur et à mesure que l'onde se propage, puisque la surface active se réduit.

A noter l'étude originale de Schulze [51] qui a analysé les assemblages membrane-électrodes après fonctionnement, au moyen de la microscopie électronique à balayage combinée à la spectroscopie X à énergie de dispersion. Il a ainsi pu mettre en évidence la dégradation des joints en silicone pendant le fonctionnement de la pile. Des particules de quelques microns contenant du silicium et de l'oxygène ont été retrouvées dans la couche active à l'anode et dans la couche de diffusion de gaz à la cathode. De plus, ces particules sont recouvertes en partie de platine, qui présente vraisemblablement une forte affinité avec ces dernières, ce qui conduit à la diminution de la surface active. Sur les différentes images montrées, on peut également noter la migration du platine de l'anode vers la cathode et la présence d'éléments oxydés dans tout l'assemblage.

- **Dégradations accidentelles**

L'installation électrique, pour l'analyse de la pile, schématisée précédemment sur la Figure 2-9 peut conduire à des dégradations accidentelles de la pile. En effet, si le courant imposé ne peut pas être débité par la pile, le galvanostat fournit le complément et la tension de la pile peut alors être négative. Ce cas a été étudié par Knigths [52] qui a établi des courbes de polarisation en alimentant l'anode avec un gaz inerte au lieu de l'hydrogène. La tension de cellule devient négative et le potentiel anodique atteint un niveau suffisant pour que l'oxydation de l'eau s'effectue (ceci est mis en évidence par la présence d'oxygène en sortie du compartiment anodique). Nous pensons alors que l'oxygène qui se dégage provoque le délaminage de l'électrode et de la membrane. Ceci conduit ensuite à l'écoulement d'une eau noirâtre, chargée en particules de carbone, en sortie de pile. Knigths pense que l'oxydation du support carboné, catalysée par le platine, peut également se produire suivant la réaction :

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \textbf{(2.149)}$$

Comme le support carboné est alors détruit au niveau des particules de platine, les zones de triple contact disparaissent. Nous avons pu observer qu'après une dégradation de ce type, même courte, les performances de la pile sont dramatiquement diminuées, et l'assemblage n'est plus utilisable. Toutefois, dans une application réelle, cette dégradation ne peut pas être rencontrée, puisque, même si le combustible est en défaut, la tension de la pile devient nulle mais pas négative.

En conclusion, pour limiter au maximum la dégradation d'un assemblage, nous avons évité les cyclages trop importants en humidification et en température. Pour cela, hors manipulation, les deux compartiments de la cellule sont alimentés par de l'air humide. Pendant la nuit (pendant une campagne de mesures) la cellule est maintenue en température et alimentée par de l'air humide dans chaque compartiment. Dans la suite, chaque assemblage membrane-électrodes est utilisé sur une période ne dépassant pas deux mois, pour des raisons de répétabilité.

3. Cinétique des réactions

Les réactions électrochimiques se produisant dans une pile à combustible sont des réactions catalytiques hétérogènes. De ce fait, elles sont limitées par la diffusion des réactifs et/ou par la cinétique de réaction sur le grain de catalyseur. Les expériences qui ont été menées ici ont pour but de déterminer les paramètres de diffusion des réactifs et de cinétique à chacune des deux électrodes.

3.1 Diffusion des réactifs dans l'assemblage

L'assemblage membrane-électrodes est un matériau composite et complexe, dont la structure présente des propriétés physiques très différentes. Il s'ensuit que la description de la diffusion des réactifs dans ces couches de dimensions caractéristiques différentes n'est pas aisée. Nous avons donc utilisé un modèle simplifié pour représenter un assemblage, en nous inspirant du modèle classique du film mince de Raistrick [53] et de Springer [54], couramment utilisé.

- **Modélisation de l'assemblage**

Sur la Figure 3-1, nous avons schématisé les différentes couches de l'assemblage membrane-électrodes. La membrane électrolyte, bien que représentée, n'est pas prise en compte par la suite. Pour accéder au site catalytique, le gaz réactif doit traverser successivement le diffuseur, constitué de fibres de carbone, diffuser dans l'espace offert entre les particules de carbone supportant le catalyseur et, enfin, dans une fine couche d'électrolyte entourant les particules de catalyseur. En effet, comme les réactions électrochimiques ont lieu sur les zones de triple contact, les particules de catalyseur qui ne sont pas entourées d'électrolyte ne sont pas actives.

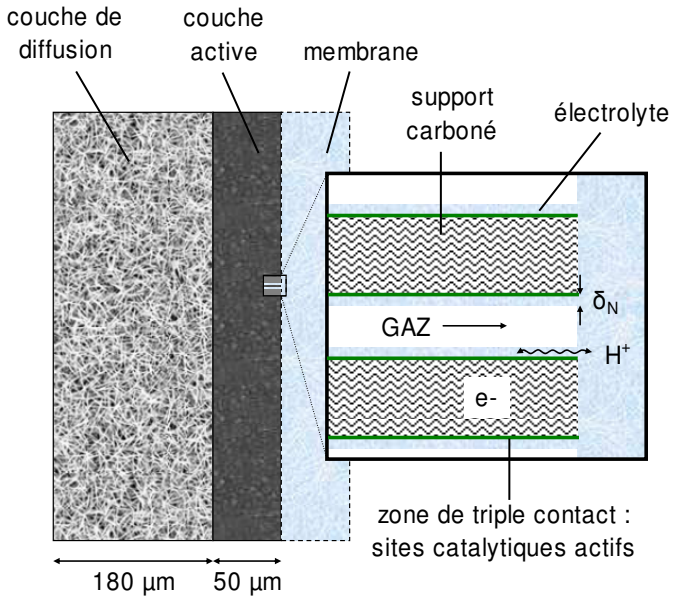


Figure 3-1 : Schéma d'un assemblage membrane-électrodes.
- Modèle de couche active -

La couche de diffusion de gaz est considérée comme un milieu poreux. La couche active, pour sa part, est représentée par des pores formés par le support carboné, qui sont recouverts d'une couche mince d'électrolyte. A l'interface entre les deux, on place, par une vue de l'esprit la surface offerte par les particules de catalyseur actives, de manière à constituer la zone de triple contact. Les réactifs sont donc consommés à l'interface entre le support carboné et la couche mince d'électrolyte. Dans ce modèle, le gaz ne diffuse pas à l'intérieur du support carboné mais dans les pores formés entre les particules de carbone. Les différents coefficients de diffusion doivent prendre en compte la porosité du milieu, et compte tenu de la taille des pores, la diffusion de Knudsen peut également intervenir.

Diffusion dans un milieu poreux :

On considère le milieu poreux de la Figure 3-2, où le volume accessible au fluide est constitué d'un faisceau de pores sinueux. Soit ε la porosité, qui est le rapport du volume des pores sur le volume total.

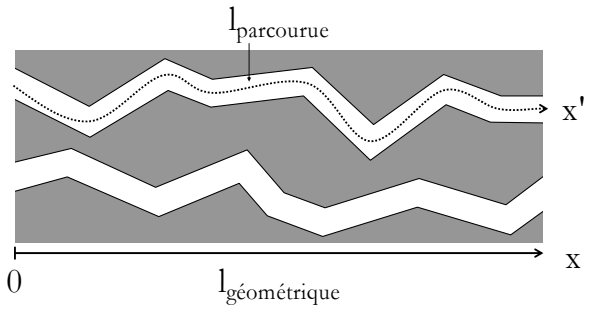


Figure 3-2 : Modèle des pores tortueux.

Par unité de section droite de pore, la densité de flux de réactif transporté par diffusion est, d'après la première loi de Fick :

$$J' = -\mathcal{D}\frac{dC}{dx'} \qquad \textbf{(3.1)}$$

où x' est compté le long du pore et $\mathcal{D}$ le coefficient de diffusion axiale dans le pore. Comme le montre la Figure 3-2, le trajet selon x' est plus long que celui selon l'axe x puisque le pore est sinueux. On suppose, qu'en moyenne, le rapport x'/x égale τ, que l'on définit comme la tortuosité des pores. La densité de flux J' peut alors s'écrire suivant l'axe x :

$$J' = -\frac{\mathcal{D}}{\tau}\frac{dC}{dx} \qquad \textbf{(3.2)}$$

La densité de flux J' se rapporte à la section des pores. Pour calculer la densité de flux J par rapport à la surface totale normale à l'axe x, il faut faire intervenir la porosité du milieu. En effet, en raison de la répartition aléatoire des pores, on peut remarquer que la surface moyenne des pores est proportionnelle à ε et la surface pleine à (1- ε). Il s'ensuit que :

$$J = \varepsilon\, J' = -\frac{\mathcal{D}\,\varepsilon}{\tau}\frac{dC}{dx} \qquad \textbf{(3.3)}$$

La relation (3.3) est analogue à la première loi de Fick et elle utilise les paramètres géométriques du milieu étudié, à savoir la longueur définie selon l'axe x et la surface totale, ce qui est plus pratique d'emploi. On pose alors un coefficient de diffusion effectif $\mathcal{D}_{eff}$, lié à la porosité et à la tortuosité du milieu considéré :

$$\mathcal{D}_{eff} = \frac{\mathcal{D}\,\varepsilon}{\tau} \qquad \textbf{(3.4)}$$

Pour simplifier la relation (3.4), comme la tortuosité est un paramètre beaucoup plus difficile à déterminer expérimentalement que la porosité, nous avons utilisé la relation de Bruggemann (3.5) pour estimer le coefficient de diffusion effectif. Cette relation suppose donc que la tortuosité est une fonction de la porosité.

$$\mathcal{D}_{eff} = \mathcal{D}\,\varepsilon^{3/2} \qquad \textbf{(3.5)}$$

Dans un liquide, le coefficient $\mathcal{D}$ est simplement le coefficient de diffusion moléculaire $\mathcal{D}_{mol}$ du constituant considéré. Dans ce cas, la diffusion est régie par le choc des molécules entre elles. Dans un gaz, on distingue deux cas selon les valeurs relatives du libre parcours moyen λ des molécules et du diamètre d des pores, comme schématisé sur la Figure 3-3.

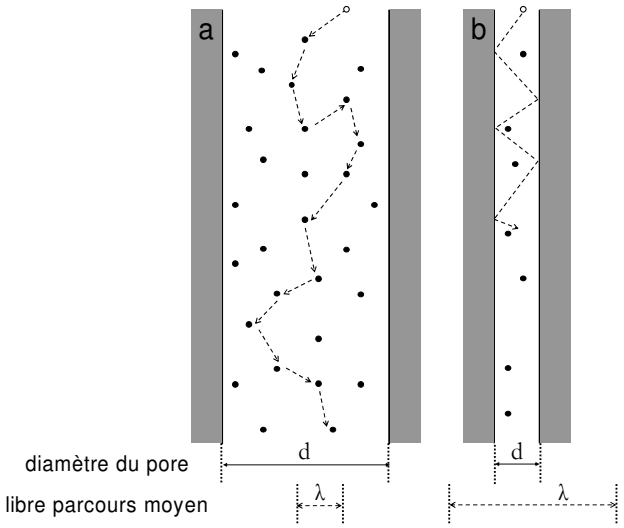


Figure 3-3 : a : Diffusivité moléculaire – b : Diffusivité en régime de Knudsen.

Le libre parcours moyen λ d'un gaz pur est donné à une température T (en Kelvin), et une pression P (en pascals), par la théorie cinétique des gaz :

$$\lambda = \frac{RT}{\pi\sqrt{2}P\mathcal{N}\,\sigma^2} \qquad \textbf{(3.6)}$$

où $\mathcal{N}$ est le nombre d'Avogadro et σ le diamètre moyen des molécules (tabulées par exemple en [55]). Le libre parcours moyen représente la distance moyenne parcourue par une molécule avant de subir une collision avec une autre molécule. Si le libre parcours moyen est beaucoup plus faible que le diamètre du pore (λ<<d), la diffusion s'effectue « normalement », c'est-à-dire par collisions des molécules entre elles, et le coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ est égal au coefficient de diffusion moléculaire $\mathcal{D}_{mol}$. Ceci correspond au cas de la Figure 3-3a.

Par contre, si le diamètre des pores est plus faible que le libre parcours moyen (d>> λ), les collisions des molécules contre les parois ne sont plus négligeables et régissent la diffusion. La diffusion est alors en régime de Knudsen, et est représentée par la Figure 3-3b. Le coefficient de diffusion de Knudsen qui en découle est donné approximativement par :

$$\mathcal{D}_K = \frac{1}{3}d\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \qquad \textbf{(3.7)}$$

où M est la masse molaire du gaz, exprimée en $kg.mol^{-1}$.

En régime intermédiaire, c'est-à-dire lorsque le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur du diamètre des pores, il existe des expressions plus ou moins sophistiquées combinant $\mathcal{D}_K$ et $\mathcal{D}_{mol}$. L'une des plus simples est la formule de Bosanquet :

$$\frac{1}{\mathcal{D}} = \frac{1}{\mathcal{D}_{mol}} + \frac{1}{\mathcal{D}_K} \qquad \textbf{(3.8)}$$

Comme la pile à combustible est alimentée par des mélanges binaires de gaz (oxygène ou hydrogène et eau) ou des mélanges ternaires (oxygène/inerte/eau ou hydrogène/inerte/eau), nous avons estimé plusieurs coefficients binaires de diffusion gaz-gaz. Nous avons suivi l'approche théorique de Chapman-Enskog, en utilisant les donnés de Gosse [55]. Les résultats pour les différents mélanges utilisés, à 333 K et 1 atm, sont reportés dans le Tableau 3-1

Binaire	Coefficient de diffusion moléculaire $\mathcal{D}_{mol}$ ($m^2.s^{-1}$)
O_2 / H_2O	$2{,}7.10^{-5}$
O_2 / N_2	$2{,}5.10^{-5}$
O_2 / He	$9{,}1.10^{-5}$
H_2 / H_2O	$9{,}9.10^{-5}$
H_2 / N_2	$9{,}1.10^{-5}$
H_2O / N_2	$2{,}7.10^{-5}$
H_2O / He	$7{,}7.10^{-5}$

Tableau 3-1 : Coefficients de diffusion moléculaire pour des mélanges binaires de gaz, à 333 K et 1 atm.

Au vu des valeurs des coefficients de diffusion des mélanges binaires du Tableau 3-1, on peut remarquer que la diffusion des deux réactifs est quasiment indépendante des trois diluants considérés. Seul le mélange oxygène/hélium présente un coefficient de diffusion très différent des deux autres (oxygène/eau et oxygène/azote). Nous avons en effet travaillé avec des

mélanges oxygène/hélium pour modifier notablement les propriétés de diffusion par rapport à l'azote. Ceci sera explicité par la suite. Quoiqu'il en soit, comme la majorité des expériences ont été réalisées avec des mélanges de réactifs comportant de l'eau et éventuellement de l'azote, nous simplifions la diffusion dans les mélanges ternaires en utilisant des coefficients binaires approximatifs. Pour l'hydrogène, on choisit donc un coefficient de diffusion moléculaire de $\mathcal{D}_{mol,H2} = 9.10^{-5}$ m^2.s^{-1} et pour l'oxygène $\mathcal{D}_{mol,O2} = 3.10^{-5}$ m^2.s^{-1}. Déterminons maintenant les dimensions caractéristiques des différentes couches de l'assemblage membrane-électrodes, ainsi que les coefficients de diffusion qui y sont associés pour chacun des réactifs.

- Couche de diffusion de gaz

La couche de diffusion est un papier carboné Toray™, traité avec du PTFE, de 180 µm d'épaisseur. Argyropoulos [56] a évalué la porosité de cette couche à $\varepsilon = 0{,}77$, sans compression de l'assemblage entre les plaques monopolaires. A l'aide d'images réalisées au microscope, il a également mesuré une taille moyenne des pores entre 20 et 50 µm. Dans cette configuration, la diffusion de Knudsen est négligeable, et ceci sera justifié par le calcul du libre parcours moyen, dans le paragraphe suivant. Springer [57] estime que, une fois comprimé, la porosité est réduite et qu'elle varie entre 0,2 et 0,6. Il choisit pour son étude la valeur intermédiaire de 0,4.

Ainsi, nous avons considéré que la porosité de cette couche est de 0,4 et que, bien que l'assemblage membrane-électrodes soit comprimé entre les plaques monopolaires, la taille des pores est suffisamment élevée (une dizaine de micromètres) pour que la diffusion de Knudsen soit négligeable. Les coefficients de diffusion effectifs dans la couche de diffusion de gaz sont alors estimés à l'aide de la relation (3.5) :

$$\mathcal{D}_{eff,H2} = 2.10^{-5}\ \mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$$

$$\mathcal{D}_{eff,O2} = 0{,}8.10^{-5}\ \mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$$

- Diffusion gaz-gaz dans la couche active

D'après le fabricant, la couche active a une épaisseur de 50 µm dans nos assemblages membrane-électrodes et elle est constituée de particules de carbone (Vulcan® XC-72) supportant le catalyseur. Selon E-TEK™, la taille des particules de carbone est d'environ 30 nm, ce qui conduit vraisemblablement à des tailles de pores du même ordre de grandeur. Dans son étude sur la distribution de taille de pores, Kong [58] montre en effet que la plus grande partie du volume poreux correspond à des pores de 30 nm à 60 nm de diamètre. Escribano [59], par thermoporométrie sur des assemblages pressés, a mesuré des tailles de pores de l'ordre de 20 nm.

Selon la méthode de préparation de l'électrode, Fischer [60] a estimé que la porosité de la couche active valait entre 0,2 et 0,35. Cet ordre de grandeur est confirmé par Gode [61], qui a évalué la porosité à 0,3 par imagerie au microscope électronique à balayage. Cette même valeur a été utilisée par Bernardi [62] dans sa modélisation.

La diffusion du gaz dans les pores de la couche active est vraisemblablement limitée par la diffusion de Knudsen. Pour le vérifier, calculons le libre parcours moyen des molécules d'hydrogène et d'oxygène, à 333 K et sous 1 atm, par la relation (3.6) et à l'aide des valeurs de diamètre moyen de molécules de Gosse [55] :

$$\lambda_{H2} = 128\ \mathrm{nm}$$

$$\lambda_{O2} = 92\ \mathrm{nm}$$

La taille des pores de la couche active est donc de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen. Le régime de diffusion est donc intermédiaire : les collisions ont lieu à la fois entre molécules (diffusivité moléculaire) et contre les parois (diffusivité de Knudsen). Le coefficient de diffusion global est calculé par la relation de Bosanquet (3.8). Sur la Figure 3-4, nous avons tracé le coefficient de diffusion effectif global dans la couche active, en fonction de la taille des pores.

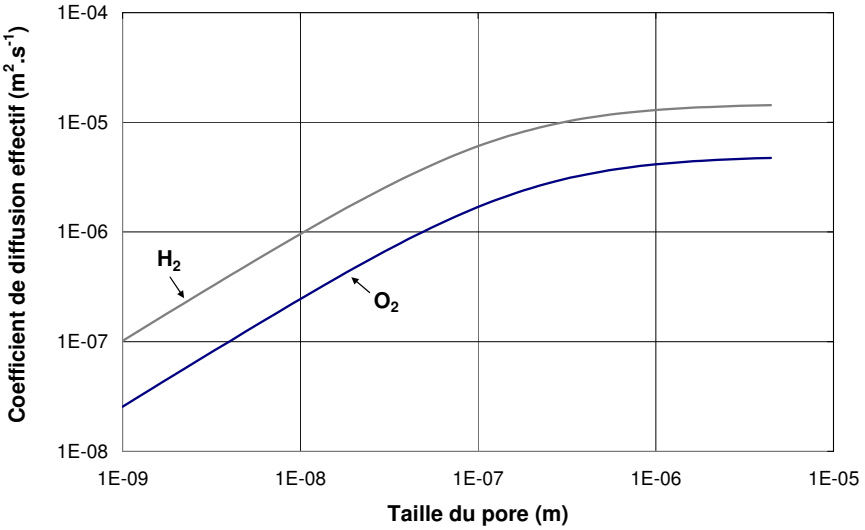


Figure 3-4 : Coefficient de diffusion gaz-gaz effectif global dans la couche active en fonction de la taille des pores.

Le graphique de la Figure 3-4 montre que la diffusion de Knudsen est négligeable lorsque la taille des pores est supérieure à 1 µm, ce qui justifie les hypothèses et le calcul du coefficient de diffusion dans la couche de diffusion de gaz. Si l'on suppose que la taille des pores dans la couche active est de 30 nm et la porosité de 0,3, les coefficients de diffusion correspondants valent :

$$\mathcal{D}_{\mathrm{eff,\,H2}} = 3.10^{-6}\ \mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$$

$$\mathcal{D}_{\mathrm{eff,\,O2}} = 7.10^{-7}\ \mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$$

- <u>Diffusion et solubilité dans la fine couche d'électrolyte</u>

L'épaisseur de la couche mince d'électrolyte sur les grains de catalyseur est estimée par Lee [12] à 100 nm, à partir de mesures électrochimiques sur une cellule. Cette même valeur a été utilisée par Gode [61] et Da Silva [63] dans leurs modèles. Cheng [11], qui a étudié la morphologie des couches actives par microscopie électronique à transmission, a observé que la couche de Nafion® n'est pas répartie uniformément. Selon ses calculs, si la quantité de Nafion® introduite recouvre toute la surface offerte par le support carboné, l'épaisseur correspondante est de 3 nm. Sur les images réalisées, la couche de Nafion® n'est pas uniforme et son épaisseur peut atteindre entre 10 nm et 100 nm, ce qui signifie que certaines zones ne sont pas recouvertes.

Il existe quelques études de diffusion et de solubilité de l'oxygène dans le Nafion®, notamment, celles de Parthasarathy [64] et [65], Gode [22], Gottesfeld [66] et Zhang [67] et pour l'hydrogène, celles de Gode [22] et Maruyama [68]. Les méthodes utilisées et les conditions de mesure sont très variables, tout comme le prétraitement subi par la membrane. De ce fait, les valeurs obtenues sont très dispersées, d'environ un ordre de grandeur. Nous avons utilisé les valeurs de Gode [22], qui présentent l'avantage d'être disponible pour l'hydrogène et l'oxygène, à

la température à laquelle nous avons travaillé. Les solubilités et coefficients de diffusion dans le Nafion®, à 333 K et 1 atm sont reportés dans le Tableau 3-2. En fonction de l'humidité relative du gaz, le Nafion® se gonfle plus ou moins en eau, et, comme les propriétés de solubilité et de diffusion y sont liées, les mesures ont été effectuées à différents niveaux d'humidité.

Gaz	Humidité relative	Coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ ($m^2.s^{-1}$)	Solubilité S ($mol.m^{-3}$)
O_2	35%	$1{,}1.10^{-10}$	4,6
O_2	56%	$1{,}4.10^{-10}$	4,1
O_2	60%	$1{,}5.10^{-10}$	4,0
O_2	75%	$1{,}7.10^{-10}$	3,8
H_2	43%	$2{,}2.10^{-10}$	4,2
H_2	53%	$4{,}4.10^{-10}$	2,7
H_2	76%	$7{,}1.10^{-10}$	2,0
H_2	87%	10.10^{-10}	1,7

Tableau 3-2 : Valeurs de solubilité et coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans le Nafion®, selon l'humidité relative, à 333 K et 1 atm. - Valeurs issues de Gode [22] -

Dans le Tableau 3-2, on remarque que pour l'oxygène le coefficient de diffusion et la solubilité varient peu avec l'humidité relative, alors que les variations sont beaucoup plus importantes pour l'hydrogène. On note également que l'hydrogène est moins soluble que l'oxygène, mais qu'il diffuse mieux. Comme la pile fonctionne en général avec des gaz saturés ou proches de la saturation, nous avons retenu les valeurs à 75% d'humidité relative.

Comme les réactifs doivent diffuser à travers la fine couche d'électrolyte pour rejoindre le catalyseur, la surface de diffusion n'est pas égale à la surface géométrique, et nous la supposerons égale à la surface offerte par les sites catalytiques actifs. La rugosité γ de l'électrode est définie comme le rapport de la surface active de l'électrode par la surface géométrique :

$$\gamma = \frac{\text{surface active d'électrode}}{\text{surface géométrique}} \tag{3.9}$$

La rugosité est égale à 1 pour une électrode parfaitement lisse, et supérieure à 1 dans la plupart des cas. Dans le cas des électrodes d'une pile à combustible à membrane, Ciureanu [69] a estimé la rugosité à 200 par voltamétrie cyclique. Pozio [70] a rassemblé différentes valeurs mesurées de rugosité par différents auteurs, et notamment pour des charges en platine inférieures à celles que nous avons utilisées. Selon les sources et les caractéristiques de l'électrode (charge en platine, rapport Pt/C…), la rugosité peut varier d'un ordre de grandeur, entre 100 et 1000 environ. Nous avons estimé que la rugosité de notre assemblage doit s'approcher de 200.

Le Tableau 3-3 récapitule les différentes grandeurs caractéristiques retenues, où m_g est le coefficient de partage entre la concentration du réactif dans le gaz et celle dans le Nafion®, défini selon la relation (3.14).

		Couche active	
	Couche de diffusion	Support carboné	Couche d'électrolyte
Epaisseur δ (m)	180.10^{-6}	50.10^{-6}	100.10^{-9}
Taille des pores d (m)	20.10^{-6}	30.10^{-9}	-
	$\varepsilon = 0,4$	$\varepsilon = 0,3$	$\gamma = 200$
$\mathcal{D}_{H2}$ **($m^2.s^{-1}$)**	2.10^{-5}	3.10^{-6}	$7,1.10^{-10}$ $S_{H2} = 2,0$ mol.m^{-3} $m_{H2} = 17,4$
$\mathcal{D}_{O2}$ **($m^2.s^{-1}$)**	$0,8.10^{-5}$	7.10^{-7}	$1,7.10^{-10}$ $S_{O2} = 3,8$ mol.m^{-3} $m_{O2} = 9,2$

Tableau 3-3 : Grandeurs caractéristiques de l'assemblage membrane-électrodes, à 333 K et 1 atm.

Les grandeurs reportées dans le Tableau 3-3 sont données à titre qualitatif plus que quantitatif pour plusieurs raisons :

- la grande variabilité des données disponibles dans la littérature.
- la difficulté pour définir géométriquement le milieu avec des pores qui sont en réalité des espaces entre particules plus que des cylindres.
- l'impossibilité de mesurer la porosité des milieux in situ, c'est-à-dire comprimés entre les deux plaques monopolaires.
- l'absence de standard de fabrication des assemblages, amenant chaque auteur à utiliser son propre protocole qui conduit à des propriétés de matériaux différentes.
- l'approximation de la diffusion gaz-gaz dans les mélanges ternaires par un coefficient de diffusion moyen dans un binaire.

• Estimation des coefficients de transfert de matière

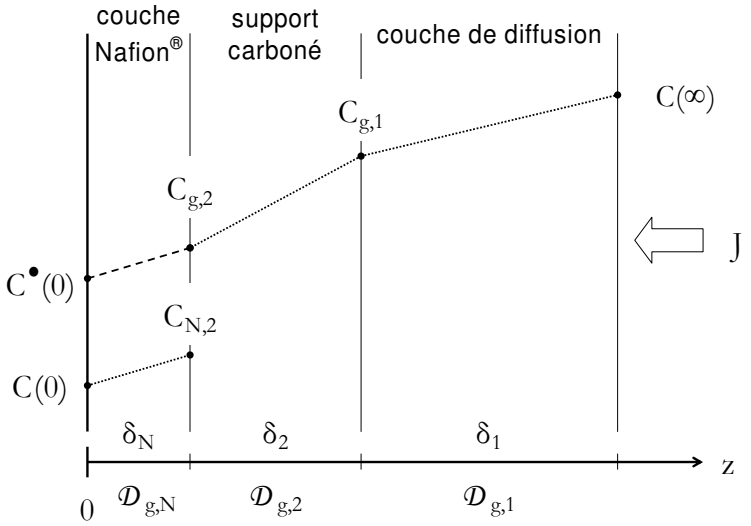


Figure 3-5 : Représentation du transfert de matière dans l'assemblage membrane-électrodes.

Comme nous avons fixé l'ordre de grandeur des tailles et des coefficients de diffusion dans les différentes couches de l'assemblage membrane-électrodes, nous avons cherché à déterminer quelle couche est limitante pour le transfert de matière. La diffusion de matière est ramenée à un problème à une dimension. Dans la couche active, nous nous sommes placés dans le cas où le gaz diffuse dans toute l'épaisseur du support carboné. Au niveau de la couche

d'électrolyte, le gaz se solubilise dans le Nafion® selon une loi de partage linéaire (loi de Henry) et, à cet endroit, nous faisons intervenir la rugosité de l'électrode. Nous supposons qu'il n'y a pas de résistance de transfert de matière à l'interface.

Dans cette représentation, reportée sur la Figure 3-5, le transfert de matière entre le canal de distribution de la plaque monopolaire et l'assemblage membrane-électrodes n'est pas pris en compte. En effet, on ne dispose pas de corrélation permettant d'estimer le coefficient de transfert de matière dans la plaque monopolaire utilisée, de type plots, décrite dans le chapitre suivant, car l'écoulement n'y est pas simple. Pour l'autre type de plaques monopolaires (serpentin) le gaz s'écoule dans des canaux, en régime laminaire établi. Ainsi, le coefficient de transfert de matière peut être estimé grâce à la corrélation de Lévêque, selon Cœuret [71](p134) :

$$Sh = 1{,}85\left[Re.Sc.\frac{d_P}{L_P}\right]^{1/3} \qquad \textbf{(3.10)}$$

où d_P est le diamètre hydraulique du canal (0,77 mm) et L_P sa longueur (5 cm).

Les critères de Reynolds, Schmidt et Sherwood sont respectivement définis par :

$$Re = \frac{d_P.u.\varrho}{\mu}, \quad Sc = \frac{\mu}{\varrho.\mathcal{D}} \quad \text{et} \quad Sh = \frac{k_P.d_P}{\mathcal{D}} \qquad \textbf{(3.11)}$$

où μ est la viscosité dynamique du gaz considéré, ϱ sa masse volumique, $\mathcal{D}$ le coefficient de diffusion du réactif, u la vitesse débitante ($m.s^{-1}$) et k_P le coefficient de transfert de matière dans la plaque monopolaire.

Des relations (3.10) et (3.11), on tire :

$$k_P = 1{,}85\frac{\mathcal{D}}{d_P}\left[\frac{u.d_P^{\,2}}{\mathcal{D}.L_P}\right]^{1/3} \qquad \textbf{(3.12)}$$

Pour des débits volumiques de gaz variant entre 0,4 et 4 $cm^3.s^{-1}$, sachant qu'il y a 5 canaux en parallèle, on obtient :

- k_P entre 2.10^{-1} et 6.10^{-1} $m.s^{-1}$ pour l'hydrogène avec un coefficient de diffusion de 9.10^{-5} $m^2.s^{-1}$ (voir paragraphe précédent).
- k_P entre 1.10^{-1} et 3.10^{-1} $m.s^{-1}$ pour l'oxygène avec un coefficient de diffusion de 3.10^{-5} $m^2.s^{-1}$ (voir paragraphe précédent).

Le flux de matière transféré sur une surface A est lié au gradient de concentration ΔC et à un coefficient de transfert de matière k, dans la couche considérée, par :

$$J = k\ \Delta C\ A \qquad \textbf{(3.13)}$$

Si l'on représente le transfert de matière par le modèle de Nernst, le coefficient de transfert de matière est simplement lié à l'épaisseur de la couche de diffusion δ et au coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ dans la couche considérée. A l'interface avec la couche de Nafion®, on suppose que le gaz se solubilise selon une loi linéaire de type Henry et on définit alors un coefficient de partage m_g entre la concentration du réactif dans le gaz et celle dans le Nafion® :

$$C_{g,2} = m_g\ C_{N,2} \qquad \textbf{(3.14)}$$

De la même manière, on définit une concentration fictive $C^{\bullet}(0)$ qui représente la concentration en réactif dans la phase gaz qui serait en équilibre avec la concentration dans le Nafion® à l'interface C(0) :

$$C^{\bullet}(0) = m_g\, C(0) \qquad \textbf{(3.15)}$$

Dans la représentation de la Figure 3-5, on peut donc écrire, pour les différentes couches :

$$J = k_{g,1}\,(C(\infty) - C_{g,1}) = \frac{\mathcal{D}_{g,1}}{\delta_1}(C(\infty) - C_{g,1}) \qquad \textbf{(3.16)}$$

$$J = k_{g,2}\,(C_{g,1} - C_{g,2}) = \frac{\mathcal{D}_{g,2}}{\delta_2}(C_{g,1} - C_{g,2}) \qquad \textbf{(3.17)}$$

$$J = k_N\,(C_{N,2} - C(0)) = \frac{\gamma\,\mathcal{D}_{g,N}}{\delta_N}(C_{N,2} - C(0)) \qquad \textbf{(3.18)}$$

Le flux de réactif est ici rapporté à l'unité de surface géométrique de l'électrode. A ce titre, il serait plus précis de parler de densité de flux. Dans la couche d'électrolyte, nous avons pris en compte la surface réelle de l'électrode, par l'intermédiaire de la rugosité. Le modèle est ici approximatif puisque le réactif est consommé au fur et à mesure qu'il pénètre dans le pore. Pour pouvoir prendre en compte cet effet, il faudrait d'une part utiliser un modèle en 2 dimensions, et d'autre part être en mesure de calculer la consommation locale en réactif dans le pore. En effet, la densité de courant locale n'est pas constante et dépend entre autres de la cinétique de la réaction électrochimique, de la conductivité ohmique du support carboné, de la conductivité ionique de la fine couche d'électrolyte… Le transfert de matière dans la fine couche d'électrolyte s'effectue donc en parallèle par rapport au transfert dans le pore et non en série. Le cas que nous avons étudié, bien qu'il ne décrive pas exactement l'ensemble des transferts et le puits réactionnel, est le plus défavorable car le flux de réactif doit diffuser en totalité dans la profondeur du pore avant d'accéder à la fine couche d'électrolyte.

On peut définir un coefficient de transfert global k_G par rapport à la phase gaz, c'est-à-dire par rapport aux concentrations extrêmes $C(\infty)$ et $C^{\bullet}(0)$:

$$J = k_G\,(C(\infty) - C^{\bullet}(0)) \qquad \textbf{(3.19)}$$

Le coefficient de transfert de matière global peut s'exprimer simplement en fonction de tous les coefficients de transfert de matière précédemment définis par :

$$\frac{1}{k_G} = \frac{1}{k_{g,1}} + \frac{1}{k_{g,2}} + \frac{m_g}{k_N} \qquad \textbf{(3.20)}$$

Nous avons calculé les coefficients de transfert de matière pour l'hydrogène et l'oxygène, à partir des données du Tableau 3-3, à 333 K et 1 atm. Les résultats sont reportés dans le Tableau 3-4.

	$k_{g,1}$ (m.s^{-1})	$k_{g,2}$ (m.s^{-1})	k_N (m.s^{-1})	k_N/m_g (m.s^{-1})	k_G (m.s^{-1})
Hydrogène	$1{,}1.10^{-1}$	$6{,}0.10^{-2}$	$1{,}4.10^{-0}$	$8{,}2.10^{-2}$	**$2{,}6.10^{-2}$**
Oxygène	$4{,}4.10^{-2}$	$1{,}4.10^{-2}$	$3{,}4.10^{-1}$	$3{,}7.10^{-2}$	**$8{,}3.10^{-3}$**

Tableau 3-4 : Coefficients de transfert de matière dans les différentes couches de l'assemblage, à 333 K et 1 atm.

Dans le Tableau 3-4, on constate que le coefficient de transfert de matière global k_G, pour l'hydrogène et l'oxygène, est de l'ordre de 10^{-2} – 10^{-3} m.s^{-1}. La diffusion est limitée globalement par les différentes couches de l'assemblage, car les coefficients de transfert de matière ne varient pas de plus d'un ordre de grandeur. Cependant, le coefficient de transfert dans la fine couche de Nafion® k_N est supérieur d'un ordre de grandeur au coefficient de transfert global k_N/m_g dans la fine couche de Nafion® (c'est-à-dire la solubilisation et la diffusion). Ceci signifie que, dans l'assemblage membrane-électrodes, la diffusion du réactif dans la fine couche de Nafion® est moins limitante que la diffusion gaz-gaz (couche de diffusion et support carboné) et que la solubilisation du réactif dans le Nafion®. Alors que les coefficients de diffusion de l'oxygène dans les différentes couches sont plus faibles que ceux de l'hydrogène, comme l'oxygène est plus soluble dans le Nafion® que l'hydrogène, les coefficients de transfert de matière globaux sont proches.

L'ordre de grandeur des coefficients de transfert de matière dans la plaque monopolaire est proche de ceux de l'assemblage membrane-électrodes (Tableau 3-4), ce qui signifie qu'il ne devrait pas être négligé, du moins pour la plaque monopolaire de type serpentin. Cependant, comme on ne dispose pas de corrélation permettant d'estimer le coefficient de transfert de matière dans la plaque monopolaire de type plots, utilisée dans toutes les manipulations de ce chapitre, nous l'avons négligé.

Dans cette étude, le problème est largement simplifié : approche selon une dimension, mélanges binaires de gaz, prise en compte uniquement de la diffusion, linéarisation de la solubilité des réactifs dans le Nafion®… Ceci nous permet d'estimer l'ordre de grandeur des coefficients de transfert de matière dans l'assemblage membrane-électrodes, et de pallier, en partie, le manque de caractéristiques physiques sur les différents milieux. La principale conclusion de cette analyse est que le transfert de matière semble limité par la diffusion gaz-gaz dans le support carboné de l'électrode et par la solubilisation des réactifs dans le Nafion®, phénomène pour lequel nous disposons de trop peu de données pour établir un modèle plus développé que la loi de Henry.

3.2 Etude de la cinétique anodique par dilution de l'hydrogène

Comme la cinétique de réduction de l'oxygène sur le platine est beaucoup plus lente que l'oxydation de l'hydrogène, la plupart des études se focalisent sur la cathode des piles à combustible. Néanmoins, la cinétique de l'oxydation de l'hydrogène n'est pas infiniment rapide et pourrait être limitante. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier la réponse anodique de la pile à combustible, par le biais de la dilution de l'hydrogène. Selon les résultats obtenus, il sera alors possible de négliger ou non l'anode dans la réponse totale de la pile. Examinons d'abord les mécanismes de l'oxydation.

- **Oxydation de l'hydrogène**

Malgré son importance, notamment pour les piles à combustible, la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur platine en milieu acide a été beaucoup moins étudiée que son inverse, le dégagement de l'hydrogène. Le mécanisme suivant est en général proposé pour l'oxydation de l'hydrogène :

$$H_2 \leftrightarrow 2H_{ads} \qquad \textit{(réaction de Tafel)}$$

$$H_2 \leftrightarrow H_{ads} + H^+ + e^- \qquad \textit{(réaction de Heyrovsky)}$$

$$H_{ads} \leftrightarrow H^+ + e^- \qquad \textit{(réaction de Volmer)}$$

où H_{ads} représente l'hydrogène adsorbé sur un site actif du catalyseur.

La première étape est l'adsorption dissociative de l'hydrogène avec transfert simultané d'un électron (réaction de Heyrovsky) ou non (réaction de Tafel). La seconde étape est la réaction de Volmer. Ceci conduit donc à deux mécanismes possibles, référés respectivement comme mécanismes de Heyrovsky-Volmer ou Tafel-Volmer. Ces réactions, réversibles, expliquent également le mécanisme de la réaction du dégagement d'hydrogène.

L'hydrogène adsorbé H_{ads} est donc le réactif intermédiaire et son interaction avec le catalyseur régit la cinétique. On distingue deux états possibles pour H_{ads} : l'état fortement adsorbé (*« underpotentially deposited hydrogen »*, H_{upd} selon les notations de Conway) et l'état faiblement adsorbé (*« overpotentially deposited hydrogen »*, H_{opd}) au sens thermodynamique. L'état physique réel de ces deux états est toujours l'objet de nombreuses études. Quoiqu'il en soit, dans la plupart des modèles cinétiques, l'adsorption de l'hydrogène sur les sites actifs est représentée par une isotherme de type Langmuir ou Temkin. L'étude cinétique de la réaction d'oxydation d'hydrogène est compliquée par le fait que la diffusion de l'hydrogène est souvent limitante dans les systèmes classiques d'étude (électrode tournante en solution). On utilise donc plutôt des électrodes tournantes à haute vitesse, des microélectrodes ou des électrodes à diffusion de gaz.

Dans son étude sur l'influence de la chimisorption de l'hydrogène, Conway [72] a rassemblé les valeurs cinétiques de l'oxydation de l'hydrogène sur du platine, en milieu acide. Les pentes de Tafel reportées à 22°C ou 25°C sont de l'ordre de 30 à 40 $mV.dec^{-1}$, sur platine lisse, noir de platine ou platine supporté sur du carbone. Les densités de courant d'échange (rapportées à la surface réelle de catalyseur) varient, selon les auteurs, entre 1 et 30 $mA.cm^{-2}$. La grande variabilité de ce paramètre s'explique d'une part par la difficulté à estimer la surface réelle de catalyseur et, d'autre part, par le manque de reproductibilité de l'activité électrocatalytique, par exemple selon l'état de propreté de l'électrode. L'étude de Croissant [73], citée par Conway, porte sur des électrodes Pt/C où est dispersée de la polyaniline, polymère électrolyte choisi pour la reproductibilité de sa préparation et sa stabilité. Pour les plus fortes charges en platine, de 100 à 327 $\mu g.cm^{-2}$, ainsi que sur platine lisse, les pentes de Tafel sont comprises entre 30 et 40 $mV.dec^{-1}$, à 25°C. Selon ces mêmes auteurs, ces valeurs peuvent s'expliquer par une réaction avec fort recouvrement d'hydrogène contrôlée soit par la réaction de Tafel, ce qui induirait une pente de $RT/2\mathcal{F}$ (30 $mV.dec^{-1}$ à 25°C), soit par la réaction de Heyrovsky où la pente vaut $2RT/3\mathcal{F}$ (40 $mV.dec^{-1}$). La densité de courant d'échange est estimée entre 1,5 et 2 $mA.cm^{-2}$, quelle que soit la charge en platine, mais également sur platine lisse. L'étude de Mello [74] sur électrode tournante en platine recouverte d'un film de Nafion® aboutit aux mêmes valeurs de pentes de Tafel, c'est-à-dire entre 30 et 40 $mV.dec^{-1}$, à 25°C.

Markovic [75] a analysé la cinétique de l'oxydation et du dégagement d'hydrogène sur des faces cristallines bien définies de platine, en solution acide. La conclusion principale qu'il tire de

ses résultats expérimentaux est que les paramètres cinétiques, c'est-à-dire les pentes de Tafel et les densités de courant d'échange varient selon la face cristalline mise en jeu. Ses résultats sont reportés dans le Tableau 3-5.

Face cristalline	Pente de Tafel	Pente de Tafel à 298K ($mV.dec^{-1}$)	Densité de courant d'échange à 303K ($mA.cm^{-2}$)	Mécanisme	Etape limitante
Pt(110)	$RT/2\mathcal{F}$	30	0,98	Tafel-Volmer	Tafel
Pt(100)	$RT/3\mathcal{F}$ [a]	20	0,60		
	$2RT/\mathcal{F}$ [b]	120		Heyrovsky-Volmer	Heyrovsky
Pt(111)	$\approx RT/\mathcal{F}$	60	0,45	Tafel-Volmer, Heyrovsky-Volmer	

[a] Faibles densités de courant. [b] Fortes densités de courant.

Tableau 3-5 : Valeurs cinétiques de l'oxydation et du dégagement d'hydrogène sur différentes faces cristallines de Pt en milieu acide (0,05 $mol.L^{-1}$ H_2SO_4) extraites de [75].

Selon Markovic, l'activité catalytique des faces cristallines du platine varie dans l'ordre Pt(111) < Pt(100) < Pt(110). Les densités de courant d'échange, reportées dans le Tableau 3-5, sont dans l'ordre de grandeur des données qui précèdent. Les pentes de Tafel quant à elles varient notablement selon la face cristalline. Les valeurs de pente de Tafel généralement observées sur nanoparticules de platine ou platine massif (platine sous forme polycristalline), de 30 $mV.dec^{-1}$ environ s'approchent de celles obtenues sur la face Pt(110), la plus active. Ceci pourrait signifier que la pente de Tafel est mixte entre la face (110) et les deux autres, moins actives. Dans ce cas, l'étape limitant la vitesse serait la réaction de Tafel.

De manière analogue aux études de l'oxydation de l'hydrogène, la pente de Tafel obtenue pour le dégagement de l'hydrogène sur platine en milieu acide est d'environ 30 $mV.dec^{-1}$. Dans son étude sur microélectrode, Tavares [76] a obtenu des pentes de Tafel d'environ 40 $mV.dec^{-1}$ à 25°C et une densité de courant d'échange de 0,4 $mA.cm^{-2}$. Les résultats de Conway [77] sont similaires : à 25°C, la pente de Tafel observée est de 36 $mV.dec^{-1}$ et la densité de courant d'échange varie entre 3,2 $mA.cm^{-2}$ et 1,6 $mA.cm^{-2}$, selon l'état d'activation de l'électrode. En milieu basique, les pentes de Tafel sont identiques, et les densités de courant d'échange inférieures d'environ un ordre de grandeur, comme le montrent les travaux de Elam [78], à 23°C, et Tilak [79], à 25°C. Les paramètres cinétiques du dégagement et de l'oxydation de l'hydrogène sont reportés dans le Tableau 3-6.

Pente de Tafel	Pente de Tafel à 298K ($mV.dec^{-1}$)	Densité de courant d'échange à 298K ($mA.cm^{-2}$)
de $RT/2\mathcal{F}$ à $2RT/3\mathcal{F}$	de 30 à 40	de 0,5 à 30

Tableau 3-6 : Résumé des paramètres cinétiques extraits de la littérature pour l'oxydation ou le dégagement de l'hydrogène sur platine, en milieu acide.

Pour ramener la densité de courant d'échange du Tableau 3-6 à la surface géométrique de l'assemblage membrane-électrodes utilisé en pile, il faut tenir compte de la rugosité de l'électrode γ, estimée précédemment à 200. Ainsi, la densité de courant d'échange (géométrique) doit être de l'ordre de 0,1 à 6 $A.cm^{-2}$. Il s'ensuit que, comme les densités de courant étudiées sont du même ordre de grandeur, la cinétique de l'oxydation de l'hydrogène ne peut pas être modélisée par une loi de type Tafel car la cinétique de réduction n'est pas négligeable (*i.e.* la réaction électrochimique est réversible).

Nous avons donc préféré la loi de Butler-Volmer, et nous pouvons donc exprimer le courant faradique selon la loi :

$$i_f = i_{0,H2}\left[\frac{C_{H2}(0)}{C_{H2}(\infty)}\exp\left(\frac{\eta_a}{b_{T,H2}}\right) - \frac{C_{H+}(0)}{C_{H+}(\infty)}\exp\left(-\frac{\eta_a}{b_{T,H+}}\right)\right] \quad \textbf{(3.21)}$$

où η_a est la surtension à l'anode et $b_{T,H2}$ et $b_{T,H+}$ les pentes de Tafel respectives à l'oxydation et au dégagement de l'hydrogène. Dans l'équation (3.21) apparaissent les concentrations interfaciales en hydrogène et en protons. Nous considérons, pour des raisons de simplification et parce qu'il s'agit d'un problème mal connu, que le transport des protons est beaucoup plus rapide que la cinétique de la réaction, et nous négligeons donc le rapport de concentration dans la loi de Butler-Volmer :

$$\frac{C_{H+}(0)}{C_{H+}(\infty)} = 1 \quad \textbf{(3.22)}$$

Pour l'hydrogène, calculons la densité de courant limite de diffusion i_L qui correspond à la densité de courant obtenue lorsque le flux de diffusion d'hydrogène est maximal, c'est-à-dire au cas limite où la concentration en réactif à l'électrode est nulle. Des équations (3.14) à (3.18), on tire :

$$C(0) = \frac{C(\infty)}{m_g} - J\left(\frac{\delta_1}{m_g\mathcal{D}_{g,1}} + \frac{\delta_2}{m_g\mathcal{D}_{g,2}} + \frac{\delta_N}{\gamma\mathcal{D}_{g,N}}\right) \quad \textbf{(3.23)}$$

d'où :

$$i_{L,g} = \frac{n\mathcal{F}\,C(\infty)}{\left(\frac{\delta_1}{\mathcal{D}_{g,1}} + \frac{\delta_2}{\mathcal{D}_{g,2}} + \frac{m_g\delta_N}{\gamma\mathcal{D}_{g,N}}\right)} \quad \textbf{(3.24)}$$

Finalement, compte tenu des grandeurs du Tableau 3-3, pour l'hydrogène saturé en eau à 333 K et 1 atm[1], on obtient :

$$i_{L,H2} = 15\ \mathrm{A.cm^{-2}}$$

La densité de courant limite (exprimée par rapport à la surface géométrique de l'assemblage membrane-électrodes) est donc supérieure à la densité de courant d'échange, mais est dans le même ordre de grandeur. Ceci signifie que, bien que la diffusion de l'hydrogène ne soit pas limitante devant la cinétique de la réaction, elle ne peut être négligée dans la loi de Butler-Volmer. A partir de la relation (3.23), on exprime le rapport des concentrations en hydrogène à l'interface et au sein du gaz par :

$$\frac{C_{H2}(0)}{C_{H2}(\infty)} = \frac{1}{m_{H2}} - \frac{i_f}{2\mathcal{F}\,C_{H2}(\infty)}\left(\frac{\delta_1}{m_{H2}\mathcal{D}_{H2,1}} + \frac{\delta_2}{m_{H2}\mathcal{D}_{H2,2}} + \frac{\delta_N}{\gamma\mathcal{D}_{H2,N}}\right) \quad \textbf{(3.25)}$$

[1] *La pression de vapeur saturante est de 0,197 atm à 333 K ; la fraction molaire d'hydrogène est donc de 0,803 à 1 atm et sa concentration $C_{H2}(\infty)$ = 29,4 mol.m^{-3}.*

Finalement, pour l'oxydation de l'hydrogène, et selon les hypothèses formulées précédemment, la densité de courant faradique s'exprime en regroupant les équations (3.21), (3.22) et (3.25), par :

$$i_f = \frac{\frac{1}{m_{H2}}\exp\left(\frac{\eta_a}{b_{T,H2}}\right) - \exp\left(-\frac{\eta_a}{b_{T,H+}}\right)}{\frac{1}{i_{0,H2}} + \frac{1}{2\mathcal{F}\,C_{H2}(\infty)}\left(\frac{\delta_1}{m_{H2}\mathcal{D}_{H2,1}} + \frac{\delta_2}{m_{H2}\mathcal{D}_{H2,2}} + \frac{\delta_N}{\gamma\mathcal{D}_{H2,N}}\right)\exp\left(\frac{\eta_a}{b_{T,H2}}\right)} \quad \textbf{(3.26)}$$

D'après la définition du chapitre 2, la résistance de transfert de charge se calcule par :

$$\frac{1}{r_{tc,a}} = \left(\frac{\partial i_f}{\partial \eta_a}\right) = i_{0,H2}\left[\frac{1}{b_{T,H2}}\frac{C_{H2}(0)}{C_{H2}(\infty)}\exp\left(\frac{\eta_a}{b_{T,H2}}\right) + \frac{1}{b_{T,H+}}\exp\left(-\frac{\eta_a}{b_{T,H+}}\right)\right] \quad \textbf{(3.27)}$$

Compte tenu des résultats publiés dans la littérature, nous avons choisi d'utiliser les valeurs suivantes de pentes de Tafel pour l'oxydation et le dégagement d'hydrogène :

$$b_{T,H2} = b_{T,H+} = \frac{RT}{2\mathcal{F}}$$

- **Mise en évidence de la réponse anodique sur les spectres d'impédance**

Pour distinguer la réponse anodique de la réponse cathodique dans la cellule de pile à combustible, il faut disposer d'une électrode de référence, ce qui peut poser de nombreux problèmes tant au niveau technique que sur la fiabilité des résultats, comme l'ont montré Li [19] et Liu [20]. La stratégie que nous avons préféré adopter est d'augmenter la réponse de l'anode en utilisant différentes proportions d'hydrogène dilué dans un inerte. En effet, comme la cinétique de la réaction électrochimique est liée à la concentration en réactif, plus l'hydrogène est dilué, plus la surtension anodique est élevée. Il semble alors envisageable, notamment pour les plus fortes dilutions, d'évaluer la part de l'anode dans les spectres d'impédance et les performances électriques de la pile.

Ces expériences préliminaires sont séparées du reste de l'étude car les résultats obtenus nous semblent plus qualitatifs que quantitatifs. En effet, il s'est avéré que l'assemblage membrane-électrodes testé pour cette étude présentait des caractéristiques très particulières, qui n'ont pas été observées sur les autres assemblages utilisés habituellement. Néanmoins, les observations qui ont été faites sont d'importance pour la suite des manipulations.

La température de la cellule est fixée à 60°C et les températures d'humidification à 52°C à la cathode et à 58°C à l'anode. Les humidités relatives observées sont respectivement de 68 ± 1% et 87 ± 2%. Ces conditions sont justifiées par la stabilité et la reproductibilité des spectres d'impédance. Pour toutes les expériences, la cathode a été alimentée en air, avec un facteur de stœchiométrie de 3. Nous avons envisagé d'utiliser de l'oxygène pur pour diminuer l'importance de la réponse cathodique, mais l'utilisation de l'air a été préférée pour deux raisons :

- en fonctionnement en oxygène pur, le vieillissement de l'assemblage membrane-électrodes est accéléré, probablement à cause de l'oxydation de certains composants.
- même en oxygène pur, la réponse globale de la pile n'est quasiment liée qu'à la réduction de l'oxygène (ceci sera justifié a posteriori).

L'anode est alimentée par de l'hydrogène à 5, 20 et 80%, dilué dans l'azote, ou utilisé pur. Le facteur de stœchiométrie est également fixé à 3, sauf si précisé. Ainsi, le débit total de gaz

injecté varie selon la dilution de l'hydrogène, ce qui induit des différences dans les humidités relatives moyennes de la cellule. Cependant, l'humidité relative en sortie de pile est plutôt constante dans la gamme de densité de courant étudiée, comme le montre le Tableau 3-7.

	CATHODE	ANODE	
	% H_2O liquide	Humidité relative	% H_2O liquide
20:80 H_2/N_2	16 ± 10%	95 ± 5%	-
80:20 H_2/N_2	26 ± 3%	95 ± 5%	-
H_2	29 ± 3%	98 ± 7%	8 ± 11%
H_2 (λ_{H2} = 15)	20 ± 7%	99 ± 4%	-

Tableau 3-7 : Conditions d'humidification moyennes (à 60°C) des gaz en sortie de pile pour les expériences préliminaires de dilution d'hydrogène.

Dans le Tableau 3-7, l'humidité des gaz en sortie de pile est estimée à partir des masses d'eau recueillies en sortie de pile. Les résultats sont moyennés sur la gamme de densité de courant étudiée car nous n'avons pas observé d'évolution significative du coefficient de partage en eau α pour chaque série. On peut ainsi fournir un intervalle de confiance à 99% sur les valeurs. Pour la série en hydrogène pur, avec un facteur stœchiométrique de 3, de l'eau liquide est présente en sortie du compartiment anodique car le débit total de gaz y est le plus faible. La détermination du bilan en eau n'a pas pu être menée pour la série avec l'hydrogène à 5% car les débits de gaz étaient trop élevés pour permettre un refroidissement suffisant dans les tubes en inox. A la cathode, le gaz est toujours saturé en eau et la fraction d'eau liquide représente de l'ordre de 15 à 30% de l'eau sortant à la cathode. A l'anode, le débit de gaz pour la série en hydrogène avec un facteur stœchiométrique de 15 est identique à celui pour l'hydrogène à 20%. Il s'ensuit que le bilan en eau dans la cellule est proche pour ces deux séries, ce qui est observé expérimentalement.

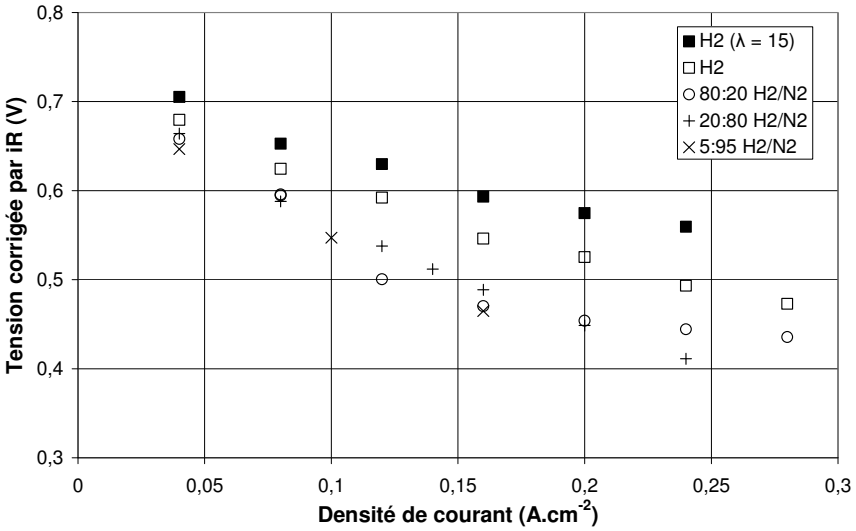


Figure 3-6 : Performances électriques de la cellule, corrigées par la chute ohmique, en fonction de la dilution de l'hydrogène.

Comme présenté sur la Figure 3-6, les performances de la cellule sont affectées par la dilution de l'hydrogène. Pour lisser les valeurs de tension au sein d'une série et pour faciliter les comparaisons entre les séries, la tension a été corrigée par la chute ohmique. La valeur de la résistance ohmique a été extraite de chaque spectre d'impédance respectif. Il n'y a pas de différences importantes entre chaque série, et la valeur moyenne est de 260 ± 20 mΩ.cm^2. Les différences de performance observées sur la Figure 3-6 ne peuvent pas être attribuées

exclusivement au facteur de dilution, puisque les quantités d'eau mises en jeu sont variables pour chaque série. Par exemple, quand on compare les deux séries en hydrogène pur, les performances sont beaucoup plus élevées pour un facteur stœchiométrique de 15 bien que l'hydrogène ne soit pas dilué. On note également que, lorsque l'hydrogène est dilué, les performances sont beaucoup plus faibles qu'en hydrogène pur, et ce, même pour les plus fortes concentrations (80% d'hydrogène). Ces différences de performances s'expliquent par : le noyage éventuel du compartiment anodique, les différentes quantités d'eau liquide mises en jeu à la cathode (Tableau 3-7), la chronologie des manipulations (qui ne suit pas l'ordre des dilutions), et, bien entendu, la dilution de l'hydrogène, même si elle ne représente probablement pas la majeure partie des écarts de tension, comme nous le verrons par la suite.

Une analyse plus précise a été menée par l'intermédiaire de la spectroscopie d'impédance. Les spectres obtenus (corrigés par la résistance ohmique) pour chaque série à 160 mA.cm^{-2} ont été superposés sur la Figure 3-7.

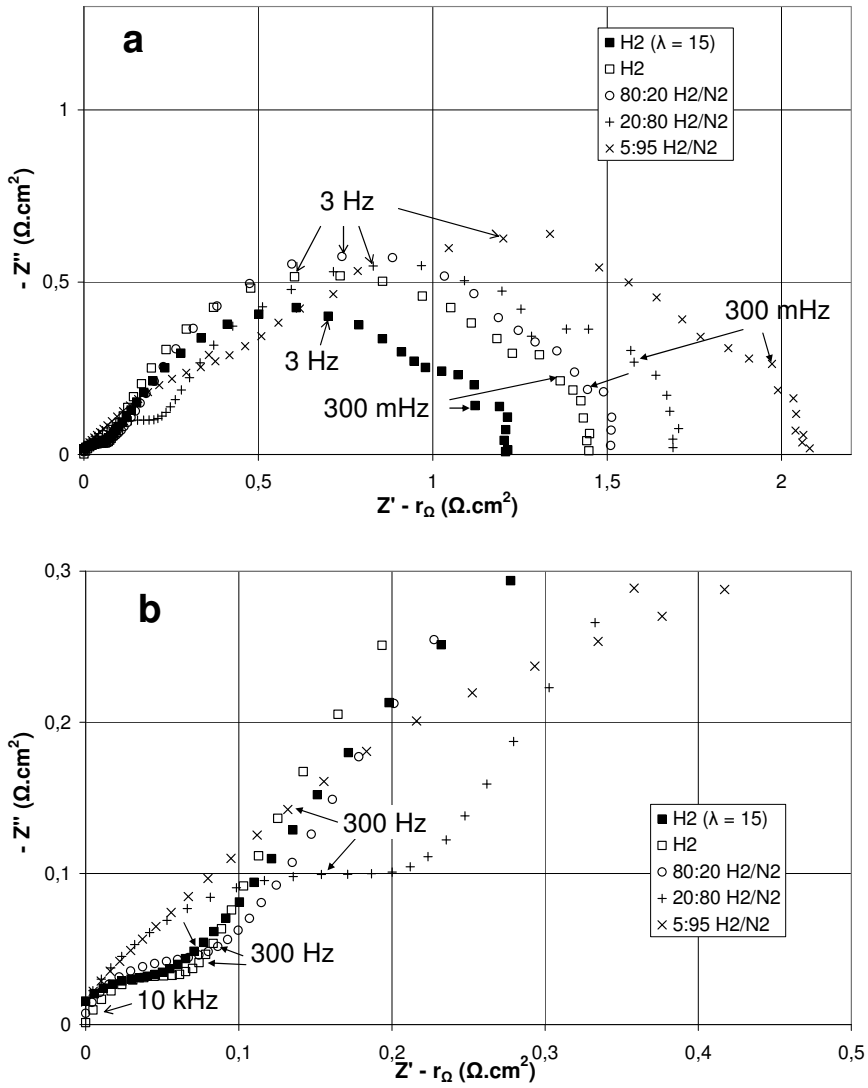


Figure 3-7 : Spectres d'impédance à 160 mA.cm^{-2}, 50 points entre 10 kHz et 10 mHz. a : gamme entière de fréquences – b : agrandissement aux hautes fréquences.

Dans tous les cas, c'est-à-dire pour toutes les dilutions et densités de courant étudiées, les spectres d'impédance présentent trois boucles, plus ou moins marquées, que nous référons par hautes, moyennes et basses fréquences de caractéristiques suivantes :

- le diamètre de la boucle hautes fréquences augmente avec le taux de dilution de l'hydrogène.
- la boucle aux moyennes fréquences est habituellement attribuée à la résistance de transfert de charge cathodique en parallèle avec un élément à phase constante représentant la capacité de double couche.
- la boucle basses fréquences doit correspondre à la diffusion de l'oxygène jusqu'à l'électrode selon Freire [80] et Springer [57] ou à la diffusion de l'eau dans la membrane selon Wagner [81] et Paganin [82].

Ainsi, dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la boucle hautes fréquences, qui semble être liée à la dilution de l'hydrogène. Les deux autres boucles, quant à elles, seront étudiées dans la partie suivante, car elles sont plutôt dues à des phénomènes cathodiques. Les informations qui peuvent être extraites de la partie à hautes fréquences sont assez restreintes, à cause de sa faible taille par rapport aux deux autres. Le circuit équivalent que nous avons retenu pour cette partie est donc le plus simple : une résistance $R_{tc,a}$ en parallèle avec un élément à phase constante $Z_{CPE,a}$. Pour les deux autres boucles, le circuit équivalent comporte une résistance $R_{tc,c}$ et une impédance de diffusion $W_{diff,c}$ en parallèle avec un élément à phase constante $Z_{CPE,c}$. Bien que, pour le moment, ces éléments ne soient pas clairement identifiés, ils représentent de manière satisfaisante la cathode de la cellule. Le circuit équivalent de la cellule est reporté sur la Figure 3-8.

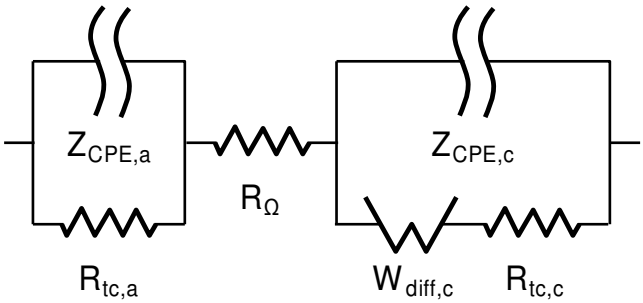


Figure 3-8 : Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des spectres d'impédance expérimentaux.

L'ajustement est effectué en trois étapes, comme détaillé dans le chapitre 2. La convergence est assez rapide, car les trois boucles sont relativement distinctes. Nous avons tracé sur la Figure 3-9 l'évolution de la résistance spécifique $r_{tc,a}$ avec la densité de courant. Nous pouvons remarquer que, pour une dilution donnée, le diamètre de la boucle (*i.e.* $r_{tc,a}$) ne varie pas significativement dans la gamme de courant étudiée. Par contre, on observe une forte dépendance avec la concentration en hydrogène, et, pour les plus faibles taux d'hydrogène, la résistance $r_{tc,a}$ est maximale. Cette variation pourrait être la conséquence des différences, bien que assez faibles, dans les bilans en eau selon la dilution de l'hydrogène. Cependant, lorsqu'on compare les deux expériences où le bilan en eau est le même, c'est-à-dire la série à 20% d'hydrogène et celle en hydrogène pur avec un facteur de stœchiométrie de 15, on constate que les valeurs de $r_{tc,a}$ sont très éloignées, de 2 à 4 fois plus élevées pour la série à 20% d'hydrogène. En conclusion, comme la résistance $r_{tc,a}$ semble liée à la concentration en hydrogène, nous avons

supposé qu'il s'agissait de la résistance de transfert de charge anodique, ce qui confirme la notation choisie a priori.

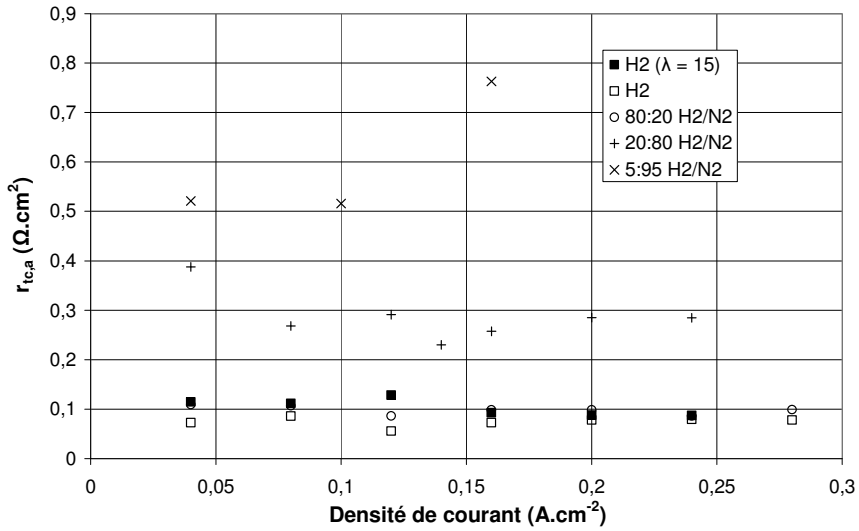


Figure 3-9 : Evolution de la résistance $r_{tc,a}$ avec la densité de courant, et selon la dilution de l'hydrogène.

Sur la Figure 3-10, nous avons tracé la variation Log-Log de la résistance de transfert de charge anodique $r_{tc,a,}$ moyennée sur la gamme de densité de courant, avec la concentration moyenne en hydrogène C(∞)[1]. La résistance $r_{tc,a}$ évolue apparemment avec la concentration en hydrogène selon une puissance 0,6. Ceci est comparable au résultat de Vermeijlen [83] (p. 67) qui a trouvé, pour le même graphique, une pente de 0,7 avec la concentration en hydrogène. Ces deux résultats semblent cohérents, puisque la valeur de 0,6 est estimée à partir de 5 points seulement.

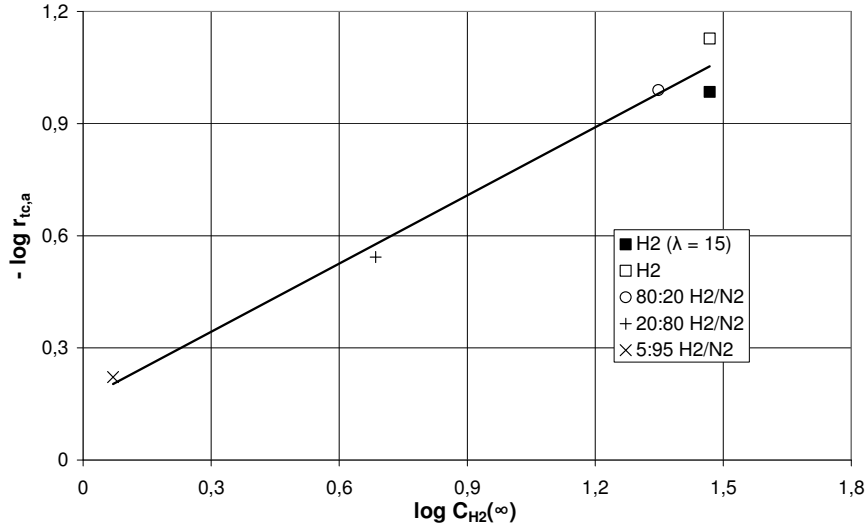


Figure 3-10 : Résistance $r_{tc,a}$ (en Ω.cm^{-2}) en fonction de la concentration moyenne en hydrogène (en mol.m^{-3}), en double échelle logarithmique.

Plusieurs auteurs ont mentionné l'existence d'une ligne à 45°, par exemple Springer [57], ou même un arc de cercle aux plus hautes fréquences des spectres d'impédance, comme dans les études de Fischer [60], Freire [80] ou Paganin [82]. Selon leurs observations, l'arc ne semble pas

[1] *En fonction du facteur de stœchiométrie, nous avons calculé la concentration moyenne $C_{H2}(\infty)$ en utilisant le modèle de quatre mélangeurs décrit dans le chapitre suivant.*

varier avec le potentiel (ou avec le courant) et il a été attribué à la distribution de résistance ionique dans la couche active de l'électrode. L'assemblage membrane-électrodes que nous avons testé ici a des propriétés physiques telles que l'arc à hautes fréquences correspond à l'oxydation de l'hydrogène.

Vérifions que l'ordre de grandeur de la résistance de transfert de charge est cohérent avec les valeurs publiées de densité de courant d'échange et que l'évolution théorique de cette résistance avec la densité de courant correspond aux résultats expérimentaux. L'ajustement des valeurs de densité de courant d'échange s'effectue en calculant de manière intermédiaire la surtension à l'anode. En effet, si l'on se fixe une valeur arbitraire de densité de courant d'échange, on peut calculer la densité de courant en fonction de la surtension grâce à l'équation (3.26). On en déduit le rapport des concentrations en hydrogène à l'interface et au sein du gaz par la relation (3.25), rapport qui nous permet finalement de calculer la résistance de transfert de charge (3.27) pour la surtension, mais surtout la densité de courant choisie. Ainsi, comme on dispose des valeurs de résistance de transfert de charge, pour chaque série, sur la gamme de densité de courant étudiée, on peut en extraire, par ajustement, les valeurs de densité de courant d'échange. Nous avons réalisé ce calcul pour la série concernant l'hydrogène avec un facteur stœchiométrique de 15. Les résultats sont présentés sur la Figure 3-11 et la densité de courant d'échange obtenue par ajustement est $i_{0,H2}$ = 180 mA.cm^{-2}. Dans tous les cas, la pente de Tafel est estimée à $RT/2\mathcal{F}$, soit 33 mV.dec^{-1} à 333 K.

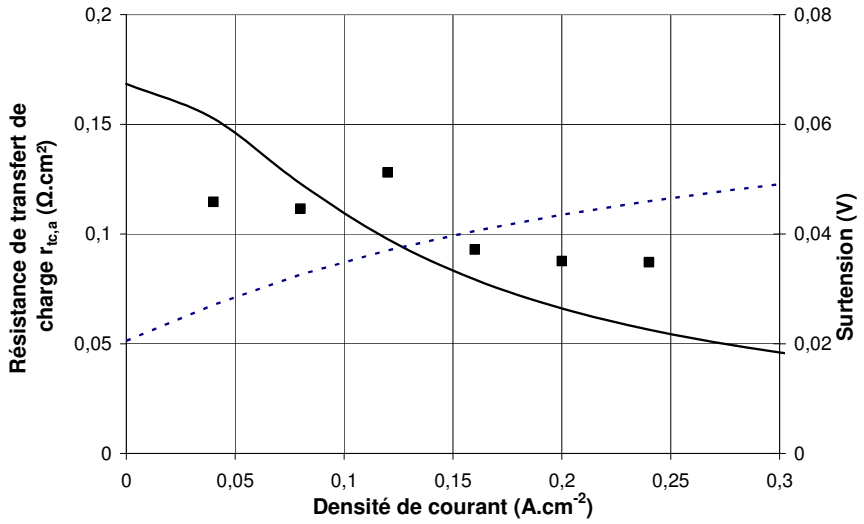


Figure 3-11 : Résistance de transfert de charge (trait plein) et surtension (pointillés) anodiques calculées à partir de la valeur ajustée de densité de courant d'échange $i_{0,H2}$ = 180 mA.cm^{-2}. Comparaison avec les points expérimentaux issus de l'ajustement des spectres d'impédance.

Sur la Figure 3-11, on remarque que l'évolution de la résistance de transfert de charge expérimentale est cohérente avec l'évolution prédite par notre modèle. L'écart entre les deux peut être attribué, en partie, à la mauvaise qualité de l'ajustement sur la petite boucle à hautes fréquences. La surtension anodique, intermédiaire de calcul du paragraphe précédent est donc estimée à quelques dizaines de millivolts. Le lecteur pourra s'étonner qu'à courant nul, la surtension ne le soit pas aussi. En fait, dans notre modèle, l'équilibre est défini pour une concentration en réactif à la surface de l'électrode $C_{H2}(0)$ égale à la concentration dans le gaz $C_{H2}(\infty)$. Or, ceci n'est jamais possible, même à courant nul, à cause du coefficient de partage m_{H2} entre le gaz et le Nafion®, comme le montre la relation (3.25). A l'équilibre, le rapport des

concentrations à l'interface et dans le gaz n'est pas égal à 1, mais à $1/m_{H2}$, et, dans la relation (3.21), il s'ensuit qu'à courant nul, la surtension anodique ne l'est pas.

En fonctionnement en hydrogène pur, la densité de courant d'échange, à 60°C est donc estimée à 180 mA.cm^{-2}, par rapport à la surface géométrique d'électrode. Pour une rugosité d'électrode $\gamma = 200$, la densité de courant d'échange ramenée à la surface de catalyseur vaut donc 0,9 mA.cm^{-2}, valeur tout à fait en accord avec la littérature (voir paragraphes précédents).

Une autre méthode pour déterminer la valeur de la densité de courant d'échange est d'alimenter les deux compartiments symétriquement avec de l'hydrogène et d'enregistrer le spectre d'impédance à l'équilibre, c'est-à-dire à courant nul. Ceci a été réalisé par exemple dans les études de Andreaus [84] et Wagner [85]. Dans notre cas, comme la densité de courant d'échange est inférieure à la densité de courant limite (le transport de matière n'est pas limitant), la résistance de transfert de charge est alors définie, selon Diard [26], par :

$$r_{tc,a}^{eq} = \frac{RT}{2\mathcal{F}\, i_{0,H2}} \qquad \textbf{(3.28)}$$

<u>Résistance de transfert de charge à l'équilibre :</u>

Lorsque qu'un système électrochimique est proche de l'équilibre, les limitations par le transport de matière sont négligeables. L'équation de Butler-Volmer s'écrit donc, pour la réaction $Ox + ne^- \rightleftarrows Red$:

$$i_f(t) = i_0\left[\exp\left(\frac{\alpha_o n\mathcal{F}}{RT}\eta(t)\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_r n\mathcal{F}}{RT}\eta(t)\right)\right] \qquad \textbf{(3.29)}$$

De plus, si le système est proche de l'équilibre, la surtension est quasiment nulle (quelques millivolts), et on peut donc simplifier la relation (3.29) par un développement limité au premier ordre :

$$i_f(t) = i_0\frac{n\mathcal{F}}{RT}\eta(t) \qquad \textbf{(3.30)}$$

La résistance de transfert de charge, à l'équilibre, vaut donc :

$$r_{tc}^{eq} = \left(\frac{\partial\eta}{\partial i_f}\right) = \frac{RT}{n\mathcal{F}\, i_0} \qquad \textbf{(3.31)}$$

La valeur moyenne de la résistance de transfert de charge à l'équilibre, dans des conditions de température et d'humidité identiques aux expériences précédentes, est de 100 ± 10 mΩ.cm^{-2}. Les différents spectres accumulés sont reportés sur la Figure 3-12. La densité de courant d'échange correspondante est donc de 140 ± 20 mA.cm^{-2} par rapport à la surface géométrique et de 0,7 ± 0,1 mA.cm^{-2} par rapport à la surface réelle d'électrode. Ces valeurs sont à la fois en accord avec les expériences précédentes et avec celles de la littérature, et en particulier celle de Wagner [85] qui a obtenu 100 mA.cm^{-2} géométriques par la même méthode. L'incertitude provient majoritairement de l'ajustement des spectres d'impédance, dont les points sont notablement dispersés.

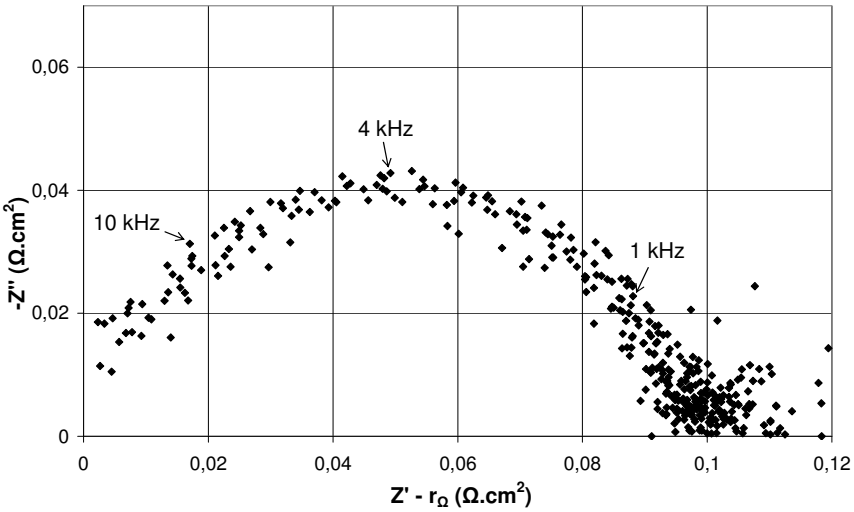


Figure 3-12 : Résistance de transfert de charge à l'équilibre à 60°C. Compartiments alimentés en hydrogène pur humidifié à 87%.

En conclusion de cette étude, nous avons pu mettre en évidence la présence sur les spectres d'impédance d'une boucle aux plus hautes fréquences dont les propriétés laissent penser qu'il s'agit de l'oxydation de l'hydrogène. Comme nous l'avons précisé au début de cette étude, nous n'avons pas obtenu les mêmes spectres caractéristiques avec d'autres assemblages membrane-électrodes où la boucle hautes fréquences, bien que sa présence ne soit pas mise en doute, est beaucoup moins marquée. Nous avons estimé, à partir des valeurs extraites des ajustements des spectres, les fréquences caractéristiques pour les arcs hautes et moyennes fréquences de l'assemblage testé dans cette étude et d'un assemblage « classique ». Les valeurs sont reportées dans le Tableau 3-8.

	Boucle hautes fréquences		Boucle moyennes fréquences	
	ω_{caract} (rad.s^{-1})	Q (Ω.s$^{\alpha}$.cm^{-2})	ω_{caract} (rad.s^{-1})	Q (Ω.s$^{\alpha}$.cm^{-2})
Assemblage de cette étude	10300	0,005	20	0,054
Assemblage «classique»	2800	0,023	160	0,025

Tableau 3-8 : Pulsations caractéristiques et pseudo-capacités des boucles hautes et moyennes fréquences pour différents assemblages membrane-électrodes.

La principale différence entre les assemblages semble provenir des pseudo-capacités, comme l'indique le Tableau 3-8. Dans les assemblages « classiques », les pseudo-capacités des boucles hautes et moyennes fréquences, qui correspondent respectivement à l'anode et à la cathode, sont comparables. Il s'ensuit que les pulsations caractéristiques sont proches d'un peu plus d'un ordre de grandeur, les arcs correspondants se chevauchent plus ou moins en fréquences, et il est assez difficile de les distinguer. L'assemblage membrane-électrodes utilisé dans cette étude présente des pseudo-capacités différentes d'un ordre de grandeur et les pulsations caractéristiques des boucles hautes et moyennes fréquences s'écartent de presque trois ordres de grandeur ! Ceci explique pourquoi la boucle hautes fréquences apparaît de manière si prononcée sur les spectres d'impédance. L'origine de la différence des pseudo-capacités pourrait provenir de problèmes liés à la fabrication de l'assemblage (dispersion des particules de catalyseur par exemple).

- **Réponse anodique en fonction de la dilution de l'hydrogène**

Dans les expériences réalisées, l'hydrogène est dilué dans de l'azote, dans les proportions suivantes : 20%, 40%, 60%, 80% ou pur. Contrairement aux expériences précédentes, pour éviter que les quantités d'eau mises en jeu dans la pile varient d'une dilution d'hydrogène à l'autre, nous avons choisi d'alimenter la pile :

- avec de l'air et un facteur de stœchiométrie de 3 en oxygène
- avec un facteur de stœchiométrie variable à l'anode, de manière à ce que le débit total de gaz corresponde, pour chaque intensité, à celui de l'hydrogène à 20% avec un facteur de stœchiométrie de 2. Les facteurs de stœchiométrie pour l'hydrogène à 40%, 60%, 80 % et 100% sont donc respectivement de 4, 6, 8 et 10.

La température de la pile est fixée à 60°C. A l'entrée, l'air est saturé à 50°C et l'hydrogène à 56°C. Les humidités relatives observées (à la température de la pile) sont de 63 ± 2% à la cathode et de 83 ± 2% à l'anode. La collecte de l'eau condensée en sortie de pile permet de vérifier que le bilan en eau ne varie pas significativement pour chaque dilution d'hydrogène. Les résultats reportés sur le Tableau 3-9 montrent que l'hydrogène est presque saturé en sortie de pile, avec une humidité relative de 96% environ et que l'air est toujours saturé, l'eau liquide représentant environ 15% de la quantité d'eau totale sortant de ce compartiment. Ainsi, seul l'effet de la variation de la concentration en hydrogène devrait apparaître.

	CATHODE % H_2O liquide	ANODE Humidité relative
20:80 H_2/N_2	13 ± 8%	96 ± 4%
40:60 H_2/N_2	16 ± 6%	94 ± 4%
60:40 H_2/N_2	17 ± 3%	94 ± 2%
80:20 H_2/N_2	17 ± 4%	94 ± 2%
H_2 pur	13 ± 7%	97 ± 4%

Tableau 3-9 : Conditions d'humidification moyennes (à 60°C) des gaz en sortie de pile pour les expériences de dilution d'hydrogène.

Nous avons tracé sur la Figure 3-13 les performances de la cellule en fonction de la dilution de l'hydrogène. Pour atténuer les légères variations possibles de résistance ohmique et ses répercutions sur la tension de la cellule, nous avons corrigé les valeurs par la chute ohmique. Les valeurs de résistance ohmique sont extraites, pour chaque expérience, des ajustements des spectres d'impédance expérimentaux.

Sur cette même figure, on n'observe pas de différences significatives de performances entre les diverses dilutions utilisées. Vraisemblablement, les écarts proviennent plus de l'imprécision expérimentale (légère variation des températures d'humidification, oscillations de la tension…) que de la concentration en hydrogène. Seuls cinq points de la série à 20% d'hydrogène, pour les plus fortes densités de courant, sont fortement à l'écart de toutes les autres mesures. Chronologiquement, ils correspondent aux premiers jours de manipulation avec un assemblage membrane-électrodes neuf et il est fort probable que l'activation de la cellule n'était pas encore complète. Nous retrouverons des écarts importants pour ces points sur les paramètres extraits des spectres d'impédance.

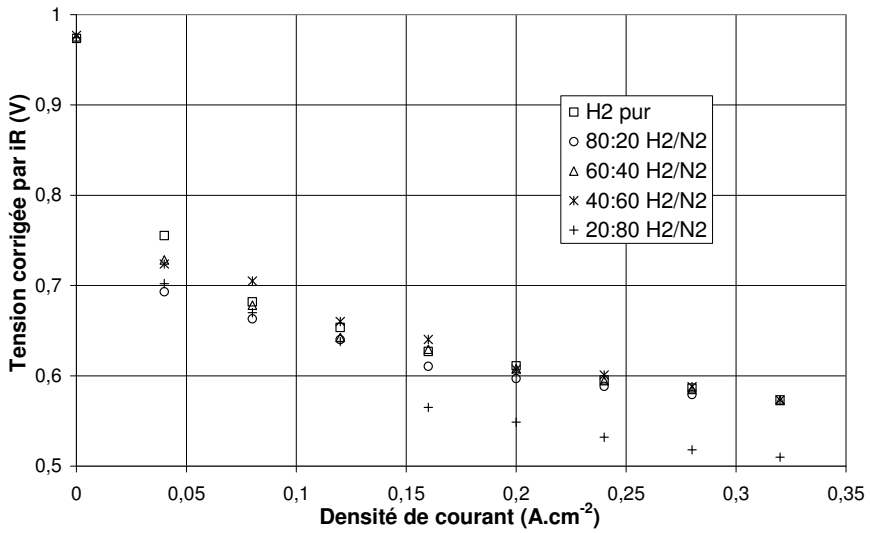


Figure 3-13 : Performances électriques de la cellule, corrigées par la chute ohmique, en fonction de la dilution de l'hydrogène.

Une étude plus détaillée de l'influence de la concentration en hydrogène est obtenue grâce à l'exploitation des spectres d'impédance. Les spectres d'impédance obtenus n'ont plus l'allure de l'étude précédente, car les pulsations caractéristiques des arcs à hautes et moyennes fréquences sont assez proches (voir Tableau 3-8). Il s'ensuit que l'arc à hautes fréquences, attribué à l'oxydation de l'hydrogène n'est pas aussi distinct que lors de l'étude précédente, comme le montre la Figure 3-14. L'ajustement des spectres avec le circuit équivalent [([RO]Q)(RQ)] de la Figure 3-8 est délicat puisqu'on est à la limite de la pseudo-dégénérescence, étudiée dans le chapitre précédent, avec un circuit ([RO]Q). Pour faciliter la convergence, nous avons arbitrairement fixé l'exposant α de l'élément à phase constante à l'anode à 0,8, qui est la valeur moyenne des expériences précédentes. La comparaison des spectres d'impédance pour les différentes dilutions n'est pas présentée ici car, comme l'arc à hautes fréquences est « noyé » dans la réponse globale, elle ne présente pas d'intérêt.

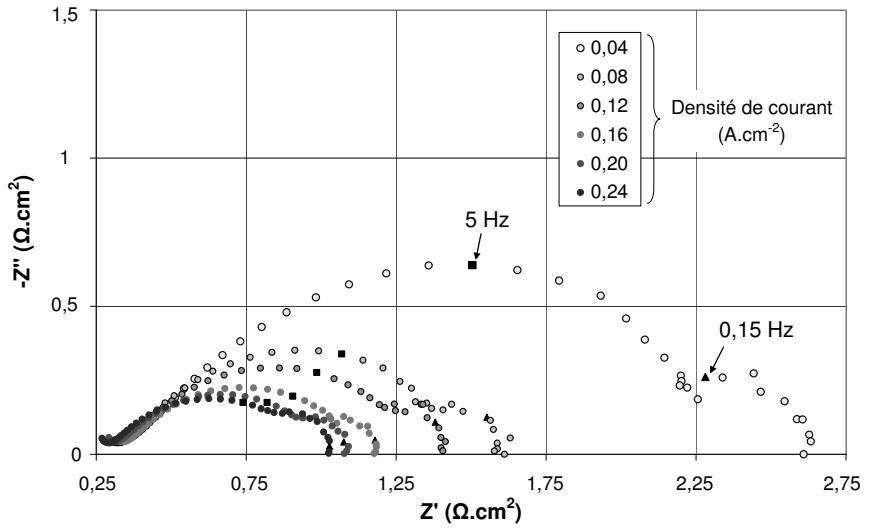


Figure 3-14 : Spectres d'impédance obtenus en fonctionnement avec 40% d'hydrogène. - 50 points entre 10kHz et 10 mHz -

A hautes fréquences, les spectres d'impédance de la Figure 3-14 ont une allure différente des précédents : la partie imaginaire ne s'annule pas aux plus hautes fréquences, mais, au

contraire, a tendance à augmenter (en valeur absolue) avec la fréquence d'analyse. Nous n'avons pas pu identifier clairement l'origine de cette particularité, observée de manière sporadique, mais elle n'est pas liée à la dilution de l'hydrogène. Nous pensons qu'il s'agit d'artéfacts dus à l'appareil de mesure, puisque la réponse obtenue pour ces fréquences est différente selon le potentiostat utilisé. Nous ne pouvons pas expliquer pourquoi les mesures ont pu être réalisées à hautes fréquences (10 kHz), avec le même potentiostat, sur l'assemblage précédent. De toute évidence, comme la réponse aux hautes fréquences variait avec la dilution d'hydrogène, il ne pouvait en aucun cas s'agir d'artéfacts de mesure.

Les densités de courant d'échange n'ont pas pu être déterminées de manière fiable par la mesure de la résistance de transfert de charge à l'équilibre, en alimentant symétriquement les deux compartiments de la cellule en hydrogène. En effet, comme la réponse aux plus hautes fréquences est déformée par l'appareil de mesure, il n'est pas possible d'exploiter les spectres obtenus.

Les valeurs de résistance de transfert de charge anodique sont extraites de l'ajustement des spectres expérimentaux. En utilisant la méthode décrite précédemment, qui s'appuie sur la loi de Butler-Volmer, il est possible, pour chaque série, d'en déduire la valeur de densité de courant d'échange par ajustement. Sur la Figure 3-15, nous avons superposé les valeurs ajustées de la résistance $r_{tc,a}$ avec l'évolution prédite par l'équation (3.27), en tenant compte de la densité de courant d'échange évaluée[1]. Nous pouvons remarquer que l'allure expérimentale des résistances $r_{tc,a}$ est proche de celle prédite par notre modèle.

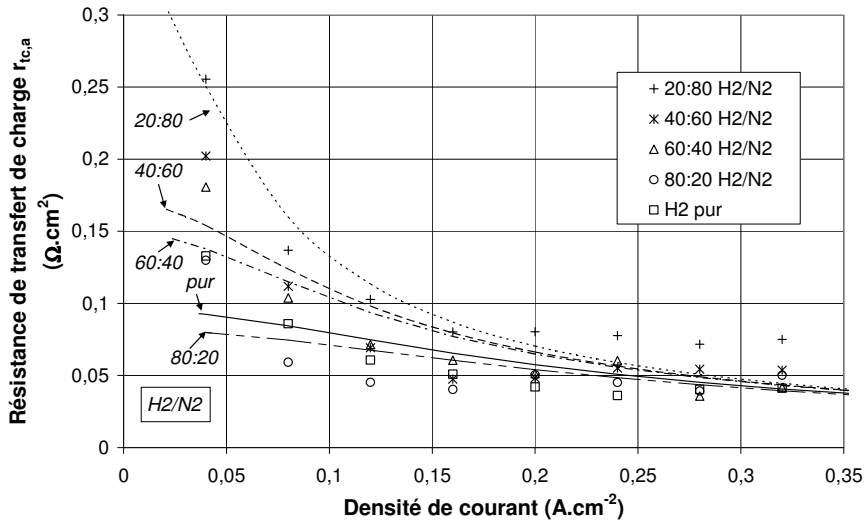


Figure 3-15 : Résistance de transfert de charge anodique :
Points issus des ajustements des spectres expérimentaux et loi de Butler-Volmer (traits).

Sur la Figure 3-15, on peut remarquer que la résistance de transfert de charge n'évolue quasiment pas avec le courant pour les plus fortes densités de courant, et en particulier lorsque l'hydrogène est pur, ou presque. Ainsi, le diamètre de l'arc hautes fréquences apparaît constant avec la densité de courant (ou le potentiel). Cette propriété se rapproche des observations de Fischer [60], Freire [80] et Paganin [82]. Il nous semble donc que l'arc à hautes fréquences qu'ils ont observé soit en fait dû à la résistance de transfert de charge anodique et non pas à la distribution de résistance ionique dans l'électrode.

[1] *De la même manière que dans le paragraphe précédent, la concentration moyenne en hydrogène $C_{H2}(\infty)$ est estimée à l'aide du modèle de quatre mélangeurs décrit dans le chapitre suivant.*

Les valeurs de densité de courant d'échange sont reportées dans le Tableau 3-10. On peut remarquer que la densité de courant d'échange augmente avec la concentration en hydrogène. Ceci est prévu par la définition du courant d'échange, détaillée dans le chapitre précédent, qui fait apparaître la proportionnalité avec la concentration C(∞), du moins pour une réaction électrochimique d'ordre un. Les deux valeurs obtenues pour une alimentation à 80% d'hydrogène et en hydrogène pur ne suivent pas cet ordre (ceci est présagé sur les courbes de la Figure 3-15). Néanmoins, cette particularité n'est pas jugée significative au vu de l'incertitude sur l'ajustement de l'arc à hautes fréquences, notamment pour les plus fortes concentrations en hydrogène, où la résistance de transfert de charge anodique est peu élevée.

H_2 / N_2	Densité de courant d'échange ($mA.cm^{-2}$ géométriques)	Densité de courant d'échange ($mA.cm^{-2}$ réels)
20:80	86	0,4
40:60	176	0,9
60:40	201	1,0
80:20	366	1,8
H_2 pur	314	1,6

Tableau 3-10 : Densités de courant d'échange obtenues par ajustement des résistances de transfert de charge anodiques, rapportées à la surface géométrique ou réelle d'électrode.

L'ordre de grandeur des densités de courant d'échange est en accord avec les valeurs de la littérature (Tableau 3-6). La densité de courant d'échange en hydrogène pur est environ 2 fois plus élevée avec cet assemblage membrane-électrodes qu'avec le précédent. Il est possible que la surface réellement active soit supérieure pour cet assemblage, ce qui explique aussi les différences observées sur les fréquences caractéristiques.

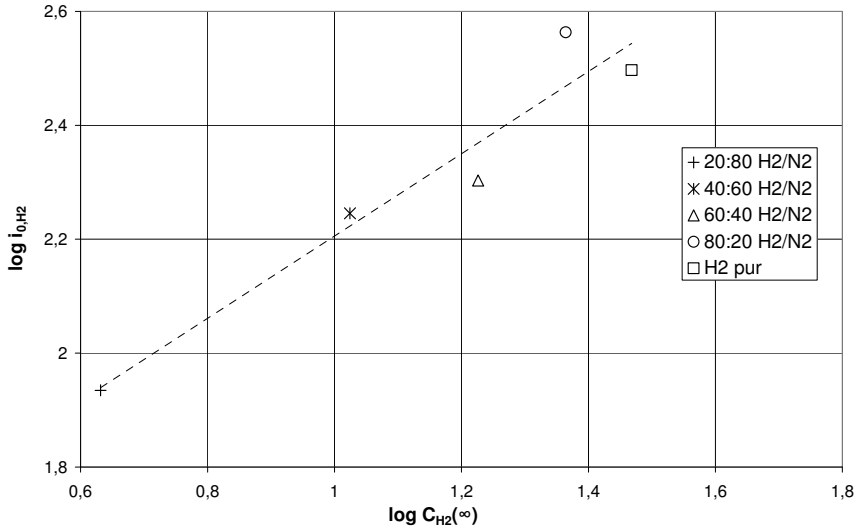


Figure 3-16 : Densité de courant d'échange (en $A.cm^{-2}$ géométriques) en fonction de la concentration moyenne en hydrogène (en $mol.m^{-3}$), en double échelle logarithmique (décimal).

Nous avons tracé sur la Figure 3-16 l'évolution de la densité de courant d'échange en fonction de la concentration moyenne en hydrogène. La droite optimale a une pente de 0,72, c'est-à-dire que la densité de courant d'échange varie avec le pourcentage d'hydrogène élevé à la puissance 0,72. Dans son étude sur électrode à diffusion de gaz, Vermeijlen [86] a trouvé que le logarithme de la densité de courant d'échange variait avec une pente de 0,42 avec la concentration en hydrogène. La méthode que nous avons utilisée est assez imprécise, dans le sens où la densité de courant d'échange provient de l'ajustement de valeurs de résistances de

transfert de charge, elles-mêmes déterminées par l'ajustement de l'arc à hautes fréquences des spectres d'impédance. On accumule donc plusieurs imprécisions. Par ailleurs, la pente de la droite optimale est obtenue à partir de cinq points, ce qui est statistiquement faible. Quoiqu'il en soit, il est fort probable que la loi de Butler-Volmer ne soit pas idéale pour représenter la cinétique de l'oxydation de l'hydrogène, car elle suppose que l'ordre de la réaction avec le réactif est de un, ce qui ne semble pas être le cas.

Nous avons reporté sur la Figure 3-17 les surtensions anodiques estimées en fonction de la densité de courant et de la concentration en hydrogène. Comme nous l'avons précisé auparavant, les surtensions sont un intermédiaire de calcul du courant et de la résistance de transfert de charge anodique, dans le modèle que nous avons choisi (équations (3.26) et (3.27)).

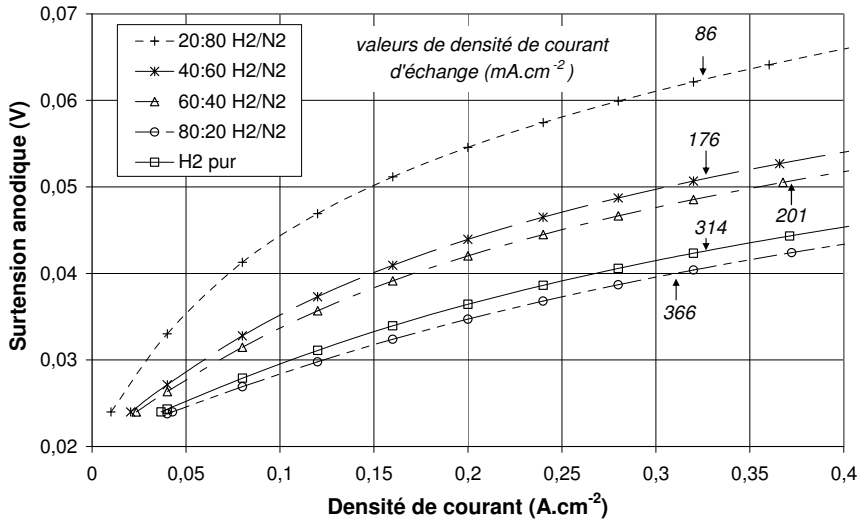


Figure 3-17 : Surtension anodique en fonction de la dilution de l'hydrogène. Valeurs des densités de courant d'échange correspondantes.

Nous pouvons remarquer sur la Figure 3-17 que la surtension anodique est faible, de quelques dizaines de millivolts, dans la gamme de densité de courant de travail. La surtension anodique n'est pas nulle à densité de courant nulle car, comme nous l'avons expliqué auparavant, l'équilibre est défini par rapport à la concentration C(∞) en réactif gazeux, qui n'est jamais atteinte à la surface de l'électrode à cause du coefficient de partage dans le Nafion®.

Pour confirmer l'étude menée, c'est-à-dire que l'anode puisse être distinguée de la réponse globale de la pile, vérifions maintenant que la partie restante du spectre, attribuée à la cathode, ne varie pas avec la dilution de l'hydrogène. En effet, comme le bilan en eau est constant quelle que soit la dilution de l'hydrogène, la réponse cathodique devrait être constante, à densité de courant égale. Pour simplifier le raisonnement, nous n'avons analysé les spectres d'impédance qu'au moyen des résistances (liées au module de l'impédance) et nous n'avons pas tenu compte des termes fréquentiels (liés à l'argument de l'impédance), que ce soit par l'intermédiaire des éléments à phase constante ou de la constante de temps de diffusion.

Nous avons représenté sur la Figure 3-18 la somme des résistances cathodiques, à savoir la résistance de diffusion $r_{diff,c}$ et de transfert de charge $r_{tc,c}$ en fonction de la dilution de l'hydrogène. Il s'avère que les résistances cathodiques sont égales, à plus ou moins 5% de la valeur moyenne, quelle que soit la dilution de l'hydrogène. L'écart entre les valeurs est attribué aux oscillations expérimentales par exemple de tension ou d'humidité, mais aussi à la qualité de l'ajustement. A noter que pour les plus faibles densités de courant, l'ajustement des spectres

d'impédance est, en général, assez délicat. L'exploitation des valeurs de résistances cathodiques sera effectuée dans le paragraphe suivant, qui concerne la réduction de l'oxygène.

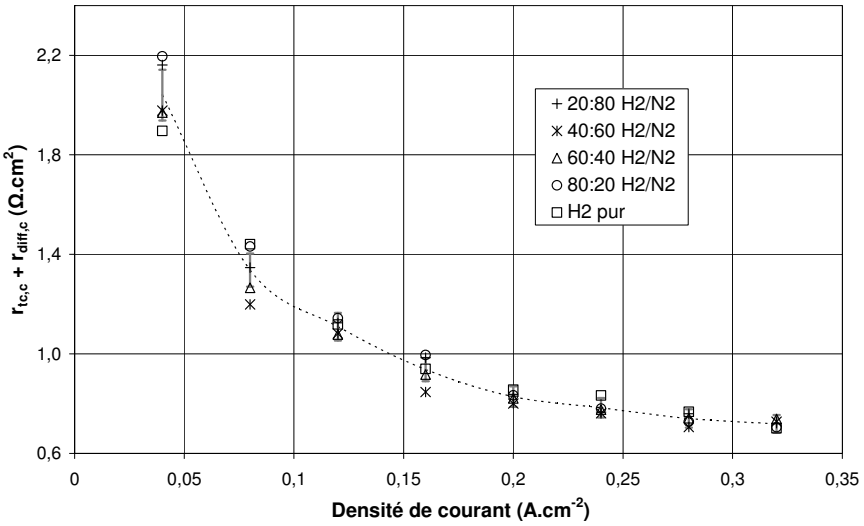


Figure 3-18 : Somme des résistances cathodiques de diffusion $r_{diff,c}$ et de transfert de charge $r_{tc,c}$ en fonction de la dilution de l'hydrogène. Barres d'erreur à ± 5% de la moyenne.

A une densité de courant donnée, la somme des résistances cathodiques doit être constante (ou faiblement dispersée autour de la moyenne) car elle ne dépend pas de la dilution de l'hydrogène. A cette même densité de courant, la réponse globale de la pile, si on la représente par la somme des résistances anodique et cathodiques (*i.e.* $r_{tc,a} + r_{tc,c} + r_{diff,c}$), dépend de la dilution de l'hydrogène, car la résistance anodique $r_{tc,a}$ y est directement liée. Ainsi, à densité de courant identique, la dispersion relative[1] de la somme des résistances anodique et cathodiques devrait être plus élevée que celle de la somme des résistances cathodiques. Vérifions-le sur la Figure 3-19.

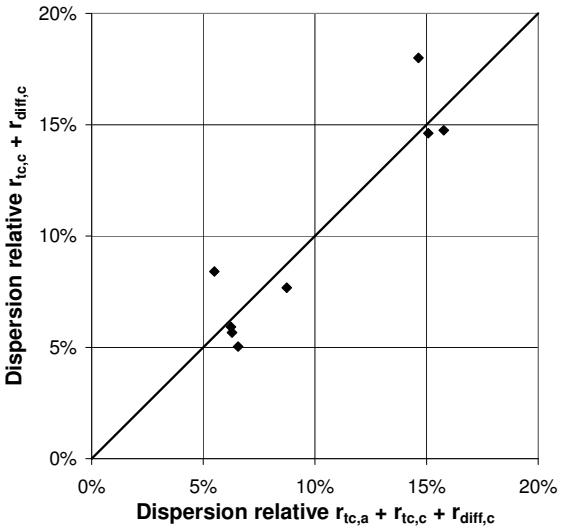


Figure 3-19 : Comparaison des dispersions relatives des résistances cathodiques et totales, à densité de courant égales.

[1] *Calculée comme le rapport de l'intervalle de confiance à 99% des valeurs pour une densité de courant donnée, sur la moyenne des valeurs considérées.*

Sur la Figure 3-19, on n'observe pas de différences significatives entre les dispersions relatives des résistances cathodiques et totales, contrairement à ce que l'on avait pu prévoir. La résistance de transfert de charge anodique est donc de l'ordre de grandeur ou inférieure à l'incertitude sur les résistances cathodiques, liée, comme nous l'avons mentionné auparavant, aux oscillations expérimentales et à l'ajustement des spectres. Ceci explique pourquoi la soustraction de la résistance anodique ne modifie pas significativement la dispersion de la résistance globale. Nous avons finalement comparé le rapport de la résistance de transfert de charge anodique sur l'impédance totale de la pile (sauf résistance ohmique) pour les différentes dilutions d'hydrogène, sur la Figure 3-20.

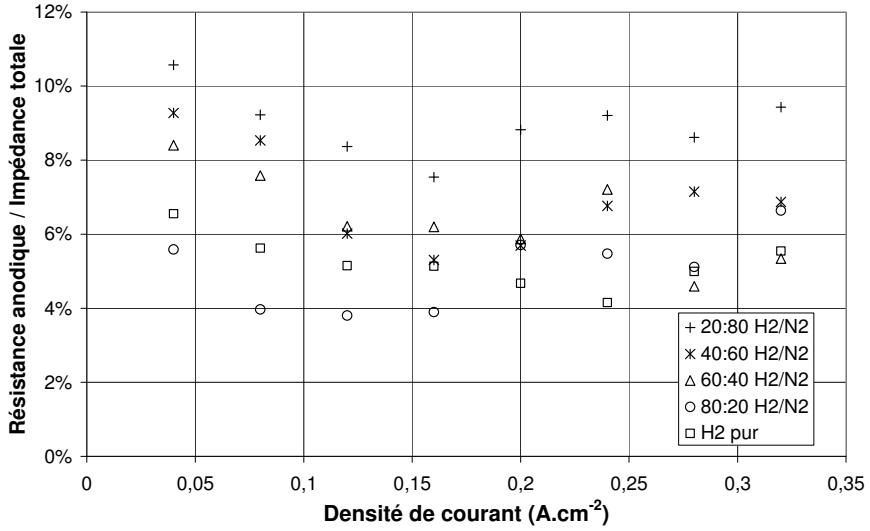


Figure 3-20 : Part de la réponse anodique dans l'impédance de la pile (sauf résistance ohmique), pour différentes dilutions d'hydrogène.

Nous pouvons observer sur la Figure 3-20 que la réponse anodique représente de 4 à 10% de l'impédance totale de la pile. Ainsi, même lorsque l'anode est alimentée avec de l'hydrogène pur, ce qui est le cas le plus courant, l'oxydation de l'hydrogène apparaît sur les spectres d'impédance, alors que la surtension correspondante est faible (quelques dizaines de millivolts). De plus, suite aux conclusions précédentes, l'erreur commise sur l'ajustement des spectres d'impédance expérimentaux à laquelle s'ajoute le bruit expérimental (dont l'influence a été étudiée dans le chapitre précédent) doit être de 5 à 10%.

Pour conclure, par un mode opératoire original et rigoureux, il nous a donc été possible d'estimer la réponse anodique de la pile, négligée dans la plupart des travaux. Les expériences préliminaires, menées sur un assemblage membrane-électrodes fortuitement particulier, nous ont permis d'observer nettement la réponse anodique sur les spectres d'impédance. L'étude de la dilution de l'hydrogène sur l'assemblage « normal » a été réalisée avec des quantités globales d'eau constantes (*i.e.* à débits totaux de gaz constants quelle que soit la dilution) afin d'éviter d'induire des effets dus à l'eau et non pas à la concentration d'hydrogène. La réponse anodique a été ajustée sous la forme d'une résistance de transfert de charge, bien que la présence d'une impédance de diffusion de l'hydrogène ne soit pas exclue. En effet, la densité de courant limite de diffusion est estimée à 15 $A.cm^{-2}$, alors que la densité de courant d'échange est plus faible d'environ deux ordres de grandeur (Tableau 3-10) ; le contrôle par le transfert de matière n'est donc pas négligeable. Quoi qu'il en soit, comme cette impédance de diffusion est « noyée » dans

la réponse cathodique, puisque aucun arc n'apparaît clairement sur les spectres, il est impossible[1] d'introduire un élément la représentant dans le circuit équivalent.

Des valeurs ajustées de résistance de transfert de charge sont extraites les estimations de densité de courant d'échange pour les différentes concentrations en hydrogène. Le modèle cinétique se base sur la loi de Butler-Volmer et la diffusion de matière est prise en compte par les considérations de la première partie de ce chapitre. L'ordre de grandeur des densités de courant d'échange ajustées est comparable à celui des valeurs de la littérature (Tableau 3-6). L'ordre de la densité de courant d'échange avec la concentration en hydrogène est vraisemblablement compris entre 0,5 et 1. Dans nos expériences, et conformément au modèle proposé, la résistance de transfert de charge varie peu avec la densité de courant, notamment lorsque l'hydrogène est pur. Ces caractéristiques sont analogues à certaines observations de la littérature, qui ont attribué l'arc à hautes fréquences à la distribution de résistance ionique dans la couche active. Dans nos expériences, comme le bilan en eau est identique d'une dilution d'hydrogène à l'autre, la résistance ionique ne varie pas et ne peut donc pas expliquer les différences observées sur la partie à hautes fréquences des spectres.

Ainsi, la réponse anodique, qui représente environ 5% de l'impédance totale de la pile (hors résistance ohmique) en alimentation par de l'hydrogène pur ne peut pas être négligée lors de l'ajustement des spectres d'impédance. Selon les fréquences caractéristiques des différents arcs pour l'assemblage étudié, l'ajustement peut être délicat, à cause de la pseudo-dégénérescence du circuit équivalent. Les surtensions anodiques, déduites des valeurs ajustées de résistance de transfert de charge, sont faibles, de quelques dizaines de millivolts, et peuvent, pour leur part, être négligées par rapport à la surtension cathodique. Une autre méthode pour déterminer la densité de courant d'échange a été testée : la mesure de la résistance de transfert de charge à l'équilibre, en alimentant symétriquement la pile en hydrogène. Les résultats obtenus lors des essais préliminaires étaient concluants, d'une part par la possibilité d'exploiter les spectres obtenus et d'autre part par l'ordre de grandeur des densités de courant d'échange obtenu, conforme à celui de la littérature et en parfait accord avec les autres expériences. Malheureusement cette méthode s'est avérée impossible à réaliser sur l'assemblage membrane-électrodes « normal » car la réponse aux plus hautes fréquences n'est pas exploitable.

Dans le cas d'une alimentation par un gaz riche en hydrogène produit par vaporéformage d'hydrocarbures, l'hydrogène est dilué dans du dioxyde de carbone, et quelques traces de monoxyde de carbone (minimisées pour éviter l'empoisonnement des électrodes). L'étude de la dilution dans le dioxyde de carbone aurait pu être envisagée sur notre assemblage membrane-électrodes. Cependant, le dioxyde de carbone ne peut pas considéré comme un gaz inerte, contrairement à l'azote, lors de son utilisation en pile. Comme l'ont montré De Bruijn [87], Urian [88] et Sishtla [89] dans leurs études, la formation de monoxyde de carbone est possible, bien que sa vitesse soit extrêmement faible, par réaction inverse du gaz à l'eau.

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \qquad \textit{(réaction inverse du gaz à l'eau)}$$

Nos assemblages membrane-électrodes sont constitués de platine pur, et ils ne supporteraient pas la moindre trace de monoxyde de carbone, qui s'adsorbe fortement à la surface du catalyseur et l'empoisonne. Dans les cas pratiques, les anodes comportent du platine et du ruthénium, qui permet l'oxydation du monoxyde de carbone qui provient soit du gaz d'alimentation, soit de la réaction inverse du gaz à l'eau.

[1] *Dans le chapitre précédent, lors de l'étude de la pseudo-dégénérescence des circuits équivalents, il a été montré que lorsqu'un spectre ne comporte graphiquement que* n *arcs, selon le recouvrement des fréquences caractéristiques, il peut ne pas être ajusté de manière fiable avec un circuit équivalent comportant plus de* n *arcs.*

3.3 Etude de la réduction cathodique de l'oxygène

La réduction de l'oxygène sur platine est une réaction beaucoup plus lente que l'oxydation de l'hydrogène, et la cathode est l'électrode limitante dans le fonctionnement de la cellule de pile à combustible. De manière analogue à l'étude précédente, nous avons alimenté la cellule avec différentes concentrations d'oxygène, en vue d'extraire les paramètres cinétiques pour la réduction. Le problème est néanmoins abordé différemment, d'une part car la réponse anodique, estimée dans le paragraphe précédent, peut être soustraite de la réponse globale (c'est-à-dire que l'on connaît la réponse cathodique), et d'autre part, comme sa cinétique est lente, la réduction est considérée comme une réaction irréversible, dans nos conditions expérimentales. Nous débutons cette étude par un résumé des résultats de la littérature pour la réduction d'oxygène sur platine.

- **Réduction de l'oxygène**

La réduction de l'oxygène sur platine a été intensivement étudiée, mais il reste de nombreuses questions en suspens. Les auteurs ne sont pas en accord sur les données cinétiques et les mécanismes proposés pour cette réaction. Sepa [90] a rassemblé les résultats obtenus par différents groupes de travail, que nous avons reportés dans le Tableau 3-11.

		1° groupe		2° groupe	
		acide ($mV.dec^{-1}$)	basique ($mV.dec^{-1}$)	acide ($mV.dec^{-1}$)	basique ($mV.dec^{-1}$)
dE / d(log i)	*faibles densités de courant*	-60	-60	-60	-60
	densités de courant élevées	-120	-120	-120	-120
dE / d(pH)	*faibles densités de courant*	-90	-30	-60	-60
	densités de courant élevées	-120	0	-60	-60
dE / d(log P_{O2})	*faibles densités de courant*	60	60	60	60
	densités de courant élevées	120	120	120	120

Tableau 3-11 : Différents paramètres cinétiques à 25°C obtenus dans la littérature pour la réduction de l'oxygène sur électrodes de platine, tableau extrait de Sepa [90].

Il apparaît dans le Tableau 3-11 que les différences proviennent des déterminations de la cinétique avec le pH. Le 1° groupe de travail, représenté notamment par Damjanovic et Brusic, a étudié dès 1967 la réduction de l'oxygène sur du platine pré-réduit dans une cellule à trois électrodes en solutions acide et basique [91]. La réaction de réduction globale peut suivre un processus à 4 électrons, qui conduit à la production d'eau, ou un processus à 2 électrons, qui forme du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). En solution acide, pourvu que les solutions soient assez pures, ils n'ont pas détecté de traces de peroxyde d'hydrogène. Par contre, en milieu basique, du peroxyde d'hydrogène est formé par une réaction qui représente environ 20% du courant global.

Aux faibles densités de courant auxquelles ils ont réalisé leur étude, ils montrent que l'adsorption de l'oxygène sur le platine doit suivre un isotherme de type Temkin pour que la loi cinétique suive les variations expérimentales avec le pH, le potentiel et la pression d'oxygène. Avec une isotherme de type Langmuir, aucun mécanisme n'est satisfaisant. Ils concluent que le recouvrement en oxygène varie avec le potentiel et le pH, donc qu'il suit une isotherme de type Temkin, et le mécanisme qu'ils proposent est le suivant, où * représente un site d'adsorption :

$$O_2 + * \rightleftarrows *\cdots O_2 \qquad (3.32)$$

en quasi-équilibre suivi de :

$$*\cdots O_2 + H^+ + e^- \rightarrow *OH + *O \quad \textbf{(3.33)}$$

ou de :

$$*\cdots O_2 + H^+ + e^- \rightarrow *O_2H \quad \textbf{(3.34)}$$

Au début des années 1980, les différentes études menées sur électrode tournante [3, 92, 93] et l'exploitation des énergies d'activation [94] ont permis d'approfondir la description de la réduction de l'oxygène. Que ce soit en milieu acide ou basique, l'ordre de la réaction est de 1 avec la pression d'oxygène et ils ont observé deux pentes de Tafel, d'environ 60 mV.dec^{-1} pour les faibles densités de courant et le double, c'est-à-dire 120 mV.dec^{-1}, pour les densités de courant plus élevées. Pour les faibles densités de courant, le recouvrement en espèces oxygénées[1] est intermédiaire (0,2 – 0,3) et augmente linéairement avec le potentiel. Il peut être décrit par un isotherme de type Temkin, ce qui induit une pente de Tafel de 60 mV.dec^{-1}, conforme aux observations expérimentales. Lorsque la densité de courant est plus élevée, le recouvrement en espèces oxygénées devient très faible (inférieur à 0,05) et peut alors être décrit par un isotherme de type Langmuir, ce qui induit une pente de 120 mV.dec^{-1}. Dans les deux cas, et pour des solutions acides ou basiques, l'étape qui détermine la vitesse est :

$$*\cdots O_2 + H^+ + e^- \rightarrow \text{produits} \quad \textbf{(3.35)}$$

Le mécanisme proposé permet de plus d'expliquer les variations expérimentales de la cinétique avec le pH. Sepa [90] critique les travaux du deuxième groupe d'auteurs, représenté par Tarasevich [95] qui ne s'accordent pas avec le mécanisme proposé ci-dessus. Sepa remarque qu'il ne propose par pour autant d'autre mécanisme, que les résultats trouvés peuvent être sujets à discution (prétraitement de l'électrode ou procédure) et que, même si la dépendance avec le pH est juste, l'analyse qui s'ensuit n'est pas satisfaisante[2]. Toutefois, Sepa cite quatre points sur lesquels s'accordent la majorité des auteurs :

- la cinétique de réduction sur platine est différente selon que le catalyseur est couvert d'oxydes ou non,
- la présence de deux zones de Tafel, en milieux acide et basique,
- aux faibles densités de courant, le recouvrement en espèces oxygénées est intermédiaire et varie linéairement avec le potentiel. Aux densités de courant plus élevées, le recouvrement est très faible,
- la réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration en oxygène.

Tarasevich, qui fait l'état des connaissances sur la réduction de l'oxygène en 1983 [95], note que la réduction peut inclure un nombre d'étapes élémentaires, qui forment des chemins parallèles et consécutifs, et qui conduisent à la formation d'eau ou d'eau oxygénée. Il cite la méthode de Frumkin et Nekrasov, sur électrode tournante disque-anneau, qui permet de déterminer la fraction du courant qui produit de l'eau oxygénée : la réduction de l'oxygène a lieu sur le disque, alors que l'anneau est maintenu à un potentiel suffisant (1,2 V) pour oxyder H_2O_2 en oxygène. De plus, des expériences sur les isotopes de l'oxygène ont permis de montrer que l'eau oxygénée provenait de la même molécule d'oxygène.

[1] *O_2, $O^\bullet$, $OH^\bullet$ ou $HO_2^\bullet$ et l'étude de l'adsorption montre que $O^\bullet$ est l'espèce prédominante [3].*

[2] *Nous pouvons peut-être donner l'impression de prendre parti pour le premier groupe d'auteurs. En fait, nous n'avons pas pu prendre connaissance des travaux de Tarasevich (cités par Sepa [90]) pour la simple raison qu'ils sont écrits en langue russe…*

Tarasevich pense que la première étape de la réduction de l'oxygène sur le platine est l'adsorption de l'oxygène sur le catalyseur, mais que le type de site d'adsorption et sa configuration sont incertains et peuvent conduire à des mécanismes très différents. Quelques possibilités sont reportées sur la Figure 3-21.

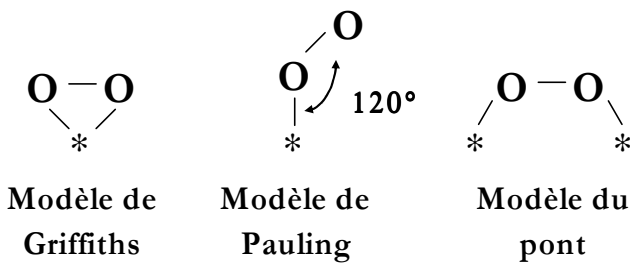


Figure 3-21 : Modèles pour l'adsorption de l'oxygène, selon [95].

Au début des années 1990, l'équipe constituée autour de Parthasarathy, Martin, Srinivasan et Appleby a étudié la réduction de l'oxygène à l'interface platine/Nafion®. Dans la cellule construite pour l'expérience, ils ont successivement analysé la réaction de réduction [65], sa dépendance avec la température [64] et la pression en oxygène [96], et les spectres d'impédance [97]. A 25°C, et après correction par le transport de matière, ils ont obtenu deux zones de Tafel, avec des pentes de 63 $mV.dec^{-1}$ à faibles densités de courant et 118 $mV.dec^{-1}$ à densités de courant plus élevées. Les densités de courant d'échange correspondantes sont obtenues par extrapolation des droites de Tafel jusqu'à 1,23 V et valent respectivement $2{,}05.10^{-9}$ $A.cm^{-2}$ et $7{,}8.10^{-7}$ $A.cm^{-2}$ par rapport à la surface géométrique, soit $2{,}2.10^{-10}$ $A.cm^{-2}$ et $8{,}5.10^{-8}$ $A.cm^{-2}$ par rapport à la surface réelle d'électrode (facteur de rugosité $\gamma = 9{,}2$).

L'étude de la réduction à différentes températures [64] aboutit aux paramètres cinétiques reportés dans le Tableau 3-12. L'énergie d'activation déduite de ces expériences est différente pour les deux zones de Tafel et ils pensent ainsi que l'étape qui détermine la vitesse pour les faibles densités de courant n'est pas la même que celle aux plus hautes densités de courant.

Température (°C)	Pente de Tafel ($mV.dec^{-1}$)	log (i_0 ($A.cm^{-2}$)^A)	log (i_0 ($A.cm^{-2}$)^B)
30	-65,4	-9,77	-10,49
	-123,3	-6,55	-7,26
40	-67,6	-9,13	-9,85
	-113,9	-6,49	-7,20
50	-68,3	-8,82	-9,54
	-119,5	-6,09	-6,80
60	-69,4	-8,60	-9,32
	-110,5	-6,15	-6,87
70	-71,2	-8,26	-8,97
	-113,8	-5,96	-6,68
80	-76,2	-7,73	-8,44
	-115,9	-5,86	-6,57

[A] par rapport à la surface géométrique

[B] par rapport à la surface réelle d'électrode de rugosité 5,2

Tableau 3-12 : Variation des paramètres cinétiques de la réduction de l'oxygène (5 atm) à l'interface Pt/Nafion® avec la température. Valeurs extraites de Parthasarathy [64].

Ils ont déterminé l'ordre de la réaction de réduction par rapport à la pression en oxygène en faisant varier la pression en oxygène, soit en oxygène pur, soit en air [96]. Dans les deux cas,

ils aboutissent à un ordre 1 par rapport à la concentration en oxygène, ce qui est conforme aux résultats précédents. Les ordres de grandeur des densités de courant d'échange sont identiques aux précédents.

Enfin, les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance [97] sont en accord avec ceux obtenus par les méthodes stationnaires, comme le montre le Tableau 3-13. A noter que la surface de référence (géométrique ou réelle) pour la densité de courant d'échange n'a pas été précisée.

Technique	Pente de Tafel ($mV.dec^{-1}$)	i_0 ($A.cm^{-2}$)
Stationnaire	-69	$7,67.10^{-9}$
	-112	$1,33.10^{-6}$
Impédance	-60	$9,59.10^{-9}$
	-121	$2,85.10^{-7}$

Tableau 3-13 : Comparaison des paramètres cinétiques de la réduction de l'oxygène, à 25°C, à l'interface Pt/Nafion®, obtenus par des méthodes stationnaires ou par spectroscopie d'impédance. Valeurs extraites de [97].

En utilisant une cellule analogue à la précédente, Zhang [67] a étudié la réduction de l'oxygène à l'interface entre le platine et différentes membranes conductrices de protons. Quelle que soit la membrane utilisée, les tracés cinétiques se séparent en deux zones de Tafel selon la densité de courant. Sur du Nafion® 117, à 333 K et 3 atm d'O_2, pour les plus faibles densités de courant, la pente de Tafel vaut -69,2 $mV.dec^{-1}$ et la densité de courant d'échange $7,02.10^{-9}$ $A.cm^{-2}$ (surface réelle) ; pour les densités de courant plus élevées, la pente de Tafel vaut -109,9 $mV.dec^{-1}$ et la densité de courant d'échange $1,44.10^{-6}$ $A.cm^{-2}$ (surface réelle).

Basura [98] et Beattie [99] ont étudié la réduction de l'oxygène à l'interface entre le platine et du Nafion® ou du BAM®[1], membrane développée par Ballard. La cellule qu'ils ont utilisée est identique à celle de Parthasarathy [65] mais la membrane est disposée verticalement plutôt qu'horizontalement. Pour les deux membranes, la cinétique de réduction présente également deux zones de Tafel. Sur du Nafion ® 117, à 333 K et 3 atm d'O_2, pour les densités de courant faibles et élevées, les pentes de Tafel obtenues sont respectivement de -60,0 $mV.dec^{-1}$ et -93,0 $mV.dec^{-1}$ et les densités de courant d'échange de $5,42.10^{-11}$ $A.cm^{-2}$ et $3,72.10^{-8}$ $A.cm^{-2}$, par rapport à la surface réelle d'électrode. L'origine de l'écart entre les valeurs de pente de Tafel pour les plus grandes densités de courant ($\approx$ 90 $mV.dec^{-1}$ au lieu de $\approx$ 120 $mV.dec^{-1}$) n'est pas claire, mais pourrait s'expliquer par des impuretés du Nafion® qui n'a pas subi un prétraitement poussé (eau oxygénée et/ou acide nitrique) par rapport à d'autres travaux. L'ordre de la réaction avec l'oxygène est également de 1.

D'autres travaux, plus récents, se sont portés sur la réduction de l'oxygène sur des électrodes analogues à celles utilisées en pile, c'est-à-dire des nanoparticules de platine supportées sur de la poudre de carbone. Ces études ont été réalisées en solution, sur une électrode tournante. Les paramètres cinétiques ont été extraits en utilisant le modèle des agglomérats de Raistrick [53] et Springer [54]. Perez [100] a retrouvé la présence de 2 zones de Tafel (60 et 120 $mV.dec^{-1}$) en solutions acide et basique. Selon les auteurs, la modification de la pente de Tafel n'est pas liée à la modification de l'adsorption de l'oxygène (conditions de Temkin ou Langmuir) car la zone de potentiels étudiée correspond à une région où l'on devrait toujours obtenir 60 $mV.dec^{-1}$. Le doublement de la pente est prédit par le modèle des agglomérats et il est

[1] *Ballard Advanced Materials Corporation.*

lié à un effet structurel, lorsque la distribution du réactif dans l'épaisseur de l'électrode n'est pas homogène. Dans les autres études, ce sont trois zones de Tafel qui sont obtenues (60 mV.dec^{-1}, 120 mV.dec^{-1} et 240 mV.dec^{-1}, pour des densités de courant croissantes) :

- da Silva [63] pense que le premier doublement de la pente de Tafel (de 60 mV.dec^{-1} à 120 mV.dec^{-1}), qui intervient à un potentiel d'environ 0,85 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène, s'explique par la différence du degré de recouvrement en espèces oxygénées, comme l'a proposé Sepa [90]. Le doublement suivant est prédit par le modèle des agglomérats, lorsque la résistance ohmique, distribuée dans la couche active, devient élevée.
- Perez [101] avance que les potentiels auxquels intervient le premier doublement de la pente de Tafel ne sont pas compatibles avec ceux observés sur du platine lisse, et il pense donc que ce doublement est lié aux effets structurels dans l'agglomérat (distribution en oxygène non homogène). Pour la seconde duplication, il n'émet aucune hypothèse. A 25°C, en électrolyte acide, pour les densités de courant faibles et élevées, il a obtenu une pente de Tafel respectivement de 57 mV.dec^{-1} et 120 mV.dec^{-1} et une densité de courant d'échange d'environ 4.10^{-10} A.cm^{-2} et 4.10^{-5} A.cm^{-2} (par rapport à la surface réelle d'électrode).
- Pinheiro [102] pense, quant à lui, que le premier doublement de la pente de Tafel s'explique par des effets de structure dans le modèle des agglomérats et que le second doublement est dû au passage des conditions d'adsorption de Temkin (60 mV.dec^{-1}) à celles de Langmuir (120 mV.dec^{-1}).

Hsueh [103], dans son étude de la réduction de l'oxygène sur électrode tournante à disque et anneau, relate que 3 zones de Tafel ont été observées par différents auteurs, sur du platine lisse. Pour des potentiels inférieurs à 0,5 V, il obtient également une pente de Tafel supérieure à 200 mV.dec^{-1} et le courant atteint une valeur « limite », qui ne dépend pas de la vitesse de rotation de l'électrode, ce qui signifie que le transport de matière n'est pas limitant. Il semble donc que l'étape qui détermine la vitesse dans ce cas, soit une étape chimique avant le premier transfert d'électrons, par exemple l'adsorption dissociative de l'oxygène. A l'aide de l'électrode disque et anneau, il confirme le mécanisme de réduction de l'oxygène proposé par Damjanovic, et l'étape qui détermine la vitesse est la même pour la formation d'eau et de peroxyde d'hydrogène. Selon ses résultats, il semble qu'il y ait autant de peroxyde d'hydrogène formé en milieu acide qu'en milieu basique, c'est-à-dire que 80 à 97% du courant sert à la formation d'eau.

Paulus [4] a mené une étude de la réduction d'oxygène avec une électrode tournante à disque et anneau, avec du platine supporté sur carbone. En général, sur du platine polycristallin et sur les faces monocristallines, on observe la réduction de l'oxygène avec 4 électrons qui conduit à la formation d'eau. Pour les faces Pt(111) et Pt(100) à des potentiels inférieurs à 0,3 V, l'oxygène est réduit quantitativement en eau oxygénée. Dans les expériences menées au dessus de 0,6 V, la formation d'eau oxygénée n'est pas détectée et apparaît en dessous de 0,6 V. Mais c'est surtout pour des potentiels inférieurs à 0,3 V qu'elle est notable, et elle représente de 5 à 6% du courant, à 0,1 V. Ceci peut être problématique, lors du fonctionnement en pile, non pas pour la cathode qui n'atteint pas de tels niveaux de potentiels, mais pour l'anode, car l'oxygène peut diffuser à travers la membrane. Ils trouvent également deux pentes de Tafel pour la réduction de l'oxygène, ce qui est en accord avec les expériences menées sur du platine sous toutes ses formes : faces monocristallines, polycristallin, supporté sur du carbone et à l'interface avec du Nafion®.

En conclusion, la cinétique de la réduction de l'oxygène sur du platine est liée à la présence ou non d'oxydes à la surface du catalyseur et à l'adsorption des espèces oxygénées. Dans les études sur platine lisse, au moins deux pentes de Tafel ont été observées : 60 $mV.dec^{-1}$ pour les plus faibles densités de courant et 120 $mV.dec^{-1}$ pour les densités de courant plus élevées. Dans ces deux cas, il semble que l'étape qui détermine la vitesse soit le premier transfert d'électrons. Bien que certains auteurs trouvent trois zones de Tafel (une zone supplémentaire de pente supérieure à 200 $mV.dec^{-1}$, pour les plus fortes densités de courant), notamment pour les études sur platine supporté par du carbone, les interprétations sont souvent différentes. Certains attribuent les doublements de pente à des effets structuraux dans l'épaisseur de l'agglomérat (distribution non homogène de l'oxygène), d'autres à des limitations par la résistance ohmique ou encore un changement d'étape déterminant la vitesse… Aucune hypothèse ne semble plus concluante qu'une autre. Les ordres de grandeur des paramètres cinétiques sont résumés dans le Tableau 3-14, et varient de deux à trois ordres de grandeur selon les auteurs et la nature de l'électrode de platine. Compte tenu de l'ordre de grandeur des densités de courant d'échange par rapport aux densités de courant de travail dans la pile à combustible, la réduction de l'oxygène peut être considérée comme une réaction irréversible.

Pente de Tafel ($mV.dec^{-1}$)	i_0 ($A.cm^{-2}$)
≈ 60	de 5.10^{-11} à 7.10^{-9}
≈ 120	de 4.10^{-8} à 4.10^{-5}

Tableau 3-14 : Résumé des paramètres cinétiques de la réduction de l'oxygène, à 25°C. Densité de courant d'échange ramenée à la surface réelle de platine.

• Etude expérimentale de la cinétique de réduction de l'oxygène

Pour déterminer les paramètres cinétiques (pente(s) de Tafel et densité de courant d'échange) de la réduction de l'oxygène en fonctionnement en pile à combustible, nous avons utilisé deux méthodes différentes : la première se base sur les tensions mesurées en régime permanent, l'autre utilise les paramètres issus de l'ajustement des spectres d'impédance. Les valeurs sont extraites de diverses manipulations, que nous avons réparties en trois groupes détaillés dans la suite de ce paragraphe.

▪ Conditions expérimentales

Plusieurs manipulations, sur la cellule en fonctionnement à 60°C, sont exploitées pour déterminer les paramètres cinétiques de la réduction. Nous les avons classées en trois groupes, d'une part, à cause de conditions de fonctionnement légèrement différentes, et d'autre part, car trois assemblages membrane-électrodes différents ont été utilisés.

- *Groupe 1 :* Expériences décrites dans le paragraphe précédent (p. 121) lorsque la pile a été alimentée par différentes dilutions d'hydrogène. Dans tous les cas, la cathode a été alimentée par de l'air, avec un facteur de stœchiométrie de 3, et, comme le bilan en eau ne varie pas, la réponse cathodique doit être constante quelle que soit la dilution de l'hydrogène.
- *Groupe 2 :* Pour les trois séries effectuées, la cathode a été alimentée par de l'oxygène à 21% et 50%, dans l'azote, ou utilisé pur, et les facteurs stœchiométriques respectifs sont de (3,15), (7,5) et (15) pour que le débit total de gaz, donc le bilan en eau, ne varie pas d'une dilution à l'autre. A l'anode, l'hydrogène a été utilisé pur, avec un facteur stœchiométrique de 3. En entrée de pile, les gaz sont saturés en eau à 52°C environ à la

cathode et 58°C à l'anode. Les humidités relatives observées sont respectivement de 68 ± 2% et 90 ± 2%.

- *Groupe 3 :* Cinq séries ont été réalisées, avec de l'oxygène à 21%, 40%, 60%, 80%, dilué dans l'azote, ou pur, avec des facteurs stœchiométriques respectifs de (2,1), (4), (6), (8) et (10). L'anode a été alimentée par de l'hydrogène pur, avec un facteur stœchiométrique de 2. En entrée de pile, les gaz sont également saturés en eau à 52°C à la cathode et 58°C à l'anode. Les humidités relatives correspondantes qui ont été observées sont de 67 ± 1% et 90 ± 1%.

Vérifions que les bilans en eau sont constants pour les groupes 2 et 3 (ceci a déjà été réalisé pour le groupe 1, voir Tableau 3-9). A partir des masses d'eau condensées en sortie de pile, nous avons estimé les humidités en sortie de pile que nous avons moyennées pour chaque série, et résumées dans le Tableau 3-15.

		CATHODE	ANODE	
		% H_2O liquide	Humidité relative	% H_2O liquide
GROUPE 2	Air	28 ± 3%	95 ± 5%	0 ± 1%
	50:50 O_2/N_2	27 ± 4%	96 ± 10%	2 ± 3%
	O_2 pur	26 ± 2%	95 ± 10%	1 ± 4%
GROUPE 3	Air	44 ± 2%	96 ± 6%	4 ± 9%
	40:60 O_2/N_2	44 ± 3%	96 ± 8%	3 ± 10%
	60:40 O_2/N_2	43 ± 2%	93 ± 10%	3 ± 8%
	80:20 O_2/N_2	45 ± 2%	84 ± 11%	-
	O_2 pur	43 ± 4%	94 ± 12%	8 ± 17%

Tableau 3-15 : Conditions moyennes d'humidité des gaz en sortie de pile (à 60°C), pour les groupes d'expériences 2 et 3.

Nous pouvons remarquer, à partir des valeurs du Tableau 3-15, que le bilan en eau est quasiment constant pour chaque groupe d'expériences. Dans tous les cas, la cathode est saturée en eau et l'eau liquide représente environ 27% et 44% de l'eau totale sortant de ce compartiment, respectivement pour les groupes d'expériences 2 et 3. A l'anode, l'hydrogène est saturé en eau, ou quasiment, selon les séries. On note que les valeurs déterminées sont très variables, ce qui induit une incertitude importante, de l'ordre de 10%. Ceci tient au fait que les débits totaux de gaz sont très déséquilibrés : de deux à trois fois plus élevés à la cathode qu'à l'anode. Il s'ensuit que, pendant la même durée, la quantité d'eau condensée est beaucoup plus faible en sortie du compartiment anodique que dans le compartiment cathodique, et donc que l'incertitude sur les quantités d'eau récupérées à l'anode est beaucoup plus importante.

- Mesures stationnaires – Surtension cathodique

Lorsqu'un courant circule, la tension de la cellule U_{pile} diffère de la tension réversible $U_{rév}$ par les surtensions aux électrodes (la vitesse des réactions et le transport des réactifs ne sont pas infiniment rapides) et la chute ohmique, selon :

$$U_{rév} = U_{pile} + \eta_a + \eta_\Omega + \eta_c \qquad \textbf{(3.36)}$$

De la relation (3.36)[1], il apparaît que la surtension cathodique η_c peut être estimée car tous les autres paramètres sont connus :

- la tension de la pile U_{pile} est directement mesurée.
- la chute ohmique η_Ω est déduite, par la loi d'Ohm, de la résistance ohmique de la cellule, déterminée sur les spectres d'impédance, et du courant.

[1] *Dans cette relation et celles qui suivent, toutes les surtensions sont comptées en valeurs absolues.*

- la surtension anodique η_a, dont le principe de calcul a été décrit dans le paragraphe précédent, s'obtient à partir de l'ajustement des résistances de transfert de charge anodiques.
- la tension réversible $U_{rév}$ est estimée par la relation de Nernst simplifiée (3.37), utilisée entre autres, par Parthasarathy [64, 96] et Beattie [98, 99]. Dans le chapitre 1, nous avons cependant remarqué que la tension en circuit ouvert était toujours inférieure à la tension réversible théorique, à cause de phénomènes mal identifiés tels que l'apparition d'un potentiel mixte à la cathode, dû à la présence d'eau oxygénée ou d'hydrogène. Nous n'avons pas tenu compte de cet écart, car nous ne disposons pas de données le permettant. De ce fait, comme les méthodes sont analogues, les valeurs de densité de courant d'échange estimées à partir de nos expériences pourront être comparées à celles issues de la littérature.

$$U_{rév} = \frac{70650 + 8{,}0T\ln(T) - 92{,}84T}{4{,}184.2\mathcal{F}} + \frac{RT}{4\mathcal{F}}\ln(P_{O2}) + \frac{RT}{2\mathcal{F}}\ln(P_{H2}) \qquad \textbf{(3.37)}$$

où T est la température en Kelvin, P_{O2} et P_{H2} les pressions partielles, respectivement, en oxygène et en hydrogène exprimées en atmosphères, puisque, implicitement, la pression de référence est 1 atm.

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre précédent et puisque la réduction de l'oxygène peut être considérée comme irréversible, la densité de courant faradique s'exprime en fonction de la surtension cathodique par :

$$i_f = i_{0,O2}\frac{C_{O2}(0)}{C_{O2}(\infty)}\exp\left(\frac{\eta_c}{b_{T,O2}}\right) \qquad \textbf{(3.38)}$$

Le rapport des concentrations en oxygène à la surface de l'électrode et au sein du gaz s'exprime de manière analogue à la relation (3.25), établie pour l'hydrogène, par :

$$\frac{C_{O2}(0)}{C_{O2}(\infty)} = \frac{1}{m_{O2}} - \frac{i_f}{4\mathcal{F}\,C_{O2}(\infty)}\left(\frac{\delta_1}{m_{O2}\mathcal{D}_{O2,1}} + \frac{\delta_2}{m_{O2}\mathcal{D}_{O2,2}} + \frac{\delta_N}{\gamma\mathcal{D}_{O2,N}}\right) \qquad \textbf{(3.39)}$$

La densité de courant limite de diffusion de l'oxygène s'exprime, comme pour l'hydrogène, suivant la relation (3.24). On obtient, pour l'oxygène pur saturé en eau à 333K, $i_{L,O2}$ = 9,4 A.cm^{-2} et pour l'air, dans les mêmes conditions, $i_{L,Air}$ = 2,0 A.cm^{-2} (par rapport à la surface géométrique de l'électrode). Le transport de l'oxygène est donc plus limitant que celui de l'hydrogène ($i_{L,H2}$ précédemment estimé à 15 A.cm^{-2}).

Grâce aux paramètres du Tableau 3-3, le rapport des concentrations (3.39) peut être calculé pour toute densité de courant. Ainsi, la relation (3.38) est écrite sous une forme linéaire (3.40) pour permettre la détermination des paramètres cinétiques : la pente de Tafel $b_{T,O2}$ et la densité de courant d'échange $i_{0,O2}$ pour la réduction de l'oxygène.

$$\eta_c = b_{T,O2}\ln\left(\frac{i_f}{C_{O2}(0)/C_{O2}(\infty)}\right) - b_{T,O2}\ln i_{0,O2} \qquad \textbf{(3.40)}$$

Le tracé du logarithme décimal de la densité de courant d'échange corrigée par le transport de matière, $\log\left(\frac{i_f}{C_{O2}(0)/C_{O2}(\infty)}\right)$, en fonction de la surtension cathodique η_c est donc, en théorie, une droite de pente $b_{T,O2}$ (en V.dec^{-1}) et d'ordonnée à l'origine ($-b_{T,O2}\log i_{0,O2}$).

De manière analogue aux calculs concernant l'hydrogène, et comme nous le verrons dans le chapitre suivant la concentration en oxygène au sein du gaz est moyennée en supposant que l'hydrodynamique dans la plaque de distribution est équivalente à quatre mélangeurs en cascade, traversés respectivement par le quart du courant global, et que le gaz est saturé en eau. Les pressions partielles en réactifs, qui apparaissent dans la relation (3.37), sont évaluées pour un gaz saturé en eau à 60°C (ce qui est le cas, ou presque, lors du fonctionnement de la pile).

Analysons sur la Figure 3-22 les droites obtenues pour le groupe 1 de manipulations, où la réponse cathodique doit être constante pour les cinq séries (dilution d'hydrogène).

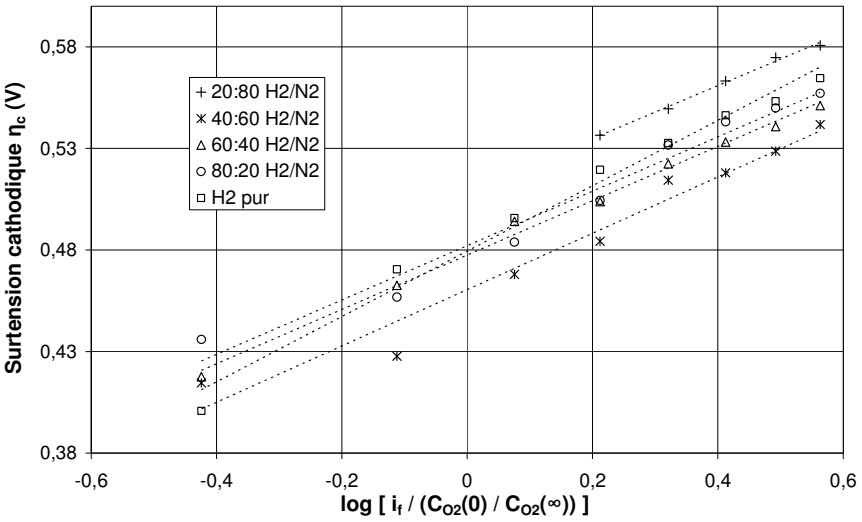


Figure 3-22 : Tracé de Tafel de la surtension cathodique pour le groupe 1 d'expériences (alimentation en air). (i_f en A.cm^{-2} géométriques)

Les séries du groupe 1 de manipulations vérifient graphiquement la relation (3.40), comme on peut le vérifier sur la Figure 3-22. Cependant, bien que les droites soient quasiment parallèles entre elles, on note un léger écart des ordonnées à l'origine selon la concentration en hydrogène. Comme ces différences ne sont liées ni à la concentration en hydrogène ni à la chronologie des expériences, nous estimons qu'il s'agit vraisemblablement de l'incertitude expérimentale. Les paramètres cinétiques, extraits des droites tracées par régression linéaire, sont reportés dans le Tableau 3-16.

	H_2 / N_2	$b_{T,O2}$ (mV.dec^{-1})	$i_{0,O2}$ (A.cm^{-2} géométriques)	$i_{0,O2}$ (A.cm^{-2} réels)
GROUPE 1	20:80	130	1,4.10^{-4}	7,0.10^{-7}
	40:60	139	3,2.10^{-4}	1,6.10^{-6}
	60:40	134	2,4.10^{-4}	1,2.10^{-6}
	80:20	134	2,2.10^{-4}	1,1.10^{-6}
	H_2 pur	161	2,3.10^{-4}	1,2.10^{-6}

Tableau 3-16 : Paramètres cinétiques extraits des droites de Tafel obtenues par le tracé de la surtension cathodique du groupe 1 de manipulations (alimentation en air).

La pente de Tafel obtenue est conforme aux 120 mV.dec^{-1} trouvés dans la littérature à 25°C, puisqu'à 60°C, ceci correspond théoriquement à 132 mV.dec^{-1}. Les valeurs sont assez peu dispersées, et la valeur moyenne qui est déduite de ces manipulations est $b_{T,O2}$ = 140 ± 30 mV.dec^{-1}. Pour calculer les valeurs de $i_{0,O2}$ à partir de l'ordonnée à l'origine des droites, nous avons utilisé la valeur « théorique » de pente de Tafel de 132 mV.dec^{-1}, afin d'éviter

d'introduire une double incertitude (sur l'ordonnée à l'origine et sur la pente de Tafel). La valeur moyenne du logarithme de la densité de courant d'échange, ramenée à la surface réelle d'électrode est : log ($i_{0,O2}$ $(A.cm^{-2})$) = -6,0 ± 0,3. Ceci est en accord avec les valeurs de la littérature, pour les densités de courant élevées.

Pour les groupes 2 et 3 de manipulations, les tracés de Tafel sont rassemblés sur la Figure 3-23. Les droites obtenues par régression linéaire sont relativement parallèles, selon la dispersion des points. Il ne semble donc pas que la concentration en oxygène ait un effet significatif sur les pentes de Tafel obtenues.

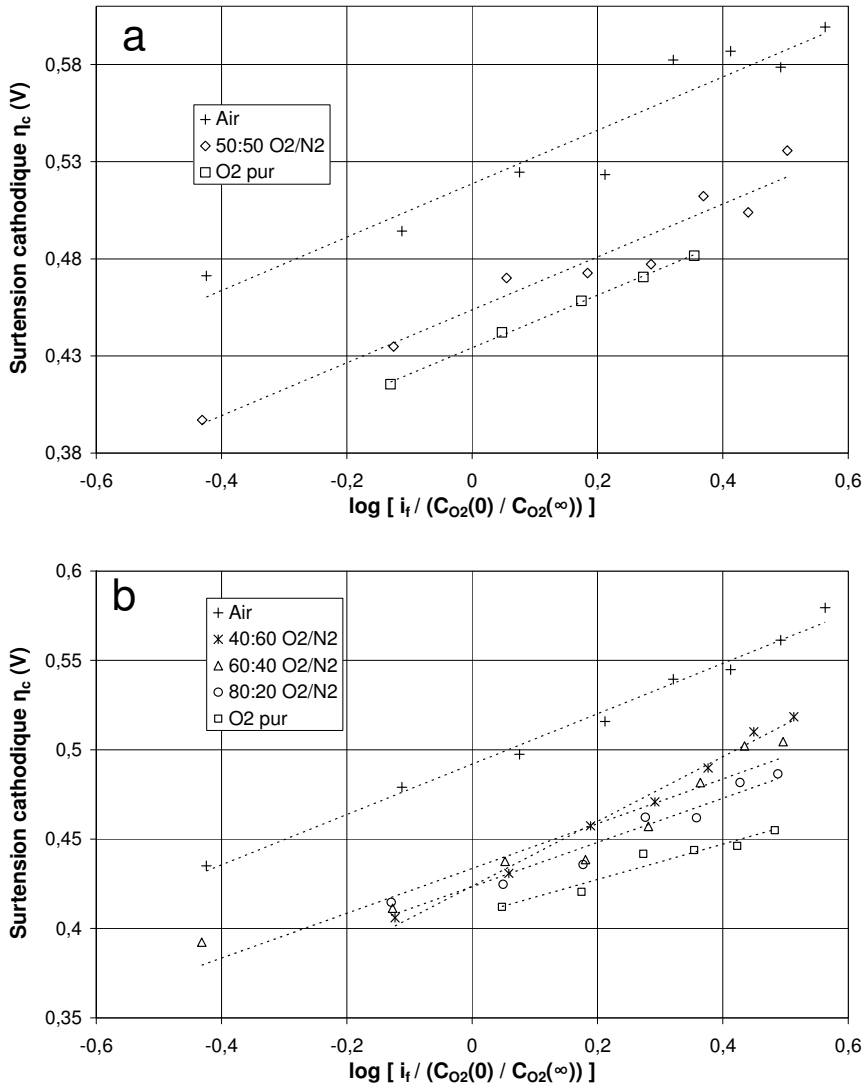


Figure 3-23 : Tracés de Tafel de la surtension cathodique (i_f en $A.cm^{-2}$ géométriques). a : Groupe 2 de manipulations, b : Groupe 3 de manipulations.

Les paramètres extraits des droites de Tafel tracées sur la Figure 3-23 sont reportés dans le Tableau 3-17. Nous pouvons remarquer que les pentes de Tafel obtenues sont en accord avec les 120 $mV.dec^{-1}$ (132 $mV.dec^{-1}$ à 60°C) de la littérature. Il en est de même pour les densités de courant d'échange. Pour le groupe 3, les valeurs des pentes de Tafel obtenues pour la série avec 40% d'oxygène et en oxygène pur sont éloignées de la valeur théorique. Comme nous n'observons pas d'évolution logique avec la concentration en oxygène, nous avons attribué ces écarts aux incertitudes expérimentales.

		$b_{T,O2}$ (mV.dec^{-1})	$i_{0,O2}$ (A.cm^{-2} géométriques)	$i_{0,O2}$ (A.cm^{-2} réels)
GROUPE 2	Air	137	$1,2.10^{-4}$	$5,9.10^{-7}$
	50:50 O_2/N_2	136	$3,6.10^{-4}$	$1,8.10^{-6}$
	O_2 pur	135	$5,1.10^{-4}$	$2,6.10^{-6}$
GROUPE 3	Air	141	$1,9.10^{-4}$	$9,4.10^{-7}$
	40:60 O_2/N_2	151	$6,2.10^{-4}$	$3,1.10^{-6}$
	60:40 O_2/N_2	125	$5,2.10^{-4}$	$2,6.10^{-6}$
	80:20 O_2/N_2	124	$6,2.10^{-4}$	$3,1.10^{-6}$
	O_2 pur	99	$8,2.10^{-4}$	$4,1.10^{-6}$

Tableau 3-17 : Paramètres cinétiques extraits des droites de Tafel obtenues par le tracé de la surtension cathodique des groupes 2 et 3 de manipulations.

Vérifions maintenant que la réduction de l'oxygène est d'ordre 1 par rapport à la concentration en oxygène. Pour cela, nous avons tracé sur la Figure 3-24 la densité de courant d'échange en fonction de la concentration en oxygène, en double échelle logarithmique.

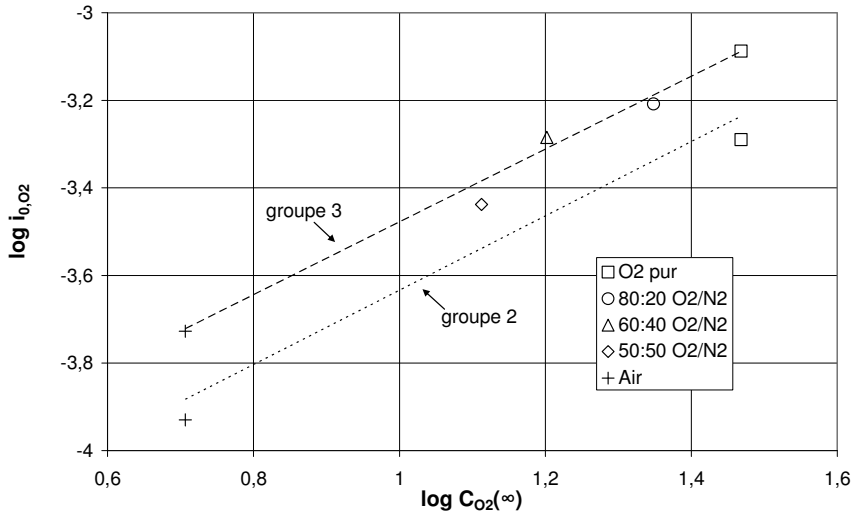


Figure 3-24 : Détermination de l'ordre de la réduction par rapport à la concentration en oxygène (en mol.m^{-3}) - Densité de courant d'échange en A.cm^{-2} géométriques -

A partir des droites de la Figure 3-24, nous pouvons estimer que l'ordre de la réduction par rapport à la concentration en oxygène est de 0,85 environ. Ceci est comparable à l'ordre un déterminé dans la littérature, compte tenu, d'une part de l'imprécision assez importante sur la détermination des densités de courant d'échange, et, d'autre part, du faible nombre de points utilisés pour les régressions. Nous pouvons également remarquer que les densités de courant d'échange sont plus élevées pour le groupe 3 de manipulations que pour le groupe 2. Il est possible que l'assemblage membrane-électrodes soit plus performant (sa surface active est plus élevée par exemple) ou que les conditions expérimentales (*i.e.* d'humidité) soient plus favorables.

En conclusion, les paramètres cinétiques obtenus grâce à l'évaluation de la surtension cathodique sont en parfait accord avec la littérature, pour toutes les manipulations effectuées. Dans la gamme de densités de courant étudiées, la pente de Tafel $b_{T,O2}$ est donc estimée à 132 mV.dec^{-1} (à 60°C).

- Spectres d'impédance – Résistance de transfert de charge cathodique

Contrairement à l'étude du comportement de l'anode, il n'est pas possible d'évaluer la densité de courant d'échange en mesurant la résistance de transfert de charge cathodique à l'équilibre (alimentation symétrique de la cellule en oxygène). En effet, pour les mesures de résistances de transfert de charge à l'équilibre, l'amplitude minimale du courant sinusoïdal, pour obtenir des spectres d'impédance exploitables, a été évaluée[1] à 0,2 mA.cm^{-2}. D'après la relation (3.30), pour un fonctionnement en air (avec $i_{0,O2} \approx 10^{-4}$ A.cm^{-2}), la variation de tension engendrée est d'environ 14 mV, ce qui est beaucoup trop important pour que le système électrochimique puisse être considéré comme à l'équilibre. En d'autres termes, le développement limité au premier ordre de la relation (3.29) ne peut être appliqué. Une des conséquences principales est que le système ne peut pas être considéré comme un système linéaire, pour cette étude spécifique, et donc que son impédance dépend de l'amplitude du signal. Ceci est effectivement observé expérimentalement, comme reporté sur la Figure 3-25.

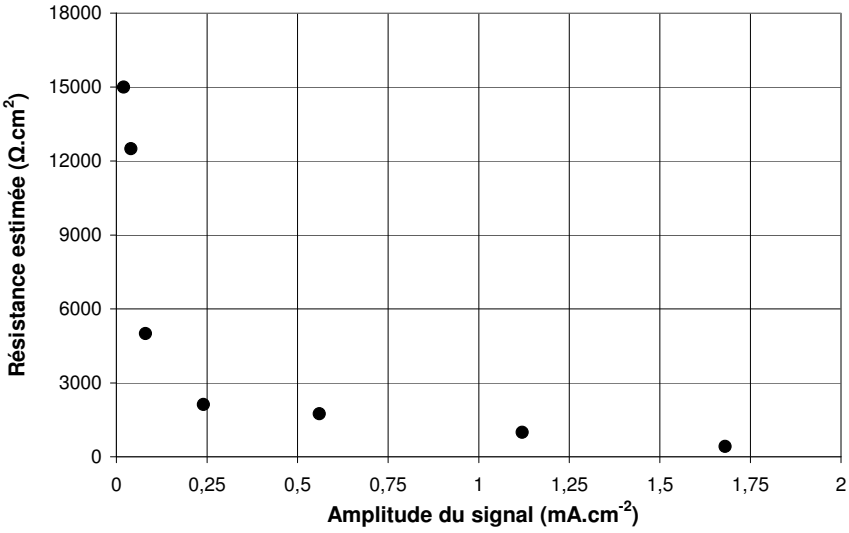


Figure 3-25 : Résistance obtenue sur les spectres d'impédance selon l'amplitude du signal, en alimentant symétriquement la cellule à 60°C avec de l'air à 68% d'humidité relative.

Selon les études sur l'impédance non linéaire de Diard [104], la résistance de polarisation varie, dans le cas général, comme une somme de termes liés aux puissances paires de l'amplitude δI :

$$R(\delta I) = R + \sum_{k=0}^{\infty} A_k.\delta I^{2k} \qquad \textbf{(3.41)}$$

où R(δI) est la résistance mesurée par l'impédance non linéaire, R la valeur réelle de résistance, A_k des coefficients non déterminés et δI est l'amplitude du courant d'analyse

Dans notre cas, sans que nous en connaissions la cause, la relation (3.41) n'est pas vérifiée. Il nous est donc impossible d'estimer la densité de courant d'échange par cette méthode. A noter que pour l'hydrogène, nous avons vérifié, à la fois par le calcul et par les expériences, que le système était linéaire, c'est-à-dire que la résistance de transfert de charge à l'équilibre ne variait pas avec l'amplitude du signal. La différence provient de l'écart de plusieurs ordres de grandeurs entre les densités de courant d'échange des deux électrodes.

[1] *Jatroudakis N.,* Etude électrochimique d'une pile à combustible – Influence de la dilution des gaz*, Rapport de microthèse, Nancy : Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 2004,43 p.*

Dans le circuit électrique équivalent de la Figure 3-8, utilisé pour l'ajustement des spectres d'impédance de la cellule, la résistance de transfert de charge cathodique $r_{tc,c}$ est directement accessible. Comme la réduction de l'oxygène peut être considérée comme irréversible aux densités de courant auxquelles nous avons travaillé, la résistance de transfert de charge s'exprime par la relation (3.42), issue des calculs du chapitre précédent.

$$r_{tc,c} = \frac{b_{T,O2}}{i_f} \qquad \textbf{(3.42)}$$

Il apparaît donc, dans le cas d'une réaction irréversible, que la résistance de transfert de charge ne dépend que de la pente de Tafel de la réduction de l'oxygène et de la densité de courant. Il n'est donc pas possible, par cette méthode, de déterminer la densité de courant d'échange. Le tracé de la résistance de transfert de charge cathodique en fonction de l'inverse de la densité de courant est une droite de pente $b_{T,O2}$. Ce type de tracé est reporté sur la Figure 3-26 pour le groupe 1 de manipulations.

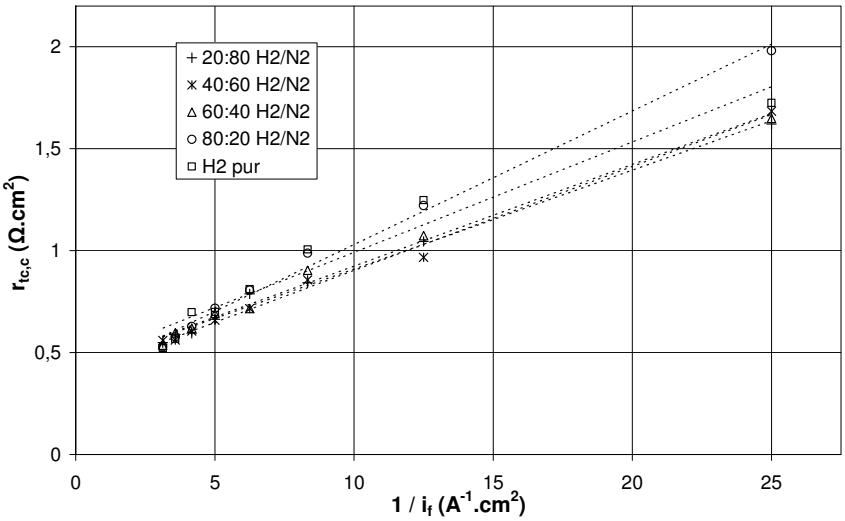


Figure 3-26 : Tracé de Tafel de la résistance de transfert de charge cathodique pour le groupe 1 de manipulations (alimentation en air).

Conformément à la relation (3.42), des droites sont obtenues sur la Figure 3-26. La dilution de l'hydrogène ne semble pas avoir d'effet sur les pentes des droites, ce qui confirme l'attribution de la boucle moyennes fréquences des spectres d'impédance à un phénomène cathodique. Les valeurs des pentes obtenues par régression linéaire sont rassemblées dans le Tableau 3-18.

	H_2 / N_2	$b_{T,O2}$ (mV.dec^{-1})
GROUPE 1	20:80	112
	40:60	117
	60:40	115
	80:20	151
	H_2 pur	125

Tableau 3-18 : Paramètres cinétiques extraits des droites de Tafel obtenues par le tracé de la résistance de transfert de charge cathodique du groupe 1 de manipulations.

Les pentes de Tafel obtenues pour le groupe 1 de manipulations (Tableau 3-18) sont donc dans l'ordre de grandeur des 120 mV.dec^{-1} (132 mV.dec^{-1} à 60°C), bien que légèrement inférieures de manière générale. La moyenne obtenue sur ces valeurs est $b_{T,O2}$ = 120 ± 40 mV.dec^{-1}. Nous pouvons donc constater, et ceci est confirmé graphiquement, que l'incertitude sur la détermination des pentes des droites de Tafel par cette méthode est importante. L'incertitude est principalement liée à la distribution irrégulière des abscisses des points (inverse de la densité de courant). Les deux points aux plus faibles densités de courant ont ainsi un poids aussi important que les six autres pour la détermination de la pente. De plus, comme nous l'avons précisé auparavant, l'ajustement des spectres d'impédance est délicat pour les plus faibles densités de courant, si bien que, finalement, cette incertitude sur l'ajustement se répercute de manière importante sur la détermination des pentes de Tafel.

Analysons maintenant ces tracés pour les groupes 2 et 3 de manipulations, reportés sur la Figure 3-27.

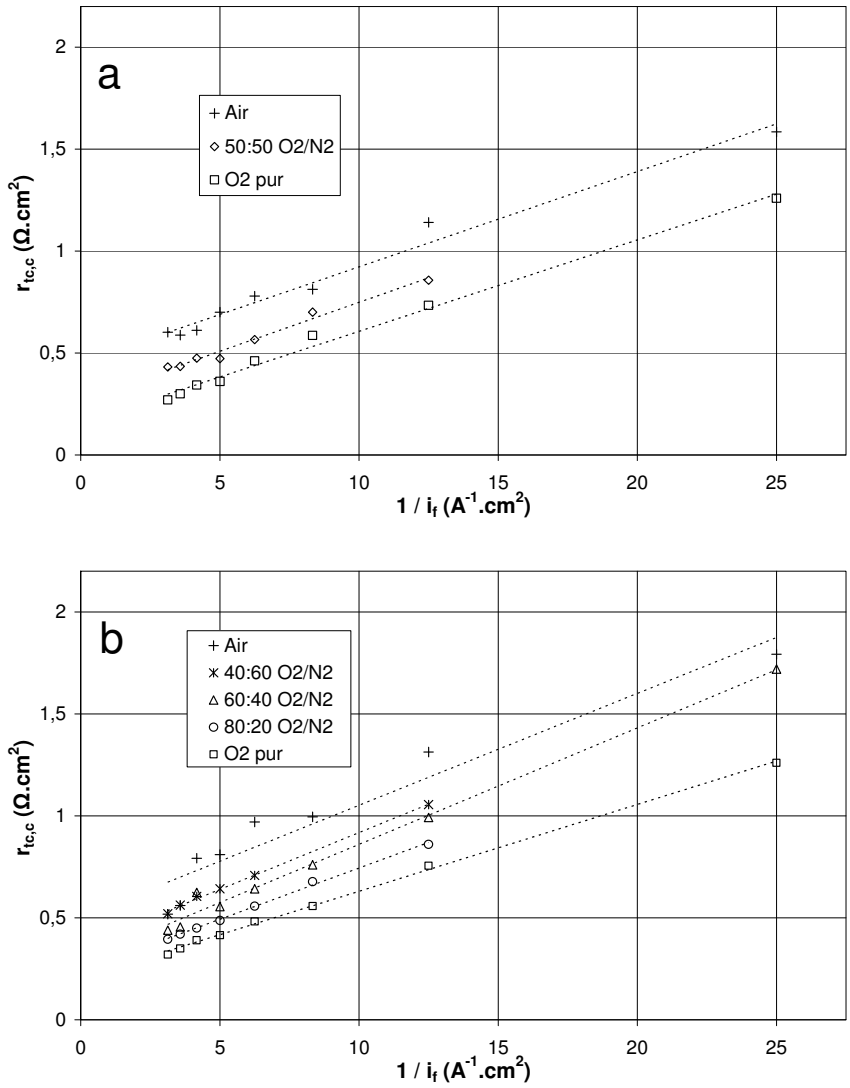


Figure 3-27 : Tracés de Tafel de la résistance de transfert de charge cathodique.
a : Groupe 2 de manipulations. b : Groupe 3 de manipulations.

Sur la Figure 3-27, les droites obtenues pour les groupes 2 et 3 de manipulations sont parallèles entre elles, ce qui signifie que la pente de Tafel $b_{T,O2}$ ne dépend pas de la dilution de

l'oxygène, ce qui est conforme aux résultats précédents. Les résultats obtenus par régression linéaire sont reportés dans le Tableau 3-19.

		$b_{T,O2}$ (mV.dec^{-1})
GROUPE 2	**Air**	108
	50:50 O_2/N_2	110
	O_2 pur	103
GROUPE 3	**Air**	126
	40:60 O_2/N_2	128
	60:40 O_2/N_2	132
	80:20 O_2/N_2	116
	O_2 pur	92

Tableau 3-19 : Paramètres cinétiques extraits des droites de Tafel obtenues par le tracé de la résistance de transfert de charge cathodique des groupes 2 et 3 de manipulations.

La valeur moyenne de pente de Tafel obtenue pour les groupes 2 et 3 de manipulations, rassemblées dans le Tableau 3-19, est $b_{T,O2} = 110 \pm 20$ mV.dec^{-1}. Nous avons remarqué que si l'on ne tient pas compte des points à l'abscisse la plus élevée, c'est-à-dire 25 A^{-1}.cm^2, où l'incertitude liée à l'ajustement est importante, la pente de Tafel moyenne est alors estimée à $b_{T,O2} = 130 \pm 30$ mV.dec^{-1}. Quoiqu'il en soit, l'ordre de grandeur correspond à la fois aux 120 mV.dec^{-1} (à 25°C) de la littérature et aux valeurs précédemment trouvées, pour les manipulations du groupe 1 et par le tracé de la surtension cathodique.

Sur la Figure 3-27, nous pouvons remarquer que, bien que les droites soient parallèles entre elles, ce qui est conforme à la relation (3.42), l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle et augmente lorsque la concentration en oxygène diminue. Ceci n'est pas prévu par le modèle. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les différences observées. Tout d'abord, il est possible que la loi utilisée soit trop simple et que la diffusion de matière (concentration en réactif à la surface de l'électrode et/ou au sein du gaz), bien que se simplifiant dans le modèle de Butler-Volmer d'une réaction irréversible, intervienne dans l'expression de la résistance de transfert de charge cathodique. En second lieu, selon la littérature, plusieurs pentes de Tafel peuvent être observées, selon la densité de courant (ou le potentiel) de travail. Ainsi, le tracé de la résistance de transfert de charge en fonction de l'inverse de la densité de courant devrait comporter plusieurs zones linéaires, dont les transitions varient probablement en fonction de la concentration en oxygène. La dernière hypothèse que nous avons formulée, et sur laquelle nous avons poussé la réflexion, est que, lors de l'ajustement des spectres, la résistance « $r_{tc,c}$ » n'est pas la résistance de transfert de charge cathodique seule, mais comprend aussi une impédance de diffusion. En effet, si les deux éléments ont des fréquences caractéristiques proches, le spectre d'impédance correspondant ne contient qu'un arc, comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent. Le module de l'impédance comportant une résistance de transfert de charge et une impédance de diffusion peut s'écrire selon (3.43), d'après les relations du chapitre précédent.

$$|z_c| = r_{tc,c}\left(1 + \frac{i_{0,O2}}{4\mathcal{F}\,\mathcal{D}/\delta\, C_{O2}(\infty)}\exp\left(\frac{\eta_c}{b_{T,O2}}\right)\right) \quad \textbf{(3.43)}$$

où $\mathcal{D}$ et δ[1] sont respectivement le coefficient de diffusion et l'épaisseur de couche limite du processus de diffusion de l'oxygène masqué dans l'arc aux moyennes fréquences des spectres d'impédance. Ce processus pourrait être : la solubilisation et/ou la diffusion du gaz dans la fine couche de Nafion®, la diffusion gaz-gaz dans le diffuseur de gaz ou dans la couche active.

Compte tenu de l'expression du courant (3.38) pour la réduction de l'oxygène, la relation (3.43) peut s'écrire :

$$|z_c| = r_{tc,c}\left(1 + \frac{i_f}{4\mathcal{F}\,\mathcal{D}/\delta\, C_{O2}(0)}\right) \quad \textbf{(3.44)}$$

Finalement, d'après l'expression (3.42) de la résistance de transfert de charge cathodique, le module de l'impédance (ajustée sur l'arc moyennes fréquences des spectres et notée, peut-être abusivement, $r_{tc,c}$) est lié à l'inverse de la densité de courant selon :

$$|z_c| = \frac{b_{T,O2}}{i_f} + \frac{b_{T,O2}}{4\mathcal{F}\,\mathcal{D}/\delta\, C_{O2}(0)} \quad \textbf{(3.45)}$$

La relation (3.45), bien que comportant un processus non identifié de diffusion de paramètres $\mathcal{D}$ et δ, peut expliquer l'allure des tracés des Figure 3-26 et Figure 3-27. En effet, si l'on suppose que les paramètres de diffusion sont constants quelle que soit la dilution de l'oxygène et que la concentration en oxygène $C_{O2}(0)$ est proportionnelle à $C_{O2}(\infty)$, la relation (3.45) se simplifie en :

$$|z_c| = \frac{b_{T,O2}}{i_f} + \frac{\mathcal{K}}{C_{O2}(\infty)} \quad \textbf{(3.46)}$$

où $\mathcal{K}$ est une constante indépendante de la dilution de l'oxygène.

Ainsi, le module de l'impédance $|z_c|$ en fonction de l'inverse de la densité de courant est une droite de pente $b_{T,O2}$ et d'ordonnée à l'origine $\mathcal{K} / C_{O2}(\infty)$. Si l'on trace, pour les courbes de la Figure 3-27, l'ordonnée à l'origine des droites de Tafel en fonction de l'inverse de la concentration en oxygène au sein du gaz, on obtient bien deux droites, pour chacun des deux groupes de manipulations, comme ceci est reporté sur la Figure 3-28.

Les droites obtenues sur cette dernière peuvent valider l'hypothèse que nous avons émise : la résistance ajustée sur les spectres d'impédance n'est pas exclusivement la résistance de transfert de charge cathodique, mais comporte un terme correspondant à la diffusion de l'oxygène. Nous n'avons pas cherché à déterminer ses paramètres, compte tenu du fait qu'il ne pourrait s'agir de la diffusion de l'oxygène dans une seule des couches de l'assemblage membrane-électrodes. En effet, l'arc aux basses fréquences des spectres d'impédance est lui aussi lié à un processus de diffusion de l'oxygène, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

[1] *Ces deux paramètres ne sont pas indicés car le processus de diffusion n'a pas été identifié.*

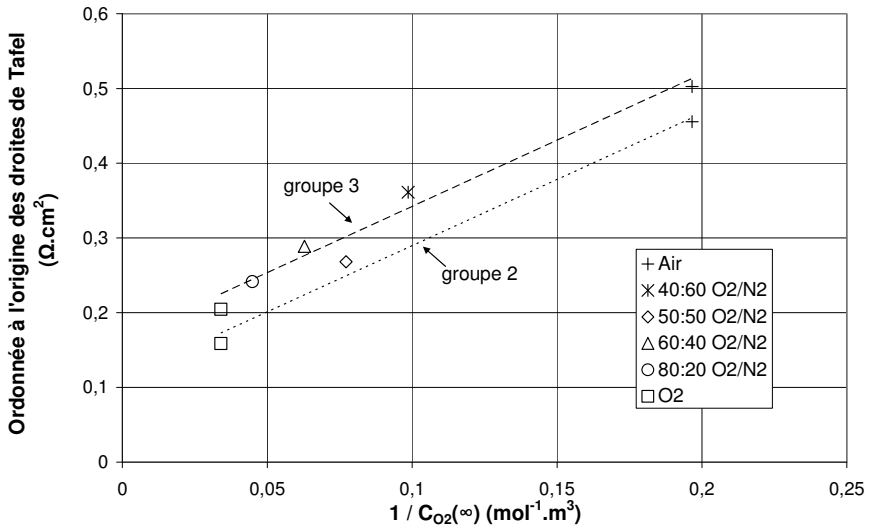


Figure 3-28 : Ordonnées à l'origine des tracés de Tafel de la Figure 3-27 en fonction de l'inverse de la concentration en oxygène au sein du gaz.

Lorsqu'on considère que la concentration en oxygène à l'interface $C_{O2}(0)$ diminue lorsque la densité de courant augmente, ce qui correspond à la relation (3.39), nous avons remarqué que la pente de Tafel « apparente » était plus faible que la pente théorique $b_{T,O2}$. Ceci pourrait expliquer pourquoi les pentes de Tafel déterminées précédemment semblaient inférieures aux valeurs de la littérature.

L'écart entre les deux droites de la Figure 3-28, respectives aux groupes de manipulation 2 et 3, peut être expliqué soit par des paramètres de diffusion différents entre les deux assemblages membrane-électrodes utilisés, soit par une surface active différente. Dans ce dernier cas, le rapport des deux surfaces réellement actives serait de :

$$\frac{A_{\text{groupe 3}}}{A_{\text{groupe 2}}} = 1{,}5$$

où l'on suppose que l'ordonnée à l'origine des droites de Tafel de la Figure 3-28 est proportionnelle à la surface réellement active.

Si l'on compare cette valeur au rapport des surfaces calculé à partir des écarts des densités de courant d'échange (observés sur la Figure 3-24), on obtient :

$$\frac{A_{\text{groupe 3}}}{A_{\text{groupe 2}}} = 1{,}5$$

Les deux résultats sont en parfait accord. Il est donc probable que les deux assemblages membrane-électrodes testés pour les groupes 2 et 3 de manipulation aient des surfaces actives réelles différentes, dans un rapport proche de 1,5.

En conclusion, l'extraction des paramètres cinétiques à partir des valeurs de résistances de transfert de charge cathodiques est possible, mais les densités de courant d'échange ne peuvent pas être déterminées. Les pentes de Tafel obtenues pour les différents groupes de manipulations sont cohérentes, bien que légèrement inférieures, avec la méthode précédente et avec la littérature. Dans la gamme de densités de courant de travail, la pente de Tafel de la réduction de l'oxygène est donc de 120 mV.dec^{-1} (soit 132 mV.dec^{-1} à 60°C). Les droites tracées par cette méthode ne suivent qu'en partie la relation théorique, et l'une des hypothèses émises pour

expliquer les différences est que l'arc aux moyennes fréquences inclue à la fois la résistance de transfert de charge cathodique et une impédance de diffusion.

- **Origine de l'arc aux faibles fréquences**

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'arc obtenu aux plus faibles fréquences des spectres d'impédance. Dans la littérature, le phénomène à l'origine de cet arc est sujet à controverse, par exemple :

- Freire [80], dans son étude avec différentes épaisseurs de membranes et différentes conditions d'humidification, pense que l'arc est dû, soit à un effet de l'eau liquide à la cathode, qui en réduisant la taille des pores, conduit à un transport de l'oxygène plus difficile (régime de Knudsen), soit à une déshydratation de la membrane.
- selon Wagner [81], l'arc s'explique par la diffusion de l'eau à la cathode.
- Paganin [82], compte tenu des fréquences caractéristiques, estime que l'arc est dû à la diffusion de l'eau dans la membrane.
- Springer [57], qui a étudié théoriquement et expérimentalement l'impédance d'une pile à combustible, montre que l'arc aux faibles fréquences provient de la limitation par le transport de l'oxygène dans le diffuseur de gaz.
- Ciureanu [69], lors de son étude des spectres d'impédance en fonctionnement en air, montre que l'arc aux plus faibles fréquences est fortement lié au débit de gaz à la cathode. Ses conclusions rejoignent celles de Springer [57], à savoir que cet arc semble être dû à la diffusion de l'oxygène dans le diffuseur. Ils pensent que la présence d'eau liquide à la cathode réduit la porosité du diffuseur et, par voie de conséquence, le transport de l'oxygène. Lorsque le débit de gaz est élevé, l'eau est évacuée plus facilement et l'arc aux faibles fréquences n'apparaît donc pas.
- Bultel [105] estime que, grâce à la modélisation des spectres d'impédance dans la couche active des assemblages membrane-électrodes, l'arc aux faibles fréquences est lié à au gradient de concentration en oxygène dissout dans la couche active.

Nous avons constaté que, dans les études précitées, l'analyse des résultats expérimentaux est compliquée par le fait que l'humidité dans la cellule n'est pas parfaitement maîtrisée. En effet, dans les manipulations effectuées, le débit total de gaz est en général constant, c'est-à-dire qu'il ne varie pas avec la densité de courant. Ainsi, bien que l'humidité relative des gaz en entrée soit constante, le bilan en eau dans la cellule évolue avec la densité de courant, et pour les plus fortes densités de courant, la cathode est bien souvent noyée. Comme l'humidité a un effet très important sur les performances de cellule, les conclusions qui peuvent être tirées de ces expériences sont biaisées par l'évolution de l'humidité moyenne de la cellule.

Nous avons donc travaillé, comme dans les manipulations précédentes, avec un facteur de stœchiométrie fixé et, dans le cas de dilutions, en alimentant la cellule avec le même débit total de gaz (à même intensité). Nous avons réalisé deux types d'expérience : d'une part, en alimentant la cellule avec différentes proportions d'oxygène dilué dans l'azote (*i.e.* les résultats des manipulations du paragraphe précédent) et, d'autre part, en alimentant la cellule avec des mélanges oxygène/azote et oxygène/hélium dans les mêmes proportions. Comme les coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'azote et dans l'hélium sont assez différents, nous espérons ainsi pouvoir mettre en évidence une éventuelle limitation par la diffusion gaz-gaz.

- Conditions expérimentales

Dans tous les cas, la cellule est maintenue à 60°C, le gaz alimentant la cathode est saturé à 52°C, et à 58°C à l'anode. Les groupes 2 et 3 d'expériences ont été décrits dans le paragraphe précédent. Pour les dilutions de l'oxygène avec de l'hélium, nous ajoutons deux groupes de manipulations :

- *Groupe 4 :* La cathode est alimentée par de l'oxygène à 21%, dilué dans l'azote ou dans l'hélium, avec un facteur de stœchiométrie de 2,1. A l'anode, l'hydrogène a été utilisé pur, avec un facteur de stœchiométrie de 2. A noter que l'expérience utilisant de l'air a aussi été effectuée dans le groupe 3 de manipulation, mais les résultats obtenus sont différents à cause du vieillissement de l'assemblage membrane-électrodes. Les humidités relatives observées en entrée de pile (ramenées à la température de la cellule) sont de 68 ± 2% à la cathode et 92 ± 2% à l'anode.
- *Groupe 5 :* La cathode est alimentée par de l'oxygène à 5%, dilué dans de l'azote ou dans de l'hélium avec un facteur de stœchiométrie de 3. De l'hydrogène pur alimente l'anode, avec un facteur de stœchiométrie de 2. En entrée de pile, à 60°C, les humidités relatives observées des gaz sont de 69 ± 3% à la cathode et 93 ± 2% à l'anode.

Vérifions que pour chacun de ces deux groupes, le bilan en eau est constant. Les humidités en sortie de pile sont estimées à partir des masses d'eau condensées en sortie de pile, et sont reportées dans le Tableau 3-20.

		CATHODE		ANODE	
		Humidité relative	**% H_2O liquide**	**Humidité relative**	**% H_2O liquide**
GROUPE 4	**Air**	100%	44 ± 2%	96 ± 6%	4 ± 9%
	79:21 O_2/He	100%	45 ± 3%	97 ± 8%	3 ± 7%
GROUPE 5	**5:95 O_2/N_2**	84 ± 4%	-	71 ± 10%	-
	5:95 O_2/He	89 ± 2%	-	74 ± 20%	-

Tableau 3-20 : Conditions moyennes d'humidité des gaz en sortie de pile (à 60°C), pour les groupes d'expériences 4 et 5.

Pour le groupe 5 de manipulations, nous pouvons remarquer, sur le Tableau 3-20, que les deux gaz ne sont pas saturés en eau à la sortie de la pile, contrairement aux manipulations du groupe 4. Ceci était prévisible : comme en alimentation en oxygène à 5% les débits de gaz totaux sont très élevés, le gaz s'humidifie relativement peu par l'eau qui est produite par la réaction électrochimique. De plus, comme le rapport des débits entre la cathode et l'anode est de 15 environ, l'incertitude sur le bilan en eau est importante pour le compartiment anodique (la masse d'eau liquide condensée est approximativement 15 fois plus faible que pour le compartiment cathodique !). La même remarque avait été faite lors des manipulations précédentes.

- Evolution de l'arc avec la dilution de l'oxygène dans l'azote

Nous avons représenté sur la Figure 3-29 l'évolution des spectres d'impédance en fonction de la dilution de l'oxygène dans l'azote pour les groupes 2 et 3 de manipulations, à 160 $mA.cm^{-2}$.

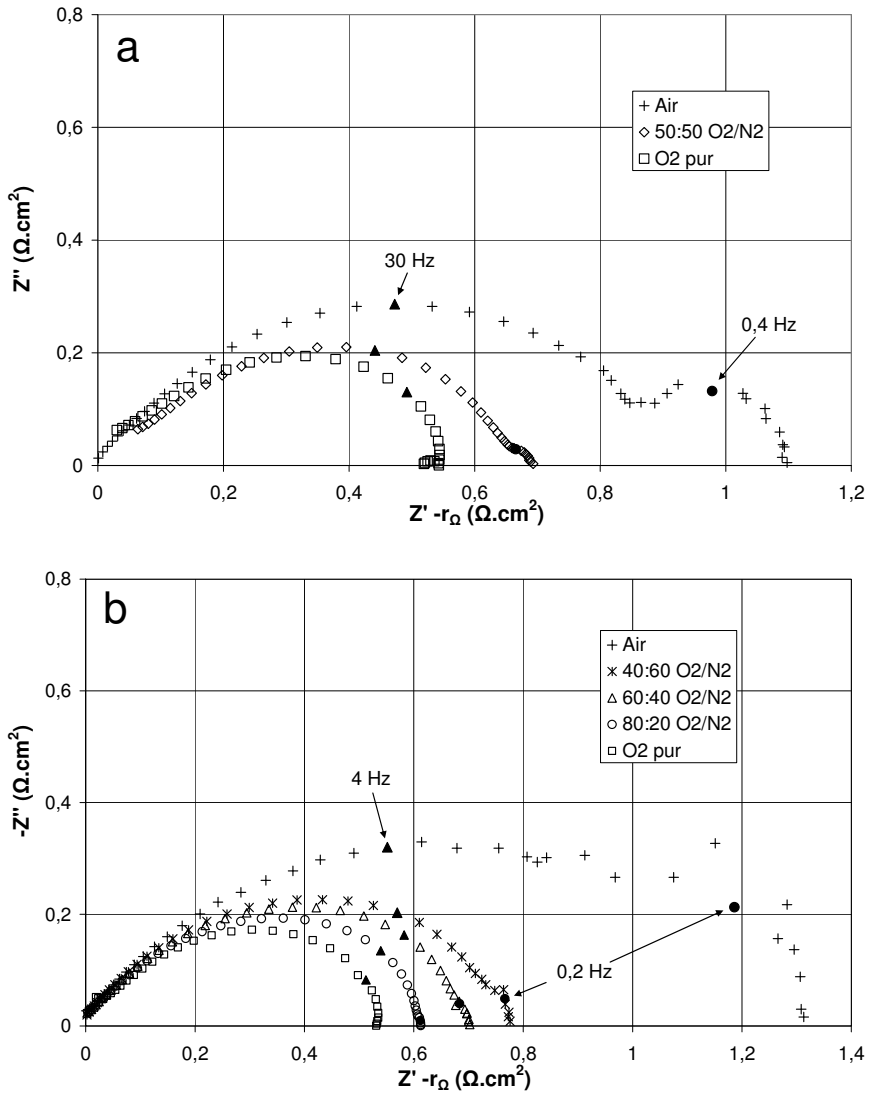


Figure 3-29 : Spectres d'impédance corrigés par la résistance ohmique, obtenus à 160 mA.cm^{-2} pour différentes dilutions d'oxygène dans l'azote – 50 points entre 5 kHz et 10 mHz – a : Groupe 2 de manipulations, b : Groupe 3 de manipulations.

De l'ajustement par le circuit électrique équivalent de la Figure 3-8, nous pouvons extraire deux paramètres de l'arc aux faibles fréquences : la résistance de diffusion $R_{diff,c}$ et la constante de temps de diffusion associée $\tau_{diff,c}$. Nous pouvons dès lors noter que, comme la diffusion de l'oxygène est liée à 7 ou 8 paramètres dans le modèle que nous avons présenté dans le paragraphe 3.1, il sera difficile de déduire des résultats quantitatifs des spectres expérimentaux. Nous avons utilisé les équations développées dans le chapitre précédent, pour l'impédance faradique d'une réaction irréversible, c'est-à-dire :

$$r_{diff,c} = r_{tc,c}\left(\frac{i_f}{4\mathcal{F}\,\mathcal{D}_c/\delta_c\, C_{O2}(\infty) - i_f}\right) \qquad \textbf{(3.47)}$$

$$\tau_{diff,c} = \frac{\delta_c^{\,2}}{\mathcal{D}_c} \qquad \textbf{(3.48)}$$

où δ_c et $\mathcal{D}_c$ représentent respectivement l'épaisseur de couche limite et le coefficient de diffusion du (ou des) processus de diffusion lié(s) à l'arc aux basses fréquences. Nous pouvons émettre certaines critiques quant à l'utilisation de ces équations :

- la diffusion de l'oxygène est représentée par deux paramètres globaux δ_c et $\mathcal{D}_c$ alors que, dans le modèle que nous avions choisi dans le paragraphe 3.1, trois couches ont été distinguées (couche de diffusion de gaz, support carboné et couche mince de Nafion®), avec chacune leur épaisseur et coefficient de diffusion effectif.
- la diffusion de l'oxygène dans la fine couche de Nafion® modifie le modèle global, d'une part, car la surface de diffusion est augmentée (prise en compte de la rugosité de l'électrode) et, d'autre part, car la solubilisation de l'oxygène dans le Nafion® rompt la linéarité de l'évolution des concentrations dans l'épaisseur de l'assemblage.
- suivant l'hypothèse que nous avons émise dans le paragraphe précédent, il est possible que l'arc aux basses fréquences ne comporte qu'une partie des processus de diffusion, selon les fréquences caractéristiques qui y sont liées. Le complément des processus de diffusion peut intervenir à d'autres fréquences sur le spectre, et être, par exemple, « noyé » dans l'arc aux moyennes fréquences.

Diard [106], dans son étude théorique sur l'impédance d'électrodes multicouches, propose les équations qui permettent d'évaluer l'impédance de diffusion d'une électrode recouverte de plusieurs milieux, de paramètres de diffusion différents. Les impédances de diffusion des différents milieux ne s'additionnent pas, mais s'emboîtent les unes dans les autres, à l'image de « poupées russes » (*sic*). Cette approche nous semble intéressante, mais nous ne l'avons pas développée, non seulement parce que la prise en compte de la rugosité de l'électrode pour la diffusion dans la fine couche de Nafion® n'est pas directe, mais aussi parce que la publication est à peine antérieure à la rédaction de ce document.

Le système formé par les deux équations (3.47) et (3.48) comporte deux inconnues : l'épaisseur de couche limite de diffusion δ_c et le coefficient de diffusion $\mathcal{D}_c$. A partir des valeurs ajustées de résistance de diffusion $r_{diff,c}$ et de constante de temps de diffusion $\tau_{diff,c}$, nous pouvons donc calculer simplement δ_c et $\mathcal{D}_c$:

$$\delta_c = \left(1 + \frac{r_{tc,c}}{r_{diff,c}}\right) \frac{i_f}{4\mathcal{F}\, C_{O2}(\infty)} \tau_{diff,c} \qquad \textbf{(3.49)}$$

$$\mathcal{D}_c = \frac{\delta_c^{\,2}}{\tau_{diff,c}} \qquad \textbf{(3.50)}$$

Compte tenu des écarts observés dans le paragraphe précédent, la valeur de la résistance de transfert de charge cathodique $r_{tc,c}$ n'est pas extraite des ajustements des spectres expérimentaux, mais calculée suivant la relation théorique (3.42). Cette précaution est prise au cas où l'impédance ajustée comprend la résistance de transfert de charge et une impédance de diffusion. Dans tous les cas, les résultats n'en sont pas significativement affectés.

Les calculs préliminaires, avec les manipulations en fonctionnement en air, aboutissent à un coefficient de diffusion de l'ordre de 10^{-6} $m^2.s^{-1}$, indiquant un processus limitant de diffusion de type gaz-gaz. Cependant, l'épaisseur de couche limite correspondante est de l'ordre de 10^{-3} m, ce qui n'est pas réaliste au vu des dimensions caractéristiques de l'assemblage membrane-électrodes. Ainsi, si le processus apparaissant sur l'arc à basses fréquences n'est pas la diffusion gaz-gaz de l'oxygène, il ne peut s'agir que de la diffusion et/ou la solubilisation de l'oxygène dans la fine couche de Nafion®. Dans ce cas, la diffusion a lieu non plus sur la surface géométrique de

l'assemblage, mais sur la surface réelle d'électrode, c'est-à-dire qu'il faut tenir compte de sa rugosité, et nous pensons donc qu'il faut corriger la relation (3.49) par :

$$\delta_c = \left(1 + \frac{r_{tc,c}}{r_{diff,c}}\right) \frac{i_f}{4\mathcal{F}\,\gamma C_{O2}(\infty)} \tau_{diff,c} \qquad \textbf{(3.51)}$$

Nous avons calculé les paramètres de diffusion uniquement pour les séries du groupe 2 de manipulations. En effet, pour le groupe 3, bien que les arcs basses fréquences aient la même allure que ceux du groupe 2, l'ajustement est plus délicat, d'une part, car les points sont plus dispersés et, d'autre part, car les fréquences caractéristiques sont plus proches de l'arc aux moyennes fréquences, comme le montre la Figure 3-29. L'évolution des paramètres δ_c et $\mathcal{D}_c$ en fonction de la densité de courant est tracée sur la Figure 3-30.

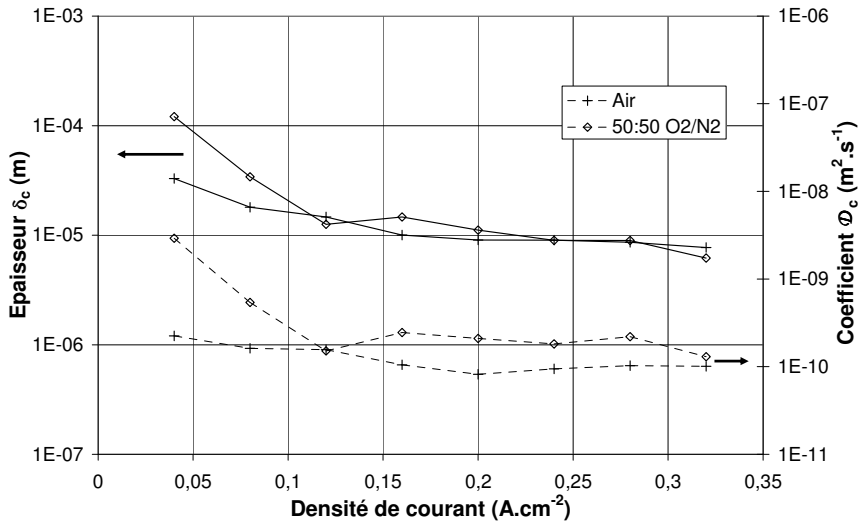


Figure 3-30 : Paramètres de diffusion δ_c et $\mathcal{D}_c$ extraits de l'arc aux faibles fréquences du groupe 2 de manipulations.

Sur la Figure 3-30, hormis pour les deux densités de courant les plus faibles (0,04 et 0,08 A.cm^{-2}), où l'ajustement des spectres d'impédance est délicat, nous n'observons pas d'évolution significative des paramètres de diffusion avec la densité de courant. Pour les deux séries, c'est-à-dire en air et en oxygène à 50%, le coefficient $\mathcal{D}_c$ est dans l'ordre de grandeur de la diffusion de l'oxygène dans le Nafion®. Cependant, le coefficient $\mathcal{D}_c$ moyen est plus élevé pour la série avec 50% d'oxygène qu'en air, ce qui signifie que la concentration en oxygène intervient dans ce paramètre, probablement par l'intermédiaire de la solubilisation de l'oxygène dans le Nafion®, non prise en compte ici. L'épaisseur de la couche limite δ_c est d'environ 10^{-5} m, ce qui ne peut pas correspondre à l'épaisseur du film de Nafion®. Plus vraisemblablement, nous pensons que ce paramètre est également biaisé par la solubilisation de l'oxygène dans le Nafion® et par la géométrie de la diffusion, qui a lieu dans le volume de la couche active et non pas en une dimension.

Nous avons calculé, à partir des valeurs de l'épaisseur δ_c et du coefficient de diffusion $\mathcal{D}_c$ le coefficient de transfert de matière équivalent k_c, ramené à la surface géométrique de l'électrode, selon (3.52). Les résultats sont reportés sur la Figure 3-31.

$$k_c = \frac{\mathcal{D}_c}{\delta_c} \qquad \textbf{(3.52)}$$

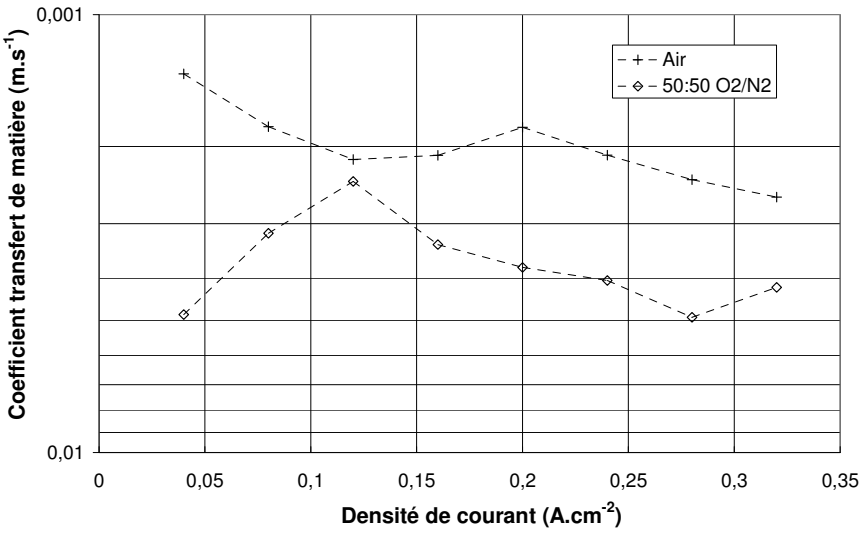


Figure 3-31 : Coefficients de transfert de matière équivalents aux paramètres de diffusion δ_c et $\mathcal{D}_c$, ramenés à la surface géométrique pour le groupe 2 de manipulations.

Les coefficients de transfert de matière de la Figure 3-31 sont à rapprocher du calcul théorique du Tableau 3-4. Nous pouvons remarquer que l'ordre de grandeur des coefficients de transfert de matière déterminé par les spectres d'impédance est comparable, voire légèrement supérieur, au coefficient global théorique. Ceci indique donc que, conformément à ce que nous avons estimé précédemment, le processus de diffusion responsable de l'arc aux faibles fréquences est lié, au moins en partie, à la diffusion gaz-gaz dans le support carboné de l'électrode et à la solubilisation de l'oxygène dans le Nafion®. Pour observer l'effet de la diffusion gaz-gaz, nous avons donc ensuite exploité les manipulations des groupes 4 et 5, où l'oxygène est dilué dans l'azote ou dans l'hélium, dans des proportions identiques.

- Evolution de l'arc avec l'inerte diluant l'oxygène

Nous avons représenté sur la Figure 3-32 les spectres d'impédance obtenus à 100 mA.cm^{-2}, en alimentant la cellule avec un mélange de 5% d'oxygène dilué dans de l'azote ou de l'hélium.

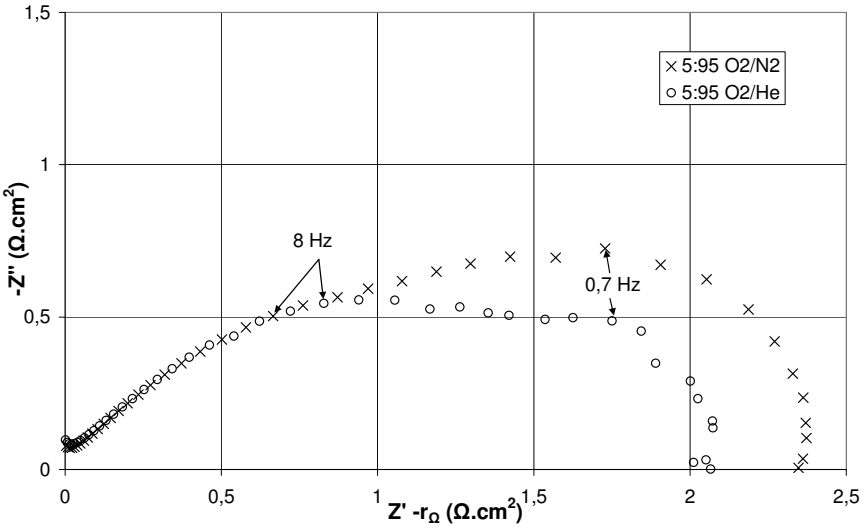


Figure 3-32 : Spectres d'impédance corrigés par la résistance ohmique, obtenus à 100 mA.cm^{-2} pour 5% d'oxygène dilué dans l'azote ou dans l'hélium – 50 points entre 5 kHz et 10 mHz –.

Sur la Figure 3-32, les spectres d'impédance obtenus sont bien différenciés, ce qui montre que la diffusion gaz-gaz a un effet direct ou indirect important sur les arcs obtenus. Comparons l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'hélium et dans l'azote pour les différentes couches de l'assemblage membrane-électrodes. Le coefficient de diffusion moléculaire de l'oxygène dans l'hélium est estimé à 8.10^{-5} $m^2.s^{-1}$ à 333 K et 1 atm, d'après le Tableau 3-1. Les résultats, en suivant le raisonnement du paragraphe 3.1, sont récapitulés dans le Tableau 3-21.

		Couche active	
	Couche de diffusion	Support carboné	Couche d'électrolyte
$\mathcal{D}_{O2\text{-}N2}$ ($m^2.s^{-1}$)	$0{,}8.10^{-5}$	7.10^{-7}	$1{,}7.10^{-10}$
$\mathcal{D}_{O2\text{-}He}$ ($m^2.s^{-1}$)	2.10^{-5}	7.10^{-7}	$1{,}7.10^{-10}$

Tableau 3-21 : Coefficient de diffusion moyen de l'oxygène dans l'azote et dans l'hélium, dans les différentes couches de l'assemblage membrane-électrodes, à 333 K et 1 atm.

Nous pouvons remarquer, à partir du Tableau 3-21, que le changement d'inerte diluant l'oxygène ne modifie que le coefficient de diffusion dans la couche de diffusion de l'assemblage membrane-électrodes. En effet, dans le support carboné, comme la diffusion est de manière prépondérante en régime de Knudsen, le coefficient de diffusion de l'oxygène ne dépend que de la taille des pores.

Vérifions, à l'aide des tracés de Tafel explicités précédemment, que la cinétique de réduction de l'oxygène n'est pas liée à l'inerte diluant l'oxygène. Sur la Figure 3-33, nous avons tracé la surtension cathodique en fonction de la densité de courant corrigée par le transport de matière (relation (3.40)), d'une part, et la résistance de transfert de charge cathodique en fonction de l'inverse de la densité de courant (relation (3.42)), d'autre part. Les paramètres cinétiques extraits des droites de la Figure 3-33 sont reportés dans le Tableau 3-22.

		$b_{T,O2}$ ($mV.dec^{-1}$)	$i_{0,O2}$ ($A.cm^{-2}$ géométriques)	$b_{T,O2}$ ($mV.dec^{-1}$)
GROUPE 4	Air	141	$1{,}9.10^{-4}$	180
	79:21 O_2/He	135	$2{,}5.10^{-4}$	192
GROUPE 5	5:95 O_2/N_2	184	$6{,}7.10^{-5}$	279
	5:95 O_2/He	144	$5{,}7.10^{-5}$	266
		η_c		$r_{tc,c}$

Tableau 3-22 : Paramètres de Tafel obtenus à partir des tracés de la Figure 3-33.

Les pentes de Tafel obtenues par le tracé de la surtension cathodique en fonction de la densité de courant d'échange corrigée par le transport de matière sont tout à fait en accord avec les valeurs trouvées lors des expériences précédentes. En ce qui concerne la méthode utilisant la résistance de transfert de charge cathodique, nous pouvons constater que les valeurs de pente de Tafel sont beaucoup plus élevées. Les écarts sont attribués à l'ajustement des spectres d'impédance, rendu difficile par la présence d'un arc aux faibles fréquences important, et qui est partiellement noyé dans l'arc aux moyennes fréquences, comme illustré sur la Figure 3-32. Les valeurs de densité de courant d'échange du Tableau 3-22 sont en accord avec les expériences précédentes et la littérature. De plus, il n'y a pas d'effet significatif de l'inerte diluant l'oxygène, ce qui est conforme à la théorie.

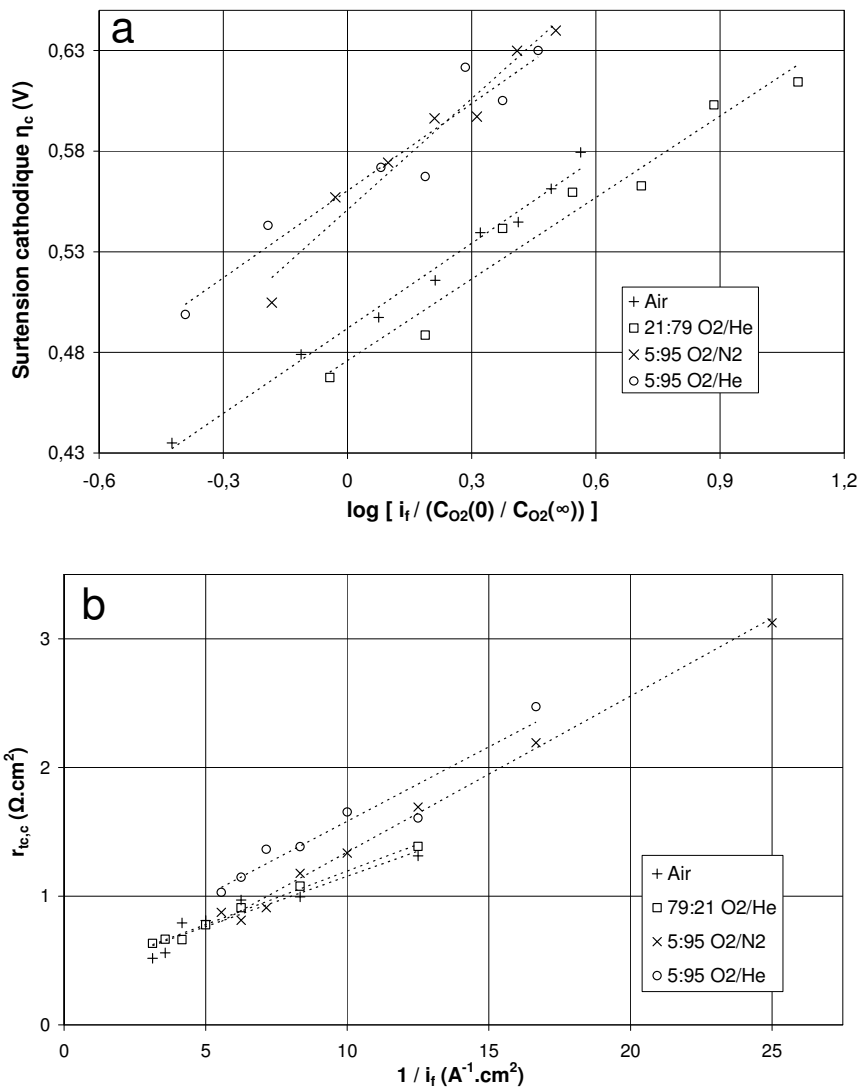


Figure 3-33 : Groupes 4 et 5 de manipulations. a : Tracé de Tafel de la surtension cathodique, b : Tracé de Tafel de résistance de transfert de charge cathodique (i_f en $A.cm^{-2}$ géométriques).

En suivant la méthode précédente, nous avons calculé le coefficient de transfert de matière relatif à l'arc aux basses fréquences, à partir des valeurs ajustées de résistance et de constante de diffusion, respectivement $r_{diff,c}$ et $\tau_{diff,c}$. Les résultats sont reportés sur la Figure 3-34.

Sur cette figure, nous observons que le coefficient de transfert de matière est plus élevé lorsque l'oxygène est dilué dans les mêmes proportions avec de l'hélium qu'avec de l'azote. Ce résultat montre donc que la diffusion gaz-gaz intervient sur l'arc aux faibles fréquences, ce qui est cohérent au vu des ordres de grandeurs de coefficient de transfert de matière gaz-gaz calculés dans le premier paragraphe de ce chapitre, estimés à 10^{-3} – 10^{-2} $m.s^{-1}$. Il est donc probable que la solubilisation de l'oxygène dans le Nafion® soit sous-estimée dans nos calculs (m trop élevé), et, par conséquent, que l'ordre de grandeur du coefficient de transfert de matière correspondant soit plus proche de celui de la diffusion gaz-gaz. Comme nous l'avons montré dans le paragraphe 3.1, la diffusion dans la fine couche de Nafion® n'est pas limitante et l'arcs aux faibles fréquences s'expliquerait par un effet global de trois processus de diffusion : la diffusion gaz-gaz dans le diffuseur, puis dans la couche active, et la solubilisation de l'oxygène dans le Nafion®. Bien que ces trois phénomènes aient lieu aussi pour les plus fortes concentrations en oxygène, l'arc aux faibles fréquences n'apparaît pas car la résistance de diffusion $r_{diff,c}$ est alors très faible,

comme le montre la relation (3.47) où $r_{diff,c}$ est inversement proportionnel à la concentration en oxygène.

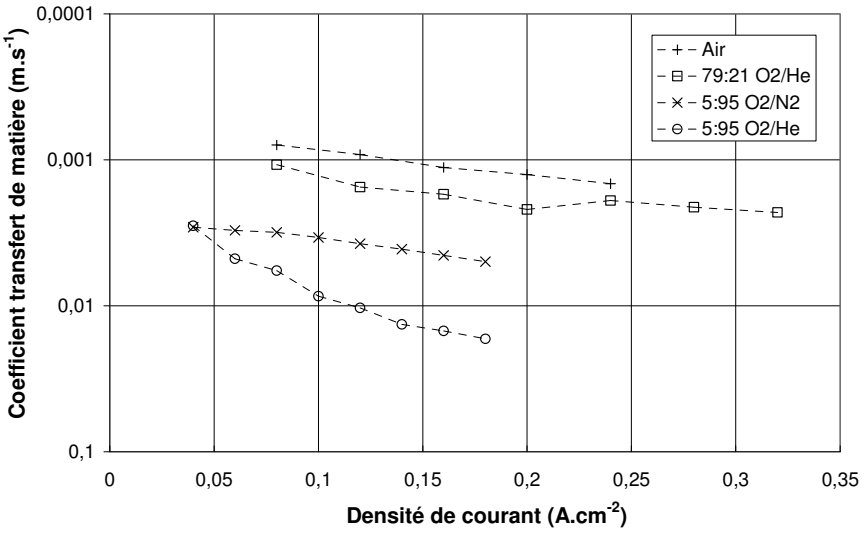


Figure 3-34 : Coefficients de transfert de matière équivalents aux paramètres de diffusion δ_c et $\mathcal{D}_c$, ramenés à la surface géométrique pour les groupes 4 et 5 de manipulations.

Nos conclusions rejoignent les études expérimentale [107] et théorique [108] de Rho, sur le fonctionnement d'une cellule de pile à combustible avec différentes dilutions d'oxygène et différents inertes. Bien que son analyse se limite au régime stationnaire (*i.e.* sans enregistrement de spectres d'impédance), il montre que les performances électriques sont affectées par : (i) le coefficient de diffusion gaz-gaz de l'oxygène dans la couche active et la couche de diffusion, (ii) l'épaisseur de la couche active, qui fait varier la surface réelle d'électrode, et (iii) par la constante de Henry utilisée pour représenter la solubilité de l'oxygène dans la fine couche de Nafion®. Par contre, l'épaisseur et le coefficient de diffusion dans la couche de Nafion® entourant le catalyseur, n'influent pas sur les performances de la cellule.

Pour valider nos hypothèses, nous avons calculé les fréquences caractéristiques des différents processus de diffusion. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, la pulsation caractéristique d'une impédance de diffusion est liée à la constante de temps τ_{diff} par [26] :

$$\omega_{caract} = \frac{2,54}{\tau_{diff}}$$

Pour les trois couches de l'assemblage membrane-électrodes, et compte tenu de leurs caractéristiques, on aboutit aux résultats du Tableau 3-23.

		Couche active	
	Couche de diffusion	Support carboné	Couche d'électrolyte
τ_{diff} (s)	4.10^{-3}	4.10^{-3}	6.10^{-5}
f_{caract} (Hz)	≈ 100	≈ 100	≈ 7000

Tableau 3-23 : Fréquences caractéristiques associées aux processus de diffusion dans l'assemblage membrane-électrodes.

Il semble, au vu des valeurs du Tableau 3-23, que les fréquences caractéristiques sont surestimées d'un ou deux ordres de grandeur par rapport aux spectres d'impédance expérimentaux. Comme l'a montré Bultel [105], la gamme de fréquences liées à la diffusion dans une électrode à diffusion de gaz dépend à la fois de la cinétique de la réaction électrochimique et

de la géométrie du système, ce qui pourrait expliquer les différences. Quoiqu'il en soit, la diffusion gaz-gaz intervient dans la même gamme de fréquences pour la couche de diffusion et le support carboné. Si cette dernière apparaît aux plus faibles fréquences du spectre, il est alors possible que la diffusion dans la fine couche d'électrolyte se situe dans la partie aux moyennes fréquences du spectre, donc dans la résistance de transfert de charge cathodique. Ceci pourrait valider l'hypothèse que nous avons émise dans un paragraphe précédent.

Dans ce chapitre, nous avons analysé la cinétique des réactions électrochimiques et la diffusion des réactifs à l'aide des spectres d'impédance enregistrés sur la cellule de pile à combustible. Par des expériences ciblées de dilution de l'hydrogène, nous avons mis en évidence la présence d'un arc aux plus hautes fréquences des spectres d'impédance, que nous avons attribué à l'oxydation de l'hydrogène. De nombreuses études avaient déjà relaté la présence d'un arc à de telles fréquences (ou d'une ligne à 45°) et l'avaient expliquée par la distribution de la résistance ohmique dans la couche active. Cette hypothèse n'est pas valide dans notre cas, car le diamètre de l'arc évolue avec la concentration en hydrogène alors que, dans le même temps, l'humidité moyenne de la cellule, donc la résistance ohmique, est constante. Ainsi, s'il s'agit de l'oxydation de l'hydrogène, nous pouvons extraire les paramètres cinétiques de la réaction, qui est réversible aux densités de courant de travail. La densité de courant d'échange $i_{0,H2}$ a donc été estimée à 300 $mA.cm^{-2}$ géométriques en hydrogène pur, à 60°C, et dans des conditions d'humidité proches de la saturation. Ceci nous a permis ensuite d'estimer la surtension anodique dans la pile à combustible à quelques dizaines de millivolts, aux densités de courant de travail. Par conséquent, en fonctionnement en hydrogène pur, l'oxydation de l'hydrogène peut être négligée sur les mesures stationnaires de tension puisque la surtension correspondante est de l'ordre de quelques dizaines de millivolts, alors que, sur les spectres d'impédance, la réponse anodique n'est pas négligeable et induit un arc qui représente environ 5% de l'impédance globale.

Dans un deuxième temps, nous avons analysé la cinétique de réduction de l'oxygène en alimentant la cathode par différentes concentrations en oxygène. Par deux méthodes différentes, nous avons vérifié la cohérence des paramètres cinétiques avec la littérature : la pente de Tafel de 132 $mV.dec^{-1}$ (à 60°C) aux densités de courant de travail, la densité de courant d'échange de l'ordre de 10^{-4} – 10^{-3} $A.cm^{-2}$ géométriques et l'ordre de la réaction de un par rapport à la concentration en oxygène. Les résultats obtenus à l'aide des valeurs ajustées de résistance de transfert de charge cathodique ne suivent qu'en partie les relations théoriques, et il est possible que l'arc aux moyennes fréquences comporte également une faible impédance de diffusion qui, compte tenu des fréquences caractéristiques, pourrait être la diffusion de l'oxygène dans la fine couche de Nafion® entourant le catalyseur.

Enfin, nous avons essayé d'identifier le processus de diffusion à l'origine de l'arc aux faibles fréquences, observé dans la plupart des manipulations où la cathode est alimentée par de l'air. Le principal problème posé par cette analyse est que l'ajustement de l'arc ne peut comporter que deux paramètres fiables (lorsque les arcs aux moyennes et basses fréquences sont bien distincts) alors que la diffusion de l'oxygène dans les différentes couches de l'assemblage en compte au moins trois fois plus. L'exploitation des valeurs ajustées de résistance $r_{diff,c}$ et de constante de temps $\tau_{diff,c}$ de diffusion ne peut donc s'effectuer qu'en considérant deux paramètres globaux : l'épaisseur de couche limite δ_c et le coefficient de diffusion moyen $\mathcal{D}_c$. De ces paramètres peut également être calculé un coefficient de transfert de matière. Les résultats obtenus par des expériences utilisant différentes dilutions d'oxygène dans l'azote ou l'hélium tendent à montrer que l'arc aux faibles fréquences est lié à la diffusion gaz-gaz et à la

solubilisation de l'oxygène dans le Nafion®. L'ensemble de ces trois processus est estimé limitant dans le modèle que nous avons proposé dans la première partie de ce chapitre. L'ordre de grandeur des coefficients de transfert de matière expérimentaux est comparable aux estimations préliminaires, bien que la solubilité de l'oxygène dans le Nafion® semble sous-estimée et qu'elle ne suive probablement pas une loi de Henry.

Il est donc possible d'extraire de nombreux paramètres des spectres d'impédance sur une cellule de pile à combustible : cinétiques des réactions électrochimiques (oxydation de l'hydrogène et réduction de l'oxygène), ainsi que certains paramètres de diffusion liés au transport d'oxygène dans l'assemblage membrane-électrodes. La réussite de l'ajustement est liée au fait que les trois arcs (hautes, moyennes et basses fréquences) puissent être distingués sur les spectres expérimentaux afin de minimiser la pseudo-dégénérescence du circuit électrique équivalent. Les fréquences caractéristiques des différents arcs, mais surtout la stabilité de la mesure d'impédance, sont liées aux conditions expérimentales. Dans notre étude, les conditions de fonctionnement sont optimales, mais en réalité, il n'est probablement pas possible d'analyser la cellule de pile à combustible dans n'importe quel cas, et notamment pour des humidités extrêmes.

L'influence de l'humidité sur la cinétique des réactions électrochimiques et sur la diffusion des réactifs n'a pas été prise en compte, puisque le bilan en eau est constant pour toutes les séries expérimentales. C'est un aspect important, mais très vaste, d'une part car la présence d'eau liquide dans l'assemblage membrane-électrodes gêne le transport des réactifs et, d'autre part, car la fine couche de Nafion® autour du catalyseur a des caractéristiques qui dépendent fortement de l'humidité.

4. Humidité dans la cellule

L'humidité joue un rôle important, mais complexe, sur le fonctionnement de la cellule de pile à combustible. On parle en général de « gestion de l'eau », qui signifie qu'il faut assez d'eau pour humidifier correctement la membrane électrolyte, mais pas trop, pour éviter de noyer l'électrode et limiter ainsi le transport des gaz. Nous nous sommes focalisé sur ce premier aspect, en étudiant d'une part la distribution des gaz dans les plaques monopolaires expérimentalement [109] et par simulation numérique et, d'autre part, en modélisant la sorption de l'eau puis la conductivité du Nafion®. Enfin, dans une dernière partie, nous avons confronté les valeurs de résistance ohmique estimées par cet ensemble de modèles avec des expériences.

4.1 Distribution des gaz dans les plaques monopolaires

L'humidité et la concentration en réactifs ne sont pas constantes dans les canaux gravés sur les plaques monopolaires à cause de la réaction électrochimique (production d'eau et consommation des réactifs). La connaissance de l'hydrodynamique des gaz dans les plaques est essentielle pour estimer les concentrations et humidités moyennes. Notre étude comporte deux approches : la détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour et la modélisation par un logiciel de simulation.

Les deux types de plaques monopolaires disponibles [110] pour la cellule de 25 cm^2 d'Electrochem, Inc, ont été étudiés :

- *Plaque serpentin* : Cette plaque consiste en un circuit de canaux parallèles, et est analogue au système de distribution le plus fréquemment rencontré dans les piles à membrane polymère. Le gaz circule dans cinq canaux parallèles de section carrée de largeur 0,77 mm, qui se mélangent à chaque changement de direction.
- *Plaque plots* : Ces plaques ont été utilisées pour toutes nos études de la cellule en fonctionnement en pile. Elle est conçue pour une alimentation en méthanol direct. Le gaz est distribué au moyen de treize trous sur la surface active, puis il circule entre des plots d'environ 2*2*2 mm^3 avant d'être collecté par le même système de distribution (symétrique) qu'en entrée.

Ces deux plaques sont représentées sur la Figure 4-1.

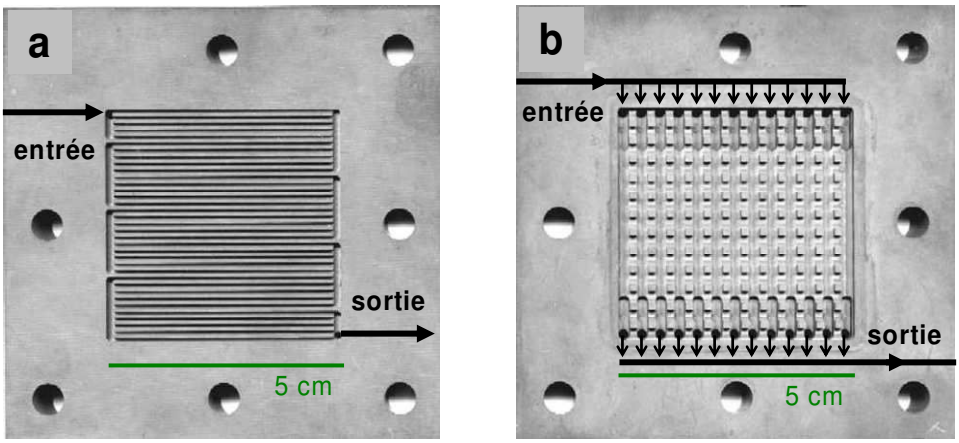


Figure 4-1 : Schéma des plaques monopolaires.
a : Plaque serpentin. b : Plaque plots.

- **Détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour**

La méthode de la distribution des temps de séjour, proposée en 1953 par Danckwerts [111], permet de représenter de manière systémique les phénomènes d'écoulement et de mélange dans les réacteurs réels. A partir des distributions expérimentales, il est possible de construire des modèles simples représentant l'écoulement réel. Les réacteurs idéaux font appel à deux types d'écoulement simples dans les réacteurs en régime permanent :

- l'écoulement piston caractérisé par un temps de séjour unique pour toutes les molécules.
- l'écoulement en mélange parfait où les temps de séjour sont a priori quelconques et où l'on suppose la concentration uniforme en tout point.

Distribution des temps de séjour :

Considérons une molécule M à l'intérieur d'un réacteur ouvert (Figure 4-2) de section d'entrée E et de sortie S.

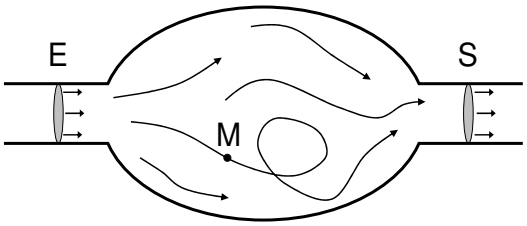


Figure 4-2 : Temps de séjour d'une molécule M dans un réacteur ouvert. [112]

Le temps de séjour de la molécule M est le temps qu'elle a passé dans le réacteur, entre l'entrée E et la sortie S. La distribution des temps de séjour (DTS) est la fonction $E(t_s)$, représentée sur la Figure 4-3, qui est telle que $E(t_s).dt_s$ est la fraction du débit de sortie contenant des molécules d'âge compris entre t_s et $t_s + dt_s$.

La distribution $E(t_s)$ peut être assimilée à la densité de probabilité du temps de séjour t_s dans le débit de sortie. Par conséquent, les conditions de normation impliquent que la surface sous la courbe soit égale à l'unité, c'est-à-dire :

$$\int_0^{\infty} E(t_s)dt_s = 1 \qquad \textbf{(4.1)}$$

Et, dans ce cas, la fraction de débit ayant séjourné plus longtemps que le temps t_1 est donnée par la surface sous la courbe entre t_1 et l'infini, soit :

$$\int_{t_1}^{\infty} E(t_s)dt_s$$

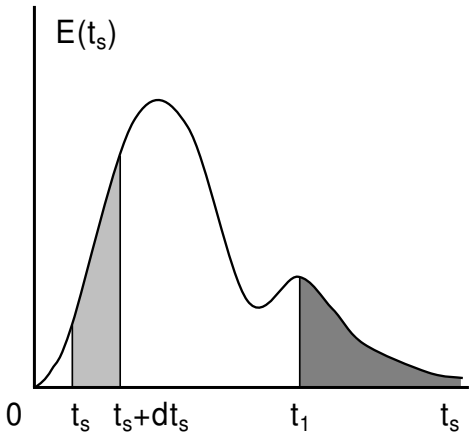


Figure 4-3 : Distribution de temps de séjour. [112]

On détermine expérimentalement la distribution des temps de séjour en « marquant » les molécules entrant dans le réacteur et en les dénombrant dans le courant de sortie, en fonction du temps. Pour cela, on utilise un traceur de mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, afin de ne pas perturber l'écoulement, et décelable par une propriété physique spécifique. Cette méthode revient donc à appliquer, à l'aide du traceur, un signal d'entrée au système et à analyser la réponse en sortie (dynamique des systèmes).

Dans le cas d'une injection impulsion, le signal d'entrée est un pic de Dirac, et la réponse en sortie est facilement calculable pour les réacteurs idéaux (le lecteur intéressé pourra se reporter à l'ouvrage de Villermaux [112]) :

- le réacteur piston induit un retard pur.
- pour le mélangeur parfait, la réponse est une exponentielle décroissante typique d'un système du premier ordre.

Les distributions de temps de séjour correspondantes sont rassemblées sur la Figure 4-4.

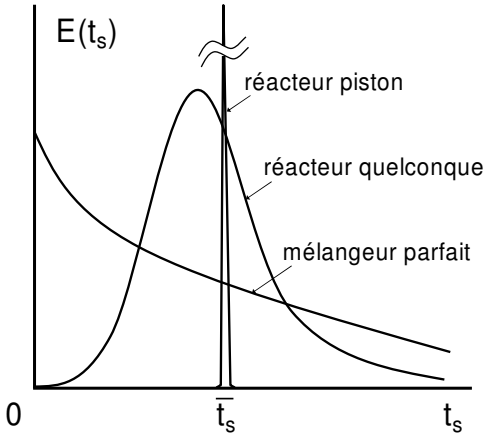


Figure 4-4 : Distribution de temps de séjour de réacteurs idéaux et quelconque. [112]

Un modèle intéressant pour représenter un réacteur quelconque est la cascade de J mélangeurs. En effet, ce modèle assure la transition entre les deux réacteurs idéaux : dans le cas extrême où J = 1, mélangeur parfait, et quand $J \rightarrow \infty$, réacteur piston. Il présente l'avantage d'être simple à utiliser, et sa base physique est simple. On peut, par exemple, et moyennant certaines

hypothèses, assimiler les espaces vides entre les grains d'un lit de garnissage à une série de petits réacteurs successifs où la turbulence réalise un mélange uniforme.

La Figure 4-5 rassemble les distributions de temps de séjour de cascades de J mélangeurs, avec des valeurs de J choisies. On retrouve graphiquement (et analytiquement) les réponses des réacteurs idéaux pour les valeurs extrêmes de J.

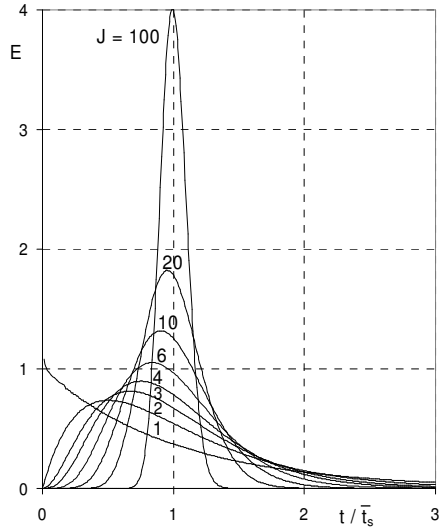


Figure 4-5 : Distribution de temps de séjour d'une cascade de J mélangeurs. [112]

Dans les exemples choisis, le signal d'entrée est une fonction simple (impulsion ou échelon), mais, pour analyser les distributions de temps de séjour, un signal quelconque peut être utilisé. En effet, la distribution des temps de séjour est la fonction de transfert G(p) qui transforme le signal d'entrée u(t) en la réponse de sortie y(t), soit dans le plan de Laplace, respectivement U(p) et Y(p). Dans le cas de la distribution des temps de séjour, un arrangement de réacteurs peut être un moyen simple pour exprimer la fonction de transfert. Par analogie, nous avons déjà représenté l'impédance électrochimique de la pile (*i.e.* une autre fonction de transfert) par un circuit électrique équivalent.

La détermination de la distribution des temps de séjour est une méthode expérimentale pour caractériser l'hydrodynamique dans des systèmes complexes. Elle peut être employée dans des réacteurs de tailles caractéristiques millimétriques, tels que les microréacteurs, comme l'ont montré et réalisé Treguer [113] et Commenge [114]. A notre connaissance, et depuis les travaux de Dudukovic [115] en 1971, la distribution des temps de séjour a été très peu appliquée sur les piles à combustible. Nous pouvons citer les études de Boersma [116] en 1997, sur une pile à oxyde solide, et Krewer [117], en 2004, sur une pile au méthanol.

- Montage expérimental

Chaque type de plaque a été testé en montage en cellule, c'est-à-dire que l'assemblage membrane-électrodes et les joints étaient compressés entre les deux plaques monopolaires, pour éviter les fuites et pour que l'hydrodynamique soit la plus proche possible du fonctionnement réel. Pour cette étude, nous avons placé un film fin en PET[1] entre la plaque de distribution analysée et la couche de diffusion correspondante, pour éviter que le traceur ne diffuse dans la couche active de l'assemblage membrane-électrodes.

[1] *Acronyme de polyéthylène téréphtalate.*

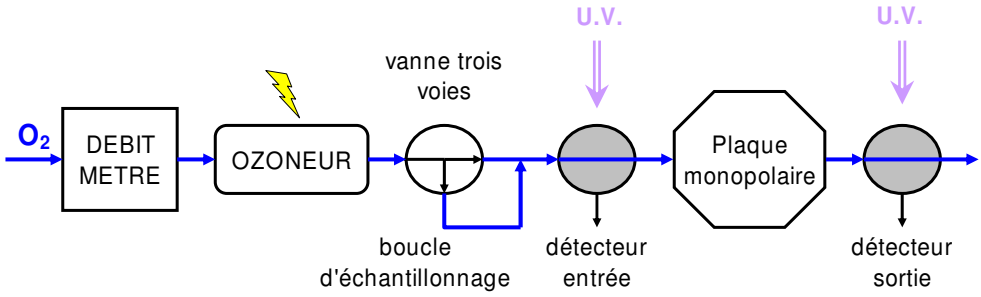


Figure 4-6 : Montage expérimental pour la détermination de la DTS dans les plaques monopolaires.

Pour des raisons pratiques, le traceur retenu pour nos expériences est l'ozone, et le gaz vecteur l'oxygène. Les distributions de temps de séjour sont mesurées par l'intermédiaire de l'absorption UV de l'ozone à 254 nm. Le montage expérimental est reporté sur la Figure 4-6. L'oxygène est issu d'une bouteille de gaz comprimé, et son débit est régulé (il s'agit du matériel utilisé pour les études en fonctionnement en pile, décrit au chapitre 2). L'alimentation en gaz de la plaque monopolaire s'effectue par des conduites droites en acier inoxydable, de 4 mm de diamètre intérieur et d'une vingtaine de centimètres de longueur, pour que l'écoulement soit de type piston. Les détecteurs sont des chambres de 3 mm de diamètre et de 5 mm de hauteur, où l'écoulement est en convection forcée sans qu'il y ait à l'évidence diffusion ou mélange en retour. Ces conditions sont nécessaires, selon Villermaux [112], pour appliquer les modèles les plus simples de la distribution des temps de séjour.

L'ozone est produit au besoin, et de manière discontinue (c'est-à-dire à débit nul dans l'installation), par décharge électrique dans un cylindre en verre recouvert de deux électrodes en argent et en cuivre. Par l'application d'une tension de 10 kV entre ces deux électrodes, les niveaux d'ozone produits sont de l'ordre de 5000 ppm. L'ozone est piégé dans la boucle d'échantillonnage de 3,25 cm^3 environ. La détermination de la distribution des temps de séjour peut alors s'effectuer :

- on fixe le débit d'oxygène souhaité et on attend quelques minutes pour que l'écoulement soit établi dans l'ensemble du montage.
- on injecte l'ozone contenu dans la boucle d'échantillonnage en basculant la vanne trois voies.

Chaque détecteur est constitué d'une chambre cylindrique où passe la totalité du flux gazeux, et ouverte de part et d'autre par deux fenêtres en quartz. D'un côté, le gaz est excité par une lampe UV, alors que de l'autre côté, une photodiode de 2,5 mm de diamètre (gamme spectrale de 200 à 400 nm) mesure l'intensité lumineuse et la traduit sous la forme d'une tension. Ainsi, lorsque l'ozone passe dans le détecteur, l'intensité lumineuse diminue à cause de l'absorption de la lumière UV, et la tension aux bornes de la photodiode diminue également. Les signaux recueillis par les détecteurs sont amplifiés et enregistrés sur un ordinateur de manière continue, grâce à une interface Lab-Jack U12 et au logiciel LJ Stream v1.07. La fréquence d'acquisition est ajustée, entre 50 et 300 Hz, selon la durée des expériences, de manière à ce que le nombre de points soit à peu près constant pour toutes les manipulations. Ceci correspond à un point d'acquisition toutes les 20 à 3 ms. Comme la décomposition de l'ozone dans la plaque monopolaire est négligée, la totalité du traceur injectée en entrée est retrouvée en sortie. Ceci nous permet de normer les surfaces des signaux des photodiodes, qui ne sont pas quantitatifs a priori (différences de chemin optique, vieillissement des lampes UV…). Le signal d'entrée est quelconque, à cause de l'injection par la boucle d'échantillonnage qui ne produit ni une

impulsion, ni un créneau. Quoiqu'il en soit, les signaux normés d'entrée et sortie ont été exploités à l'aide du logiciel DTSPRO™ v4.2.

Pour chacune des plaques, les distributions de temps de séjour ont été déterminées pour une vingtaine de débits différents, dans la gamme de fonctionnement en pile à combustible. Les débits étudiés s'étalent par conséquent entre 0,19 $cm^3.s^{-1}$ et 12,5 $cm^3.s^{-1}$. Toutes les mesures ont été effectuées à 22°C et à pression atmosphérique. Les expériences ont été menées non seulement sur les deux types de plaques monopolaires, mais aussi en raccordant directement le circuit de détection en entrée avec celui de sortie. Cette expérience se justifie par le volume important de ces deux circuits, relativement à celui des plaques de distribution. Le signal induit ne peut pas être négligé, et doit être déterminé avec le plus grand soin possible, car il conditionne l'étude des plaques, comme nous le montrerons dans le paragraphe suivant. Nous avons schématisé sur la Figure 4-7 les différentes parties prises en considération lors de l'étude. Leurs volumes respectifs, calculés à partir des dimensions mesurées, sont reportés dans le Tableau 4-1.

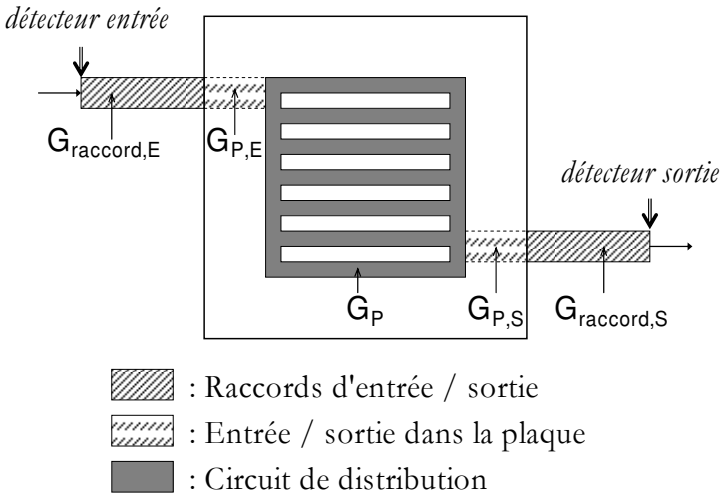


Figure 4-7 : Différents volumes considérés lors de la détermination expérimentales des distributions des temps de séjour, et fonctions de transfert correspondantes.

	Raccords d'entrée / sortie	Entrée / sortie dans la plaque	Circuit de distribution	Total
Système de détection	2,34	0,20[a]	-	2,54
Plaque serpentin	2,34	1,33	1,47	5,14
Plaque plots	2,34	3,34	4,32	10,00

[a] correspond au volume du raccord nécessaire

Tableau 4-1 : Volumes (en cm^3) des diverses zones d'intérêt pour la détermination de la distribution des temps de séjour.

A partir des dimensions des plaques, nous avons estimé les critères de Reynolds pour les deux types de plaque, dans la gamme de débits étudiés. Pour la plaque serpentin, dans un canal de section carrée de 0,77 mm de large, le critère de Reynolds est compris entre 2,8 et 185 pour de l'air, à température ambiante. Ceci signifie que l'écoulement est en régime laminaire dans les canaux. La longueur d'établissement du régime L_e peut être calculée par :

$$L_e = 0{,}05.d_P.Re_P \qquad \textbf{(4.2)}$$

où d_P est le diamètre hydraulique équivalent d'un canal (0,77 mm) et Re_P le critère de Reynolds dans un canal. On obtient une longueur d'établissement du régime laminaire entre 0,13

et 7 mm dans un canal de la plaque serpentin. Ceci signifie que, sur la longueur des canaux (5 cm) le régime laminaire est majoritairement établi.

Dans la plaque plots, le critère de Reynolds entre deux plots varie entre 5 et 300 environ, ce qui signifie que le régime d'écoulement devrait être laminaire. Cependant, la présence des plots doit vraisemblablement modifier l'écoulement, si bien que, même s'il n'est pas turbulent, l'écoulement est perturbé.

- Distribution des temps de séjour dans le système d'entrée / sortie

Le système d'entrée / sortie (désigné par « raccords d'entrée / sortie » sur la Figure 4-7) se compose des deux détecteurs UV, de deux tubes de 4 mm de diamètre et de 5 cm de long, et des raccords. Le volume de l'ensemble est de 2,34 mL, soit 45% du volume total de la manipulation avec la plaque serpentin et 23% de celui de la plaque plots (Tableau 4-1). La réponse de ce dispositif ne peut pas être négligée, et la fonction de transfert globale (mesurée) G(p) est le produit de cinq fonctions partielles, correspondant chacune à un volume de la Figure 4-7 :

$$G(p) = G_{raccord,\,E}(p).G_{P,\,E}(p).G_{P}(p).G_{P,\,S}(p).G_{raccord,\,S}(p) \qquad \textbf{(4.3)}$$

où $G_{raccord,E}(p)$ et $G_{raccord,S}(p)$ représentent respectivement les fonctions de transfert du système d'entrée et de sortie, $G_{P,E}(p)$ et $G_{P,S}(p)$ celles de l'entrée et la sortie des plaques, et $G_P(p)$ celle du circuit de distribution de la plaque. Comme le produit de fonctions de transfert est commutatif, il est possible de déduire la fonction de transfert de la plaque $G_P(p)$ de la mesure de G(p), à condition de connaître le produit $G_{raccord,E}(p).G_{raccord,S}(p).G_{P,E}(p).G_{P,S}(p)$:

$$G_{P}(p) = \frac{G(p)}{G_{raccord,\,E}(p).G_{raccord,\,S}(p).G_{P,\,E}(p).G_{P,\,S}(p)} \qquad \textbf{(4.4)}$$

Pour mesurer le produit $G_{raccord,E}(p).G_{raccord,S}(p)$, nous avons déterminé la distribution des temps de séjour en court-circuitant le système d'entrée / sortie au moyen d'un raccord de 0,20 cm^3. Le volume total de la manipulation est donc estimé, grâce aux dimensions mesurées, à 2,54 cm^3 (Tableau 4-1). On peut également déduire le volume de la manipulation à partir des temps de séjour moyens expérimentaux et des débits de gaz. En effet, sauf dysfonctionnement tel que la présence d'un volume mort ou d'un court-circuit dans le réacteur, le volume total V_T, le débit de gaz Q et le temps de séjour moyen $\bar{t}_s$ sont liés par la relation :

$$\bar{t}_s = \frac{V_T}{Q} \qquad \textbf{(4.5)}$$

Le temps de séjour moyen est obtenu par différence entre le moment d'ordre un du signal de sortie et celui de l'entrée. Sur la Figure 4-8, nous avons tracé le temps de séjour moyen en fonction de l'inverse du débit volumique de gaz. Nous obtenons une droite, conformément à la relation (4.5), de pente V et d'ordonnée à l'origine nulle. Le volume ainsi déterminé est de 2,57 cm^3, ce qui confirme les mesures des dimensions du système d'entrée / sortie. De plus, cette expérience montre la faisabilité de la détermination de la distribution du temps de séjour dans notre système, car le temps de réponse de la détection du traceur est satisfaisante pour des temps de séjour moyens inférieurs à la seconde.

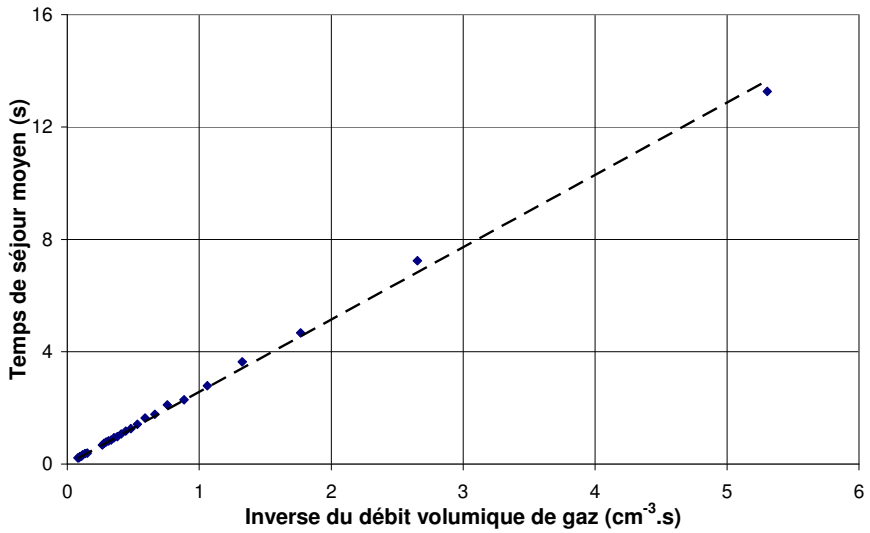


Figure 4-8 : Vérification du volume du système d'entrée/sortie par les temps de séjour moyens.

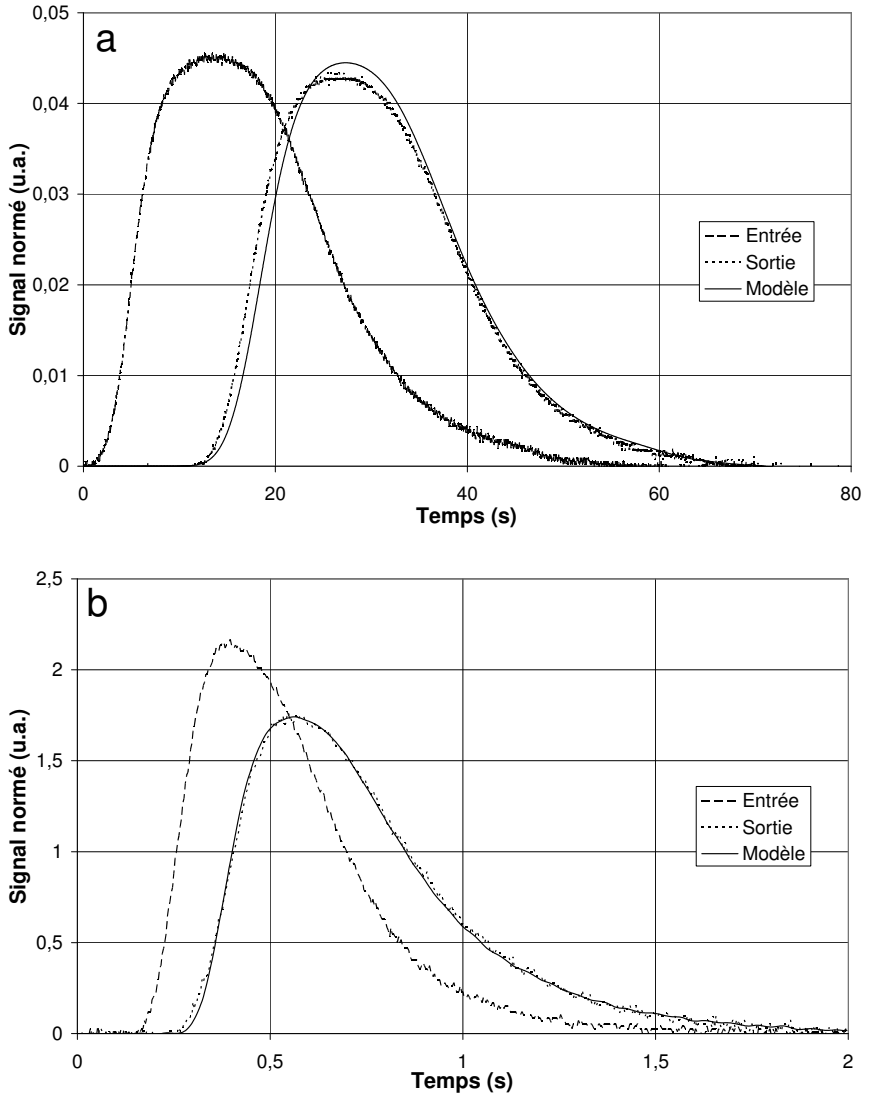


Figure 4-9 : Détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour pour le système d'entrée / sortie, et modèle correspondant. (Signaux en unités arbitraires) a : à 0,19 $cm^3.s^{-1}$, b : à 12,5 $cm^3.s^{-1}$

Les signaux d'entrée et sortie pour les débits extrêmes sont reportés sur la Figure 4-9. Dans tous les cas, nous constatons un décalage temporel notable entre les deux pics, qui correspond au temps de séjour moyen. Pour les débits les plus élevés, le signal de sortie est plus dispersé que celui d'entrée, alors que pour les débits les plus faibles, il ressemble davantage au signal d'entrée, mais retardé (comportement d'un réacteur piston). Ainsi, le système d'entrée /sortie ne peut pas être représenté par un modèle simple de réacteurs, ce que l'on pouvait prévoir, compte tenu de sa géométrie complexe.

Le modèle des réacteurs en cascade avec échange, représenté sur la Figure 4-10, qui comporte quatre paramètres, permet d'ajuster quasiment n'importe quelle distribution des temps de séjour, pourvu que les paramètres soient bien choisis. Dans notre cas, bien qu'il n'ait pas de sens physique, ce modèle est satisfaisant puisqu'il permet un excellent ajustement des distributions expérimentales et que, par conséquent, la détermination du modèle de distribution des temps de séjour dans les plaques monopolaires n'en sera que plus précise (voir relation (4.4)).

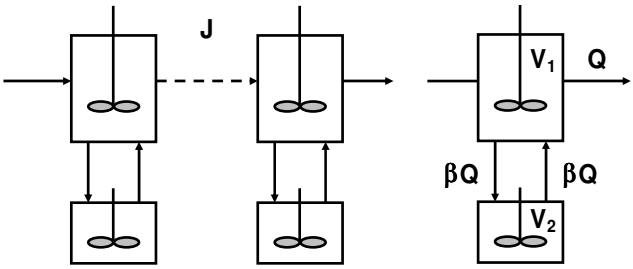


Figure 4-10 : Modèle des réacteurs en cascade avec échange.

Le modèle des réacteurs en cascade de la Figure 4-10 comporte J mélangeurs en cascade, de volume global V_1, et qui échangent une fraction β du débit Q les traversant avec des mélangeurs en zone morte de volume total V_2. Dans la gamme de débits étudiés, le meilleur ajustement, représenté pour les débits extrêmes sur la Figure 4-9, est obtenu avec les paramètres de DTSPRO™ reportés dans le Tableau 4-2.

J	$t_m = V_2 / \beta Q$	$K = V_2 / V_1$	$V = J\,V_1$
100	0,214 s	0,718	1,48 cm^3

Tableau 4-2 : Paramètres optimaux du modèle de mélangeurs en cascade avec mélange pour la représentation du système d'entrée / sortie.

On note que, comme le volume total du système d'entrée / sortie considéré est connu, il apparaît une équation supplémentaire (4.6), et il n'y a en réalité que trois paramètres à ajuster.

$$J(V_1 + V_2) = V_T = 2{,}54\ cm^3 \qquad \textbf{(4.6)}$$

A l'issue de cette étude, nous avons pu déterminer les paramètres d'un modèle de réacteurs représentant la distribution des temps de séjour du système d'entrée / sortie. Cette étape est essentielle pour modéliser ensuite la distribution des temps de séjour dans les plaques monopolaires.

- <u>Distribution des temps de séjour dans la plaque serpentin</u>

La distribution des temps de séjour a été enregistrée selon la méthode précédemment décrite. Comme le montre la Figure 4-7, tout le volume de la plaque monopolaire ne correspond pas à la distribution sur la surface active, car le gaz accède au point d'entrée sur le circuit de distribution par l'intermédiaire d'un trou d'environ 5 mm de diamètre et de quelques centimètres de longueur (il est en de même pour la sortie). Ces deux parties, désignées sous le terme

« Entrée / sortie dans la plaque » sur la Figure 4-7 représentent un volume total de 1,33 cm^3 (Tableau 4-1). D'après la relation (4.4), la connaissance de la fonction de transfert correspondante, notée $G_{P,E}(p).G_{P,S}(p)$, est requise pour déterminer celle du circuit de distribution $G_P(p)$. Malheureusement, cette fonction n'est pas connue, ni déterminable expérimentalement, si bien que nous avons considéré qu'elle pouvait être représentée par la cascade de mélangeurs avec échange du système d'entrée / sortie, étudié dans le paragraphe précédent. Nous estimons que ce modèle représente correctement cette partie de la plaque, puisqu'elle est dans la continuité (pas de changement de direction ou de section, hormis au niveau des raccords) du système d'entrée / sortie. Ainsi, les paramètres sont identiques à ceux du Tableau 4-2, hormis le volume.

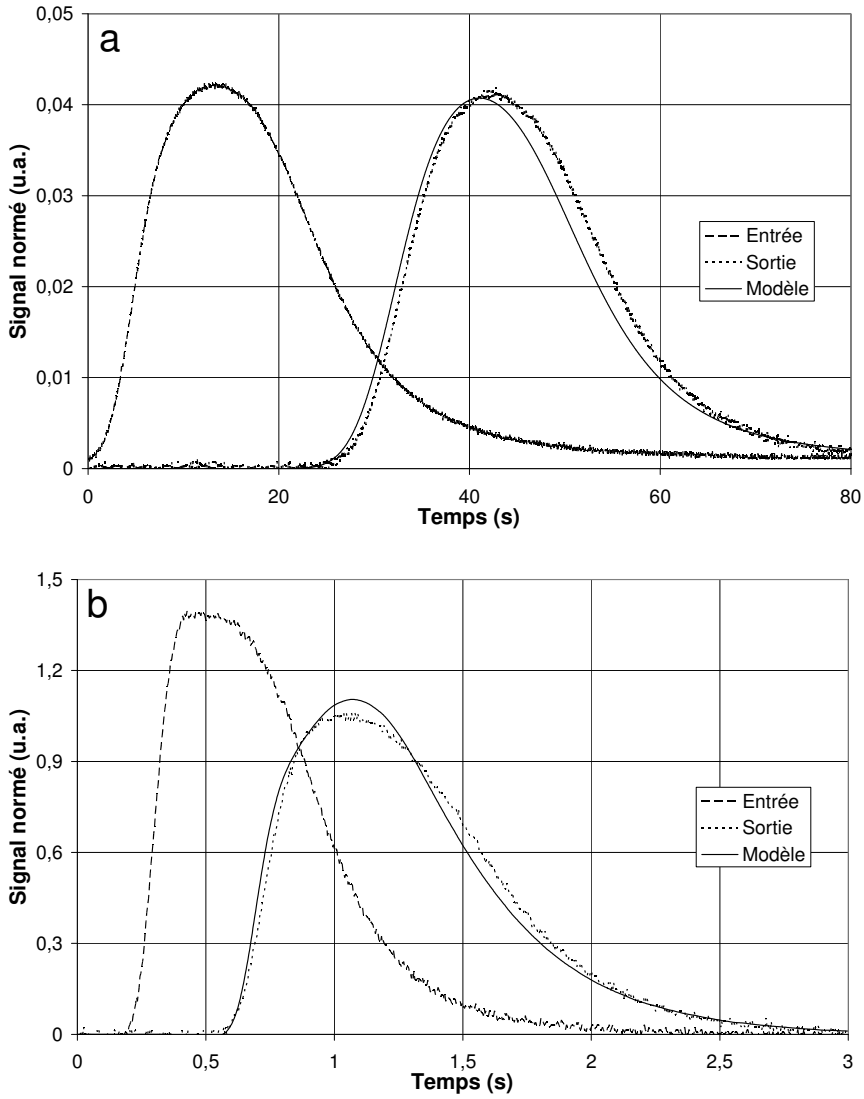


Figure 4-11 : Détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour pour la plaque serpentin, et modèle du piston. (Signaux en unités arbitraires)
a : à 0,19 $cm^3.s^{-1}$, b : à 9,33 $cm^3.s^{-1}$

Par un graphique analogue à celui de la Figure 4-8, qui n'est pas représenté ici de par son faible intérêt, nous avons pu vérifier que le volume calculé à partir des dimensions de la plaque était identique à celui estimé par les mesures de distribution de temps de séjour. Pour ajuster les distributions de temps de séjour expérimentales, nous avons proposé un modèle de piston idéal, sans dispersion axiale, compte tenu des canaux gravés sur le circuit de distribution. Il s'avère que

ce modèle est satisfaisant, dans toute la gamme de débits étudiés. Des modèles plus affinés, en considérant par exemple qu'à chaque changement de direction dans la plaque correspond un mélangeur, n'apportent pas d'amélioration significative dans l'ajustement. Les signaux d'entrée et de sortie expérimentaux, ainsi que le signal correspondant au modèle de piston, sont reportés sur la Figure 4-11, pour des débits extrêmes.

Pour la plaque serpentin, le modèle de la distribution des temps de séjour le plus simple, mais néanmoins satisfaisant, est donc le piston idéal.

- Distribution des temps de séjour dans la plaque plots

L'analyse de la plaque plots est identique à celle de la plaque serpentin : la fonction de transfert de l'entrée / sortie dans la plaque $G_{P,E}(p).G_{P,S}(p)$ est modélisée par la cascade de mélangeurs avec échange des raccords d'entrée / sortie. Le volume calculé à partir des dimensions de la plaque est vérifié par le tracé (non représenté ici) du temps de séjour moyen en fonction de l'inverse du débit, et le volume correspondant aux canaux d'entrée et sortie dans la plaque monopolaire est intégré dans la fonction de transfert du système d'entrée / sortie.

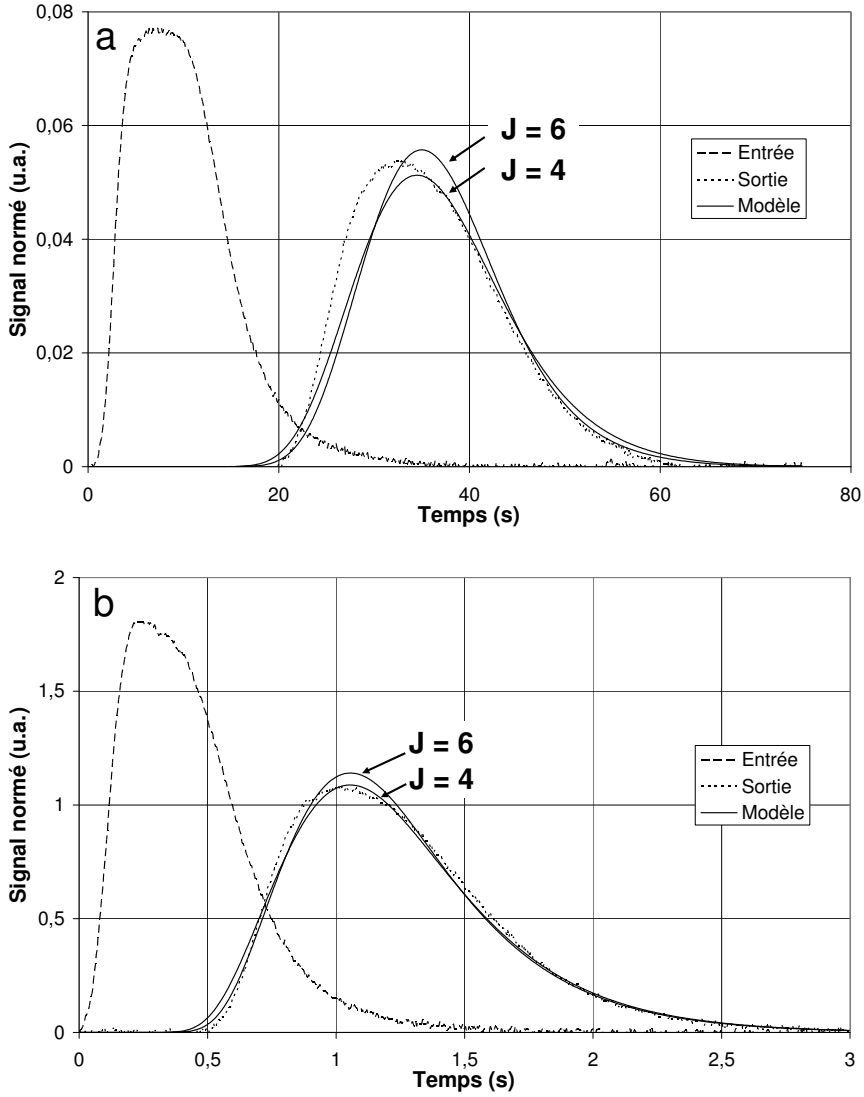


Figure 4-12 : Détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour pour la plaque plots, et modèle des J mélangeurs en cascade. (Signaux en unités arbitraires) a : à 0,37 $cm^3.s^{-1}$, b : à 12,3 $cm^3.s^{-1}$

Le circuit de distribution de la plaque plots évoque un réseau de résistances en deux dimensions, où chacune d'entre elles représente le court canal entre deux plots. Ce type de réseau a été étudié par Commenge [114] et Boersma [116], entre autres. Cependant, comme l'incertitude sur la détermination de la fonction de transfert du circuit de distribution est assez importante, à cause de la contribution du système d'entrée / sortie, nous avons préféré utiliser des modèles simples de réacteurs. Il s'avère que le modèle des mélangeurs en cascade est très satisfaisant pour représenter les distributions des temps de séjour expérimentales. Dans la gamme des débits étudiés, la valeur optimale du nombre J de réacteurs en cascade se situe entre 4 et 6, comme ceci est représenté sur la Figure 4-12.

Sur la gamme des débits étudiés, l'hydrodynamique dans la plaque plots peut donc être représentée par une cascade de 4 mélangeurs.

- Exemple d'utilisation des modèles : estimation de la concentration moyenne en réactif

Dans le chapitre précédent, nous avons dû calculer la concentration moyenne en réactif dans le gaz. Pour cela, comme la cellule était constituée des deux plaques plots pour les manipulations, nous avons considéré que l'hydrodynamique pouvait être représentée par le modèle issu de la distribution des temps de séjour, c'est-à-dire par une cascade de 4 mélangeurs. Prenons par exemple le cas où la cathode est alimentée à 1 atm par de l'air saturé en eau à 60°C, avec un facteur de stœchiométrie en oxygène de 3. Pour simplifier les calculs, nous considérons que :

- chaque mélangeur débite le quart du courant fourni par la pile, c'est-à-dire qu'ils consomment chacun un quart de la quantité totale de réactif consommé.
- le coefficient de partage en eau α est nul, le gaz reste donc saturé en eau.

Dans ces conditions, le calcul de la concentration en oxygène dans le gaz est immédiat. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-13. A titre de comparaison, nous avons superposé l'évolution de la concentration pour un réacteur piston (modèle de la plaque serpentin), dans les mêmes conditions.

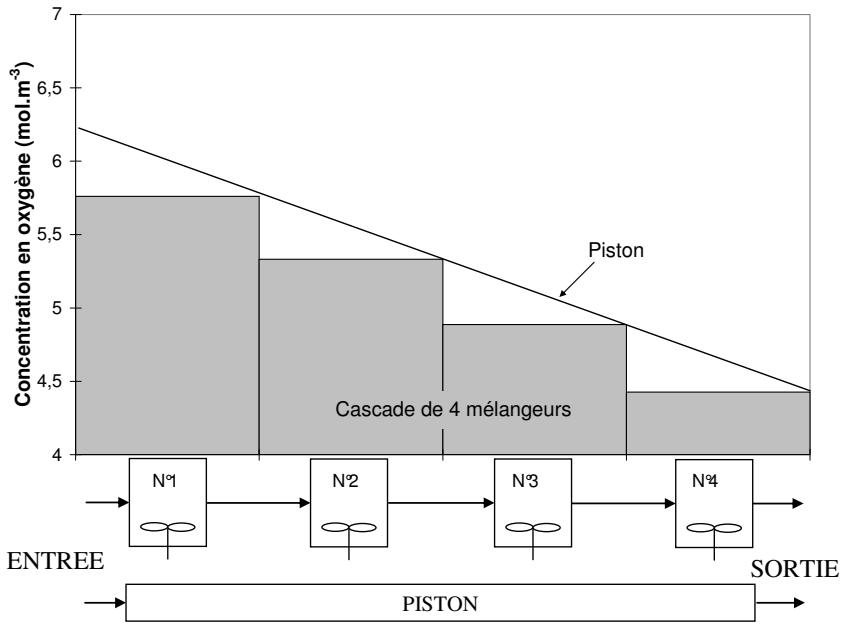


Figure 4-13 : Comparaison des concentrations pour une cascade de 4 mélangeurs et pour un réacteur piston. Alimentation en air saturé à 60°C, 1 atm et λ_{O2} = 3.

L'allure des deux graphiques de la Figure 4-13 est générale. Ainsi, dans les mêmes conditions, la concentration moyenne en réactif dans le réacteur piston est supérieure à celle de la cascade de 4 mélangeurs. Si l'on néglige les effets de l'eau liquide sur l'hydrodynamique, la cellule constituée de plaques serpentin doit donc présenter les meilleures performances électriques, puisque la concentration moyenne en réactif est plus élevée. Dans le cas étudié sur la Figure 4-13, la concentration moyenne en oxygène dans le réacteur piston est de 5,30 $mol.m^{-3}$, alors que dans la cascade de 4 mélangeurs, elle est 5,10 $mol.m^{-3}$.

Suite à des problèmes matériels, nous n'avons pas pu vérifier expérimentalement si la cellule constituée de plaques de type serpentin présentait de meilleures performances que le type plots. Pour que la comparaison soit fiable, il faudrait utiliser le même assemblage membrane-électrodes. Or, dès que la cellule est ouverte, la membrane en Nafion® s'assèche, et les électrodes peuvent se décoller de la membrane si l'opération de changement de plaques monopolaires n'est pas effectuée assez rapidement (quelques minutes). Pour s'assurer que l'assemblage membrane-électrodes n'a pas vieilli prématurément lors du changement de plaques, il faudrait effectuer l'opération une deuxième fois, c'est-à-dire tester à nouveau les plaques initiales.

- **Simulation de l'écoulement dans les plaques**

L'objectif de cette étude est de modéliser l'écoulement des gaz dans les plaques de distribution au moyen du logiciel Femlab[1], dédié à la modélisation et à la simulation de tout phénomène physique. L'objectif est double : d'une part, obtenir des informations locales sur l'écoulement pour localiser d'éventuels volumes morts, et d'autre part, de comparer les résultats avec ceux obtenus expérimentalement par la distribution des temps de séjour.

La mécanique des fluides numérique permet de calculer une solution à un problème d'écoulement, tout en réduisant le temps d'étude, en particulier du fait de la modification aisée des paramètres de l'expérience. Elle est intéressante pour des systèmes difficilement mesurables, mais elle ne permet que de donner une solution approchée du problème, notamment à cause de problèmes numériques, mais aussi parfois par le manque de modèle représentant un phénomène physique particulier. Ainsi, il est en général préférable de valider les simulations par des expériences. Il n'existe pas de méthode générale pour tout type d'écoulement, si bien qu'il est important de choisir d'abord quelle stratégie adopter avant d'entreprendre sa résolution.

- Présentation du logiciel Femlab

Nous avons utilisé la version 3.1 du logiciel Femlab pour cette étude. Il permet de modéliser et simuler des phénomènes physiques descriptibles sous la forme d'équations aux dérivées partielles. Femlab propose des solveurs performants qui peuvent résoudre numériquement des problèmes de très grande taille. Grâce à des modèles prédéfinis, on peut simuler simplement la plupart des phénomènes physiques, et les coupler entre eux. Pour des applications pointues, il est également possible de travailler directement sur les équations et les modifier selon les besoins.

Femlab utilise une discrétisation par la méthode des éléments finis, avec un maillage automatique de la géométrie en triangles ou tétraèdres. Son langage de programmation est basé sur Matlab (The Mathworths, Inc.).

[1] *Finite Element Modeling LABoratory, logiciel de Comsol, Inc.*

Les principales caractéristiques intéressantes de Femlab, même si toutes n'ont pas été exploitées lors de cette étude, sont :

- les solveurs directs ou itératifs dont on peut modifier la plupart des paramètres.
- des modèles stationnaires linéaires et non-linéaires, ou dépendant du temps.
- les propriétés physiques peuvent être spécifiées en tant que constantes numériques ou comme fonctions de différents paramètres, tels que le temps, l'espace ou d'autres propriétés.
- la formulation générale des équations aux dérivées partielles pour les systèmes physiques les plus courants.

Principe de résolution d'un problème sous Femlab

La résolution d'un problème à l'aide de Femlab suit une méthode très claire :

1. Définition du modèle : il faut choisir, à l'ouverture du logiciel, la dimension du problème (1, 2 ou 3 dimensions) puis un modèle physique, ou plusieurs, couplés ou non.

2. Mise en place de la géométrie du problème : il s'agit de dessiner la géométrie du problème à l'aide des outils de dessin intégrés à Femlab. Ces derniers sont limités à des formes simples (rectangles et cercles en 2D, parallélépipède, cylindre et sphère en 3D). Les objets plus complexes sont dessinés en assemblant les formes simples précédemment citées à l'aide des opérateurs (union, intersection ou différence). Il est également possible de dimensionner des formes à des valeurs précises.

3. Définition des propriétés physiques intervenant dans les équations aux dérivées partielles : pour chaque sous-domaine considéré, il faut fixer les valeurs des constantes ou variables qui interviennent dans les équations (par exemple la masse volumique, la viscosité…). Cette variable peut être une fonction de l'espace, du temps ou d'autres variables calculées. Femlab n'utilise pas d'unités spécifiques, si bien que pour éviter les erreurs, il vaut mieux travailler dans le système international d'unités. Certains noms de variables sont choisis par défaut par Femlab (*i.e.* T pour la température, P pour la pression…) et il peut y avoir confusion si on utilise les mêmes noms. De même, certains modes d'application nécessitent l'intervention de variables extérieures qu'il faut renseigner dans les champs adéquats, avec les bonnes variables. Par exemple, l'équation de diffusion-convection utilise le champ de vitesse **u** déterminé par la résolution des équations de Navier-Stokes.

4. Définition des conditions aux limites : on définit les conditions aux limites sur chaque frontière du domaine dessiné. Les conditions aux limites sont prises en charge par Femlab et diffèrent selon le modèle choisi. Pour les équations de Navier-Stokes avec un fluide incompressible, on peut définir la vitesse ou la pression, en entrée ou en sortie, et le non-glissement aux parois. Pour l'équation de diffusion-convection, on peut fixer la concentration ou le flux en entrée et les parois sont isolantes.

5. Choix d'un maillage : par défaut, Femlab propose neuf types de maillage de différentes finesses, de l'extrêmement fin à l'extrêmement grossier, mais il est possible de modifier les paramètres pour l'améliorer. Le maillage peut être affiné, selon la complexité de la géométrie du problème, sur un sous-domaine, une frontière ou autour d'un point particulier.

6. Résolution : la résolution est d'autant plus longue que le nombre de nœuds du problème est élevé. Sa vitesse dépend également du type de solveur choisi. Il est possible de fixer une initialisation qui peut être une valeur, ou une solution précédemment enregistrée. On peut choisir la ou les variables que l'on souhaite résoudre, dans le cas d'un problème multiphysique que l'on peut découpler.

7. Affichage des résultats : Femlab trace les variables obtenues par la simulation. Il dispose de différents types de représentation : isocontours, champs de vecteurs, courbes d'isovaleurs…

- Modèles utilisés pour la simulation

L'écoulement des gaz dans les plaques monopolaires est simulé grâce à la résolution des équations de Navier-Stokes avec les simplifications suivantes :

- le gaz est un fluide incompressible de masse volumique ϱ constante, aux faibles vitesses auxquelles la plaque est alimentée.
- la viscosité dynamique μ du gaz (parfait) est constante ; il s'agit d'un fluide newtonien.
- la plaque est isotherme et à la température d'entrée du gaz, l'écoulement s'effectue donc sans gradient de température.
- les forces volumiques auxquelles le fluide est soumis se réduisent à l'accélération de la pesanteur g.

Comme nous l'avons montré précédemment, dans les deux types de plaques, l'écoulement est en régime laminaire. Les équations de Navier-Stokes sont donc suffisantes pour représenter l'écoulement :

Conservation de la quantité de mouvement : $$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u}.\nabla)\mathbf{u} = g - \frac{1}{\varrho}\nabla P + \frac{\mu}{\varrho}\nabla^2\mathbf{u} \qquad \textbf{(4.7)}$$

Continuité : $$\nabla.\mathbf{u} = 0 \qquad \textbf{(4.8)}$$

où **u** est le champ de vitesse.

Pour que Femlab puisse résoudre ce système d'équations, il faut lui fournir les valeurs de masse volumique et de viscosité pour le fluide considéré. Nous nous sommes placés dans le cas des expériences de la détermination de la distribution des temps de séjour, en simulant l'écoulement de l'oxygène à 22°C. Sa masse volumique est estimée à ϱ = 1,32 kg.m^{-3}, à partir de la loi des gaz parfaits, puisqu'on travaille à pression atmosphérique. Pour estimer la viscosité dynamique, en utilisant les relations et les données proposées par Gosse [55], on obtient μ = 2,04.10^{-5} Pa.s.

Les équations de Navier-Stokes sont résolues, dans la géométrie proposée, en régime permanent. Les conditions aux frontières sont les suivantes :

- en entrée, la vitesse correspondant au débit considéré.
- en sortie, la pression relative est nulle.
- aux parois, la vitesse du fluide est nulle (condition de non-glissement).

Finalement, Femlab calcule le champ de vitesse dans la géométrie considérée. La distribution des temps de séjour peut alors être simulée en utilisant l'équation de diffusion-convection, qui fait intervenir simultanément le champ de vitesse **u** précédemment calculé (convection) et la diffusion du traceur (ozone) dans l'oxygène. L'équation globale s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{u}.\nabla C = \frac{\mathcal{D}}{\varrho}\nabla^2 C \qquad \textbf{(4.9)}$$

Comme la concentration n'intervient pas dans les équations (4.7) et (4.8) de Navier-Stokes, le champ de vitesse **u** est calculé dans une première étape puis substitué dans l'équation (4.9) de diffusion-convection. Comme les équations de Navier-Stokes ne sont pas couplées avec celle de diffusion, la résolution du problème est facilitée.

Les trois paramètres de l'équation (4.9) sont donc : le champ de vitesse **u**, solution des équations de Navier-Stokes, la masse volumique ϱ et le coefficient de diffusion $\mathcal{D}$ de l'ozone dans l'oxygène. Ce dernier est estimé à partir des données proposées par Gosse [55], et on obtient, à 22°C et 1 atm, $\mathcal{D}$ = 1,4.10^{-5} m^2.s^{-1}. L'équation de diffusion-convection est résolue en fonction du temps, à partir de l'injection d'un pic de concentration, simulant un signal d'entrée

pour l'analyse de la distribution des temps de séjour. Comme l'injection-impulsion (pic de Dirac) est difficile à expliciter dans Femlab, nous avons choisi une fonction exponentielle fortement décroissante (4.10), que nous nommerons « pseudo-Dirac ». Le signal C(t) ne vaut plus qu'un pourcent de la valeur initiale $C_{(t=0)}$ au bout de 21 ms environ.

$$C(t) = C_{(t=0)}.\exp(-(100.t)^2) \quad \textbf{(4.10)}$$

L'exploitation des signaux par DTSPRO™ peut s'effectuer, comme nous l'avons réalisé pour les signaux expérimentaux, avec un signal d'entrée quelconque. Pour la résolution de l'équation de diffusion-convection, les parois sont définies comme des surfaces isolantes.

Les différents solveurs utilisés, les méthodes de résolution, ainsi que les problèmes rencontrés (manque de mémoire, existence de matrices singulières…) sont décrits dans l'étude de Liberatore[1].

- Ecoulement et distribution des temps de séjour dans la plaque serpentin

Nous avons d'abord simulé l'écoulement en 2 dimensions dans la plaque serpentin. Le module de la vitesse, pour un débit de 2,7 $cm^3.s^{-1}$, est représenté sur la Figure 4-14.

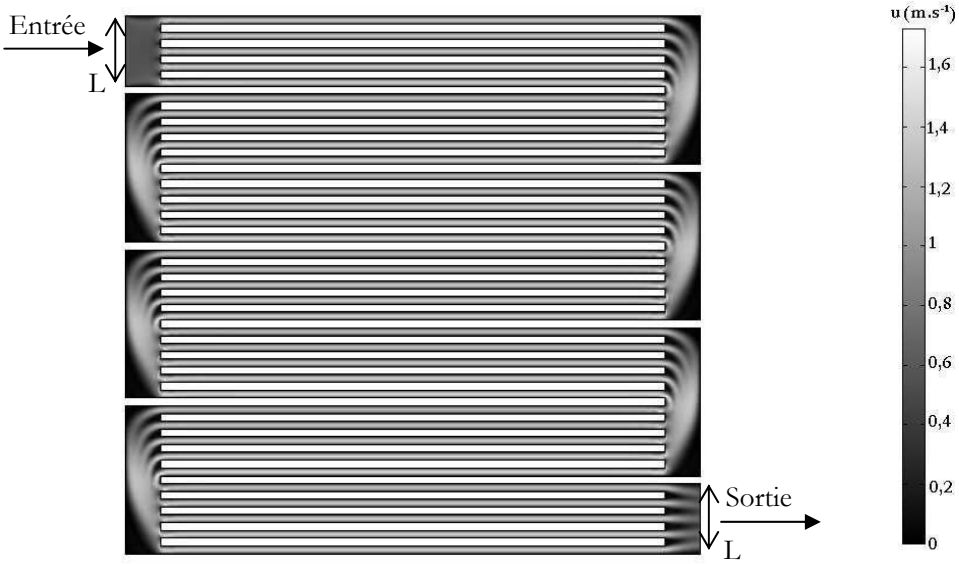


Figure 4-14 : Module de la vitesse dans la plaque serpentin à 2,7 $cm^3.s^{-1}$.

La plaque serpentin, représentée sur la Figure 4-14, est déformée par rapport à sa projection en 2 dimensions, où les canaux latéraux sont en réalité beaucoup moins larges mais plus profonds. Ceci est dû à la différence de profondeur entre les 5 canaux parallèles et les canaux latéraux. Contrairement au système d'entrée réel, le gaz est alimenté sur toute la longueur L du canal d'entrée. Nous pouvons remarquer que le champ de vitesse est assez homogène dans chacun des cinq canaux parallèles. Cependant, il existe dans chaque volume latéral une zone de fortes vitesses, due au passage du débit provenant des 5 canaux, et une zone de vitesses quasi nulles à ses extrémités. Nous estimons donc que, dans les canaux latéraux, il se produit à la fois un fort mélange à cause des vitesses élevées, mais aussi, à cause de la présence de volumes morts, un phénomène de diffusion important. Pour le vérifier, nous avons analysé le champ de vitesse en trois dimensions, pour le même débit de 2,7 $cm^3.s^{-1}$, sur la Figure 4-15.

[1] *Liberatore P.-M.,* Modélisation de l'écoulement des gaz dans une pile à combustible*, Rapport de Projet de Fin d'Etudes, Nancy : Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 2005, 38 p*

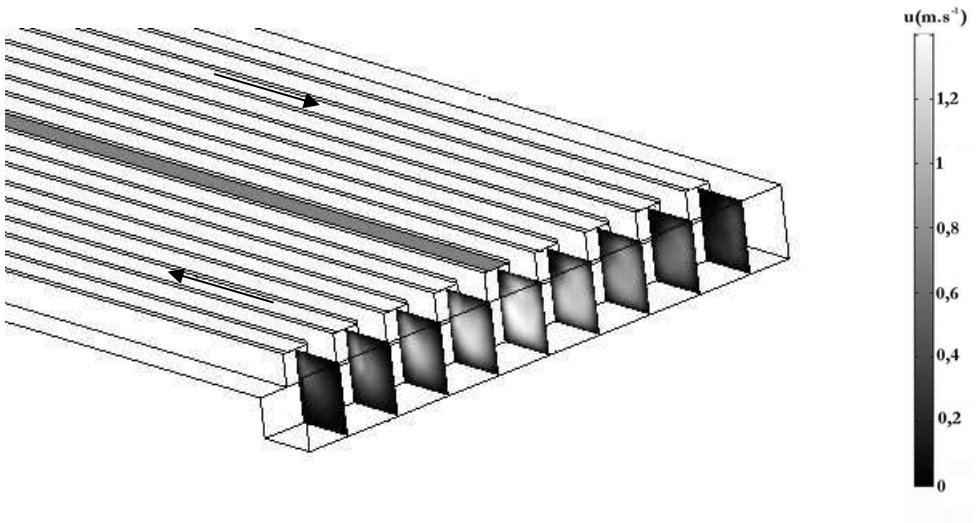


Figure 4-15 : Module de la vitesse dans un canal latéral de la plaque serpentin à 2,7 cm^3.s^{-1}.

Le volume du canal latéral, présenté sur la Figure 4-15 pour un débit de 2,7 cm^3.s^{-1}, comporte en effet une zone de mélange et deux volumes morts assez importants à chacune de ses extrémités. Analysons le rapport de l'intensité de la convection par la diffusion, à l'aide du critère de Péclet. Il s'exprime par :

$$\mathrm{Pe} = \frac{u.L_{caract}}{\mathcal{D}} \qquad \textbf{(4.11)}$$

où L_{caract} est la longueur caractéristique de la zone considérée.

Dans chacun des 5 canaux en parallèle, la longueur caractéristique est de 0,77 mm. Le critère de Péclet varie donc entre 3 et 230 environ pour des débits variant entre 0,19 et 12,5 cm^3.s^{-1}, gamme d'alimentation en gaz dans la pile à combustible. La convection est donc prépondérante pour les débits les plus élevés, mais la diffusion n'est pas négligeable pour les très faibles débits. Dans la zone de mélange, de section 2,6 mm^2, la vitesse est à peine plus élevée que dans les canaux parallèles, mais la longueur caractéristique est plus de deux fois supérieure (1,61 mm). Il s'ensuit que le critère de Péclet est environ deux fois plus élevé, entre 8 et 550 environ. La convection y est largement prépondérante, ce qui doit induire un mélange important. Par contre, à chaque extrémité du volume latéral, le critère de Péclet est bien plus faible (entre 2 et 100), la diffusion y est donc importante, sans compter les volumes morts où le critère de Péclet tend vers zéro. Il est donc important de prendre en compte la diffusion dans la plaque. La distribution des temps de séjour ne se modélise vraisemblablement pas par un piston idéal, contrairement au modèle issu des déterminations expérimentales. Les caractéristiques de l'écoulement, qui sont illustrées ici pour un débit de 2,7 cm^3.s^{-1}, intermédiaire entre les deux extrêmes analysés, sont observées dans toute la gamme de débits.

Nous avons tracé sur la Figure 4-16 l'évolution des concentrations dans la plaque en 3 dimensions, suite à l'injection du traceur, pour un débit de 2,7 cm^3.s^{-1}. Dans la géométrie en trois dimensions, l'entrée et la sortie du gaz s'effectuent, comme dans le cas réel, par deux trous situés aux extrémités de la plaque, et non plus sur toute la longueur du canal, comme ceci était le cas dans la géométrie en deux dimensions.

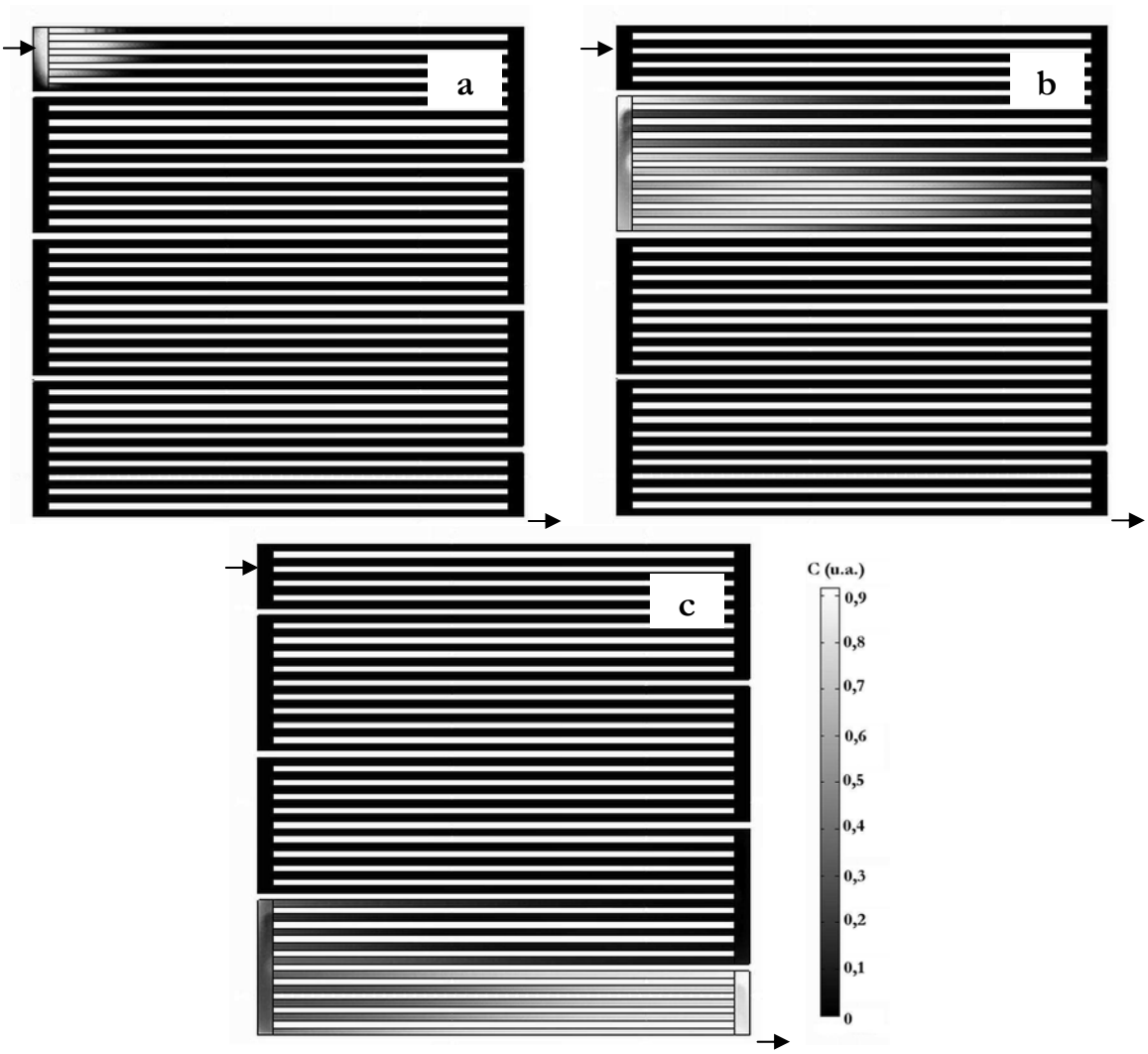


Figure 4-16 : Evolution de la concentration en traceur (unités arbitraires), à 2,7 $cm^3.s^{-1}$. a : à 0,01 s, b : 0,14 s et c : 0,50 s après l'injection.

Sur la Figure 4-16, nous pouvons distinguer les différences de comportement du traceur selon le canal emprunté. Nous pouvons également constater la dispersion de l'injection, en sortie de plaque, comme nous l'avions prévu à partir des champs de vitesse. Lors de son passage à proximité des volumes morts, le traceur diffuse de la zone de fortes vitesses vers ces volumes morts, sous l'effet du gradient de concentration. Puis il diffuse en sens inverse lorsque le gaz ne contient plus de traceur. Ce phénomène induit donc une dispersion de la réponse en sortie de plaque.

Les résultats de la simulation de l'injection d'un pseudo-Dirac de traceur dans la plaque serpentin sont présentés sur la Figure 4-17, pour différents débits. La simulation des phénomènes physiques a été effectuée dans la géométrie en trois dimensions. Le signal de sortie correspond donc ici à la fonction de transfert $G_P(p)$.

Nous pouvons remarquer sur les graphiques de la Figure 4-17 que, pour les débits les plus faibles, le pic de sortie est assez dispersé, à cause de l'effet important de la diffusion. Par contre, pour les débits les plus élevés, la plaque se comporte plutôt comme un réacteur piston, car les pics sont plus étroits. Quoi qu'il en soit, la plaque serpentin ne peut sans doute pas être représentée par un piston parfait sur toute la gamme des débits.

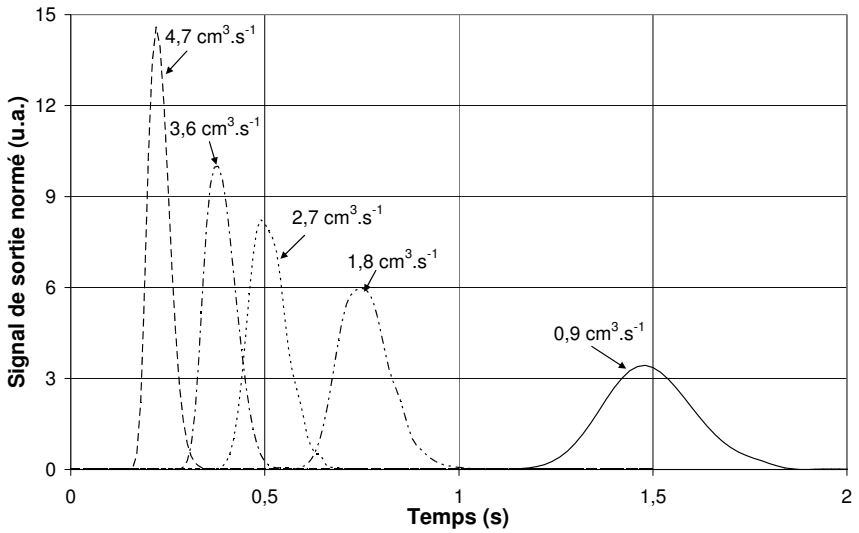


Figure 4-17 : Signaux de sortie (unités arbitraires) de l'injection simulée d'un pseudo-Dirac de traceur dans la plaque serpentin, pour différents débits.

Différents modèles de réacteur ont été testés au moyen du logiciel DTSPRO™. Intuitivement, nous avons estimé qu'un piston dispersif était approprié pour tenir compte de la diffusion observée dans l'ensemble de la plaque. En effet, deux contributions majeures peuvent expliquer la dispersion aléatoire dans la plaque serpentin : d'une part, la succession des séparations et des réunions des filets de fluide des canaux parallèles à chaque changement de direction, et d'autre part, la diffusion dans les volumes morts. Villermaux [112] propose un critère de Péclet pour la dispersion axiale :

$$Pe_A = \frac{u.L_{caract}}{\mathcal{D}_A} \qquad \textbf{(4.12)}$$

Et en régime laminaire, la dispersion axiale est la somme de deux contributions :

$$\mathcal{D}_A = \mathcal{D} + \frac{u^2.L_{caract}^{\ 2}}{192.\mathcal{D}} \qquad \textbf{(4.13)}$$

où L_{caract} est une longueur caractéristique de la dispersion, difficile à estimer dans notre cas, à cause de la somme des deux contributions (séparation et réunion des canaux, et diffusion moléculaire). Pour cette raison, cette relation n'a pas pu être appliquée dans notre cas.

Un autre modèle a aussi été utilisé pour ajuster les distributions de temps de séjour simulées : la cascade de mélangeurs. Il est équivalent au modèle de piston dispersif, mais plus commode d'emploi selon Villermaux [112]. Sur la Figure 4-18, nous avons comparé les différents signaux de sortie obtenus, après injection du pseudo-Dirac, avec les modèles de réacteurs suivants pour la fonction de transfert $G_P(p)$: (i) un piston dispersif, (ii) une cascade de mélangeurs et (iii) un piston idéal, modèle déduit des distributions expérimentales des temps de séjour. Ces signaux, calculés par DTSPRO™, ont été superposés pour un débit de 2,7 $cm^3.s^{-1}$ avec le signal de sortie obtenu par la simulation sous Femlab.

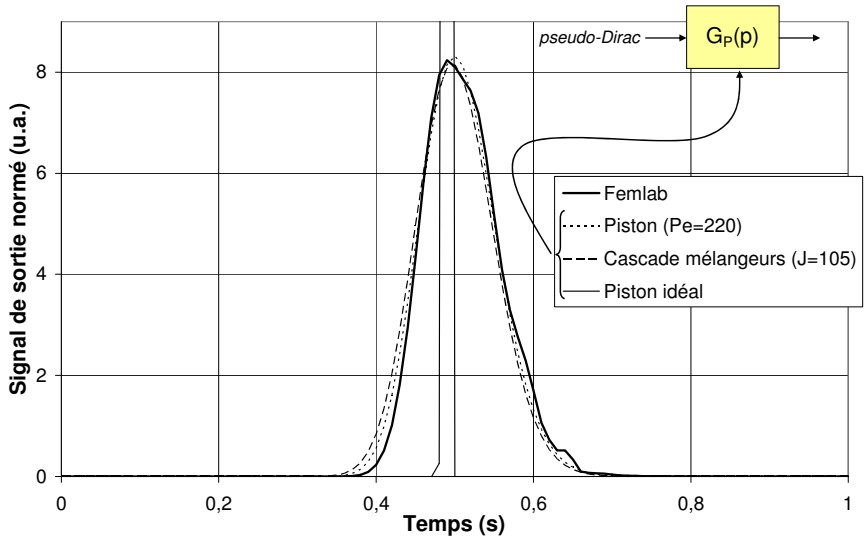


Figure 4-18 : Comparaison des modèles de réacteurs pour la distribution simulée des temps de séjour de la plaque serpentin, à 2,7 $cm^3.s^{-1}$. Signaux en unité arbitraire.

Le modèle du piston diffusif et celui de la cascade de mélangeurs sont satisfaisants pour représenter la fonction de transfert de la plaque serpentin $G_P(p)$ issue de la simulation sous Femlab, comme le montre la Figure 4-18. Dans le Tableau 4-3, nous avons rassemblé les valeurs des temps de séjour théoriques (relation (4.5)) et celles déterminées sur les distributions des temps de séjour simulées (moment d'ordre un), ainsi que les paramètres optimaux des deux modèles, c'est-à-dire le critère de Péclet pour le piston diffusif et le nombre de mélangeurs pour la cascade de mélangeurs.

Débit ($cm^3.s^{-1}$)	$\overline{t}_s$ théorique (s)	$\overline{t}_s$ simulé (s)	Pe	J
0,9	1,47	1,50	330	160
1,8	0,74	0,76	250	124
2,7	0,49	0,51	220	105
3,6	0,37	0,39	185	90
4,7	0,21	0,23	135	68

Tableau 4-3 : Temps de séjour moyens théoriques et issus des simulations, et paramètres optimaux des modèles de piston diffusif et de cascade de mélangeurs.

Dans le Tableau 4-3, nous pouvons remarquer que les temps de séjour moyens théoriques et estimés sont légèrement différents, d'une dizaine de pourcents au maximum. Cet écart s'explique par la dispersion numérique de la simulation, car le maillage n'est pas toujours adéquat pour des raisons de ressources informatiques. Le critère de Péclet vaut environ le double du nombre de mélangeurs en cascade, conformément à la relation proposée par Villermaux [112], qui donne de très bons résultats pour $J > 100$:

$$Pe \cong 2(J-1) \qquad \textbf{(4.14)}$$

Ces deux paramètres varient en fonction du débit de gaz, le critère de Péclet diminuant avec le débit. Cette évolution est prédite par les relations (4.12) et (4.13), desquelles on déduit que le critère de Péclet varie vraisemblablement avec l'inverse de la vitesse du fluide.

Pour comparer les distributions de temps de séjour expérimentales avec la simulation par Femlab, nous avons calculé, grâce à DTSPRO™, la réponse globale G(p) obtenue en utilisant le modèle de piston dispersif pour représenter la fonction de transfert $G_P(p)$ du circuit de distribution de la plaque serpentin. Les fonctions de transfert des raccords d'entrée / sortie

$G_{raccord,E}(p).G_{raccord,S}(p)$ et celles de l'entrée / sortie dans la plaque $G_{P,E}(p).G_{P,S}(p)$ sont toujours modélisées par la cascade de mélangeurs avec échange (Figure 4-10) issue des expériences. La distribution des temps de séjour expérimentale est comparée sur la Figure 4-19, pour un débit de 2,7 $cm^3.s^{-1}$, avec les deux modèles de piston représentant $G_P(p)$.

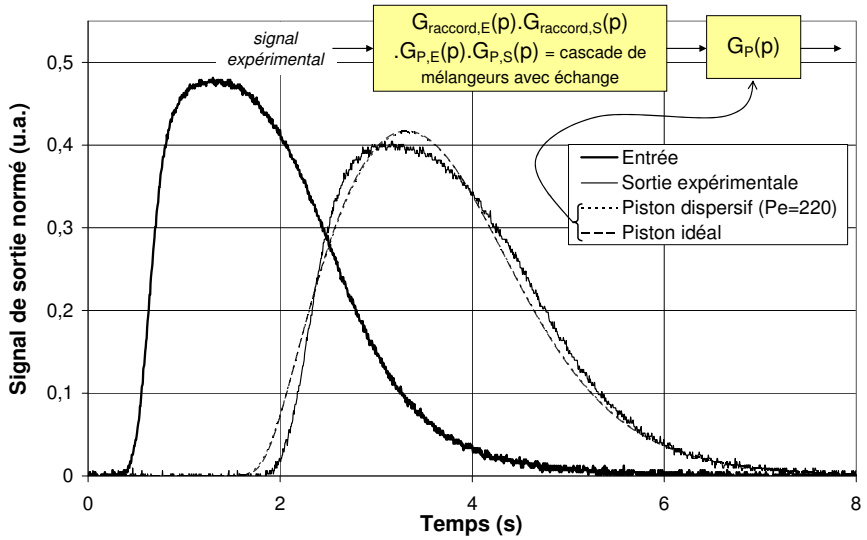


Figure 4-19 : Comparaison des signaux de sortie (unités arbitraires) expérimentaux et modélisés de la plaque serpentin, à 2,7 $cm^3.s^{-1}$.

Sur la Figure 4-19, nous pouvons remarquer que les deux modèles de piston, dispersif ou non, donnent quasiment les mêmes signaux en sortie, qui ne sont pas discernables graphiquement, et proches du signal obtenu expérimentalement. Cette comparaison montre que la fonction de transfert du système d'entrée / sortie du montage expérimental (raccords et entrée / sortie dans la plaque) est prépondérante sur le signal obtenu et qu'expérimentalement, il n'est pas possible de distinguer le réacteur piston idéal du piston dispersif. Cependant, sur la Figure 4-18, le modèle de piston idéal, qui a été déterminé à partir des signaux expérimentaux, ne permet pas de représenter de manière satisfaisante la distribution des temps de séjour issues de la simulation de l'écoulement, c'est-à-dire la fonction de transfert $G_P(p)$. Il semble donc, en conclusion, que la distribution des gaz sur la plaque serpentin puisse être représentée par un piston dispersif.

- <u>Ecoulement et distribution des temps de séjour dans la plaque plots</u>

La simulation de l'écoulement dans la plaque plots par Femlab a été directement réalisée en 3 dimensions, à cause de la complexité de la représentation du système de distribution de 13 entrées (ou sorties). Le module de la vitesse est représenté sur la Figure 4-20, pour un débit de 2,7 $cm^3.s^{-1}$, et dans le plan correspondant à la moitié de la hauteur des plots.

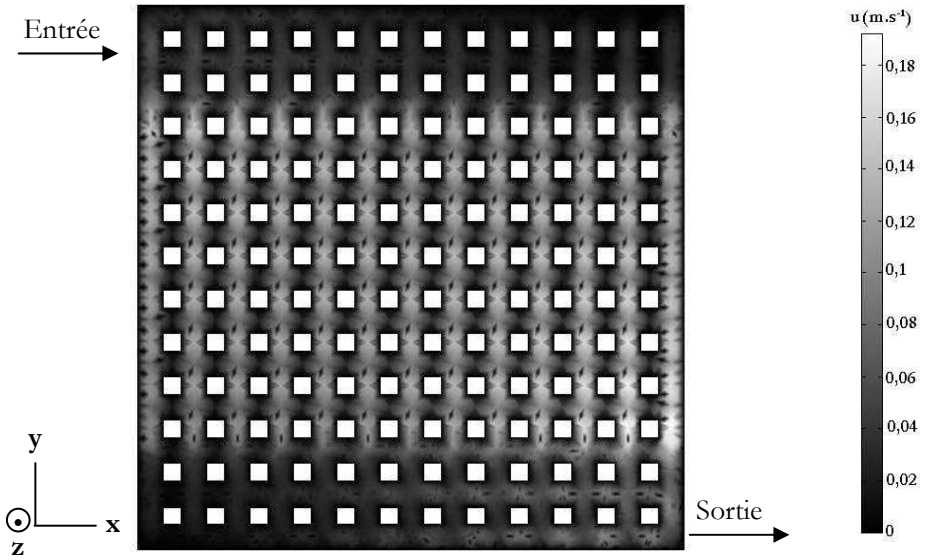


Figure 4-20 : Module de la vitesse dans la plaque plots, à 2,7 cm^3.s^{-1}.

Sur la Figure 4-20, nous pouvons remarquer que les vitesses moyennes dans la plaque plots sont environ 10 fois plus faibles que celles de la plaque serpentin, pour le même débit (Figure 4-14). En effet, la section de passage est beaucoup plus importante dans le cas de la plaque plots. La vitesse est assez homogène sur la majeure partie de la plaque, mais elle est relativement faible entre les plots, suivant l'axe x, et pour les deux premières et les deux dernières rangées de plots, suivant l'axe y. Pour ces rangées, la profondeur des canaux est en fait plus importante, comme le montre la Figure 4-1b. Compte tenu du maillage, il apparaît sur la Figure 4-20 des irrégularités au niveau de la vitesse, qui se répètent périodiquement, mais qui n'ont aucun sens physique.

Dans les trois ou quatre premiers trous du système de distribution, en entrée et en sortie, c'est-à-dire respectivement dans le coin supérieur gauche et le coin inférieur droit de la Figure 4-20, la vitesse du gaz est plus importante, si bien que quasiment la totalité du débit y passe. Ce phénomène est illustré sur la Figure 4-21.

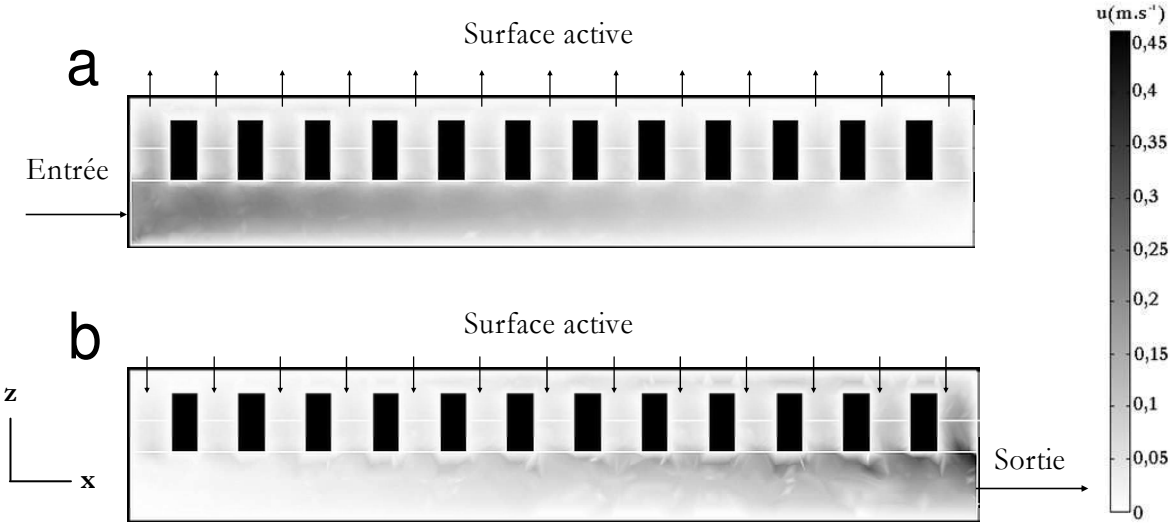


Figure 4-21 : Module de la vitesse dans les systèmes de distribution du gaz dans la plaque plots, à 2,7 cm^3.s^{-1}. a : en entrée, b : en sortie.
Pour des raisons de lisibilité, l'échelle a été inversée.

Les vitesses dans le système d'entrée / sortie de la plaque plots, représentées sur la Figure 4-21 pour un débit de 2,7 $cm^3.s^{-1}$, montrent que les trous les plus proches de l'entrée et de la sortie servent au passage du fluide. Il s'ensuit que le gaz se dirige principalement selon la diagonale entrée / sortie, c'est-à-dire du coin supérieur gauche de la Figure 4-20 au coin inférieur droit. De plus, comme la vitesse du fluide est faible et qu'il existe vraisemblablement de nombreux volumes morts dans la plaque, l'effet de la diffusion doit être important. Calculons le critère de Péclet à différents endroits de la plaque, pour un débit de 2,7 $cm^3.s^{-1}$, c'est-à-dire pour le champ de vitesse de la Figure 4-20. Nous avons choisi la distance entre les plots, 2,4 mm, comme longueur caractéristique apparaissant dans la relation (4.11). Le critère de Péclet vaut environ 20 le long de la diagonale entrée / sortie ; la convection est donc majoritaire. Par contre, dans les coins opposés de la plaque par rapport à cette diagonale, ce critère vaut environ 4 ; le transport s'effectue majoritairement par diffusion. Ceci est illustré sur la Figure 4-22.

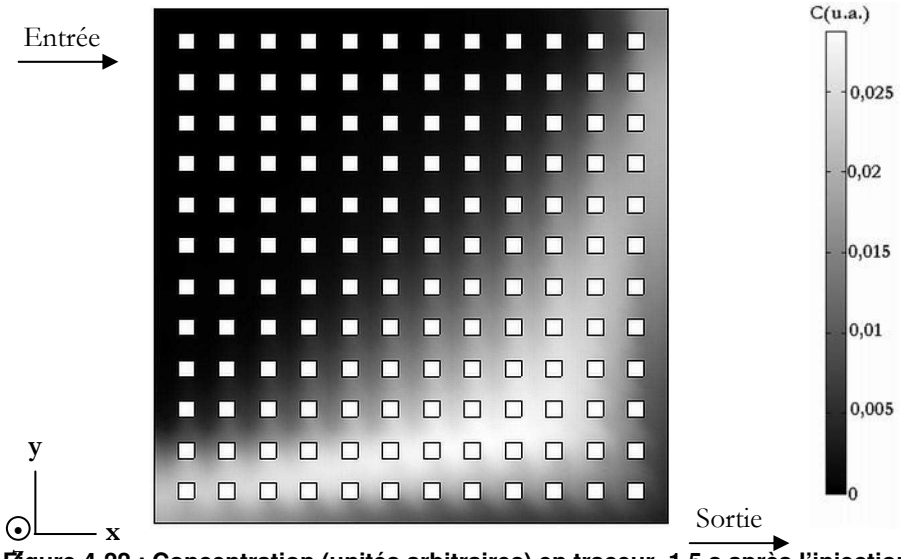


Figure 4-22 : Concentration (unités arbitraires) en traceur, 1,5 s après l'injection du pseudo-Dirac, pour la plaque plots à 2,7 $cm^3.s^{-1}$.

Le champ de concentration de la Figure 4-22 montre qu'une partie du traceur atteint rapidement la sortie, en se déplaçant le long de la diagonale d'entrée / sortie, alors que dans les autres coins de la plaque, le traceur est « en retard », car transporté par diffusion.

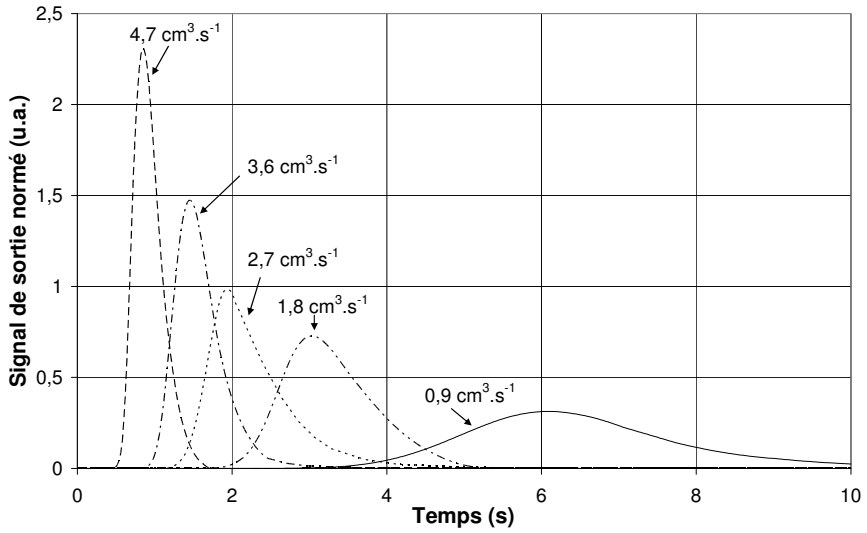


Figure 4-23 : Signaux de sortie (unités arbitraires) de l'injection simulée du pseudo-Dirac dans la plaque plots, pour différents débits.

Après avoir simulé l'écoulement des gaz pour différents débits, nous avons simulé l'injection du pseudo-Dirac de traceur pour déterminer la distribution des temps de séjour. La Figure 4-23 rassemble les signaux de sortie issus de la simulation par Femlab. Nous pouvons retrouver des caractéristiques similaires aux signaux obtenus pour la plaque serpentin (Figure 4-17) : plus le débit de gaz diminue, plus le pic est dispersé, parce que la diffusion devient plus influente. On notera que, comme le volume d'analyse de la plaque plots est supérieur à celui de la plaque serpentin, les temps de séjour moyens sont plus élevés pour la plaque plots, à même débit.

Pour vérifier la compatibilité des simulations avec les résultats expérimentaux, nous avons comparé, tout comme nous l'avons fait pour la plaque serpentin, les modèles de réacteurs permettant de représenter la fonction de transfert de la plaque. Les résultats, obtenus grâce à DTSPRO™ sont présentés sur la Figure 4-24.

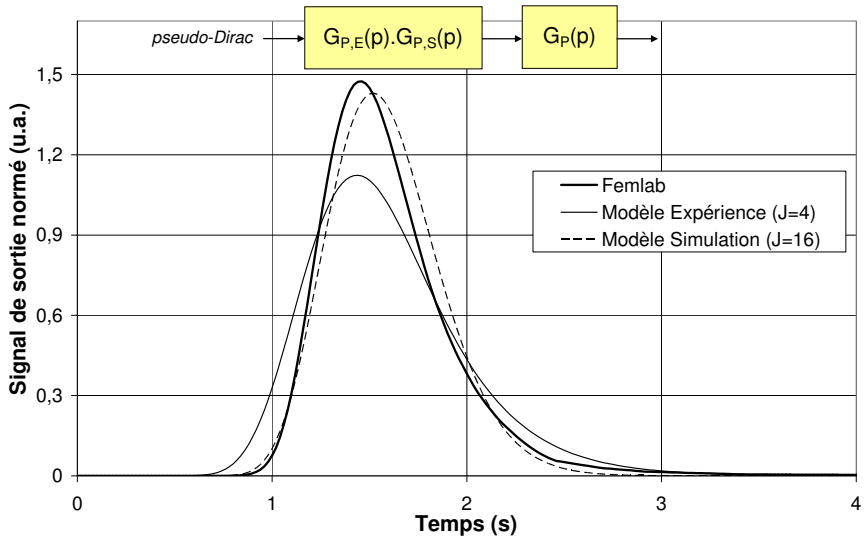


Figure 4-24 : Comparaison des modèles de réacteurs pour la distribution simulée des temps de séjour de la plaque plots, à 3,6 $cm^3.s^{-1}$. Signaux en unités arbitraires.

La plaque plots a été simulée avec son système d'entrée / sortie, représenté en coupe sur la Figure 4-21. La fonction de transfert associée $G_{P,E}(p).G_{P,S}(p)$ ne fait pas partie de celle du circuit de distribution de gaz sur la surface active $G_P(p)$. Dans le modèle expérimental exposé dans le paragraphe précédent, nous l'avions modélisée par une cascade de mélangeurs avec échange, modèle déterminé pour les raccords d'entrée / sortie de la plaque (*i.e.* la fonction de transfert $G_{raccord,E}(p).G_{raccord,S}(p)$). Par rapport aux distributions des temps de séjour issues de la simulation par Femlab, ce modèle ne nous semble pas approprié, car le pic correspondant est très dispersé. Nous avons préféré utiliser un modèle de piston idéal. Nous estimons que, même s'il ne représente probablement pas exactement l'écoulement dans le système de distribution d'entrée / sortie, il s'en approche plus que le modèle des mélangeurs en cascade avec échange. Les modèles référés « expérience » et « simulation » sur la Figure 4-24 sont détaillés sur la Figure 4-25.

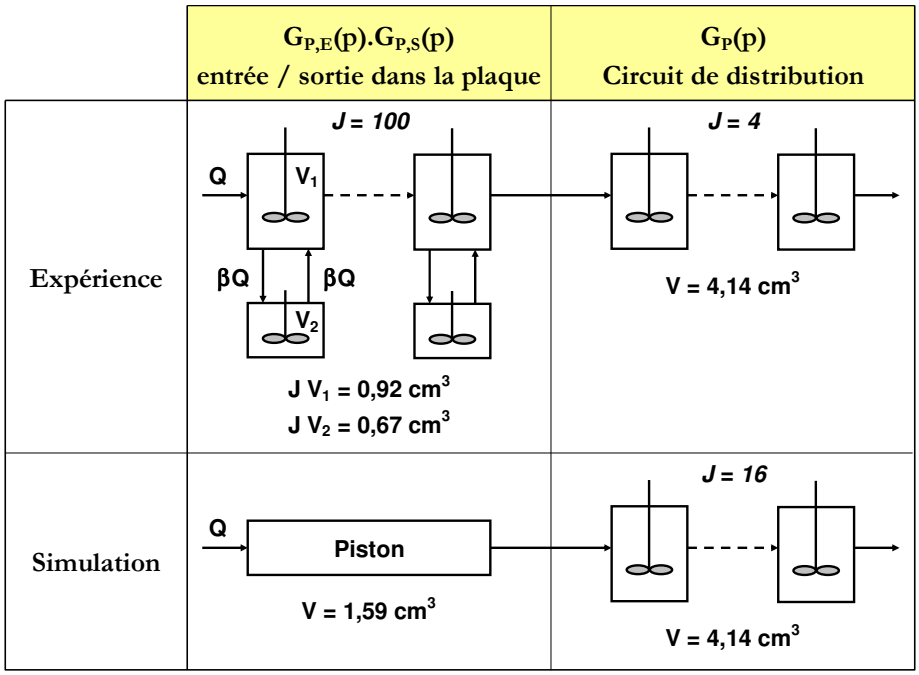


Figure 4-25 : Modèles utilisés pour les distributions simulées des temps de séjour de la Figure 4-24.

A noter que les volumes utilisés pour les modèles de la Figure 4-25 ne correspondent pas exactement à ceux déterminés par les dimensions de la plaque (Tableau 4-1), car, pour la simulation, nous avons légèrement simplifié la géométrie, et en particulier, certaines formes arrondies ont été dessinées par des traits rectilignes. Sur la Figure 4-24, nous pouvons remarquer que la fonction de transfert du système de distribution d'entrée / sortie $G_{P,E}(p).G_{P,S}(p)$ est influente sur les distributions de temps de séjour, à cause de son volume important par rapport à celui de la plaque elle-même. Le nombre de mélangeurs en cascade modélisant le circuit de distribution doit vraisemblablement être plus élevé que 4, nombre déterminé à partir des distributions des temps de séjour expérimentales. Sur la gamme de débits étudiés, le nombre optimal de mélangeurs en cascade oscille entre 12 et 16, sans être apparemment lié au débit, comme le montre le Tableau 4-4.

Débit ($cm^3.s^{-1}$)	$\overline{t_s}$ théorique (s)	$\overline{t_s}$ simulé (s)	J
0,9	6,17	6,54	12
1,8	3,08	3,27	16
2,7	2,06	2,30	13
3,6	1,54	1,60	16
4,7	0,88	0,93	13

Tableau 4-4 : Temps de séjour moyens théoriques et issus des simulations, et nombre optimal de mélangeurs.

Dans le Tableau 4-4, nous avons rassemblé les valeurs des temps de séjour théoriques (relation (4.5)) et mesurés sur les distributions des temps de séjour simulées par Femlab. Tout comme pour la plaque serpentin, nous constatons un écart de quelques pourcents entre ces deux valeurs.

Afin de valider le modèle de la cascade de 16 mélangeurs par rapport aux distributions des temps de séjour expérimentales, nous avons simulé, grâce à DTSPRO™, la fonction de transfert globale G(p) en utilisant les modèles de réacteurs de la Figure 4-25 et en injectant le signal d'entrée expérimental. Dans les deux cas (modèles « Expérience » et « Simulation »), la fonction

de transfert des raccords d'entrée / sortie $G_{raccord,E}(p).G_{raccord,S}(p)$ est représentée par la cascade de mélangeurs avec échange (Figure 4-10), issue des distributions de temps de séjour expérimentales. Les différentes réponses obtenues sont reportées sur la Figure 4-26, et comparées avec le signal expérimental.

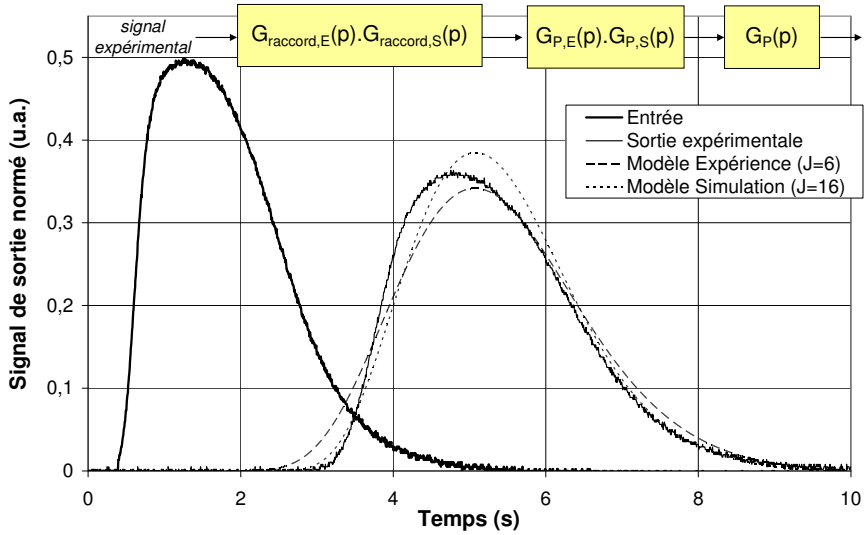


Figure 4-26 : Comparaison des signaux de sortie (unités arbitraires) expérimentaux et modélisés de la plaque plots, à 2,8 $cm^3.s^{-1}$.

Contrairement à la plaque serpentin (Figure 4-19), les modèles issus des expériences et des simulations par Femlab fournissent des réponses significativement différentes, mais qui encadrent la réponse expérimentale. L'incertitude sur la fonction de transfert pour le système d'entrée / sortie global (*i.e.* celle des raccords $G_{raccord,E}(p).G_{raccord,S}(p)$ et l'entrée / sortie dans la plaque $G_{P,E}(p).G_{P,S}(p)$) est très importante, ce qui complique la recherche du modèle de réacteur pour le circuit de distribution sur la surface active. Quoiqu'il en soit, l'hydrodynamique dans la plaque plots est équivalente à une cascade de J mélangeurs, où J vaut entre 4 et 16.

En conclusion, l'écoulement des gaz dans les plaques monopolaires a pu être décrit par deux approches différentes et complémentaires. La distribution des temps de séjour est intéressante pour sa rapidité de mise en œuvre, et pour les modèles de réacteur que l'on peut en déduire. Dans notre cas, l'une des principales difficultés réside dans la détermination de la fonction de transfert du système d'entrée / sortie, car son volume est relativement important par rapport au circuit de distribution sur la surface active. A partir des distributions des temps de séjour expérimentales, nous avons déduit des modèles simples de réacteurs pour le circuit de distribution des gaz sur les plaques : un réacteur piston idéal pour la plaque serpentin, et une cascade de 4 à 6 mélangeurs pour la plaque plots. La simulation de l'écoulement par un logiciel de calcul, quant à elle, fournit des informations intéressantes sur l'écoulement local dans les plaques, notamment la présence de volumes morts, ou de zones où la diffusion est prépondérante sur la convection. L'injection d'un traceur nous a permis de simuler les distributions des temps de séjour, que nous avons comparées aux modèles issus des expériences. Les résultats se rejoignent, même si les modèles issus des distributions simulées des temps de séjour sont plus raffinés : un réacteur piston dispersif pour la plaque serpentin et une cascade de 12 à 16 mélangeurs pour la plaque plots.

La plaque serpentin nous semble plus adéquate que la plaque plots pour le fonctionnement en pile, d'une part, car la concentration moyenne en réactif y est légèrement

supérieure et, d'autre part, car les vitesses y sont plus élevées, à débit identique. L'augmentation de la vitesse dans la plaque doit être favorable à l'évacuation de l'eau liquide éventuellement présente, et facilite le renouvellement du réactif par un transport plus convectif que diffusif.

4.2 Propriétés du Nafion® en fonction de l'humidité

Les membranes polymères en Nafion® sont largement utilisées comme électrolyte dans de nombreux procédés tels que la production de chlore ou la régénération d'acides usés. De part ses propriétés de conduction de protons, de stabilités chimique et mécanique, le Nafion® est aussi la membrane de prédilection dans les piles à combustible à membrane. Dans cette application particulière, selon les conditions opératoires, le Nafion® n'est pas toujours en équilibre avec une solution aqueuse, mais aussi avec un gaz plus ou moins humidifié. Il s'ensuit que les données expérimentales sont, dans ce cas, assez restreintes et plus ou moins cohérentes entre elles. Or, la connaissance des propriétés telles que la sorption de l'eau, la conductivité ionique et la diffusion de l'eau est primordiale pour la simulation.

L'objectif de cette étude est de modéliser la sorption de l'eau dans le Nafion® et sa conductivité protonique, dans une gamme de température s'étalant de 20°C à 80°C, domaine de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane polymère.

• Sorption de l'eau dans le Nafion®

Le prétraitement subi par la membrane influe sur la sorption de l'eau. Ainsi, Yeo et Yeager [118] distinguent trois types de membranes perfluorosulfonate, selon le prétraitement :

- « E-form » *(expanded form)*, traitée dans l'eau bouillante.
- « N-form » *(normal form)*, séchée sous vide à 80°C.
- « S-form » *(shrunken form)*, séchée sous vide à 105°C ou dans un dessiccateur contenant P_2O_5. En général, on considère que le pressage à chaud des assemblages membrane-électrodes conduit à cette forme de Nafion®.

▪ <u>Modélisation de la sorption de la vapeur d'eau</u>

Nous avons essayé de recenser différentes isothermes de sorption dans la littérature. Les études expérimentales retenues, qui concernent la nuance 117 de Nafion®, sont les suivantes :

1. Reucroft [119] a établi l'isotherme de sorption à 20°C, à l'aide d'une microbalance. L'échantillon de Nafion® est séché toute une nuit sous un flux d'azote à 95°C avant la mesure.

2. Legras [120] a utilisé des membranes prétraitées dans l'acide nitrique bouillant pendant 2 heures. L'isotherme de sorption a été établie à 25°C, grâce à une microbalance.

3. Les échantillons de Zawodzinski [121] ont été séchés pendant plusieurs jours avec P_2O_5. L'isotherme a été déterminée à 30°C à l'aide d'une microbalance.

4. Gates [122] a établi l'isotherme de sorption à 60°C par gravimétrie. La membrane est traitée dans l'eau bouillante, et séchée sous vide à 105°C à la fin de chaque mesure.

5. Hinatsu [123] a déterminé l'isotherme de sorption à 80°C par gravimétrie, sur un échantillon séché sous vide à 105°C.

Nous avons choisi de représenter les isothermes en traçant le contenu en eau λ de la membrane en fonction de l'activité de l'eau a_{H2O}, le contenu en eau étant le nombre de molécules d'eau par site sulfonate SO_3^-.

La vapeur d'eau est considérée comme un gaz parfait, si bien que son activité est simplement définie comme le rapport de la pression de vapeur par la pression de vapeur saturante, à la température considérée :

$$a_{H2O} = \frac{P_{H2O}}{P^{sat}_{H2O}} \quad \textbf{(4.15)}$$

Dans l'étude de Reucroft [119], les isothermes sont représentées en masse d'eau par masse de Nafion®. Sachant que la masse équivalente du Nafion® 117 est de 1100 $g.eq^{-1}$, un contenu en eau égal à 1 équivaut alors à un rapport massique d'environ 0,016 $g_{H2O}.g_N^{-1}$ [119]. Les isothermes de Legras [120] sont représentées en volume d'eau (conditions normales de température et de pression) par masse de Nafion®. Ainsi, comme le volume molaire normal est de 22414 cm^3, un contenu en eau de 1 équivaut à un volume massique de 20,4 cm^3(CNTP).g_N^{-1}. Ces deux relations nous permettent donc de superposer, sur la Figure 4-27, les cinq isothermes de sorption proposées en fonction du contenu en eau.

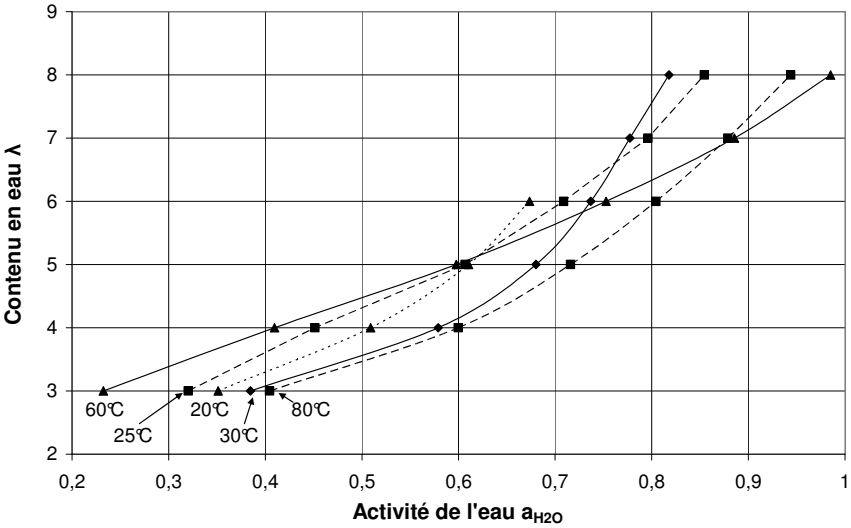


Figure 4-27 : Superposition des cinq isothermes issues de la littérature (voir références dans le texte).

Les points représentés sur la Figure 4-27 ne correspondent pas aux points expérimentaux, mais proviennent de l'interpolation des isothermes de sorption aux valeurs entières de contenu en eau. Comme nous le verrons par la suite, ceci facilite la modélisation des différentes isothermes. Nous pouvons constater un manque de cohérence des données ; les isothermes n'évoluent pas de manière ordonnée avec la température. Le prétraitement de la membrane joue sans doute un rôle important sur la sorption de l'eau. Selon les observations de Hinatsu [123], la sorption de la vapeur dans les formes N et S de Nafion® est identique. Il s'ensuit que la forme E de Nafion® se comporte vraisemblablement différemment, et nous estimons que les isothermes à 25°C et 60°C devraient être écartées du graphique.

Dans la littérature, nous avons pu trouver différents modèles pour la sorption de l'eau dans le Nafion®. Thampan [124] a utilisé l'équation de Brunauer-Emmet-Teller (BET) qui représente l'adsorption de plusieurs couches de molécules sur une surface. Au vu des résultats obtenus, le modèle ajuste de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. Cependant, nous pouvons mettre en doute sa signification physique. La structure du Nafion® et le mécanisme de sorption de l'eau restent assez mal connus. Par exemple, dans le modèle de Gierke [125], les sites sulfonates se regroupent en granules (ou *« clusters »)* sphériques, de 2 à 5 nanomètres de diamètre et qui sont connectées par des canaux étroits d'un nanomètre de diamètre. La sorption de l'eau s'effectue à l'intérieur de ces granules. Dans le modèle d'Eisenberg [126], les paires d'ions (*i.e.* un site sulfonate et un proton) forment des agrégats de quelques entités, voire des granules, de

formes irrégulières. Dans ces deux configurations, est-ce que l'adsorption de plusieurs couches d'eau est réaliste ?

L'équation de Park (isotherme multi-mode), utilisée par exemple par Detallante [127] dans le cas de la sorption de l'eau dans les membranes polyimide, décrit des systèmes où l'interaction eau-polymère est forte. Ce modèle rassemble trois types d'interactions : la sorption de type Langmuir, l'agrégation des molécules d'eau et la loi de Henry. L'ajustement des données expérimentales est satisfaisant, mais comporte cinq paramètres, ce qui occasionne une faible confiance statistique. Selon les auteurs de cette étude, ce modèle n'est pas adapté au cas des ionomères, tels que le Nafion®. Ils conseillent alors de décrire la première partie de l'isotherme en considérant que les groupements sulfonates réagissent comme des sites de Langmuir, et la seconde partie par le modèle de Flory-Huggins.

Hinatsu [123], ainsi que Springer [24], ont simplement modélisé les données expérimentales avec un polynôme du troisième ordre. L'ajustement est satisfaisant, mais l'équation n'a aucun sens physique.

Nous nous sommes intéressés au modèle de Flory-Huggins, proposé par Futerko [128]. Il s'agit d'un modèle simple, car il ne comporte que deux paramètres et décrit des systèmes où la taille d'un des composants est très supérieure à celle de l'autre. Dans notre cas, il semble donc adapté à la description des molécules d'eau dans la matrice polymère. La variable de composition est la fraction volumique de polymère :

$$\phi_N = \frac{r}{r+\lambda} \tag{4.16}$$

où r est défini comme le rapport des volumes molaires de polymère (en équivalents) et de l'eau, selon :

$$r = \frac{EW_N / \varrho_N}{M_{H2O} / \varrho_{H2O}} \tag{4.17}$$

Nous avons utilisé les valeurs de Futerko [128] : M_{H2O} = 18 g.mol^{-1}, EW_N = 1100 g.eq^{-1}, ϱ_{H2O} = 1 g.cm^{-3} et ϱ_N = 2 g.cm^{-3}. L'activité de l'eau est donnée par l'équation de Flory-Huggins :

$$a_{H2O} = (1-\phi_N)\exp\left[\left(1-\frac{1}{r}\right)\phi_N + \chi.\phi_N^{\,2}\right] \tag{4.18}$$

dans laquelle χ est le paramètre d'interaction de Flory qui représente les interactions moléculaires entre le polymère et l'eau. Nous avons légèrement modifié ce modèle en y introduisant les mêmes déviations de Futerko [128]. En effet, comme le complexe [$—SO_3^- \cdots {}^+H_3O$] est très stable, la fraction volumique de polymère est corrigée par λ_c qui représente la fraction de groupements sulfonates convertis en complexes. Ceci nous conduit à modifier la relation (4.16) en :

$$\phi_N = \frac{r+\lambda_c}{r+\lambda} \tag{4.19}$$

Pour déterminer λ_c, nous avons utilisé la constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe :

$$–SO_3H + H_2O \rightleftarrows [–SO_3^- \cdots {}^+H_3O]$$

En supposant que le mélange est idéal, la constante d'équilibre K de cette réaction s'écrit :

$$K = \frac{\lambda_c}{(1-\lambda_c)\, a_{H2O}} \qquad \textbf{(4.20)}$$

Selon Futerko [128], le paramètre d'interaction χ varie linéairement avec la variable de composition ϕ_N. Il est donc défini par :

$$\chi = B + C\,\phi_N \qquad \textbf{(4.21)}$$

où B et C sont des constantes, à température donnée.

Nous avons déterminé les paramètres K, B et C à partir de l'isotherme provenant des mesures de Hinatsu [123]. Les raisons de ce choix sont :

- la bonne définition de l'isotherme grâce au nombre important de points de mesure,
- l'utilisation simple et directe du polynôme d'ajustement,
- la comparaison des valeurs des paramètres avec celles de Futerko [128].

Nous avons cherché les trois paramètres optimaux K, B et C modélisant cette isotherme, en remarquant que le système formé par les équations (4.18), (4.19) et (4.20) est implicite. Pour cela, nous avons calculé le contenu en eau en équilibre avec des valeurs définies d'activité de l'eau (101 valeurs entre 0 et 1, avec un pas constant de 0,01) à l'aide du polynôme [123] représentant l'isotherme de sorption à 80°C :

$$\lambda = 0{,}300 + 10{,}8\, a_{H2O} - 16{,}0\, a_{H2O}^{\,2} + 14{,}1\, a_{H2O}^{\,3} \qquad \textbf{(4.22)}$$

Les paramètres K, B et C sont ajustés en minimisant la somme des résidus, sur toutes les valeurs de contenu en eau λ précédemment calculées :

$$e(\lambda) = \left(a_{H2O}(\lambda) - a_{H2O,\,est}(\lambda)\right)^2 \qquad \textbf{(4.23)}$$

où $a_{H2O,est}$ est l'activité de l'eau estimée par le modèle modifié de Flory-Huggins, pour la valeur λ du contenu en eau.

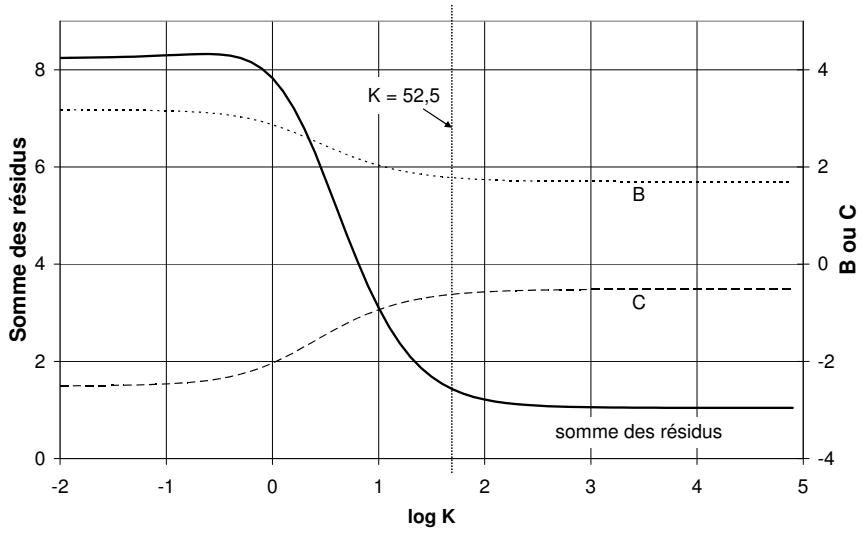


Figure 4-28 : Evolution de la somme des résidus et des paramètres optimaux B et C en fonction du logarithme de K.

L'optimisation est délicate, car le paramètre K a un poids très différent par rapport à celui de B et C, dans le système d'équations. Il s'ensuit que la convergence n'est satisfaisante si l'on ajuste les trois paramètres en même temps. Nous avons donc fixé la valeur de K dans la gamme 10^{-2} à 10^{5}, et recherché les paramètres B et C optimaux pour chaque valeur de K. Nous avons

représenté sur la Figure 4-28 la l'évolution de la somme des résidus et des paramètres optimaux B et C en fonction de K.

Nous remarquons sur cette figure que le système n'a pas de minimum dans la gamme des valeurs choisies pour K. Plus vraisemblablement, l'optimum devrait être obtenu lorsque K tend vers l'infini. La solution proposée par Futerko [128], à K = 52,5, n'apparaît donc pas comme optimale. Lorsque la constante d'équilibre K est infinie, la réaction de formation du complexe n'est plus équilibrée, mais totale dans le sens direct :

$$-SO_3H + H_2O \longrightarrow [-SO_3^- \cdots {}^+H_3O]$$

Tous les sites sulfonates sont alors complexés et il s'ensuit que λ_c tend vers 1. Ce résultat mathématique est intéressant, car il rejoint certaines observations expérimentales. En effet, par spectroscopie RMN, Bunce [129] a remarqué que si la membrane Nafion® est séchée sous vide, à température ambiante pendant une longue période, son contenu en eau tend vers un. Par contre, si elle est séchée à une température supérieure à 100°C ou dans un dessiccateur contenant du P_2O_5, le contenu en eau tend vers zéro. L'étude du séchage et de la stabilité thermique du Nafion® par Yeo [130] apporte des résultats plus précis. Lorsque les échantillons sont placés sous vide pendant plusieurs jours, il apparaît qu'à 25°C le contenu en eau tend vers 1,37, alors qu'à 80°C il tend vers 0,89. Quand le contenu en eau tend vers 1, l'acide sulfonique ($—SO_3H$) est mono-hydraté ($[—SO_3^- \cdots {}^+H_3O]$), et ce dernier est donc extrêmement stable dans la gamme de température 20°C-80°C.

Compte tenu des ces observations expérimentales, la valeur de λ_c a donc été fixée à 1. L'optimisation sur les deux paramètres B et C conduit à :

$$B(80°C) = 1{,}747 \text{ et } C(80°C) = -0{,}595$$

Nous avons tracé sur la Figure 4-29 les deux isothermes obtenues, c'est-à-dire par les expériences de Hinatsu [123] (sous la forme du polynôme d'ajustement) et par le modèle, faisant intervenir les paramètres B et C.

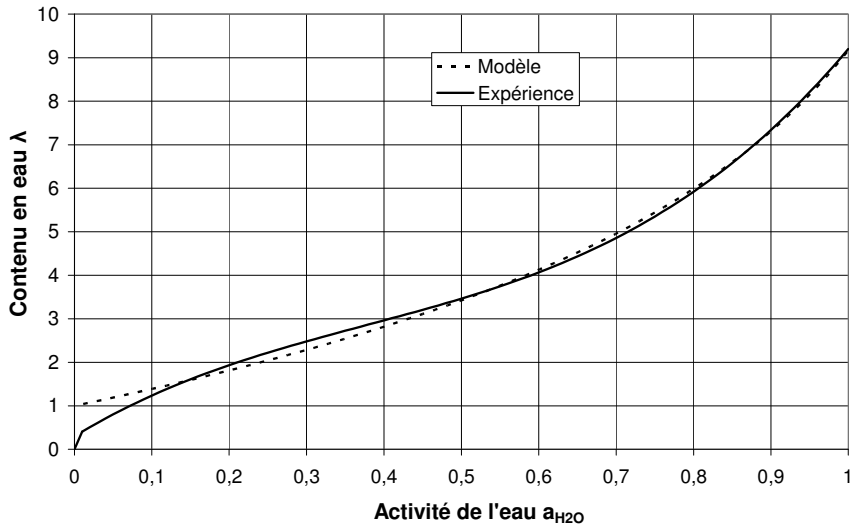


Figure 4-29 : Comparaison de l'isotherme expérimentale [123] à 80°C avec le modèle proposé.

Le modèle que nous avons établi est assez satisfaisant par rapport aux expériences, comme le montre la Figure 4-29. Aux plus faibles valeurs d'activité, notre modèle s'écarte de l'isotherme expérimentale et ne tend pas vers zéro, mais vers λ_c, c'est-à-dire 1. Ceci pourrait apparaître regrettable à première vue, mais pour notre objectif, nous nous en satisfaisons car :

- les conditions dans lesquelles ont été déterminées les isothermes sont éloignées du fonctionnement en pile à combustible. En effet, lors des mesures, la membrane est séchée entre chaque point de mesure, ce qui fait tendre le contenu en eau vers zéro. Dans l'assemblage membrane-électrodes d'une pile à combustible, la membrane n'est jamais séchée à l'extrême, pour éviter le délaminage de l'électrode ; le contenu en eau ne doit vraisemblablement pas être inférieur à 1.
- dans un fonctionnement « normal » en pile à combustible, les gaz sont relativement humides et les très faibles valeurs d'activité d'eau ne devraient pas être rencontrées.

▪ Détermination de l'enthalpie partielle de sorption

L'extrapolation de l'isotherme de sorption avec la température nécessite la valeur de l'enthalpie partielle de sorption Δh_{H2O}. Celle-ci correspond à la variation d'enthalpie résultant de la sorption d'une très faible quantité d'eau dans une très grande quantité de Nafion®. Elle est définie comme la dérivée partielle de l'enthalpie intégrale de sorption $\Delta H_{sorption}$:

$$\Delta h_{H2O} = \left(\frac{\partial \, \Delta H_{sorption}}{\partial \, n_{H2O}} \right)_{T,P,m_N} \qquad \textbf{(4.24)}$$

L'enthalpie intégrale de sorption $\Delta H_{sorption}$ est la chaleur dégagée (ou absorbée) lors de la sorption d'eau pure dans du Nafion®, à température et pression constantes. De plus, l'enthalpie partielle de sorption Δh_{H2O} peut être déterminée, selon l'équation de Gibbs-Helmholtz, en calculant la dérivée de l'activité de l'eau avec la température :

$$\Delta h_{H2O} = R \left(\frac{\partial \ln a_{H2O}}{\partial (1/T)} \right)_{P,nH2O,m_N} = R \left(\frac{\partial \ln a_{H2O}}{\partial (1/T)} \right)_{P,(\lambda \text{ ou } \phi_N)} \qquad \textbf{(4.25)}$$

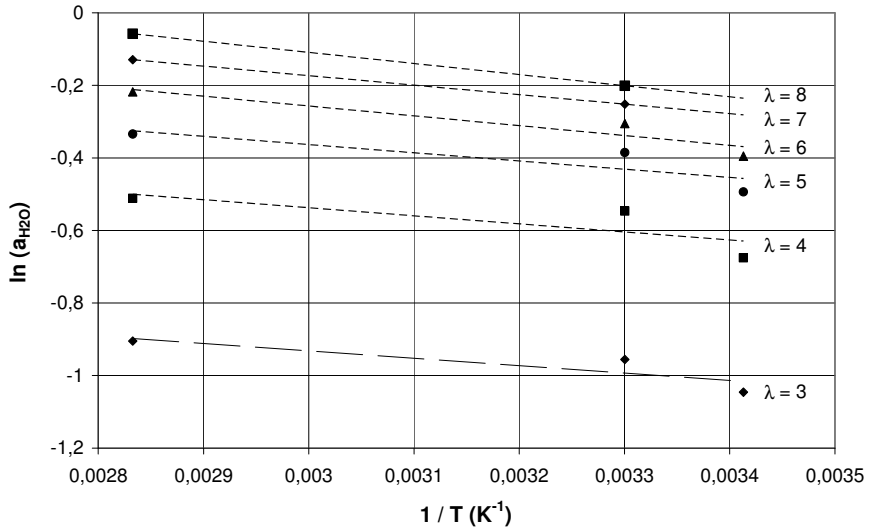


Figure 4-30 : Détermination graphique de l'enthalpie partielle de sorption à partir des isothermes à 20°C, 30°C, et 80°C de la Figure 4-27.

Il est possible de déterminer l'enthalpie partielle de sorption à partir des différentes isothermes de sorption présentées auparavant, suivant la relation (4.25). Il suffit de tracer le logarithme népérien de l'activité de l'eau en fonction de l'inverse de la température, à contenu en eau fixé (ou fraction volumique de polymère). La pente des droites obtenues est alors égale à $\Delta h_{H2O}/R$. Nous avons représenté les différents points obtenus sur la Figure 4-30, pour des contenus en eau variant entre 3 et 8. Nous avons utilisé les données de la Figure 4-27, en

écartant les isothermes à 25°C et 60°C, qui ne correspondent pas à la forme N ou S de Nafion®. Le tracé est facilité par le fait que nous disposons directement des points pour un contenu en eau fixé.

La cohérence des résultats de la Figure 4-30 est assez mauvaise, car les données proviennent de trois études différentes. Nous avons néanmoins tracé les droites optimales, bien que la précision soit faible à cause du très faible nombre de points. L'enthalpie partielle de sorption Δh_{H2O} est immédiatement déduite (la pente des droites vaut Δh_{H2O} / R). Nous avons représenté son évolution en fonction du contenu en eau sur la Figure 4-31.

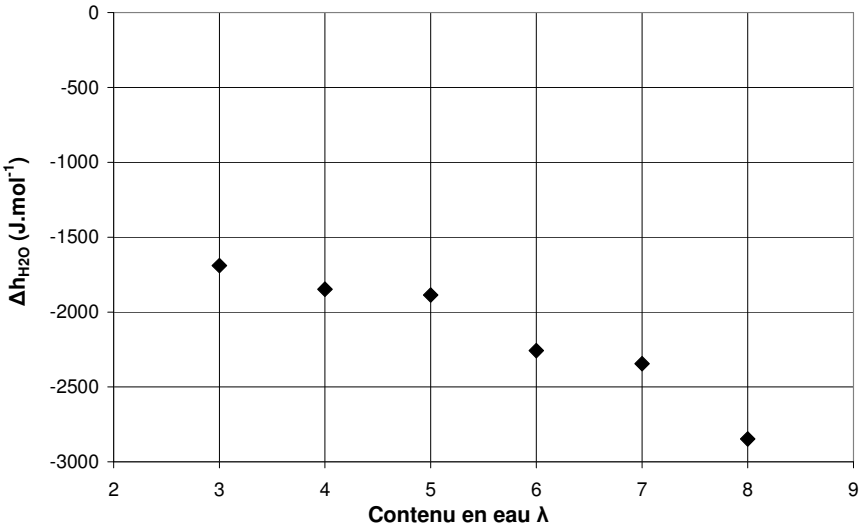


Figure 4-31 : Evolution de l'enthalpie partielle de sorption en fonction du contenu en eau.

On note sur la Figure 4-31 que l'ordre de grandeur de l'enthalpie partielle de sorption correspond aux 2 kJ.mol^{-1} avancés par Futerko [128]. Nous avons essayé d'utiliser plusieurs relations d'ajustement, telles que une constante, une droite, un polynôme d'ordre deux et un logarithme, pour l'enthalpie partielle de sorption en fonction du contenu en eau. Mais il s'avère que l'extrapolation de l'isotherme à 80°C pour des températures inférieures n'est jamais satisfaisante par rapport aux points expérimentaux. Ceci s'explique simplement : faute de données expérimentales complémentaires, la détermination de l'enthalpie de sorption a été réalisée pour des contenus en eau variant entre 3 et 8. Or, à une température de 20°C, et pour des activités de l'eau élevées, le contenu en eau peut atteindre des valeurs de l'ordre de 16 ! A l'incertitude sur la détermination de l'enthalpie partielle de sorption s'ajoutent alors les erreurs sur l'extrapolation pour des contenus en eau supérieurs à 8.

La détermination de l'enthalpie partielle de sorption par la relation (4.25) est possible, mais dans notre cas, l'incertitude est trop élevée. Nous avons donc procédé différemment. Nous avons utilisé les données de Zawodzinski [121] pour modéliser l'isotherme de sorption à 30°C, par la relation de Flory-Huggins. Plusieurs essais ont montré que le système ne convergeait pas, c'est-à-dire que la détermination des constantes B et C n'était pas possible, à cause du faible nombre de points de l'isotherme. Nous avons donc imposé la valeur du contenu en eau à 14 pour une activité d'eau égale à 1, ce qui correspond à la limite de l'isotherme expérimentale. En plus de faire converger l'optimisation, le second intérêt de cette contrainte est de forcer le modèle à ajuster préférentiellement les plus hautes valeurs d'activité d'eau. C'est en effet la zone d'intérêt de l'isotherme lors du fonctionnement en pile à combustible. Nous avons comparé sur la Figure 4-32 les points expérimentaux avec le modèle ajusté.

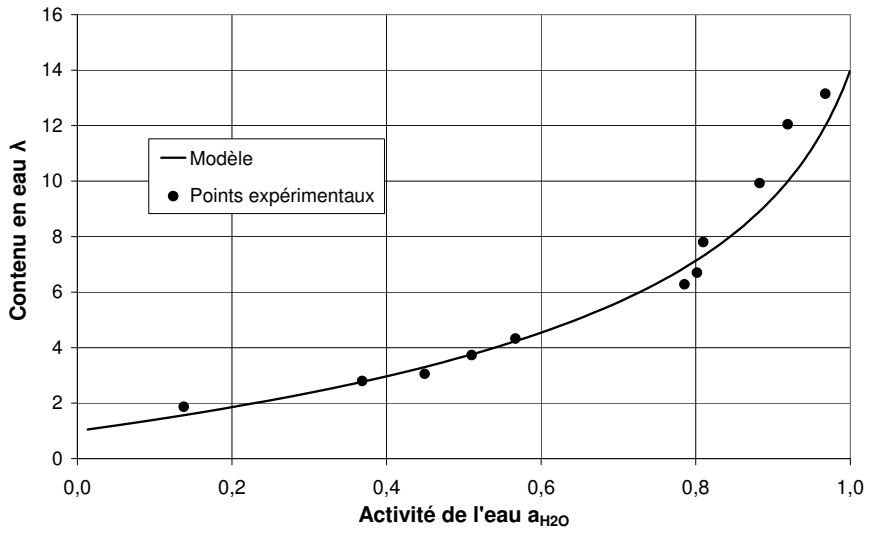


Figure 4-32 : Ajustement des points expérimentaux de Zawodzinski [121] à 30°C par le modèle de Flory-Huggins.

Les valeurs optimales des paramètres B et C sont :

$$B(30°C) = 0{,}993 \text{ et } C(30°C) = 0{,}135$$

En utilisant les relations (4.18) et (4.25), on peut relier l'enthalpie partielle de sorption avec le paramètre d'interaction χ par :

$$\Delta h_{H2O} = R\,\phi_N^{\,2}\left(\frac{\partial \chi}{\partial (1/T)}\right)_{P,\phi_N} \qquad \textbf{(4.26)}$$

En tenant compte de la relation (4.21), on relie finalement l'enthalpie de sorption avec les paramètres B et C :

$$\Delta h_{H2O} = R\,\phi_N^{\,2}\left[\left(\frac{\partial B}{\partial (1/T)}\right)_{P,\phi_N} + \phi_N\left(\frac{\partial C}{\partial (1/T)}\right)_{P,\phi_N}\right] \qquad \textbf{(4.27)}$$

Nous avons supposé, tout comme Futerko [128], que la variation de B et C avec (1/T) était linéaire. A partir des valeurs de B et C à 30°C et 80°C, on peut estimer :

$$\left(\frac{\partial B}{\partial (1/T)}\right)_{P,\phi_N} = -1614 \text{ K et } \left(\frac{\partial C}{\partial (1/T)}\right)_{P,\phi_N} = 1565 \text{ K}$$

Nous avons finalement comparé les valeurs de l'enthalpie de sorption obtenues par cette méthode avec celles déterminées précédemment, à partir des pentes des droites de la Figure 4-30. Les résultats sont reportés sur la Figure 4-33.

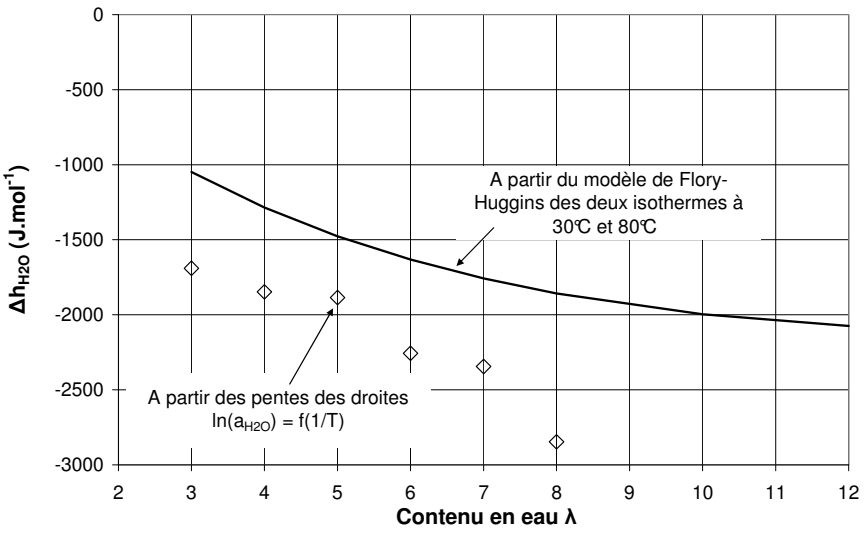


Figure 4-33 : Comparaison des enthalpies partielles de sorption obtenues par deux méthodes différentes.

Les graphiques de la Figure 4-33 nous permettent de comprendre pourquoi l'extrapolation des points de la Figure 4-31, fortement imprécise, ne conduit pas à des résultats satisfaisants : d'une part, les valeurs sont surestimées d'environ 500 J.mol^{-1}, et d'autre part, l'allure des 6 points obtenus est trompeuse. Pour les plus grands contenus en eau, on pourrait croire que l'enthalpie partielle de sorption augmente rapidement avec le contenu en eau, alors qu'elle tend vraisemblablement vers une constante.

En conclusion, la sorption de la vapeur d'eau dans le Nafion® (formes S et N) peut être décrite, entre 20°C et 80°C, par le modèle de Flory-Huggins :

$$a_{H2O} = (1-\phi_N)\exp\left[\left(1-\frac{1}{r}\right)\phi_N + \chi.\phi_N^{\,2}\right] \qquad \textbf{(4.18)}$$

où la variable de composition ϕ_N est définie par :

$$\phi_N = \frac{r+\lambda_c}{r+\lambda} \qquad \textbf{(4.19))}$$

et le paramètre d'interaction χ par :

$$\chi = B + C\,\phi_N \qquad \textbf{(4.21)}$$

Les trois paramètres de ce modèle ont été estimés à :

$$\lambda_c = 1$$

$$B = -\frac{1614}{T} + 6{,}318$$

$$C = \frac{1565}{T} - 5{,}028$$

où T est la température exprimée en Kelvin.

Dans le modèle de sorption que nous proposons, l'une des critiques les plus sévères que l'on peut porter concerne le calcul de la variable de composition, c'est-à-dire de la fraction

volumique de polymère ϕ_N. En effet, nous avons simplement utilisé le rapport défini en (4.19) où r est le rapport des volumes molaires de polymère sec par celui de l'eau liquide pure (relation (4.17)). Or, en toute rigueur, il faudrait tenir compte des volumes partiels de chacun des deux composés. Il nous semble hasardeux de négliger une éventuelle contraction ou dilatation de la matrice polymère et de l'eau sorbée. Mais, faute de données, nous n'avons pas pu l'intégrer dans notre modèle.

- Estimation de la taille des agrégats

En utilisant la méthode développée par Zimm et Lundberg [131], nous avons essayé de déterminer la taille moyenne des agrégats de molécules d'eau sorbées, c'est-à-dire le nombre moyen de molécules d'eau au voisinage immédiat d'un site sulfonate. Pour l'équation de Flory-Huggins, en négligeant un terme lié à la compressibilité isotherme du système, la fonction d'agrégation est définie par :

$$\frac{G_{H2OH2O}}{\overline{v}_{H2O}} = \frac{2\chi\phi_N - \frac{\overline{v}_{H2O}}{\overline{v}_N}}{\phi_N - 2\chi\phi_{H2O}\phi_N + \phi_{H2O}\frac{\overline{v}_{H2O}}{\overline{v}_N}} \qquad \textbf{(4.28)}$$

où $\overline{v}_{H2O}$ et $\overline{v}_N$ sont les volumes molaires partiels, respectivement, de l'eau et du Nafion®.

Si l'on considère que les volumes molaires partiels sont les mêmes que ceux des corps purs, on peut introduire le rapport r défini en (4.17) :

$$\frac{G_{H2OH2O}}{\overline{v}_{H2O}} = \frac{2\chi\phi_N - \frac{1}{r}}{\phi_N - 2\chi(1-\phi_N)\phi_N + (1-\phi_N)\frac{1}{r}} \qquad \textbf{(4.29)}$$

Le nombre moyen de molécules d'eau en excès de la concentration moyenne au voisinage d'une molécule d'eau donnée est :

$$(1-\phi_N)\frac{G_{H2OH2O}}{\overline{v}_{H2O}}$$

Il s'ensuit que la taille moyenne des agrégats de molécules d'eau, MCS[1], se calcule par :

$$MCS = (1-\phi_N)\frac{G_{H2OH2O}}{\overline{v}_{H2O}} + 1 \qquad \textbf{(4.30)}$$

où MCS représente la taille de l'agrégat en nombre de molécules d'eau par site sulfonate.

La Figure 4-34 représente l'évolution de la taille moyenne des agrégats de molécules d'eau en fonction du contenu en eau, à 30°C et à 80°C. Il semble apparaître que les molécules d'eau ne forment pas d'agrégats pour les plus faibles contenus en eau (car MCS = 1), alors que la taille maximale des agrégats est de deux pour les plus grands contenus en eau.

[1] *pour « Mean Cluster Size »*

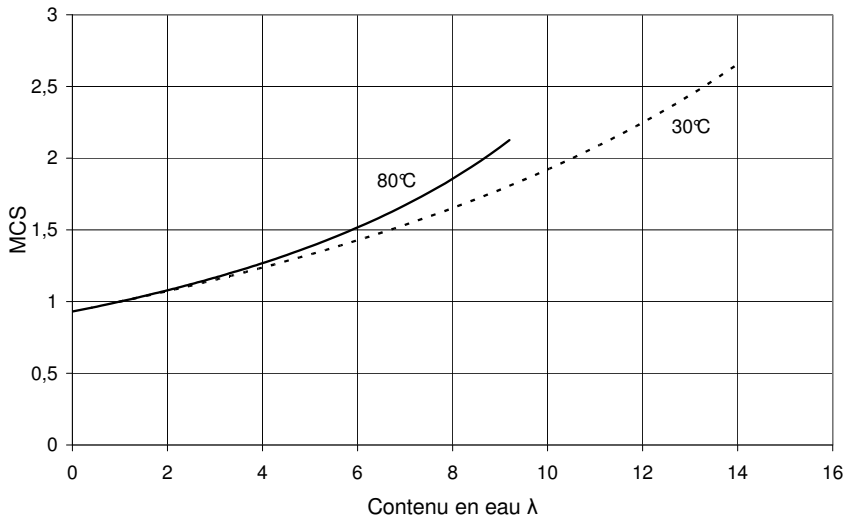


Figure 4-34 : Evolution de la taille moyenne des agrégats de molécules d'eau en fonction du contenu en eau.

En reprenant le raisonnement suivi par Starkweather [132], le nombre d'agrégats de molécules d'eau par site sulfonate est défini simplement comme le rapport λ/MCS. Nous avons représenté son évolution en fonction du contenu en eau, pour 30°C et 80°C, sur la Figure 4-35.

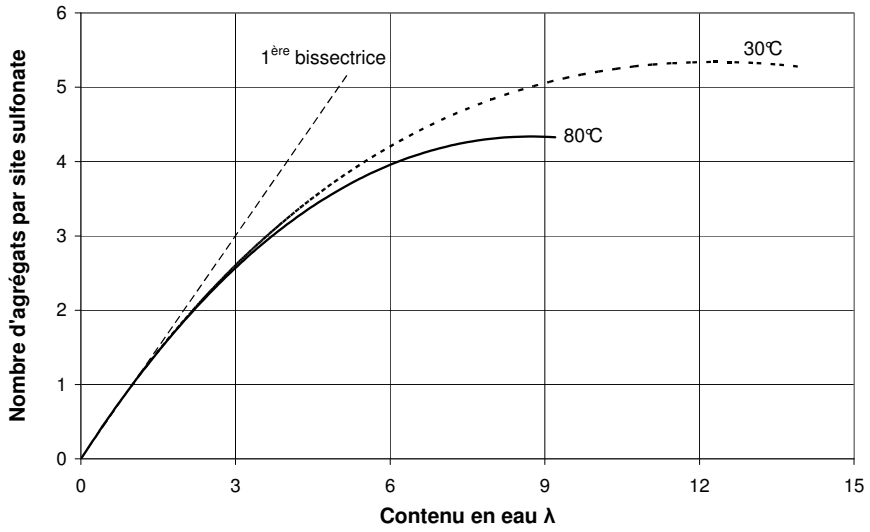


Figure 4-35 : Nombre d'agrégats de molécules d'eau par site sulfonate en fonction du contenu en eau.

Sur la Figure 4-35, nous pouvons remarquer que, pour les plus faibles contenus en eau, la pente des courbes est proche de 1 (voir la première bissectrice). Ceci traduit une sorption aléatoire des molécules d'eau, sans formation d'agrégats (puisque MCS = 1 sur la Figure 4-34). Pour les plus forts contenus en eau, par contre, la pente des courbes est quasiment nulle, ce qui signifie que le nombre d'agrégats n'évolue plus. Ainsi, quand on augmente le contenu en eau, les nouvelles molécules d'eau sorbées rejoignent les agrégats existants. Dans notre cas, il semble que les molécules ont tendance à s'apparier car le nombre moyen de molécules d'eau par agrégat est d'environ deux pour les contenus en eau les plus élevés (voir Figure 4-34).

Nous n'avons pas approfondi cette étude, principalement à cause de l'approximation sur les volumes molaires partiels. De ce fait, nous estimons que les résultats présentés fournissent seulement certaines tendances sur la sorption de l'eau dans le Nafion®. Si les molécules d'eau ne

forment pas d'agrégats de plus de 2 molécules, il apparaît peu probable que les ions sulfonates se regroupent en granules sphériques, suivant le modèle de Gierke [125]. Le modèle des agrégats allongés de Rubatat [133] semble plus approprié.

- Sorption de l'eau liquide

Un phénomène particulier, qui n'est pas propre au Nafion®, est rencontré lorsque la membrane est en équilibre avec de l'eau liquide : bien que l'activité de l'eau liquide et de la vapeur d'eau saturée soient égales à 1, le contenu en eau dans la membrane est différent. Ce phénomène est couramment désigné sous le terme de « paradoxe de Schroeder », et il fait l'objet d'études poussées. Ainsi, nous nous contenterons ici d'exposer les résultats expérimentaux sans tenter d'explications hasardeuses sur son origine.

D'après les travaux de Hinatsu [123], le contenu en eau du Nafion® en équilibre avec de l'eau liquide dépend de la forme de la membrane (*i.e.* E, N ou S) et de la température. Ses résultats sont rassemblés dans le Tableau 4-5.

Forme	Corrélation expérimentale
E	$\lambda = 22{,}6$ (indépendant de T)
N	$\lambda = 9{,}38 + 0{,}138\ T$
S	$\lambda = 10{,}0 + 1{,}84.10^{-2}\ T + 9{,}9.10^{-4}\ T^2$

Note : T en °C

Tableau 4-5 : Corrélations du contenu en eau en fonction de la température d'une membrane en équilibre avec de l'eau liquide.

Pour notre étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au cas de la forme S, rencontrée dans les assemblages membrane-électrodes. Nous avons comparé sur la Figure 4-36 les valeurs de contenu en eau pour une activité de l'eau égale à 1, en phase liquide et en phase vapeur.

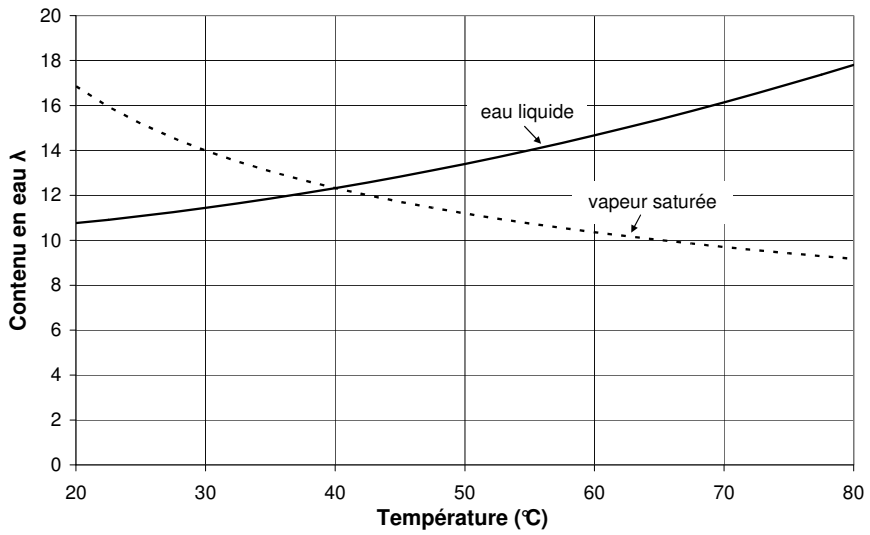


Figure 4-36 : Comparaison du contenu en eau pour une activité de l'eau égale à 1 (eau liquide et vapeur saturée) en fonction de la température.

La Figure 4-36 conduit à des remarques intéressantes : (i) pour des températures supérieures à 40°C environ, le contenu en eau est maximal si la membrane est en équilibre avec de l'eau liquide, (ii) à des températures inférieures à 40°C, l'hydratation est maximale lorsque la membrane est en équilibre avec de la vapeur saturée. Ces résultats sont très importants en ce qui concerne la gestion de l'eau dans une pile à combustible. En effet, il est souvent avancé que l'eau liquide est défavorable pour le fonctionnement de l'électrode (noyage des sites catalytiques), mais

favorable pour l'hydratation de la membrane (meilleure conductivité ionique). Or, d'après la Figure 4-36, ceci ne serait vrai qu'à des températures supérieures à 40°C environ !

En conclusion, nous avons pu modéliser l'équilibre de sorption de l'eau dans le Nafion® en fonction de la température grâce à l'équation de Flory-Huggins. Néanmoins, il faut souligner une certaine imprécision dans les résultats, d'une part à cause du faible nombre d'isothermes disponibles et exploitables, et d'autre part à cause des approximations, notamment sur les volumes molaires partiels, qui sont faites dans le modèle.

Lorsque l'activité de l'eau est proche de zéro, le contenu en eau tend également vers zéro dans les isothermes que nous avons utilisées. Nous avons cependant choisi de nous en écarter, en considérant que le contenu en eau tendait plutôt vers un, ce qui est conforme à certaines observations expérimentales, plus proches du fonctionnement en pile à combustible.

Pour le Nafion®, le contenu en eau est différent si la membrane est en équilibre avec de l'eau liquide ou de la vapeur saturée, bien que l'activité soit égale à 1. Ce phénomène est connu sous le terme de « paradoxe de Schroeder ». La comparaison des différences de contenus en eau selon la température conduit à une remarque intéressante concernant la gestion de l'eau. En effet, le contenu en eau n'est pas maximal pour une membrane en équilibre avec de l'eau liquide si la température est inférieure à 40°C.

Pour la sorption de l'eau dans le Nafion® de l'assemblage membrane-électrodes, il faut sûrement tenir compte de la compression entre les deux plaques monopolaires. Il s'agit probablement d'une des lacunes les plus importantes de ce modèle, et, plus largement, des expériences menées sur les membranes des piles à combustible.

- **Conductivité protonique du Nafion®**

La conductivité de la membrane électrolyte joue un rôle important sur les performances électriques d'une pile à combustible, puisqu'elle constitue la majeure part de la chute ohmique. Dans la littérature, de nombreux auteurs, par exemple, Picot [23], Springer [24], Futerko [134], Rowe [135] et Gerbaux [136] ont utilisé la relation de Fuller [137] :

$$\sigma_{H+} = (0{,}005139\ \lambda - 0{,}00326)\ \exp\left(\frac{1268}{303} - \frac{1268}{T}\right) \qquad \textbf{(4.31)}$$

où σ_{H+} est la conductivité du Nafion® en $S.cm^{-1}$, λ le contenu en eau et T la température en Kelvin.

Nous n'avons pas utilisé cette relation, d'une part, car nous ne savons pas quelle forme de Nafion® elle représente et, d'autre part, car elle fait intervenir le contenu en eau, ce qui l'entache de l'incertitude sur la sorption de l'eau. Nous avons recensé quelques études de mesure de la conductivité du Nafion® en équilibre avec un gaz humide. Par exemple, Anantaraman [138] a déterminé la conductivité d'une forme S de Nafion® à température ambiante, à l'aide d'une sonde coaxiale [139]. Cependant, étant donné le faible nombre de points (une dizaine) et l'étude à une température unique, il n'est pas possible d'en déduire un modèle. Büchi [140] a, quant à lui, mesuré la conductivité de la membrane en fonctionnement en pile à l'aide d'impulsions de courant. Il s'ensuit que, à cause de la production d'eau par la réaction électrochimique, l'humidité des gaz en équilibre avec la membrane n'est pas contrôlée. L'étude de Sone [141], dans un montage à quatre électrodes, est complète, tant par la gamme de température (20-80°C) que par les différentes formes de Nafion® testées (E, N et S). Nous avons donc utilisé ces mesures pour en déduire un modèle de conductivité en fonction de la température. A noter que tous les

graphiques ont été ajustés sous la forme d'un polynôme du troisième degré, ce qui facilite l'extraction des données.

Thampan [124] a proposé un modèle de conductivité à partir des données de Sone [141] en vue de modéliser les phénomènes de transport dans un assemblage membrane-électrodes. Cependant, nous avons remarqué qu'il a utilisé, sans justification, les valeurs de conductivité d'une membrane de forme E. Ceci ne nous semble pas correct, puisqu'il est souvent avancé que le pressage à chaud des assemblages conduit à une forme S de Nafion®. Ainsi, nous avons construit notre propre modèle de conductivité.

Sone [141] a ajusté les valeurs de conductivité en fonction de l'humidité relative à l'aide de ce polynôme du troisième degré, qui n'a pas d'origine physique :

$$\sigma_{H+} = a + bx + cx^2 + dx^3 \qquad \textbf{(4.32)}$$

où σ_{H+} est la conductivité du Nafion® et x l'humidité relative du gaz en équilibre avec la membrane.

Nous avons rassemblé dans le Tableau 4-6 les valeurs des coefficients a, b, c et d pour la forme S de Nafion® et différentes températures.

Température (°C)	a (10^{-3} S.cm^{-1})	b (10^{-4} S.cm^{-1})	c (10^{-6} S.cm^{-1})	d (10^{-8} S.cm^{-1})
20*	-7,52	6,23	-14,6	12,4
30*	-3,78	3,13	-7,45	7,46
45	-3,89	2,87	-6,42	6,31
60	-3,65	3,24	-8,32	8,77
70	-4,62	3,78	-9,02	9,34
80*	-4,66	4,13	-10,3	11,0

* non valable pour des humidités relatives inférieures à 40%

Tableau 4-6 : Valeurs des coefficients de la relation (4.32) fournis par Sone [141].

Les valeurs de conductivité sont calculées à partir des mesures de résistance ohmique d'un échantillon de taille bien définie. Sone a effectué ses mesures sur la nuance 117 de Nafion®, et il a considéré, pour simplifier les calculs, que l'épaisseur était de 200 µm. Slade [142] a estimé les épaisseurs des membranes en Nafion® dans différentes configurations. Le pressage à chaud des assemblages, qui aboutit à la forme S, réduit l'épaisseur de la membrane ; pour le Nafion® 117, l'épaisseur est de l'ordre de 148 µm. Cette remarque nous a donc amené à corriger les valeurs de conductivité de Sone [141] d'un facteur 148/200, correspondant à la variation relative de l'épaisseur de la membrane.

Pour modéliser la conductivité de la membrane, nous avons considéré qu'elle variait avec la température sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$\sigma_{H+} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \textbf{(4.33)}$$

où A est le terme pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation et T la température.

Une fois l'énergie d'activation connue, il est possible d'extrapoler les valeurs de conductivité d'une température de référence à n'importe quelle autre température, dans la limite de validité de cette loi. Pour des raisons que nous détaillerons par la suite, nous avons choisi une température de référence de 20°C. Ainsi, la conductivité à une température T peut se calculer par la relation (4.34).

$$\sigma_{H^+}(T) = \sigma_{H^+}(293{,}15\ K)\exp\left[-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{293{,}15}\right)\right] \quad \textbf{(4.34)}$$

Nous avons choisi d'extrapoler les valeurs de conductivité à contenu en eau constant, plutôt qu'à humidité relative (ou activité de l'eau) constante. Cette précaution nous permet d'estimer la conductivité d'une membrane en équilibre avec de l'eau liquide. En effet, il existe une différence de contenu en eau entre une membrane en équilibre avec un gaz saturé en vapeur d'eau et une membrane en équilibre avec de l'eau liquide, alors que l'activité de l'eau est égale à un dans les deux cas (paradoxe de Schroeder). Cette différence est également observée sur la conductivité de la membrane, et ne peut être prise en compte que par l'écart de contenu en eau. Comme le montre la Figure 4-36, le contenu en eau d'une membrane de forme S en équilibre avec de la vapeur d'eau est maximum pour les plus faibles températures. Ainsi, la conductivité à 20°C peut être extrapolée aux températures supérieures (du moins, entre 20°C et 80°C) puisqu'elle prend en compte toute la gamme possible de contenu en eau.

Pour déterminer l'énergie d'activation de la conductivité, suivant la relation (4.33), il suffit de tracer le logarithme (népérien) de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, pour un contenu en eau fixé. On doit alors obtenir une droite de pente $-E_a/R$. Ce graphique est reporté sur la Figure 4-37.

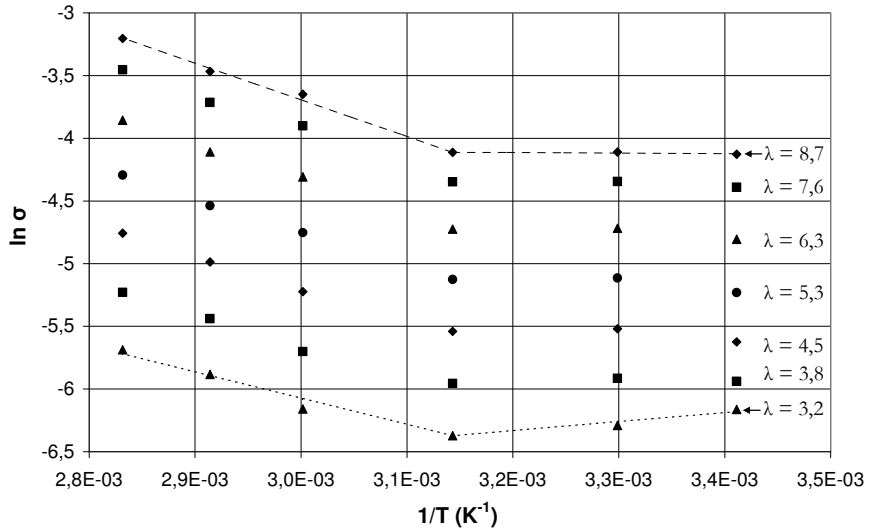


Figure 4-37 : Détermination de l'énergie d'activation de la conductivité en fonction du contenu en eau de la membrane.

Pour estimer la conductivité à un contenu en eau fixé, nous avons d'abord calculé l'humidité relative équivalente à l'aide du modèle de sorption présenté dans le paragraphe précédent, puis nous avons appliqué la relation (4.32) avec le facteur d'épaisseur 148/200. La gamme de contenus en eau étudiée est en réalité plus large que celle représentée sur la Figure 4-37. Plus la température augmente, plus le contenu en eau pour une membrane en équilibre avec de la vapeur saturée diminue (voir Figure 4-36). Il s'ensuit que les contenus en eau les plus élevés ne sont rencontrés qu'aux faibles températures. Ainsi, la limite maximale du contenu en eau pour une température de 80°C, qui est la température maximale de l'étude, est de 8,7. Lorsque le contenu en eau est supérieur à 8,7, la conductivité ne peut plus être définie pour les températures les plus élevées. La limite inférieure de contenu en eau est fixée à 3,2 environ, qui correspond à l'équilibre avec gaz à 40% d'humidité relative. Pour des humidités relatives inférieures, nous ne disposons pas de données expérimentales fiables.

Sur la Figure 4-37, nous remarquons que, contrairement à ce qui est prévu par la relation (4.33), les points ne s'alignent pas, mais que, plus vraisemblablement, les tracés d'Arrhenius comportent deux zones de pentes différentes. Cette particularité a également été observée pour le coefficient de diffusion et la solubilité de l'oxygène dans le Nafion®, par Parthasarathy [64] et Beattie [99]. Les deux auteurs ont trouvé une modification de l'énergie d'activation vers 50°C (i.e. $3{,}1.10^{-3}$ K^{-1}) qu'ils ont attribuée à une différence de la sorption de l'eau. Comme nous disposons des valeurs à 45°C, nous avons considéré que la transition s'effectuait à cette température et nous avons déterminé les pentes des droites optimales, pour différents contenus en eau, et pour les parties « haute » et « basse » températures. Nous avons tracé sur la Figure 4-38 l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du contenu en eau.

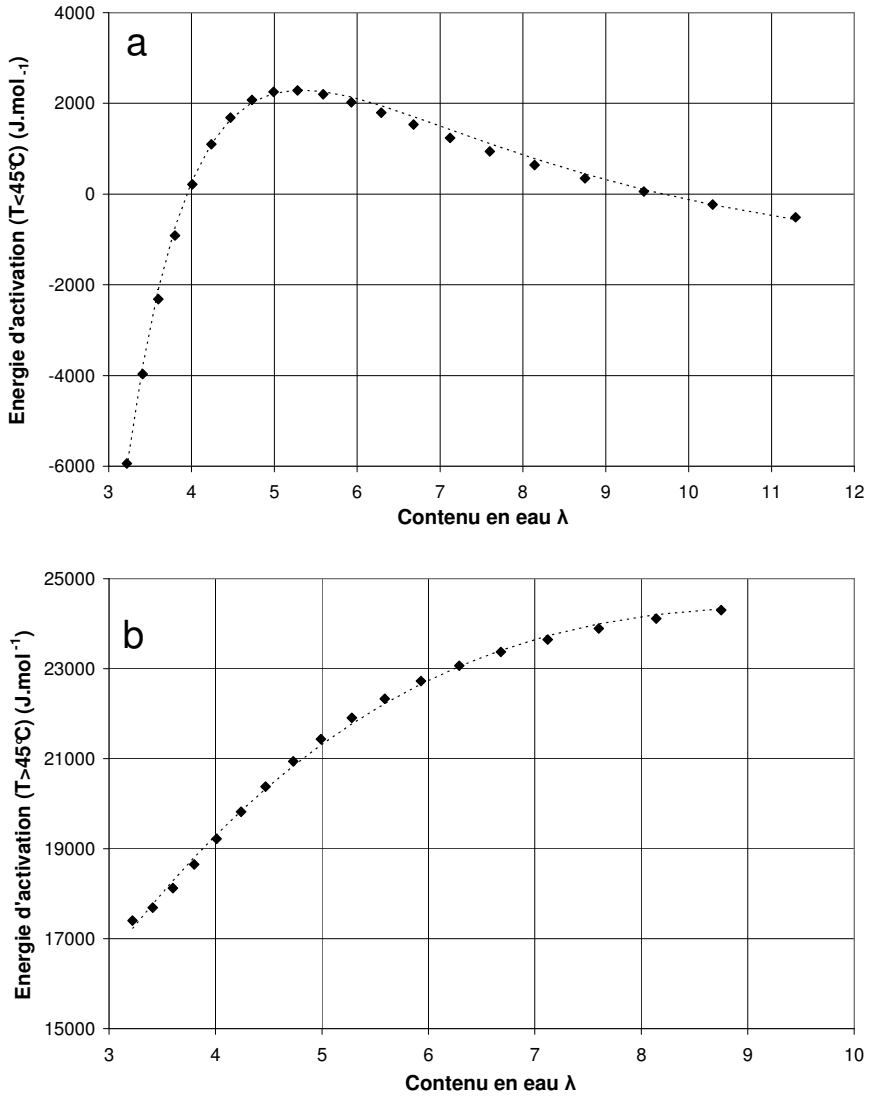


Figure 4-38 : Variation de l'énergie d'activation de la conductivité en fonction du contenu en eau de la membrane. a : Températures inférieures à 45°C, b : Températures supérieures à 45°C.

Les valeurs d'énergie d'activation de la Figure 4-38 ont été ajustées en fonction du contenu en eau ; les relations déduites de l'ajustement sont les suivantes :

$$E_a(T < 45°C) = 78{,}11 - \frac{8{,}110.10^4}{\lambda} + \frac{1{,}212.10^6}{\lambda^2} - \frac{4{,}667.10^6}{\lambda^3} + \frac{4{,}153.10^6}{\lambda^4} \quad \textbf{(4.35)}$$

$$E_a(T > 45°C) = 3{,}094.10^3 + 6{,}002.10^3\lambda - 5{,}553.10^2\lambda^2 + 1{,}677.10\lambda^3 \quad \textbf{(4.36)}$$

où E_a est exprimée en $J.mol^{-1}$.

L'extrapolation de la conductivité s'effectue donc à partir de la valeur à 20°C, à contenu en eau égal, qui est issue du polynôme (4.32) proposé par Sone [141]. Pour une température inférieure à 45°C, l'énergie d'activation est calculée grâce à (4.35) et la conductivité est estimée par la relation d'Arrhenius (4.34). Pour une température supérieure à 45°C, il faut réaliser ce calcul en deux étapes et estimer, de manière intermédiaire, la conductivité à 45°C. Nous avons calculé l'erreur entre la conductivité issue des expériences (polynôme (4.32)) et celle modélisée, pour la température la plus élevée du modèle (80°C) où l'erreur d'extrapolation est, en théorie maximale. L'erreur est assez élevée pour les plus faibles humidités relatives, de l'ordre de 10%, mais pour les humidités relatives supérieures à 50%, habituelles lors du fonctionnement en pile, l'erreur est au maximum de 5%.

Finalement, nous avons comparé les valeurs de conductivité à 60°C prédites par la relation de Fuller (4.31) avec celles obtenues par les expériences de Sone [141] pour une forme S de Nafion®. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-39.

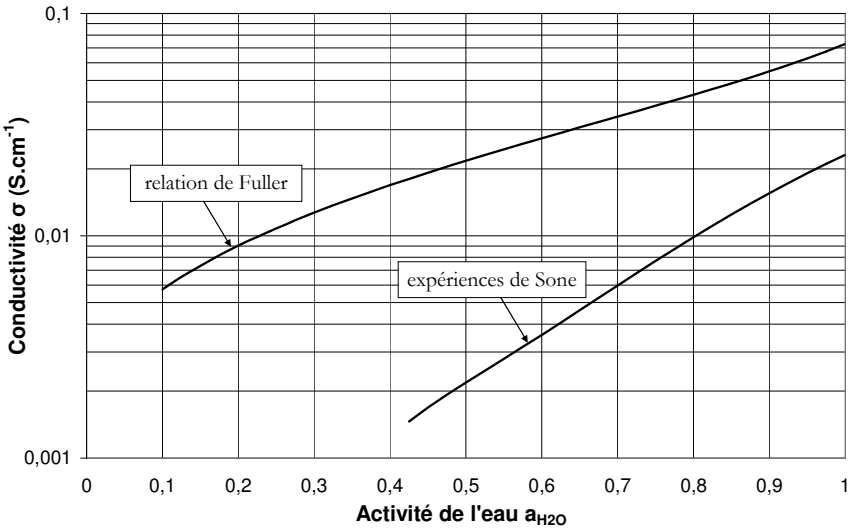


Figure 4-39 : Comparaison des conductivités à 60°C, estimées par la relation de Fuller (4.31) et les expériences de Sone [141] utilisées pour notre modèle.

Nous pouvons remarquer, sur la Figure 4-39, que l'écart entre les conductivités est très important, d'environ un ordre de grandeur. Il semble donc que la relation de Fuller, couramment utilisée dans les modèles d'assemblage membrane-électrodes ne soit pas appropriée pour la représentation d'une forme S de Nafion®. Il est fort probable qu'elle ait été obtenue pour une forme E.

En conclusion, la conductivité du Nafion® a pu être modélisée simplement entre 20°C et 80°C, à partir d'un polynôme d'ordre trois de l'humidité relative, sans justification physique, et d'une loi de type Arrhenius. Les tracés d'Arrhenius présentent deux zones, comme cela a déjà

été observé pour la diffusion et la solubilité de l'oxygène dans le Nafion®, avec une température de transition à 45°C environ. Tout comme pour la sorption de l'eau, la conductivité dépend fortement de la forme (E, N ou S) du Nafion®.

4.3 Effet de l'eau sur les performances

Nous avons mené des expériences ciblées sur la cellule de pile à combustible, en l'alimentant avec des gaz de différentes humidités relatives. Le but de ces manipulations est d'analyser l'évolution du coefficient de partage en eau α et de la résistance ohmique de la cellule. L'influence de l'humidité sur la cinétique des réactions électrochimiques n'a pas été abordée, en particulier, car étant donné les niveaux d'humidité expérimentaux, il faudrait tenir compte à la fois de la vapeur d'eau et de l'eau liquide.

- **Problématique liée à l'humidité**

Sept séries de manipulations ont été effectuées. La cathode a été alimentée par de l'air, avec un facteur stoechiométrique de trois, et l'anode par de l'hydrogène, avec un facteur stoechiométrique de trois également. La température de la cellule est maintenue à 60°C. En modifiant la température des humidificateurs, nous avons ainsi étudié des cas extrêmes d'humidification, reportés sur la Figure 4-40.

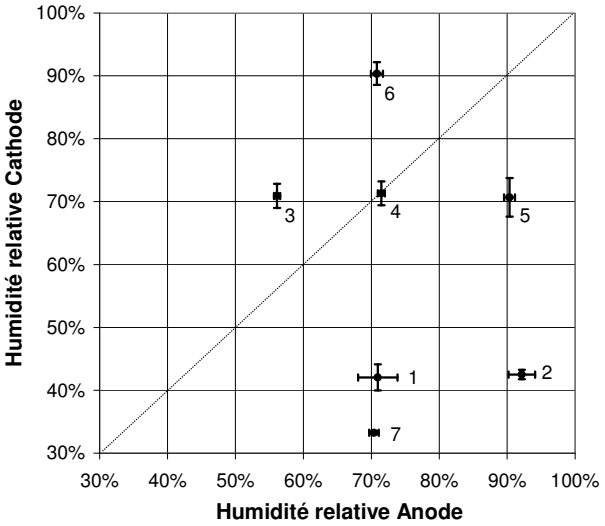


Figure 4-40 : Conditions d'humidification des gaz en entrée de pile pour les 7 séries étudiées. Humidités relatives calculées par rapport à la température de la cellule (60°C).

Comme les conditions expérimentales peuvent légèrement varier d'une densité de courant à l'autre (évolution de la température extérieure, atteinte du régime permanent dans l'humidificateur…), nous avons calculé l'incertitude sur l'humidité relative, pour chaque série, que nous avons représentée sous la forme de barres d'erreur sur la Figure 4-40. Dans tous les cas, l'humidité relative ne varie pas de plus de 3% par rapport à la valeur moyenne.

Les performances électriques de la cellule varient fortement en fonction de l'humidité des gaz, comme le montre la Figure 4-41. Pour des raisons de lisibilité, nous avons sélectionné les séries les plus pertinentes pour ce graphique. Les séries 2 et 4, non représentées, ont des performances quasiment identiques à celles de la série 3. Les performances les plus faibles ont été obtenues pour la série 7, avec des gaz assez secs, car, comme nous le verrons par la suite, la résistance ohmique est très élevée (*i.e.* la membrane électrolyte est asséchée). A l'inverse,

l'humidité des gaz est très élevée pour la série 6 (voir Figure 4-40), mais les performances électriques sont assez faibles. Les électrodes sont alors noyées par l'eau liquide, qui empêche les gaz d'accéder aux sites catalytiques. Pour les séries 3 et 5, la cathode est humidifiée à 71%, alors que l'anode est humidifiée respectivement à 56% et 90%. Les performances de la cellule sont supérieures pour la série 5, d'environ 100 mV, à densité de courant égale. Les performances obtenues pour la série 1 sont, quant à elles, intermédiaires entre les séries 3 et 5, alors que la cathode est peu humidifiée (42%), et l'anode humidifiée à 71%. Il est difficile d'en déduire des relations générales entre l'humidité et les performances de la cellule, d'autant plus que si l'air est légèrement moins humidifié (33% pour la série 7 au lieu de 42% pour la série 1) la diminution de la tension est considérable. Ceci illustre la problématique de l'humidité (« gestion de l'eau ») sur les performances de la cellule.

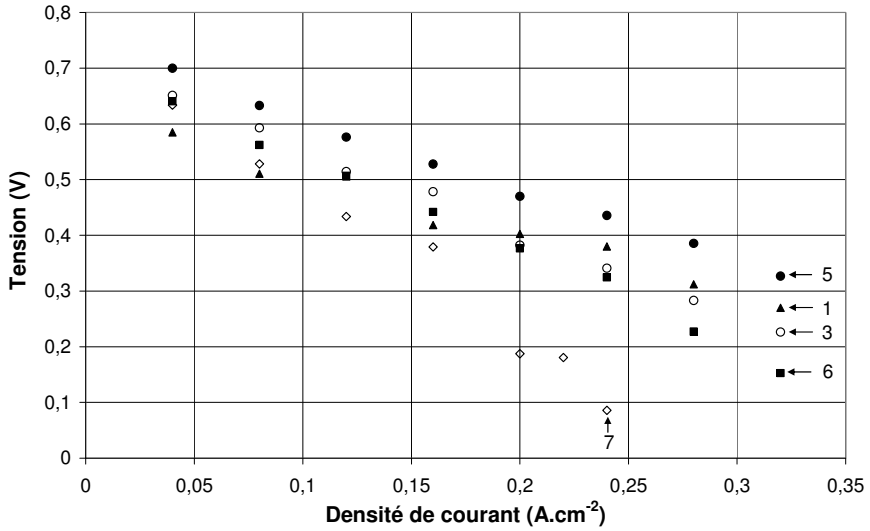


Figure 4-41 : Performances électriques de la cellule en fonction des conditions d'humidification des gaz (voir Figure 4-40).

L'analyse ne saurait se limiter aux conditions d'entrée des gaz, puisque d'autres facteurs influent directement sur l'humidité moyenne dans la cellule :

- la production d'eau par la réaction électrochimique,
- la diffusion de l'eau du compartiment le plus humide vers le plus sec,
- l'eau transportée par électro-osmose de l'anode vers la cathode,
- l'hydrodynamique des gaz dans le circuit de distribution de la plaque monopolaire,
- le débit total de gaz,
- la présence d'eau liquide…

L'ensemble de ces phénomènes, en partie couplés entre eux, est difficile à modéliser, car on ne dispose pas toujours d'équations physiques le permettant (électro-osmose, par exemple) ou de paramètres fiables (ceci a déjà été remarqué lors de l'étude de la sorption de l'eau dans le Nafion®). Nous proposons donc ici une approche plutôt phénoménologique.

Pour estimer l'humidité moyenne dans la cellule, nous avons considéré que l'hydrodynamique des gaz dans chaque plaque monopolaire (de type plots) était équivalente à 4 mélangeurs en cascade[1]. Ce modèle a été déduit des expériences de distributions des temps de séjour présentées dans le paragraphe 4.1. La pile est globalement représentée par le modèle de la Figure 4-42. De manière imagée, la cellule est donc séparée en quatre parties, chacune étant

[1] *La différence du nombre de mélangeurs entre la distribution expérimentale des temps de séjour et la simulation par Femlab n'est pas significative pour le calcul qui suit.*

constituée d'une paire de mélangeurs (un pour le compartiment anodique, l'autre pour le compartiment cathodique) séparés par un quart de la surface de l'assemblage membrane-électrodes. Nous avons considéré que la distribution de courant était homogène sur chacune des quatre parties, si bien qu'elles débitent respectivement un quart du courant total fourni par la cellule. Ceci signifie par conséquent que la production d'eau par la réaction électrochimique est identique dans chacune des paires de mélangeurs. De même, le coefficient de partage en eau α est supposé constant, et égal au coefficient expérimental, déterminé par la pesée de l'eau condensée en sortie de pile. Suivant ces hypothèses, il est donc possible, connaissant les conditions de l'alimentation en gaz, d'estimer l'humidité dans chacun des huit mélangeurs du modèle.

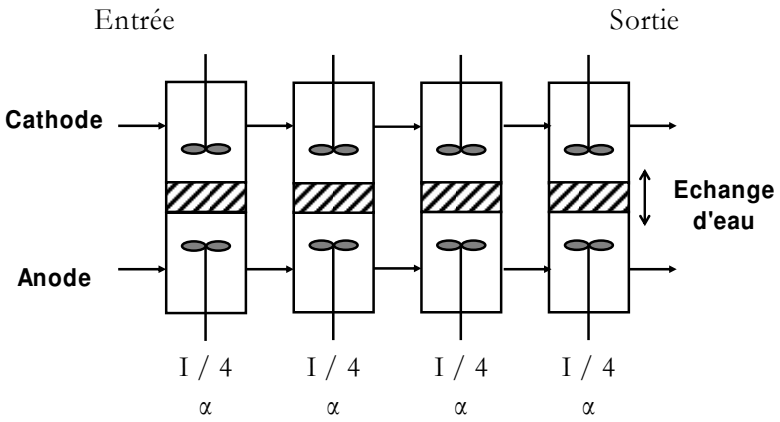


Figure 4-42 : Modèle de réacteurs choisi pour la cellule de pile à combustible.

Finalement, pour chaque expérience, nous avons estimé l'humidité moyenne dans chaque compartiment (moyenne sur les quatre mélangeurs du compartiment considéré). A partir de ces valeurs, nous avons calculé, pour chaque série, l'humidité moyenne (moyenne sur la gamme de densité de courant étudiée) à la cathode et à l'anode. En toute rigueur, ce dernier calcul n'est justifiable qu'à condition que le coefficient de partage en eau ne varie pas avec la densité de courant. Ceci est en théorie faux, car la quantité d'eau transportée par électro-osmose dépend (presque) directement du courant, par l'intermédiaire du nombre de protons traversant la membrane. Cependant, dans nos expériences, comme nous le verrons par la suite, nous n'avons pas observé d'évolution importante du coefficient de partage avec la densité de courant. Les humidités moyennes des séries d'expériences sont rassemblées sur la Figure 4-43, où les barres d'erreur représentent l'incertitude sur la moyenne.

Les humidités moyennes estimées confirment, en partie, les remarques précédentes sur les différences de performances observées sur la Figure 4-41. Les meilleures performances sont obtenues lorsque l'humidité moyenne est élevée dans les deux compartiments de la cellule (série 5) mais pas lorsque les gaz sont saturés en eau (série 6), car la présence d'eau liquide dans les électrodes gêne le transport des réactifs. Des humidités moyennes très différentes peuvent conduire à des performances proches (séries 1, 2, 3 et 4), alors que, pour des humidités proches de 10%, entre la série 1 et 7, la membrane peut s'assécher, et les performances électriques s'effondrer. Nous pouvons noter que l'incertitude sur la valeur moyenne, qui traduit la dispersion des points, est beaucoup plus élevée que celle des humidités à l'entrée (Figure 4-40), puisqu'elle est de l'ordre de 10%. Ceci s'explique par les variations du coefficient de partage en eau au sein d'une série, qui peuvent être dues à l'incertitude sur sa détermination (pesée des masses d'eau condensées). L'incertitude est plus élevée pour le compartiment anodique car, dans

ces expériences, comme les débits de gaz y sont plus faibles, la quantité d'eau recueillie est plus faible qu'à la cathode.

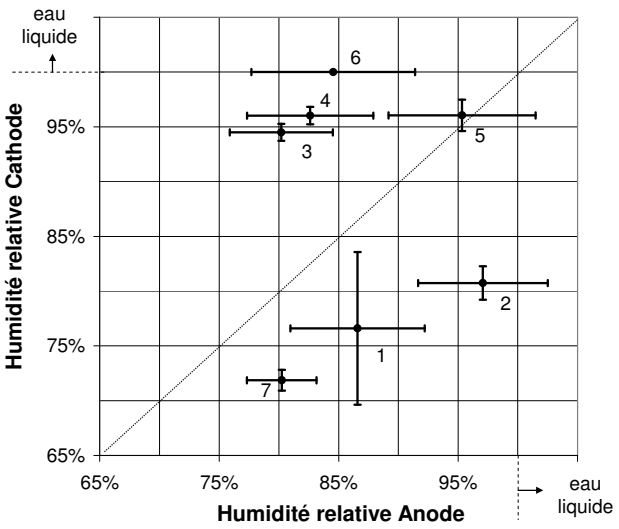


Figure 4-43 : Conditions d'humidification moyennes des gaz pour les 7 séries étudiées. Humidités relatives calculées par rapport à la température de la cellule (60°C).

Nous avons analysé l'évolution expérimentale du coefficient de partage en eau, en estimant ses limites inférieures et supérieures, selon la méthode décrite dans le chapitre 2. Nous avons séparé les séries en trois groupes :

- les séries 1, 2, 5 et 7 où le gaz entrant dans le compartiment anodique est le plus humidifié,
- la série 4, où les deux gaz entrant dans la cellule ont la même humidité relative,
- les séries 3 et 6 où l'air est plus humidifié que l'hydrogène, en entrée de pile.

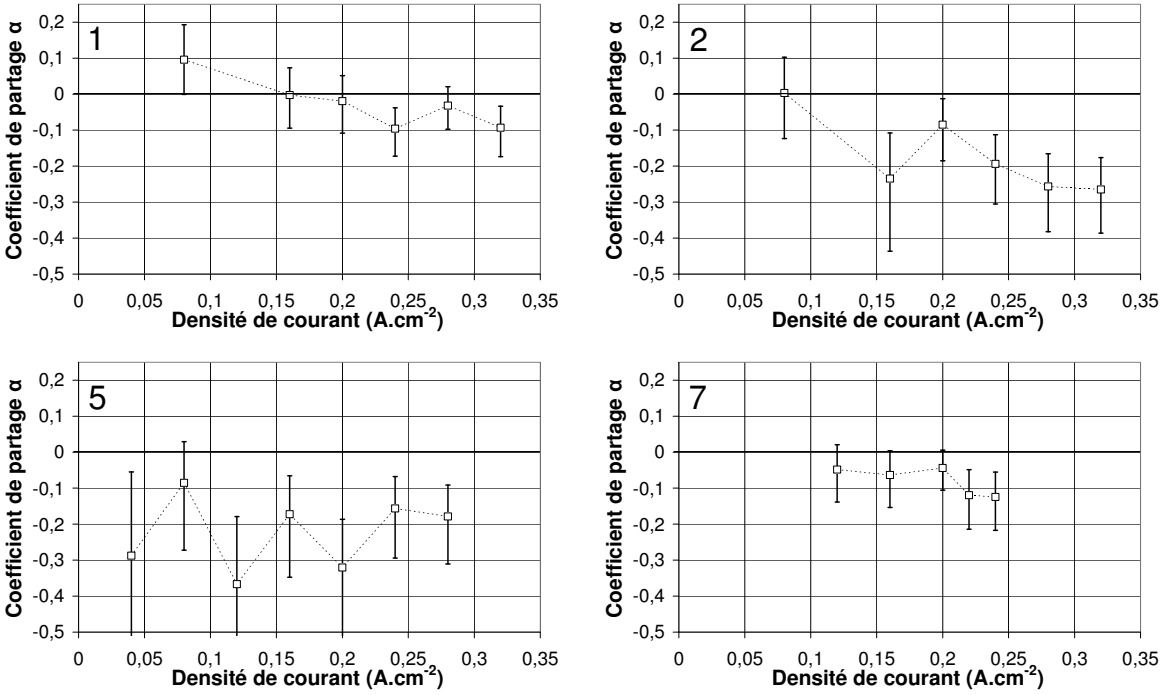


Figure 4-44 : Coefficient de partage en eau expérimental, avec son incertitude, en fonction de la densité de courant. Séries 1, 2, 5 et 7.

Pour les séries 1, 2, 5 et 7, l'humidité du gaz entrant dans le compartiment anodique est plus élevée que celle du compartiment cathodique. Ainsi, la différence d'humidité tend à ce que l'eau diffuse du compartiment anodique vers le compartiment cathodique, du moins en entrée de cellule, puisque la cathode s'humidifie grâce à l'eau produite par la réaction électrochimique. Le flux d'eau traversant la membrane par électro-osmose est également dirigé de l'anode vers la cathode (l'eau accompagne les protons). On s'attend donc à ce que le flux global d'eau aille de l'anode vers la cathode. La Figure 4-44, qui représente l'évolution du coefficient de partage en eau pour ces quatre séries, confirme ces prévisions : dans tous les cas, le coefficient de partage est négatif. Pour les séries 1 et 2, il semble qu'il diminue avec la densité de courant, ce qui serait cohérent avec l'augmentation du flux d'électro-osmose.

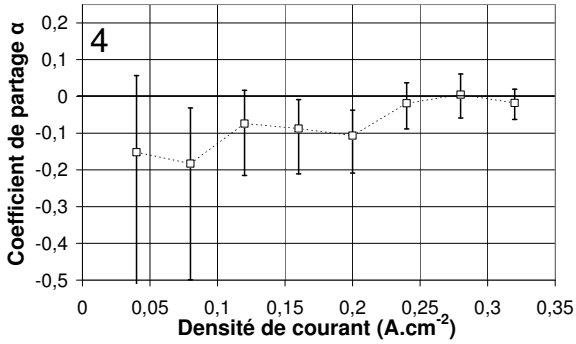


Figure 4-45 : Coefficient de partage en eau expérimental, avec son incertitude, en fonction de la densité de courant. Série 4.

Lorsque les deux gaz en entrée de pile ont une humidité relative équivalente (série 4), l'eau devrait seulement diffuser de l'anode vers la cathode par électro-osmose. Cependant, comme la production d'eau à la cathode humidifie ce compartiment, et que l'électro-osmose assèche l'anode, la rétro-diffusion de l'eau de la cathode vers l'anode doit être importante. Sur la Figure 4-45, nous avons représenté la variation du coefficient de partage en eau expérimental. Il peut sembler que le coefficient de partage augmente avec la densité de courant, mais, compte tenu des incertitudes expérimentales, cette évolution n'est pas significative. Sa valeur moyenne est vraisemblablement comprise entre -0,2 et 0. Ceci signifie que le flux d'électro-osmose est, dans ce cas, un plus élevé que le flux de rétro-diffusion.

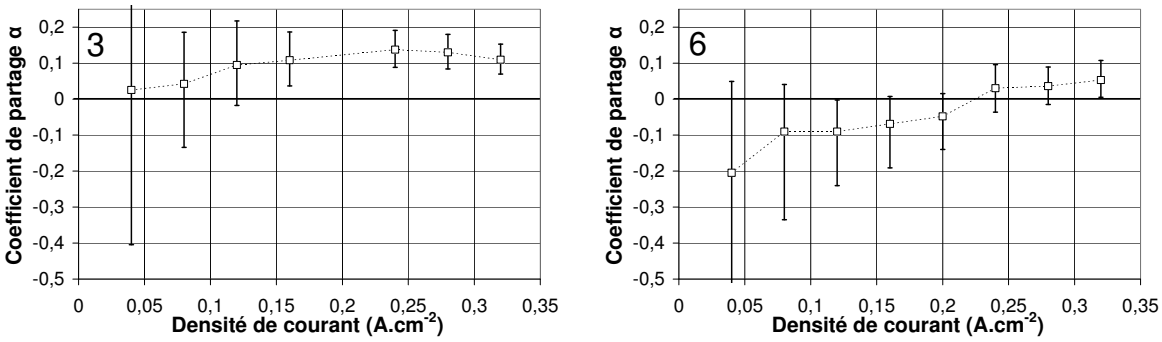


Figure 4-46 : Coefficient de partage en eau expérimental, avec son incertitude, en fonction de la densité de courant. Série 3 et 6.

Lorsque le gaz entrant dans le compartiment cathodique est le plus humidifié (séries 3 et 6), on peut s'attendre à ce que l'eau diffuse majoritairement de la cathode vers l'anode, suivant le gradient d'humidité. De plus, l'eau produite et le flux d'eau arrivant à la cathode par électro-osmose augmentent encore plus cet écart. Dans le cas de la série 3, reporté sur la Figure 4-46, on remarque effectivement que le coefficient de partage en eau est positif et de l'ordre de 0,1. Pour

la série 6 par contre, le coefficient de partage est plutôt nul, voire négatif, ce qui n'est pas cohérent avec les prévisions théoriques. Il est possible que, comme de l'eau liquide est présente en grande quantité dans ce compartiment, l'analyse est compliquée par le fait que, localement, certaines zones de l'assemblage sont probablement inactives (« noyage » de l'électrode). Notre modèle, qui représente un comportement moyen de la cellule est sans doute trop approximatif dans ce cas.

Pour conclure, nous avons pu illustrer expérimentalement la problématique posée par l'eau dans une pile à combustible. Selon l'humidité relative des gaz entrant dans la cellule et l'écart d'humidité entre les deux compartiments, les performances électriques varient de manière importante. Bien qu'il soit difficile de préconiser des conditions d'humidification optimales, qui dépendent par exemple de la température de la cellule, du flux total gazeux et de l'épaisseur de la membrane, il semble plus favorable que le compartiment anodique soit alimenté avec le gaz le plus humide. En effet, la cathode s'humidifie grâce au flux d'eau traversant la membrane par électro-osmose et par l'eau produite par la réaction électrochimique. Si le compartiment cathodique est alimenté avec un gaz trop humide, le gaz est rapidement saturé en eau, de l'eau liquide se forme, ce qui diminue fortement les performances électriques de la cellule.

• Estimation de la résistance ohmique de la cellule

Pour les sept séries précédemment présentées, nous avons déterminé la résistance ohmique à partir des spectres d'impédance, qui est la partie réelle de l'impédance à partie imaginaire nulle, aux hautes fréquences. Les résultats sont reportés sur la Figure 4-47.

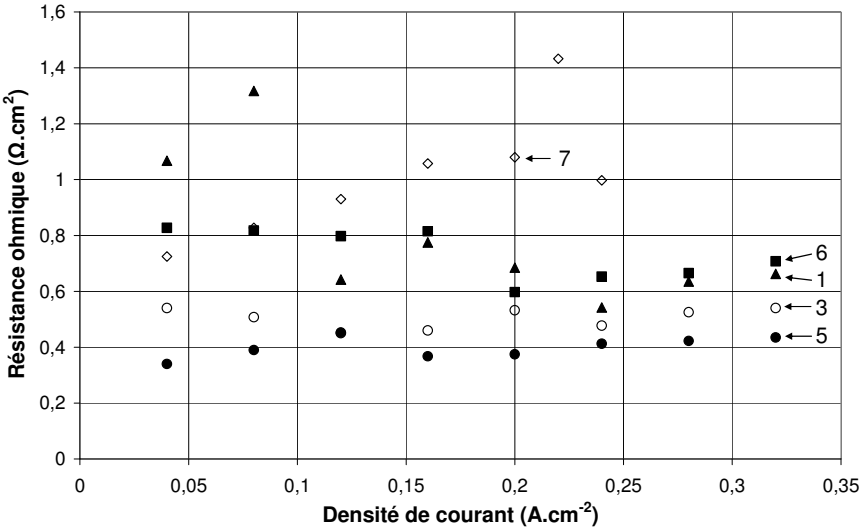


Figure 4-47 : Résistance ohmique mesurée par spectroscopie d'impédance. Séries 1, 3, 5, 6 et 7.

Les valeurs de résistance ohmique de la Figure 4-47 confirment les différences de performances observées entre les séries, sur la Figure 4-41. La série 7, où les gaz sont peu humidifiés, présente la plus forte résistance ohmique, car la membrane est peu hydratée, donc sa conductivité est faible. A l'opposé, pour la série 5 qui est l'expérience optimale du point de vue de la gestion de l'eau (voir Figure 4-43, les humidités moyennes des deux gaz sont proches de 95%), la résistance ohmique est la plus faible. Les séries 2 et 4 n'ont pas été représentées sur ce graphique, pour les mêmes raisons précédentes de lisibilité ; leur résistance ohmique est proche de celle de la série 3. Comme ceci a déjà été remarqué pour les performances électriques des

séries 2, 3 et 4, bien que les humidités soient très différentes, les résistances ohmiques de ces trois séries sont proches. Seule la série 6 présente une résistance ohmique qui n'est pas cohérente avec le niveau d'humidité. En effet, la cathode étant saturée en eau, nous nous attendions à observer une résistance ohmique très faible, mais ce n'est pas le cas. Nous avons rapproché cette particularité avec celle du coefficient de partage en eau : comme une grande quantité d'eau liquide est présente dans le compartiment cathodique, il est probable qu'une grande partie des sites catalytiques ne soit plus accessible au réactif gazeux, et la surface active est réduite. Par conséquent, la distribution de courant sur la surface de l'assemblage membrane-électrodes n'est pas uniforme. Dans ce cas, la résistance ohmique ne se rapporte vraisemblablement pas à la totalité des 25 cm^2 géométriques.

Pour estimer la résistance ohmique de la cellule à partir de l'humidité des gaz et de la conductivité du Nafion®, nous avons utilisé le modèle des réacteurs de la Figure 4-42. Nous avons donc supposé que la surface de la membrane était divisée en quatre parties égales, et chacune d'entre elles est en contact avec une paire de mélangeurs (un pour le compartiment anodique, l'autre pour la cathode). Nous avons simplifié la représentation en négligeant le transport d'eau dans la couche active et la couche de diffusion de gaz, si bien que la membrane est supposée être en équilibre avec l'humidité relative estimée dans chaque mélangeur. A partir de cette hypothèse, il est donc possible de calculer le contenu en eau de part et d'autre de la membrane, λ_a et λ_c, car l'activité de l'eau est déduite directement du bilan de matière dans les mélangeurs (voir chapitre 2), et la sorption de l'eau est modélisée par le modèle de Flory-Huggins (relations (4.18), (4.19) et (4.21)).

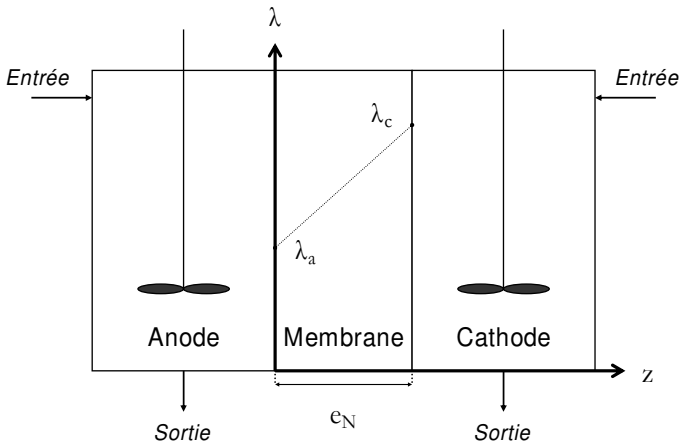


Figure 4-48 : Modèle du calcul de la résistance ohmique dans une paire de mélangeurs.

La résistance ohmique d'une paire de mélangeurs se calcule par l'intégration de la conductivité de la membrane, en fonction du contenu en eau, suivant l'axe z et sur l'épaisseur e_N. Pour cela, nous avons supposé que le profil de contenu en eau était linéaire entre l'anode λ_a et la cathode λ_c. Cette hypothèse ne se justifie qu'à condition que les contenus en eau extrêmes ne soient pas trop éloignés l'un de l'autre, ce qui est le cas dans les expériences que nous avons réalisées. Dans tous les cas, la nuance 115 de Nafion® est utilisée dans nos assemblages membrane-électrodes. Ainsi, son épaisseur e_N, sous la forme S, est estimée à 100 μm par Slade [142]. Nous avons comparé sur la Figure 4-49 les valeurs mesurées de résistance ohmique avec les valeurs estimées par ce modèle.

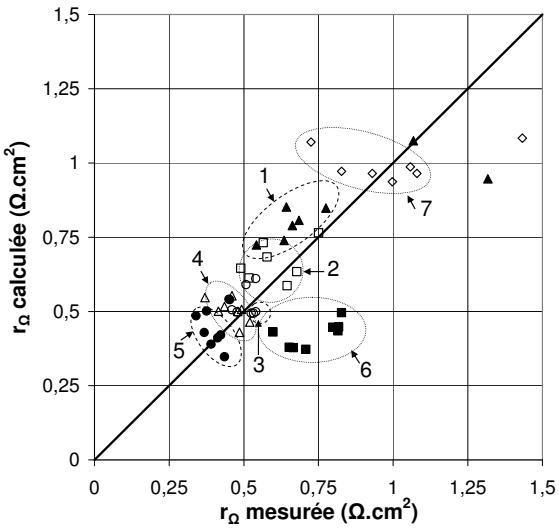


Figure 4-49 : Comparaison des valeurs de résistance ohmique issues du modèle avec les valeurs expérimentales.

Hormis pour les séries où l'humidité est extrême, c'est-à-dire pour la série 6 où les gaz sont très humidifiés, et la série 7 où l'air est assez sec, nous pouvons remarquer que l'estimation de la résistance par le modèle proposé donne des résultats proches des valeurs expérimentales. L'incertitude est d'une dizaine de pourcents environ. Les écarts observés pour la série 6 s'expliquent par les hypothèses précédentes, à savoir, qu'à cause du noyage de l'électrode, la surface active est vraisemblablement plus faible que 25 cm^2. Pour la série 7, l'écart d'humidité entre les deux gaz est importante en entrée de pile (Figure 4-49, 33% d'humidité relative pour l'air et 70% pour l'hydrogène). Il s'ensuit que l'hypothèse de linéarité du contenu en eau dans la membrane n'est sans doute plus justifiée.

En conclusion, la résistance ohmique de la cellule peut être estimée à l'aide du modèle des 4 paires de mélangeurs en cascade, issu des déterminations des distributions des temps de séjour expérimentales. Cependant, ce modèle est limité à des conditions d'humidité pas trop « extrêmes » : il ne prend pas en compte l'eau liquide qui peut réduire la surface active de l'assemblage ni des écarts trop importants d'humidité entre les deux compartiments. Quoi qu'il en soit, nous avons ainsi pu valider les modèles de réacteurs représentant l'hydrodynamique des gaz dans la cellule, et les modèles de sorption de l'eau et de conductivité du Nafion®.

Conclusion

A l'issue de cette étude, la majorité des phénomènes ayant lieu lors du fonctionnement d'une pile à combustible à membrane polymère a pu être analysée. Au niveau expérimental, nous avons essayé, autant que possible, d'estimer les incertitudes des différentes mesures. Le banc d'essai offre beaucoup de fonctionnalités dont l'alimentation par différents mélanges de gaz, des humidificateurs performants ou le contrôle rigoureux de la température de la cellule. Pour analyser le fonctionnement de la cellule, nous avons principalement utilisé la spectroscopie d'impédance. Cette méthode présente l'avantage de ne pas être intrusive, et permet d'estimer la plupart des paramètres cinétiques et de transport de matière, à condition que les fréquences caractéristiques ne se recouvrent pas. En effet, nous avons pu montrer que l'ajustement des spectres d'impédance expérimentaux ne conduit pas à des résultats fiables si le modèle comporte plus d'arcs que ceux observables sur le spectre. Cette propriété a été dénommée « pseudo-dégénérescence ».

Malgré l'absence d'électrode de référence, il a été possible d'évaluer la réponse anodique en alimentant la cellule par différentes proportions d'hydrogène dilué dans l'azote. En fonctionnement en hydrogène pur et en air, la réponse anodique a été estimée à quelques pourcents de la réponse globale de la pile. L'anode apparaît sur les plus hautes fréquences des spectres d'impédance, mais, selon les propriétés de l'assemblage membrane-électrodes, l'arc correspondant est parfois « noyé » dans l'arc aux moyennes fréquences. La cinétique de la réduction de l'oxygène, qui tient pour la majeure partie des surtensions dans la pile, a été analysée par la mesure de la tension de la pile et par l'exploitation des spectres d'impédance. Les paramètres cinétiques qui en ont été extraits sont parfaitement cohérents entre eux et avec ceux de la littérature.

Le transport de matière dans les différentes couches de l'assemblage membrane-électrodes a été estimé à partir des caractéristiques de chacune d'entre elles. Il apparaît que le transport des réactifs n'est pas particulièrement limité par l'une des couches plus que par une autre. Nous avons cependant remarqué que la solubilisation des réactifs dans la fine couche de Nafion® entourant le catalyseur était probablement plus limitante que la diffusion du réactif elle-même, dans cette couche. Les paramètres extraits de l'ajustement de l'arc aux faibles fréquences des spectres d'impédance confortent l'ordre de grandeur du coefficient de transfert de matière global, mais ils ne permettent pas une analyse plus fine.

L'hydrodynamique des gaz dans les canaux de distribution des plaques monopolaires régit en partie les performances de la cellule, à cause de l'appauvrissement en réactif entre l'entrée et la sortie, la distribution de l'humidité sur la surface de l'assemblage et la présence éventuelle de volumes morts. Nous avons analysé l'hydrodynamique au moyen de deux méthodes complémentaires : d'une part, la détermination expérimentale de la distribution des temps de séjour, et d'autre part, la simulation de l'écoulement des gaz au moyen de Femlab. Dans la plaque de type plots, que nous avons utilisée lors de toutes nos expériences, nous avons

remarqué que l'hydrodynamique était équivalente à une cascade de 4 à 16 mélangeurs. Ce modèle simple de réacteurs nous a permis d'estimer les concentrations moyennes en réactifs sur la plaque monopolaire, mais aussi les humidités relatives dans chaque compartiment. La résistance ohmique de la cellule a ainsi pu être calculée, moyennant la modélisation de la sorption de l'eau et de la conductivité du Nafion®, à l'aide de données issues de la littérature. Dans les conditions moyennes d'humidité, les valeurs de résistance ohmique calculées sont tout à fait cohérentes avec celles mesurées.

Notre étude est complémentaire avec les diverses observations de la littérature. Alors que l'origine de l'arc aux plus hautes fréquences des spectres d'impédance n'était pas clairement identifiée, nous avons pu estimer, d'après nos expériences, que cet arc pouvait être attribué à l'oxydation de l'hydrogène. Il existe dans la littérature de nombreux modèles de pile à combustible, cependant, à l'opposé, nous pouvons regretter le faible nombre de données expérimentales, notamment concernant la membrane en Nafion®, alors qu'elle est largement utilisée.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Si la problématique de l'humidité dans la cellule a été abordée, le couplage entre la cinétique des réactions électrochimiques et l'humidité n'a pas été pris en compte. En effet, il fallait, au préalable, analyser chacun des deux facteurs indépendamment. Des expériences spécifiques devront ensuite être réalisées, en variant l'humidité des gaz alimentant la cellule. A noter qu'il serait judicieux d'améliorer le recueil de l'eau condensée en sortie de pile, qui sert à l'estimation du coefficient de partage en eau, car l'incertitude sur ce paramètre est assez élevée. L'influence de la température de la cellule sur les performances électriques pourrait aussi être étudiée, afin de connaître les performances de la cellule dans la gamme de température d'utilisation. Ce problème nécessite de développer un protocole d'essais complexe, puisqu'à quantité d'eau égale, l'humidité relative d'un gaz dépend de manière non linéaire de la température. Par ailleurs, la présence d'eau liquide devrait être prise en compte dans les canaux de distribution des gaz et dans l'assemblage membrane-électrodes puisqu'elle semble provoquer une distribution de courant très inhomogène.

L'exploitation des spectres d'impédance est limitée par la pseudo-dégénérescence des circuits équivalents. En parallèle, le concept de fractales semble intéressant pour les électrodes à diffusion de gaz, et peut-être pas uniquement pour l'impédance, mais il nécessite le développement de modèles très spécifiques.

La simulation des phénomènes physiques par Femlab est rapidement limitée par les ressources informatiques. Nous avons quasiment atteint les limites du système pour l'écoulement des gaz en trois dimensions dans la plaque plots. Il semble difficilement concevable d'y ajouter la simulation de l'assemblage membrane-électrodes, puisqu'il faudrait, en plus, modéliser des phénomènes couplés : le transport de matière et de charges, la cinétique électrochimique, et éventuellement les transferts thermiques et la présence d'eau liquide. En l'état actuel, seuls des modèles simples peuvent permettre de représenter globalement la cellule de pile à combustible, de l'hydrodynamique des gaz à la conductivité de la membrane électrolyte.

Enfin, le dernier point qui mériterait une étude approfondie est le vieillissement des assemblages membrane-électrodes. Nous avons limité au maximum son influence en réalisant des expériences dans un laps de temps restreint, mais il serait important de comprendre ses mécanismes, pour en tenir compte dans la modélisation, pour maintenir la cellule dans des conditions optimales, et pour éventuellement modifier les matériaux de l'assemblage.

Références bibliographiques

[1] Larminie J., Dicks A., *Fuel Cell Systems Explained*, Chichester : John Wiley & Sons, 2000, 308 p.

[2] Prigent M., *Les piles à combustible – Etat du développement et des recherches en cours à l'aube de l'an 2000*, Rueil-Malmaison : Institut Français du Pétrole, 1997, 64 p.

[3] Sepa D. B., Vojnovic M. V., Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, **26** (1981) 781-793.

[4] Paulus U. A., Schmidt T. J., Gasteiger H. A., Behm R. J., Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **495** (2001) 134-145.

[5] Paganin V. A., Ticianelli E. A., Gonzalez E. R., Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, **26** (1996) 297-304.

[6] Qi Z., Kaufman A., Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, **113** (2003) 37-43.

[7] Hsu W. Y., Gierke T. D., Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes, *Journal of Membrane Science*, **13** (1983) 307-326.

[8] Kolde W. L., Bahar B., Advanced composite polymer electrolyte fuel cell membranes, *Proceedings of the First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, Electrochemical Society Proceedings*, **95-23** (1995) 193-201.

[9] Litster S., McLean G., PEM fuel cell electrodes (Review), *Journal of Power Sources*, **130** (2004) 61-76.

[10] Ticianelli E. A., Derouin C. R., Redondo A., Srinivasan S., Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **135** (1988) 2209-2214.

[11] Cheng X., Yi B., Han M., Zhang J., Qiao Y., Yu J., Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*, **79** (1999) 75-81.

[12] Lee S., Mukerjee S., McBreen J., Rho Y. W., Kho Y. T., Lee T. H., Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes, *Electrochimica Acta*, **43** (1998) 3693-3701.

[13] Chun Y. G., Kim C. S., Peck D. H., Shin D. R., Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes, *Journal of Power Sources*, **71** (1998) 174-178.

[14] Wilson M. S., Gottesfeld S, Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **22** (1992) 1-7.

[15] Song J. M., Cha S. Y., Lee W. M., Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method, *Journal of Power Sources*, **94** (2001) 78-84.

[16] Corriou J. P., Thermodynamique chimique – Equilibres thermodynamiques-, *Techniques de l'ingénieur*, **J1028** (1985) 1-31.

[17] Melcor, *Thermoelectric coolers : structure and function* [en ligne], disponible sur <http://www.melcor.com/structur.html> (consulté le 29.04.2005).

[18] Ecochemie B.V., *User manual for General Purpose Electrochemical System (GPES) for Windows*, version 4.9, 2001.

[19] Li G., Pickup P. G., Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, **49** (2004) 4119-4126.

[20] Liu Z., Wainright J. S., Huang W., Savinell R. F., Positioning the reference electrode in proton exchange membrane fuel cells: calculations of primary and secondary current distribution, *Electrochimica Acta*, **49** (2004) 923-935.

[21] Boillot M., *Bilans de matière et étude électrochimique d'une pile à combustible*, Diplôme d'Etudes Approfondies, Nancy : Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 2002, 59 p.

[22] Gode P., Lindbergh G., Sundholm G., In-situ measurements of gas permeability in fuel cell membranes using a cylindrical microelectrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **518** (2002) 115-122.

[23] Picot D., *Etude numérique et expérimentale des écoulements dans une pile à combustible PEM adaptable aux applications embarquées*, Thèse de Doctorat, Paris : Ecole des Mines de Paris, 1998, 193 p.

[24] Springer T. E., Zawodzinski T. A., Gottesfeld S., Polymer electrolyte fuel cell model, *Journal of the Electrochemical Society*, **138** (1991) 2334-2342.

[25] Mikkola M., *Experimental studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks*, Master's Thesis, Helsinki : University of Technology, 2001, 106 p.

[26] Diard J. P., Le Gorrec B., Montella C., *Cinétique Electrochimique*, Paris : Hermann, Editeurs des sciences et des arts, 1996, 376 p.

[27] Girault H. H., *Electrochimie physique et analytique*, Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001, 449 p.

[28] Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H., Sine wave methods in the study of electrode processes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **4** (1970) 1-128.

[29] Retter U., Widmann A., Siegler K., Kahlert H., On the impedance of potassium nickel(II) hexacyanoferrate(II) composite electrodes - the generalization of the Randles model referring to inhomogeneous electrode materials, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **546** (2003) 87-96.

[30] Diard J.P., Glandut N., Le Gorrec B., Montella C., EIS study of the FeIII/FeII redox couple at a Nafion-coated electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **566** (2004) 269-280.

[31] Boillot M., Didierjean S., Lapicque F., Impedance of a rotating disc electrode with a reversible reaction, *Journal of Applied Electrochemistry*, **34** (2004) 1191-1197.

[32] Boukamp B. A., A non linear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems, *Solid State Ionics*, **20** (1986) 31-44.

[33] Greef R., Peat R., Peter L. M., Pletcher D., Robinson J., Instrumental methods in electrochemistry, Chichester : Southampton Electrochemistry Group/Ellis Horwood Limited, 1985, 443 p.

[34] Lukacs Z., The numerical evaluation of the distortion of EIS data due to the distribution of parameters, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **432** (1997) 79-83.

[35] Sluyters-Rehbach M., Impedances of electrochemical systems: terminology, nomenclature and representation Part I: Cells with metal electrodes and liquid solutions, *Pure and Applied Chemistry*, **66** (1994) 1831-1891.

[36] Sadkowski A., On the ideal polarisability of electrodes displaying cpe-type capacitance dispersion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **481** (2000) 222-236.

[37] Ergas A., J. F. Marcotorchino, *Théorie et applications de la statistique*, Paris : McGraw-Hill Inc., 1972, 358 p. (Traduction française de Spiegel M. R., *Theory and problems of statistics*, New York : McGraw-Hill Inc., 1972)

[38] Fletcher S., Tables of degenerate electrical networks for use in the equivalent-circuit analysis of electrochemical systems, *Journal of the Electrochemical Society*, **141** (1994) 1823-1826.

[39] Mandelbrot B., *Les objets fractals*, 4ème édition, Paris : Flammarion, 1995, 212 p.

[40] Nyikos L., Pajkossy T., Fractal dimension and fractionnal power frequency-dependent impedance of blocking electrodes, *Electrochimica Acta*, **30** (1985) 1533-1540.

[41] De Levie R., On the impedance of electrodes with rough interfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **261** (1989) 1-9.

[42] Brug G. J., Van Den Eeden A. L. G., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J. H., The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **176** (1984) 275-295.

[43] Fuoss R. M., Kirkwood J. G., Electrical properties of solids. VIII. Dipole moments in polyvinyl chloride-diphenyl systems, *Journal of the American Chemical Society*, **63** (1941) 385-394.

[44] Pajkossy T., Nyikos L., Scaling-law analysis to describe the impedance behavior of fractal electrodes, *Physical Review B*, **42** (1990) 709-719.

[45] Nyikos L., Pajkossy T., Electrochemistry at fractal interfaces: the coupling of ac and dc behaviour at irregular electrodes, *Electrochimica Acta*, **35** (1990) 1567-1572.

[46] Lang G., Heusler K. E., Comments on the ideal polarisability of electrodes displaying cpe-type capacitance dispersion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **481** (2000) 227-229.

[47] Zoltowski P., Comments on the paper 'On the ideal polarisability of electrodes displaying cpe-type capacitance dispersion' by A. Sadkowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **481** (2000) 230-231.

[48] Sadkowski A., Response to the 'Comments on the ideal polarisability of electrodes displaying cpe-type capacitance dispersion' by G. Lang, K.E. Heusler, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **481** (2000) 232-236.

[49] Fowler M. W., Mann R. F., Amphlett J. C., Peppley B. A., Roberge P. R., Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state model for a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, **106** (2002) 274-283.

[50] Kulikovsky A. A., Scharmann H., Wippermann K., Dynamics of fuel cell performance degradation, *Electrochemistry communications*, **6** (2004) 75-82.

[51] Schulze M., Knöri T., Schneider A., Gülzow E., Degradation of sealings for PEMFC test cells during fuel cell operation, *Journal of Power Sources*, **127** (2004) 222-229.

[52] Knigths S. D., Colbow K. M., St-Pierre J., Wilkinson D. P., Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC, *Journal of Power Sources*, **127** (2004) 127-134.

[53] Raistrick I. D., Impedance studies of porous electrodes, *Electrochimica Acta*, **35** (1990) 1579-1585.

[54] Springer T. E., Raistrick I. D., Electrical impedance of a pore wall for the flooded agglomerate model of porous gas-diffusion electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, **136** (1989) 1594-1603.

[55] Gosse J., Propriétés de transport des gaz à pression modérée, *Techniques de l'ingénieur*, **K425** (1991) 1-15.

[56] Argyropoulos P., Scott K., Taama W. M., Gas evolution and power performance in direct methanol fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, **29** (1999) 661-669.

[57] Springer T. E., Zawodzinski T. A., Wilson M. S., Gottesfeld S., Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996) 587-599.

[58] Kong C. S., Kim D. Y., Lee H. K., Shul Y. G., Lee T. H., Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **108** (2002) 185-191.

[59] Escribano S., Aldebert P., Pineri M., Volumic electrodes of fuel cells with polymer electrolyte membranes: electrochemical performances and structural analysis by thermoporometry, *Electrochimica Acta*, **43** (1998) 2195-2202.

[60] Fischer A., Jindra J., Wendt H., Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28** (1998) 277-282.

[61] Gode P., Jaouen F., Lindbergh G., Lundblad A., Sundholm G., Influence of the composition on the structure and electrochemical characteristics of the PEFC cathode, *Electrochimica Acta*, **48** (2003) 4175-4187.

[62] Bernardi D. M., Verbrugge M. W., Mathematical model of a gas diffusion electrode bonded to a polymer electrolyte, *AIChE Journal*, **37** (1991) 1151-1163.

[63] Da Silva S. L. A., Ticianelli E. A., Studies of the limiting polarization behavior of gas diffusion electrodes with different platinum distributions and hydrophobic properties, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **391** (1995) 101-109.

[64] Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby A. J., Martin C. R., Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion interface - a microelectrode investigation, *Journal of the Electrochemical Society*, **139** (1992) 2530-2537.

[65] Parthasarathy A., Martin C. R., Srinivasan S., Investigations of the O_2 reduction reaction at the platinum/ Nafion interface using a solid-state electrochemical cell, *Journal of the Electrochemical Society*, **138** (1991) 916-921.

[66] Gottesfeld S., Raistrick I. D., Srinivasan S., Oxygen reduction kinetics on a platinum RDE coated with a recast Nafion film, *Journal of the Electrochemical Society*, **134** (1987) 1455-1462.

[67] Zhang L., Ma C., Mukerjee S., Oxygen reduction and transport characteristics at a platinum and alternative proton conducting membrane interface, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **568** (2004) 273-291.

[68] Maruyama J., Inaba M., Katakura K., Ogumi Z., Takehara Z., Influence of Nafion film on the kinetics of anodic hydrogen oxidation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **447** (1998) 201-209.

[69] Ciureanu M., Roberge R., Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostics and modeling of air cathodes, *Journal of Physical Chemistry B*, **105** (2001) 3531-3539.

[70] Pozio A., De Francesco M., Cemmi A., Cardellini F., Giorgi L., Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry, *Journal of Power Sources*, **105** (2002) 13-19.

[71] Cœuret F., Storck A., *Eléments de génie électrochimique*, Paris : Tec & Doc – Lavoisier, 2ème tirage corrigé, 1993, 401 p.

[72] Conway B. E., Tilak B. V., Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H_2, and the role of chemisorbed H, *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 3571-3594.

[73] Croissant M. J., Napporn T., Léger J. M., Lamy C., Electrocatalytic oxidation of hydrogen at platinum-modified polyaniline electrodes, *Electrochimica Acta*, **43** (1998) 2447-2457.

[74] Mello R. M. Q., Ticianelli E. A., Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion covered platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, **42** (1997) 1031-1039.

[75] Markovic N. M., Grgur B. N., Ross P. N., Temperature-dependent hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in acid solutions, *Journal of Physical Chemistry B*, **101** (1997) 5405-5413.

[76] Tavares M. C., Machado S. A. S., Mazo L. H., Study of hydrogen evolution reaction in acid medium on Pt microelectrodes, *Electrochimica Acta*, **46** (2001) 4359-4369.

[77] Conway B. E., Bai L., Determination of adsorption of opd H species in the cathodic hydrogen evolution reaction at Pt in relation to electrocatalysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **198** (1986) 149-175.

[78] Elam M., Conway B. E., State of overpotential-deposited H species at electroplated platinum surfaces in comparison with bright platinum, *Journal of Applied Electrochemistry*, **17** (1987) 1002-1020.

[79] Tilak B. V., Chen C. P., Generalized analytical expressions for Tafel slope reaction order and a.c. impedance for the hydrogen evolution reaction (HER): mechanism of HER on platinum in alkaline media, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23** (1993) 631-640.

[80] Freire T. J. P., Gonzalez E. R., Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **503** (2001) 57-68.

[81] Wagner N., Schnurnberger W., Müller B., Lang M., Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, **43** (1998) 3785-3793.

[82] Paganin V. A., Oliveira C. L. F., Ticianelli E. A., Springer T. E., Gonzalez E. R., Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell, *Electrochimica Acta*, **43** (1998) 3761-3766.

[83] Vermeijlen J., *Behaviour of hydrogen gas diffusion anodes*, Ph.D. dissertation, Eindhoven : Eindhoven University of Technology, 1994, 141 p.

[84] Andreaus B., McEvoy A. J., Scherer G. G., Analysis of performance losses in polymer electrolyte fuel cells at high current densities by impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 2223-2229.

[85] Wagner N., Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy, *Journal of Applied Electrochemistry*, **32** (2002) 859-863.

[86] Vermeijlen J., Janssen L. J. J., Visser G. J., Mechanism of hydrogen oxidation on a platinum-loaded gas diffusion electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27** (1997) 497-506.

[87] De Bruijn F. A., Papageorgopoulos D. C., Sitters E. F., Janssen G. J. M., The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes, *Journal of Power Sources*, **110** (2002) 117-124.

[88] Urian R. C., Gulla A. F., Mukerjee S., Electrocatalysis of reformate tolerance in proton exchange membrane fuel cells: Part I, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **554-555** (2003) 307-324.

[89] Sishtla C., Koncar G., Platon R., Gamburzev S., Appleby A. J., Velev O. A., Performance and endurance of a PEMFC operated with synthetic reformate fuel feed, *Journal of Power Sources*, **71** (1998) 249-255.

[90] Sepa D. B., Vojnovic M. V., Vracar LJ. M., Different views regarding the kinetics and mechanisms of oxygen reduction at Pt and Pd electrodes, *Electrochimica Acta*, **32** (1987) 129-134.

[91] Damjanovic A., Brusic V., Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, **12** (1967) 615-628.

[92] Sepa D. B., Vojnovic M. V., Kinetics and mechanism of O_2 reduction at Pt in alkaline solutions, *Electrochimica Acta*, **25** (1980) 1491-1496.

[93] Damjanovic A., Sepa D. B., Vojnovic M. J., New evidence supports the proposed mechanism for O_2 reduction at oxide free platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, **24** (1979) 887-889.

[94] Sepa D. B., Vojnovic M. V., Vracar L. M., A confirmation of the O_2 reduction mechanism at Pt electrodes from temperature studies, *Electrochimica Acta*, **29** (1984) 1169-1170.

[95] Tarasevich M. R., Sadkowski A., Yeager E., *Oxygen electrochemistry*, In : Conway B. E., Bockris J. O'M., Yeager E., Khan S. U. M., White R. E., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*,

Vol. 7 : Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes, New York : Plenum Press, 1983, 301-398.

[96] Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby A. J., Martin C. R., Pressure dependence of the oxygen reduction reaction at the platinum microelectrode/Nafion® interface: electrode kinetics and mass transport, *Journal of the Electrochemical Society*, **139** (1992) 2856-2862.

[97] Parthasarathy A., Davé B., Srinivasan S., Appleby A. J., The platinum microelectrode/Nafion® interface: an electrochemical impedance spectroscopy analysis of oxygen reduction kinetics and Nafion characteristics, *Journal of the Electrochemical Society*, **193** (1992) 1634-1641.

[98] Basura V. I., Beattie P. D., Holdcroft S., Solid-state electrochemical oxygen reduction at Pt|Nafion® 117 and Pt|BAM3G™ 407 interfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **458** (1998) 1-5.

[99] Beattie P. D., Basura V. I., Holdcroft S., Temperature and pressure dependence of O_2 reduction at Pt|Nafion® 117 and Pt|BAM® 407 interfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **468** (1999) 180-192.

[100] Perez J., Tanaka A. A., Gonzalez E. R., Ticianelli E. A., Application of the flooded-agglomerate model to study oxygen reduction on thin porous coating rotating disk electrode, *Journal of the Electrochemical Society*, **141** (1994) 431-436.

[101] Perez J., Gonzalez E. R., Ticianelli E. A., Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes, *Electrochimica Acta*, **44** (1998) 1329-1339.

[102] Pinheiro A. L. N., Oliveira-Neto A., de Souza E. C., Perez J., Paganin V. A., Ticianelli E. A., Gonzalez E. R., Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, **6** (2003) 1-8.

[103] Hsueh K. L., Gonzalez E. R., Srinivasan S., Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: a rotating-disc electrode analysis, *Electrochimica Acta*, **28** (1983) 691-697.

[104] Diard J. P., Le Gorrec B., Montella C., Deviation from the polarization resistance due to non-linearity I. Theoritical formulation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **432** (1997) 27-39.

[105] Bultel Y., Genies L., Antoine O., Ozil P., Durand R., Modelling impedance diagrams of active layers in gas diffusion electrodes: diffusion, ohmic drop effects and multistep reactions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **527** (2002) 143-155.

[106] Diard J. P., Glandut N., Montella C., Sanchez J. Y., One layer, two layers, etc. An introduction to the EIS study of multilayers electrodes. Part 1: Theory, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **578** (2005) 247-257.

[107] Rho Y. W., Velev O. A., Srinivasan S., Kho Y. T., Mass transport phenomena in proton exchange membrane fuel cells using O_2/He, O_2/Ar and O_2/N_2 mixtures I. Experimental analysis, *Journal of the Electrochemical Society*, **141** (1994) 2084-2089.

[108] Rho Y. W., Srinivasan S., Kho Y. T., Mass transport phenomena in proton exchange membrane fuel cells using O_2/He, O_2/Ar and O_2/N_2 mixtures II. Theoritical analysis, *Journal of the Electrochemical Society*, **141** (1994) 2089-2096.

[109] Boillot M., Didierjean S., Lapicque F., Residence time distributions of gases in lab-scale polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC), *Chemical Engineering Science*, **60** (2005) 1187-1192.

[110] Quintech, *Catalog – Research and Development –*, 2004, 31 p.

[111] Danckwerts P. V., Continuous flow systems. Distribution of residence times, *Chemical Engineering Science*, **2** (1953) 1-13.

[112] Villermaux J., *Génie de la Réaction Chimique*, Paris : Tec & Doc – Lavoisier, 2ème tirage corrigé, 1995, 448 p.

[113] Treguer V., Leclerc J. P., Lede J., Problématique de la détermination expérimentale de l'hydrodynamique dans les micro-réacteurs : limites de l'utilisation de la méthode des temps de séjour, *Récents progrès en génie des procédés*, **46** (1996) 45-50.

[114] Commenge J. M., Falk L., Corriou J. P., Matlosz M., Optimal design for flow uniformity in microchannel reactors, *AIChE Journal*, **48** (2002) 345-358.

[115] Dudukovic M., Weinstein H., NG D. Y. C., Residence time distributions and reaction kinetics in a fuel cell anode, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1** (1971) 219-230.

[116] Boersma R. J., Sammes N. M., Distribution of gas flow in internally manifolded solid-oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, **66** (1997) 41-45.

[117] Krewer U., Song Y., Sundmacher K., John V., Lübke R., Matthies G., Tobiska L., Direct methanol fuel cell (DMFC): analysis of residence time behaviour of anodic flow bed, *Chemical Engineering Science*, **59** (2004) 119-130.

[118] Yeo R. S., Yeager H. L., *Structural and transport properties of perfluorinated ion-exchange membranes*, In: Conway B. E., White R. E., Bockris J. O. M., *Modern aspects of electrochemistry*, Vol 16, New York: Plenum Press, 1985, 437-504.

[119] Reucroft P. J., Rivin D., Schneider N. S., Thermodynamics of Nafion™ - vapour interactions I. Water vapour, *Polymer*, **43** (2002) 5157-5161.

[120] Legras M., Hirata Y., Nguyen Q. T., Langevin D., Métayer M., Sorption and diffusion behaviours of water in Nafion 117 membranes with different counter ions, *Desalination*, **147** (2002) 351-357.

[121] Zawodzinski T. A., Neeman M., Sillerud L. O., Gottesfeld S., Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes, *Journal of Physical Chemistry*, **95** (1991) 6040-6044.

[122] Gates C. M., Newman J., Equilibrium and diffusion of methanol and water in a Nafion 117 membrane, *AIChE Journal*, **46** (2000) 2076-2085.

[123] Hinatsu J. T., Mizuhata M., Takenaka H., Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor, *Journal of the Electrochemical Society*, **141** (1994) 1493-1498.

[124] Thampan T., Malhotra S., Tang H., Datta R., Modeling of conductive transport in proton-exchange membranes for fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **147** (2000) 3242-3250.

[125] Hsu W. Y., Gierke T. D., Elastic theory for ionic clustering in perfluorinated ionomers, *Macromolecules*, **15** (1982) 101-105.

[126] Eisenberg A., Hird B., Moore R. B., A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers, *Macromolecules*, **23** (1990) 4098-4107.

[127] Detallante V., Langevin D., Chappey C., Métayer M., Mercier R., Pinéri M., Water vapor sorption in naphthalenic sulfonated polyimide membranes, *Journal of Membrane Science*, **190** (2001) 227-241.

[128] Futerko P., Hsing I. M., Thermodynamics of water vapor uptake in perfluorosulfonic acid membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **146** (1999) 2049-2053.

[129] Bunce N. J., Sondheimer S. J., Fyfe C. A., Proton NMR method for the quantitative determination of the water content of the polymeric fluorosulfonic acid Nafion-H, *Macromolecules*, **19** (1986) 333-339.

[130] Yeo S. C., Eisenberg A., Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (Nafion) polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, **21** (1977) 875-898.

[131] Lundberg J. L., Molecular clustering and segregation in sorption systems, *Pure and Applied Chemistry*, **31** (1972) 261-281.

[132] Starkweather H. W., Some aspects of water clusters in polymer, *Macromolecules*, **8** (1975) 476-479.

[133] Rubatat L., Rollet A. L., Gebel G., Diat O., Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion, *Macromolecules*, **35** (2002) 4050-4055.

[134] Futerko P., Hsing I. M., Two-dimensional finite-element method study of the resistance of membranes in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 1741-1751.

[135] Rowe A., Li X., Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **102** (2001) 82-96.

[136] Gerbaux L., *Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène / air et validation expérimentale*, Thèse de Doctorat, Grenoble : Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996, 236 p.

[137] Fuller T. F., *Solid-polymer-electrolyte fuel cells*, Ph.D. dissertation, Berkeley : University of California, 1992, 248 p.

[138] Anantaraman A. V., Gardner C. L., Studies on ion-exchange membranes. Part.1 Effect of humidity on the conductivity of Nafion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **414** (1996) 115-120.

[139] Gardner C. L., Anantaraman A. V., Measurement of membrane conductivities using and open-ended coaxial probe, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **395** (1995) 67-73.

[140] Büchi F. N., Scherer G. G., In-situ measurements of Nafion 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **404** (1996) 37-43.

[141] Sone Y., Ekdunge P., Simonsson D., Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method, *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (1996) 1254-1259.

[142] Slade S., Campbell S. A., Ralph T. R., Walsh F. C., Ionic conductivity of an extruded Nafion 1100 EW series of membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, **149** (2002) A1556-1564.