



HAL
open science

Impact et optimisation des microporeux sur le vieillissement et la gestion en eau en pile à combustible

Mariem Belhadj

► **To cite this version:**

Mariem Belhadj. Impact et optimisation des microporeux sur le vieillissement et la gestion en eau en pile à combustible. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0196 . tel-01906134

HAL Id: tel-01906134

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01906134>

Submitted on 2 Oct 2019

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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

Impact et optimisation des microporeux sur le vieillissement et la gestion en eau en pile à combustible

THÈSE

Soutenue le 28 septembre 2017
pour l'obtention du

Titre de Docteur de l'Université de Lorraine

Domaine : Génie des Procédés et des Produits

par

Mariem BELHADJ

Ingénieur de l'Institut des Sciences Appliquées et de Technologies à
Tunis National

Ecole Doctorale

Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement

Unité de recherche

LRGP-UMR 7274

Membres du jury

Rapporteurs :	P. BARBOUX	Professeur, IRCParis, CNRS-Paris
	D. JONES	Directrice de recherche, AIME, CNRS-Montpellier
Examineurs :	M. CHATENET	Professeur, LEPMI, CNRS-Grenoble
	J. PAUCHET	Ingénieur-Docteur, CEA-Liten-Grenoble
	C. BONNET	Maître de conférences, LRGP, CNRS – Nancy
	F. LAPICQUE	Directeur de recherche, LRGP, CNRS – Nancy

NOMENCLATURE

Abréviations

AME : Assemblage Membrane Electrode
ATG : Analyse Thermogravimétrique
AST: Accelerated Stress Test
CEA: Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies nouvelles
Co : Cobalt
CL: Catalytic Layer
CNT : Carbon Nanotubes
CNFS : Carbon Nanofibers
CP : Chronopotentiométrie
CPE : Constant Phase Element
CV : Cyclic Voltammetry
DOE : US Departement of Energy
ECS: Electrode au Calomel saturé
EDX : Microanalyse par énergie dispersive des rayons X
ENH: Electrode Normale à Hydrogène
FCDLC: Fuel Cell Dynamic Load Cycle
FEP: Ethylène propylène fluoré
GDL : Gas Diffusion Layer
HOR : Hydrogen Oxydation Reaction
LRGP : Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
LSV : Linear Sweep Voltammetry
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MPL : Microporous Layer
MPS : Macroporous Substrate
ORR : Oxygen Reduction Reaction
P : Pression
PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel Cell
Pt : Platine
PTFE : Polytétrafluoroéthylène
PFA : Perfluoroalkoxy
PFPE : Perfluoropolyether
PVDF : Polyfluorure de vinylidène
TiO : Monoxyde de Titane
REF : Référence
RH : Relative Humidity
V-I : Tension-courant
SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
XPS : X-Ray Photoelectron Spectrometry

Grandeurs

d_p : diamètre de pore [μm]

E° : Potentiel standard [V]

ECSA : Electrochemical Surface Active [$\text{cm}^2 \cdot \text{Pt cm}^{-2}$]

F : constante de Faraday [$96485,4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$]

h_{MPL} : Epaisseur de la couche microporeuse [μm]

OCV : Open Circuit Voltage [V]

Q_{Pt} : Charge spécifique de platine [$\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ Pt}$]

Q : Charge [C]

R : Ratio

$R_{\text{ct,a}}$: Résistance de transfert de charges à l'anode [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$]

$R_{\text{ct,c}}$: Résistance de transfert de charges à la cathode [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$]

R_{diff} : Résistance de diffusion [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$]

R_{ohm} : Résistance ohmique [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$]

T_{hum} : Température de l'humidificateur des gaz [$^\circ\text{C}$]

T_{pile} : Température de la pile [$^\circ\text{C}$]

$V_{\text{dégradation}}$: Vitesse de dégradation [$\mu\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$]

V : Tension de la pile [V]

I : Courant [A]

i : Densité de courant [$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]

J : Flux molaire [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]

$J_{\text{H}_2\text{O, exchange}}$: Flux molaire d'eau d'échange

$J_{\text{H}_2\text{O, product}}$: Flux molaire d'eau produit

Θ : Angle de contact [$^\circ$]

wt% : Fraction massique

λ : Stœchiométrie du gaz d'alimentation

$\Delta G_r^0(T)$: Enthalpie libre de réaction [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

$\frac{dV}{dt}$: Vitesse de balayage [$\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$]

Z : Impédance

η : Surtension [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$]

INTRODUCTION.....	7
--------------------------	----------

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LA COUCHE DE DIFFUSION DES GAZ
13

1.1 GENERALITES SUR LES PEMFC.....	13
1.1.1 Principe de fonctionnement.....	13
1.1.2 Composants d'une PEMFC.....	14
1.2 DESCRIPTION EX-SITU DE LA GDL.....	16
1.2.1 La monocouche macroporeuse (MPS).....	17
1.2.2 La couche microporeuse (MPL).....	23
1.2.3 Recommandations et résumé.....	39
1.3 LES PROTOCOLES DE DEGRADATION ACCELEREE DES GDL (MPS+MPL).....	42
1.3.1 Dégradation mécanique.....	43
1.3.2 Corrosion électrochimique (ex-situ et in-situ).....	50
1.3.3 Effet de la dégradation sur la réponse de la pile.....	58
1.3.4 Gestion de l'eau dans la pile à combustible.....	59
1.3.5 Résumé.....	60
1.4 CONCLUSION.....	62

CHAPITRE 2 : DEGRADATION ACCELEREE D'UNE GDL COMMERCIALE PAR IMMERSION OU PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE.....

68	68
2.1 INTRODUCTION.....	68
2.2 METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'ANALYSE.....	69
2.2.1 Méthodologie.....	69
2.2.2 Caractérisation physicochimique des GDL.....	70
2.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	74
2.3.1 Spectres XPS.....	74
2.3.2 Observations MEB.....	84
2.3.3 Microscope optique.....	90
2.3.4 Cartographie des fluorures.....	91
2.3.5 Mesures ATG.....	94
2.3.6 Analyses EDX.....	94
2.3.7 Angle de contact.....	96
2.3.8 Analyse des solutions d'immersion et électrolyte.....	98
2.3.9 Résumé.....	100
2.3.10 Influence du microporeux sur la dégradation du MPS.....	102
2.3.11 Caractérisation électrochimique en pile.....	104
2.4 CONCLUSION.....	107

CHAPITRE 3 : VIEILLISSEMENT DE LA GDL ET DE LA PILE PAR CYCLAGE DYNAMIQUE- FUEL CELL DYNAMIC LOAD CYCLE.....

114S	114
3.1 INTRODUCTION.....	114
3.2 METHODOLOGIE ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE.....	115
3.2.1 Cyclage dynamique FCDLC.....	115
3.2.2 Description du banc du travail.....	116
3.2.3 Tests de caractérisation électrochimique.....	117
3.2.4 Méthodologie suivie.....	121
3.2.5 Conditions opératoires des tests du diagnostic électrochimique.....	123
3.3 CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE D'UNE GDL VIEILLIE PAR FCDCL.....	126
3.3.1 Observations MEB et optiques.....	126
3.3.2 Distribution de fluor.....	128
3.3.3 Spectroscopie XPS.....	129
3.3.4 Angle de contact et analyses EDX.....	131

3.4	RESULTATS DU CYCLAGE FCDLC.....	132
3.4.1	<i>Suivi de la réponse de la pile au cours du vieillissement</i>	132
3.4.2	<i>Évolution de la tension moyenne et du courant moyen au cours du cyclage</i>	133
3.4.3	<i>Évolution de la tension maximale</i>	135
3.4.4	<i>Évolution de la tension minimale</i>	136
3.4.5	<i>Perméation de l'hydrogène</i>	137
3.4.6	<i>Surface électroactive du catalyseur</i>	138
3.4.7	<i>Courbes courant-tension</i>	139
3.4.8	<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	143
3.5	RESULTATS DU CYCLAGE D'UN AME AVEC GDL CATHODIQUE STRUCTUREE.....	150
3.5.1	<i>Evolution des tensions moyenne- minimale et maximale</i>	152
3.5.2	<i>Courbes de polarisation</i>	152
3.5.3	<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	156
3.5.4	<i>Voltammétries cyclique et linéaire</i>	157
3.6	CONCLUSIONS.....	158
	CONCLUSION GENERALE.....	161
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	163

INTRODUCTION

Du point de vue environnemental, les problèmes liés aux émissions des gaz à effet de serre responsables du phénomène de réchauffement climatique ont conduit l'industrie européenne de l'automobile à investir 44,7 milliards d'Euros annuellement pour la recherche et le développement afin de réduire les émissions de CO₂ [1]. Ces émissions provenant principalement du rejet du moteur des véhicules (diesel) pourraient augmenter de 2,5 à 3 fois entre 2000 et 2050 [2]. Dans ce cadre, les piles à combustible sont présentes comme source d'énergie prometteuse avec zéro émission (dans le cas où les émissions lors de la production d'hydrogène peuvent être maîtrisées). Selon le Directeur Général d'Air liquide au Canada, le seul rejet d'une pile à combustible est l'eau avec une moyenne de 2,3 L pour 100 km parcourus [3]. De plus, d'après une étude faite par l'Association Française pour l'hydrogène et les piles à combustible (AFHYPAC), l'utilisation des véhicules électriques dans le secteur automobile en France permettra la réduction des émissions de CO₂ de 1,2 million de tonnes par an à l'horizon 2030 [4] (réduction de 20% d'ici 2020 d'après l'ADEME [5]). Vu l'impact de ces émissions, les gouvernements et leurs politiques s'engagent afin d'atteindre cet objectif, comme la France qui prévoit l'installation de 600 stations de recharge ainsi que 800000 véhicules à hydrogène pour 2030 [6].

L'importante demande pour ce type d'énergie a conduit le secteur automobile vers le développement de véhicules hybrides à pile à combustible (FCHV : Fuel Cell Hybrid Vehicle), tel que le modèle Tuscon commercialisé en 2014 par Hyundai. Toyota a aussi lancé sa première voiture hybride Toyota Mirai à l'échelle internationale (Amérique, Belgique, Danemark, Allemagne, Grande Bretagne) en 2015. Cette voiture à assistance électrique est caractérisée par une autonomie de 500 km. Après les véhicules électriques, l'Allemagne a annoncé la naissance du premier train électrique « Alstom » fabriqué par un groupe français. Sa circulation est prévue pour 2018. De plus, un vélo avec assistance électrique par pile à combustible a été conçu au pays basque par la société Pragma industries, son premier démonstrateur (Alter Bike) réalisé est caractérisé d'une autonomie de 100 km. La commercialisation de ce type de vélo avec assistance électrique en pile à combustible est prévue pour 2020.

Différents types de piles à combustible sont étudiés parmi lesquelles celle à membrane échangeuse de protons (PEMFC : Proton Exchange Membrane Fuel cell). Les PEMFC se sont considérablement développées ces dernières années grâce à leur rendement élevé et à leur faible impact environnemental. Elles sont caractérisées par une température de fonctionnement modérée (<100 °C), une efficacité élevée et une conception et utilisation faciles. Par contre, elles rencontrent quelques défis liés principalement à leur prix élevé ainsi qu'à leur durabilité. L'optimisation et l'amélioration des PEMFC permettront de favoriser leur commercialisation à grande échelle.

Au cours du fonctionnement à long terme, la littérature a montré que le comportement et la durée de vie d'une pile dépendent largement du vieillissement de son assemblage membrane électrode (AME) suite à une agglomération du platine ou à une corrosion du support carboné.

Pour répondre aux problèmes liés à la durabilité, on cherche à comprendre les mécanismes de vieillissement des composants de la pile, en particulier l'ionomère et la couche catalytique comme le montrent de nombreux articles de la littérature. Bien que la durée de vie de la pile dépende aussi de la dégradation de la couche de diffusion de gaz (GDL), les mécanismes du vieillissement de ce composé sont encore mal connus et ont fait l'objet de peu de travaux.

Etant donné son influence sur la performance électrochimique de la pile et sur différents composants, la GDL devient également un centre d'intérêt des travaux de recherche ces dix dernières années dont cette thèse régionale encadrée par le LRGP (Nancy) et le Cea-Liten (Grenoble) financée par la région Lorraine et menée dans le cadre du programme CEATech.

Les travaux effectués dans le cadre de la présente thèse s'organisent principalement sur trois grands axes :

- Le chapitre 1 présente une synthèse bibliographique axée sur la description intrinsèque et la conception de la GDL ainsi que les tests de dégradation rapide ex-situ et in-situ issus de la littérature. Cette partie de thèse a fait l'objet d'une revue bibliographique intitulée « A critical review on gas diffusion micro and macroporous layers degradations for improved membrane fuel cell durability » publiée en 2016 dans le journal scientifique « Journal of Power Sources ».
- Le chapitre 2 étudie le vieillissement accéléré ex-situ d'une GDL commerciale (24 BC) par voie chimique et électrochimique, les deux protocoles expérimentaux utilisés pour cette dégradation ont issus de la littérature. Il décrit les résultats de caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des GDL après vieillissement par comparaison à la littérature. Cette partie a fait l'objet d'une communication orale pour un congrès « Fundamentals & Development of Fuel Cells » qui a eu lieu à Stuttgart en février 2017.
- Le chapitre 3 décrit un protocole de vieillissement in-situ, le cyclage dynamique de conduite (FCDLC : Fuel Cell Dynamic Load Cycle) dédiés aux applications automobiles ainsi que l'évolution de la dégradation des différents composants de la pile par caractérisation électrochimique réalisée au cours du cyclage. De plus, l'influence de ce test de vieillissement sur la GDL a été étudiée par différentes analyses microscopiques et spectroscopiques. Ce chapitre présente aussi les résultats de la dégradation d'une GDL avec une teneur en PTFE non uniforme entre l'entrée et la sortie.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LA COUCHE DE DIFFUSION DES GAZ

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LA COUCHE DE DIFFUSION DES GAZ.....	13
1.1 GENERALITES SUR LES PEMFC.....	13
1.1.1 Principe de fonctionnement.....	13
1.1.2 Composants d'une PEMFC.....	14
1.2 DESCRIPTION EX-SITU DE LA GDL.....	16
1.2.1 La monocouche macroporeuse (MPS).....	17
1.2.1.1 Composition du MPS.....	17
1.2.1.1 Choix de la nature du milieu de diffusion.....	19
1.2.2 La couche microporeuse (MPL).....	23
1.2.2.1 Pourquoi utilise-t-on une couche microporeuse ?.....	23
1.2.2.2 Effet de la MPL sur les phénomènes de transfert de matière (et de chaleur).....	24
1.2.2.3 Particules de carbone constituant la MPL.....	25
1.2.2.4 Modes de préparation des MPL.....	25
1.2.2.5 Hydrophobicité et hydrophilicité.....	28
1.2.2.6 Angle de contact.....	30
1.2.2.7 La porosité.....	32
1.2.2.8 Épaisseur de la GDL.....	34
1.2.2.9 Gradient de porosité et d'hydrophobicité.....	36
1.2.2.10 Utilisation d'autres agents hydrophobes.....	38
1.2.3 Recommandations et résumé.....	39
1.3 LES PROTOCOLES DE DEGRADATION ACCELEREE DES GDL (MPS + MPL).....	42
1.3.1 Dégradation mécanique.....	43
1.3.1.1 Dissolution.....	43
1.3.1.2 Compression.....	45
1.3.1.3 Erosion.....	49
1.3.2 Corrosion électrochimique (ex-situ et in-situ).....	50
1.3.2.1 Corrosion électrochimique ex-situ.....	51
1.3.2.2 Corrosion électrochimique in-situ.....	53
1.3.2.3 Dégradations couplées de la GDL et de la couche catalytique.....	55
1.3.3 Effet de la dégradation sur la réponse de la pile.....	58
1.3.4 Gestion de l'eau dans la pile à combustible.....	59
1.3.5 Résumé.....	60
1.4 CONCLUSION.....	62

LISTE DES FIGURES

Figure 1- 1. Schéma de principe d'une pile à combustible.....	13
Figure 1- 2. Formule chimique de la membrane de Nafion®, M : contre-ion (Li ⁺ , Na ⁺ , H ⁺).....	15
Figure 1- 3. Exemples d'une GDL commerciale (SGL 24 BC) (a) Couche macroporeuse MPS; (b) Couche microporeuse MPL.....	15
Figure 1-4. Processus de fabrication d'une GDL (a) GDL monocouche : MPS, (b) GDL à deux couches : MPS+MPL [16,18,19].....	17
Figure 1-5. Observations MEB des MPS (a) carbone papier et (b) carbone tissé [28].....	19
Figure 1-6. Différentes courbes de polarisation utilisant pour différents MPS avec la même MPL (même composition, Vulcan-PTFE) [12].....	20
Figure 1-7. Performance en pile d'une GDL avec MPS ayant différentes teneurs en PTFE (GDL-1 : 0%Wt, GDL-2 : 20% et GDL-3 : 30%)[26].....	21
Figure 1-8. Distributions relatives du PTFE dans différentes GDL à travers le plan (la position 0 indique le centre de la GDL) [32].....	22
Figure 1-9. Variation de l'épaisseur de la GDL (25 BC SGL) en fonction de la pression de serrage [33].....	22
Figure 1- 10. Effet de la compression sur la structure de différentes couches de la GDL (a) avant et (b) après compression [42].....	24

Figure 1- 11. Images MEB d'une GDL déposée par (a) enrobage, (b) pulvérisation, (c) impression [59]	26
Figure 1- 12. Surfaces MEB d'une MPL avec 50% de FEP (agent hydrophobe) préparée (a) par impression ou (b) par pulvérisation [60]	27
Figure 1- 13. Effets de la méthode de déposition de la MPL et de la teneur en FEP sur la performance en pile [61]	27
Figure 1- 14. Courbes de polarisation de la pile en fonction de la méthode de déposition utilisée, MPS (carbone tissé, PTFE), MPL (Vulcan XC-72+ Cabot Co, 30% PTFE [59])	28
Figure 1- 15. Etude de stabilité de la tension de la pile au cours du temps à 0,5A/cm ² à T _{pile} = 60°C et Patm. MPL : Vulcan avec différentes charges en PTFE. Anode-cathode : RH= 90%- 70%, $\lambda_{air} = 3$, $\lambda_{H_2} = 1,2$ [12]	29
Figure 1- 16. Comportement de polarisation de l'AME en fonction de la concentration de PTFE contenue dans la MPL : (a) cathode : RH=0%, dm= 1 μ m, h _{MPL} =180 μ m (b) cathode : RH 70% dm=3 μ m, h _{MPL} =90 μ m. T _{pile} =60°C. (a) et (b), a l'anode : BA GDL sans MPL, RH=100% [15]	30
Figure 1- 17. Mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une GDL	31
Figure 1- 18. Influence de la quantité de PTFE dans la MPL sur l'angle de contact mesuré avec les tests de la perméabilité à l'air et à l'eau (dm =3 μ m, h _{MPL} = 90 μ m). MPL sur une couche macroporeuse [15]	31
Figure 1- 19. Influence de la taille des pores de la GDL cathodique sur la performance de la pile. Cathode: 20% PTFE, h _{MPL} = 110 μ m. RH-anode: 100%. RH-cathode: (a) 0%, (b) 70%. Anode : 24 BA [15]	33
Figure 1- 20. Images MEB des coupes (a,c) transversales et des surfaces (b,d) des MPL avec différentes épaisseurs [56]	35
Figure 1- 21. Effet du gradient de porosité de la GDL sur la performance d'une à combustibles, GDL ayant le même MPS (Vulcan XC-72, Shawinigan) avec une et deux MPL (ayant différentes tailles de pores) dans les mêmes conditions opératoires [9]	36
Figure 1- 22. Influence de la couche hydrophobe, de la double et la triple MPL sur la performance de la PEFC sous différentes conditions d'humidification : (a) faible humidité (anode-cathode : 60%- 0%) et (b) humidité élevée (anode-cathode : 100 %) [67]	38
Figure 1- 23. Images MEB de la surface du substrat avec 5% PTFE à différents grossissements : (a*3000, b*5000) avant lixiviation et (c*3000, d*5000) après lixiviation [38]	44
Figure 1- 24. Images MEB d'une surface de la MPL avant et après immersion pendant 1200 h dans H ₂ SO ₄ (1 M) saturée avec de l'air [75]	45
Figure 1- 25. Intrusion de la GDL suite à une compression locale lors du montage d'une PEMFC [42]	46
Figure 1- 26. Observations microscopiques d'une GDL neuve (a- b) et compressée après cinq cycles (c- d) à 17 bar [31]	47
Figure 1- 27. Morphologies de la surface des MPS (a, c, e) et MPL (b, d, f) observées avec un grossissement (*100) des trois GDL [82]	48
Figure 1- 28. Images MEB d'un MPS frais (a), dégradé par immersion et (c) par érosion [84]	50
Figure 1- 29. Courants d'oxydation des GDLs dégradée à 1 V (en bleu), 1,2 V (en rouge) et 1,4 V (en noir) vs. ECS dans une solution de H ₂ SO ₄ (0,5 M) à 80°C [86]	51
Figure 1- 30. Images MEB des coupes transversales des GDL neuve et dégradées (a) neuve ; dégradée à (b) 1V (c) 1,2 V et (d) 1,4 V vs. ECS [86]	52
Figure 1- 31. Images MEB des surfaces MPL et des sections transversales du MPS (a-c) avant et (b- d) après dégradation	55
Figure 1- 32. Les processus de dégradation des nanoparticules de Pt/C au cours du fonctionnement d'une PEMFC [90]	56
Figure 1- 33. Distributions de la densité de courant à 1,2 A.cm ² avant (BOL) et après 5 heures de corrosion (a) GDL type BA, (b) GDL type BC [57]	58

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1- 1. Mesure de la variation de la porosité totale en fonction de la teneur en masse en PTFE [10]	32
Tableau 1- 2. Valeurs de l'angle de contact sur différentes surfaces microporeuses préparées par trempage de la GDL dans une dispersion à 1% d'agent hydrophobe pendant 20 minutes, puis séchage à l'air à haute température, entre 120 et 250 °C [11]	38
Tableau 1- 3. Tableau récapitulatif des paramètres de conception de la MPL en fonction de l'humidité relative	40
Tableau 1- 4. Descriptif des différents composants de la GDL	41
Tableau 1- 5. Exemples des AST pour la GDL	61

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART SUR LA COUCHE DE DIFFUSION DES GAZ

1.1 Généralités sur les PEMFC

1.1.1 Principe de fonctionnement

Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) est un dispositif électrochimique permettant la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur (inversement à l'électrolyse de l'eau). Les réactions électrochimiques mises en jeu consistent en l'oxydation du dihydrogène à l'anode ainsi qu'en la réduction du dioxygène de l'air à la cathode générant de l'eau, de l'électricité et de la chaleur. Les électrons générés à l'anode transitent par un circuit électrique externe avant de rejoindre la cathode. Dans le cas de la PEMFC, les deux électrodes sont séparées par un électrolyte polymère assurant la conduction protonique. Cet électrolyte a une conductivité électronique faible voire négligeable. L'énergie chimique est le résultat des réactions électrochimiques (ORR et HOR) ayant lieu aux électrodes.

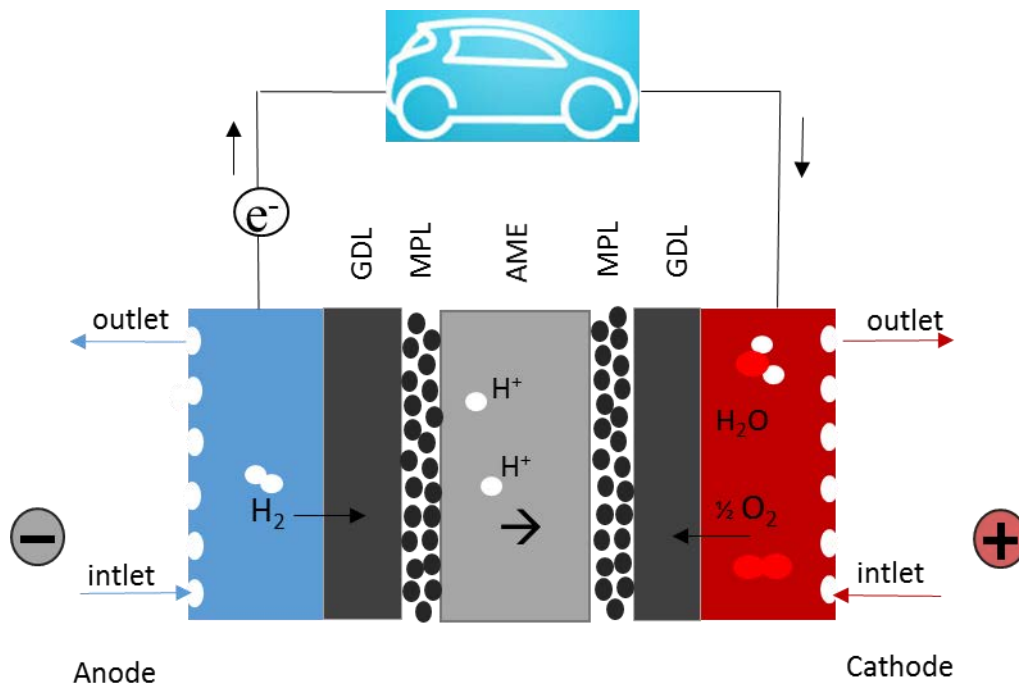


Figure 1- 1. Schéma de principe d'une pile à combustible

1.1.2 Composants d'une PEMFC

Le cœur de la pile à combustible contient une membrane conductrice de protons et une couche catalytique à l'anode et à la cathode. Les composants de la pile sont :

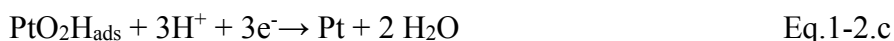
- Deux électrodes poreuses (couches actives) constituées d'un support carboné ayant une grande surface spécifique sur lequel sont déposées de fines particules de catalyseur (quelques nanomètres). Les particules du catalyseur sont en contact à la fois avec le carbone de la couche active et l'électrolyte constituant ainsi la « zone de triple contact ». En raison de sa performance, le platine (Pt/C) est le catalyseur le plus utilisé malgré avec une teneur comprise entre 0,01 et 0,4 mg.cm⁻². Vu son prix élevé et sa durabilité limitée, de nombreux travaux étudient la substitution du platine par d'autres alternatives telles que les alliages bimétalliques (Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe, etc.) ou des catalyseurs non précieux (sans platine) [7].

Les équations (Eq-1.1 et Eq1-2) décrivent les mécanismes réactionnels (électro-catalytiques) d'oxydation et de réduction qui ont lieu en présence du catalyseur, aux couches actives à l'anode et à la cathode respectivement.

A l'anode



A la cathode



La réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) est rapide par comparaison à la cinétique lente de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR).

- Une membrane qui sépare les compartiments cathodique et anodique et joue le rôle d'électrolyte. Comme le nom de la pile indique « pile à combustible à membrane échangeuse de protons », il s'agit d'une barrière sélective qui permet le passage des protons de l'anode vers la cathode. Le groupe Dupont de Nemours a développé en 1962 la première membrane perfluorosulfonique (PFSA), commercialisée sous le nom de Nafion® dont la formule chimique est présentée dans la Figure1-2 [8]. Sa conduction protonique est acquise grâce aux groupements perfluorovinylether, ayant comme terminaison des groupements sulfoniques hydrophiles, greffées sur son squelette hydrophobe, le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Cette fine couche sélective présente une faible conductivité électronique voire négligeable pour l'isolation électrique de deux électrodes. De plus, elle devrait être inerte chimiquement (milieux agressifs : oxydant, réducteur, acide, base) et stable mécaniquement et thermiquement.

La membrane et les deux électrodes constituent l'assemblage membrane électrode (AME) qui influe largement sur la performance de la PEMFC.

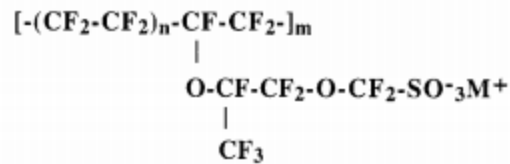


Figure 1- 2. Formule chimique de la membrane de Nafion®, M : contre-ion (Li⁺, Na⁺, H⁺)

- Une couche de diffusion de gaz (GDL) constituée principalement de carbone et fluor, permet d'avoir une répartition uniforme et homogène des gaz vers les électrodes. De plus, la GDL assure la connexion électrique entre le support en carbone et les plaques bipolaires. La GDL contrôle aussi la gestion en eau au sein de la cellule et elle facilite le transport des électrons vers les collecteurs du courant. Actuellement, les GDL utilisées contiennent au moins deux couches : i) Une couche macroporeuse (Figure 1-4.a) constituée de fibres de carbone, de charges de carbone et d'une quantité de résines carbonisées. ii) Une couche microporeuse contenant une poudre de carbone et une teneur importante en composé fluoré (Figure 1-4.b). Ce composant fait l'objet de cette thèse et il sera détaillé par la suite dans la deuxième partie.

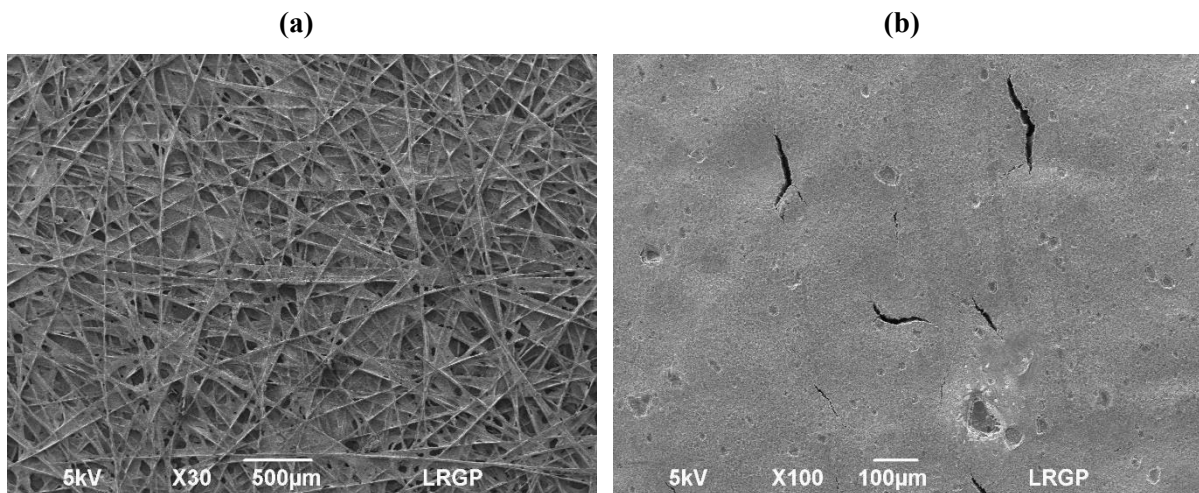


Figure 1- 3. . Exemples d'une GDL commerciale (SGL 24 BC)
(a) Couche macroporeuse MPS; (b) Couche microporeuse MPL

- Des plaques bipolaires qui assurent la distribution homogène des gaz d'alimentation vers les sites actifs ainsi que l'évacuation de l'eau produite et des réactifs en excès.

1.2 Description ex-situ de la GDL

La couche de diffusion des gaz (GDL) est une couche poreuse, homogène [9] composée majoritairement de carbone, de tissu de carbone, de papier de carbone non tissé, de feutre de carbone tissé ou encore de mousse de carbone [10]. Afin d'augmenter son hydrophobicité, ce substrat est traité par un agent liant et hydrophobe, par exemple les polymères fluorés tels que le Polytétrafluoroéthylène (PTFE) et l'éthylène propylène fluoré (FEP) [11]. La GDL permet l'alimentation des sites catalytiques en réactifs en assurant la diffusion des gaz depuis les canaux des plaques bipolaires jusqu'à l'AME (assemblage membrane électrode). Elle intervient dans l'élimination de l'excès d'eau produite, au cours de la réaction de réduction de l'oxygène [12], ainsi que dans le transport des électrons vers les collecteurs du courant. De nombreux travaux ont été effectués, en premier lieu, ceux de Watanabe et al, 1985 [13] et Passalacqua et al, 1998 [14] dans le but d'améliorer cette couche conventionnelle, conduisant ainsi à une nouvelle famille de GDL permettant d'améliorer la performance de production d'énergie. Il s'agit d'une couche double dans laquelle une fine couche microporeuse (MPL : Microporous Layer) est déposée sur l'un ou sur les deux côtés de la couche décrite plus haut, appelée dans ce qui suit « substrat » ou bien MPS (macroporous substrate). La MPL est une poudre de noir de carbone mélangée à une certaine quantité de PTFE. Cette couche intermédiaire est une transition en taille de pores pour le transport de gaz réactifs et en caractère hydrophile-hydrophobe. Au cours du dernier siècle, l'analyse de la littérature montre que la couche microporeuse déposée sur le MPS a une importance considérable sur la gestion en eau de la pile puis au niveau de l'évolution de la performance de la PEMFC [9,15,16]. Bien que la GDL soit le composant de la PEMFC le moins étudié en comparaison avec la couche catalytique et la membrane par exemple, la nature et la conception de cette couche contribuent fortement au niveau de la durabilité de la pile et de ses composants.

Les paramètres de conception de la GDL tels que l'épaisseur, la taille des pores, la résistance électrique, la perméabilité aux gaz réactifs ainsi que le caractère hydrophobe ou hydrophile, jouent un rôle déterminant dans la diffusion des gaz, dans le transport des électrons ainsi que dans la détermination des caractéristiques de la gestion en eau durant le fonctionnement de la PEMFC (proton exchange membrane fuel cell) [15,17]. En tant que milieu de diffusion, les caractéristiques intrinsèques de la GDL dépendent des matériaux de formulation (poudre de carbone, fibre de carbone, nature et pourcentage de l'agent hydrophobe) ainsi que des processus de fabrication. Pour améliorer la performance et la durabilité de la pile, l'optimisation de ces paramètres dépend fortement du design de la cellule, des conditions de fonctionnement (densité du courant et l'humidification) ainsi que du domaine d'application.

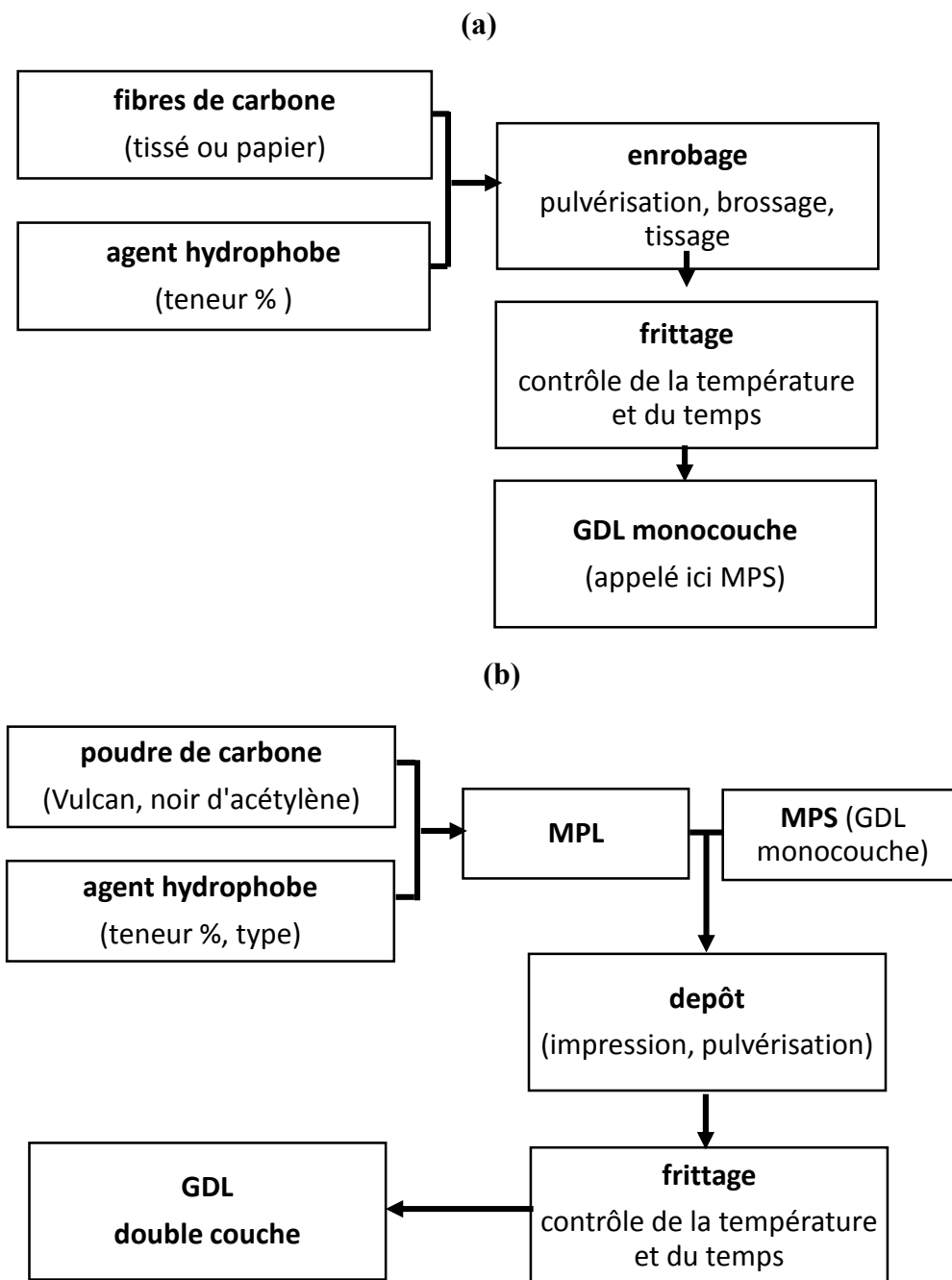


Figure 1-4. Processus de fabrication d'une GDL

(a) GDL monocouche : MPS, (b) GDL à deux couches : MPS+MPL [16,18,19]

1.2.1. La monocouche macroporeuse (MPS)

1.2.1.1 Composition du MPS

En raison de leur haute résistance et leur faible poids, les fibres de carbone ont été utilisées depuis les années 50 dans diverses applications comme l'automobile et l'aéronautique (cas des fibres de carbone en tissu) et aussi dans la fabrication des électrodes de la pile à combustible à l'acide phosphorique grâce à la conductivité électronique (cas du papier de carbone). De

différentes origines, ces fibres de carbone sont produites à partir de fractions lourdes de pétrole, de cellulose, de matières premières phénoliques ou de polyacrylonitriles (PAN) (19). Dans la PEMFC, utilisées comme matériau pour le MPS, les fibres de carbone sont assemblées sous différentes formes [10] :

- i. Pour les couches de type « carbon paper », les fibres de carbone sont liées ensemble en une structure plane par un liant appelé charge (souvent alcool polyvinylique), puis imprégnées par une résine phénolique ayant un caractère hydrophobe [19]. La résine combinée aux fibres de carbone et aux charges permet de renforcer la structure. L'ensemble subit un traitement thermique vers 2000°C pour la carbonisation de la matrice. La taille des pores est comprise entre 10 et 30 μm . Parmi les producteurs principaux de cette famille de MPS on peut citer Ballard (Canada, Colombie, Grande Bretagne), Sigracet (Amérique du nord, Europe, Asie), Toray (Japan), Freudenberg (Allemagne), Sunrise Power Co.(Chine) et E-Tek BASF (USA) [20].
- ii. La deuxième forme est un tissu de fibres de carbone (carbon cloth). Comme pour le papier de carbone, la fabrication des fibres en tissu est effectuée en quatre étapes : production des fibres carbonées, oxydation des fibres, tissage et graphitisation [21,18]. Le procédé de tissage rend la distribution de taille de pores différente de celles des deux autres MPS (papier, feutre), avec toujours des macropores autour de 10 et 30 μm mais aussi des pores nettement plus fins. Les fibres de carbone sont traitées seulement à 1600-1700°C ce qui leur confère une moins bonne résistance à la corrosion que le papier de carbone. Des exemples de producteurs sont Ballard, CeTech (Taiwan), et E-Tek BASF (USA) [22].
- iii. Pour les MPS de type feutre (felt), la cohésion de fibres lors de l'ajout de liant n'est pas seulement dans le plan et le traitement thermique peut être mené à des températures un peu moins élevées. Les pores du MPS ont une taille équivalente à celle des « carbon papers » décrits plus haut. Des producteurs importants de cette famille de MPS sont E-Tek BASF (USA) et CeTech (Taiwan) [22].

Les procédés de carbonisation des fibres de carbone à des températures supérieures à 1500 °C améliorent les propriétés mécaniques et la conductivité électronique du matériau [10,22]. Dans les trois cas, même si les résines carbonisées ont une surface relativement hydrophobe, la surface du MPS devient plus hydrophobe par imprégnation dans une suspension de PTFE et un traitement thermique adapté pour stabiliser le dépôt de PTFE.

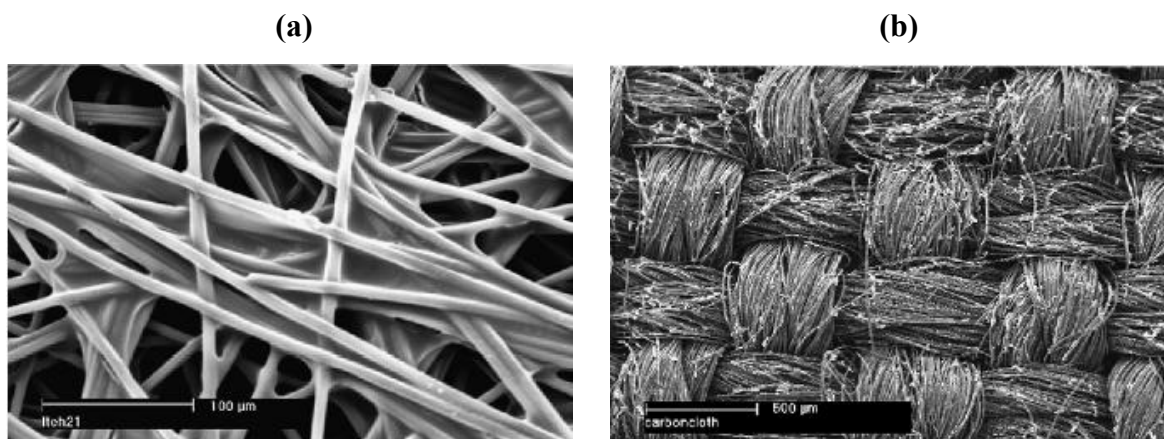
Le MPS a une épaisseur le plus souvent comprise entre 190 et 300 μm et une porosité qui varie le plus souvent entre 83% et 91% [15]. La teneur en PTFE présente dans la couche macroporeuse est généralement comprise entre 10 et 20%. Indépendamment de la forme des fibres (papier, tissé, feutre), la taille des pores du MPS est comprise entre 1 et 100 μm [23]. Afin de mieux comprendre les caractéristiques in-situ de la couche de diffusion des gaz. (El-Kharouf et al, 2011) [24] ont dressé un inventaire des différentes GDL commerciales, avec ou sans couche microporeuse ainsi que leurs propriétés physiques telles que la masse volumique, la porosité, la tortuosité, la perméabilité et les conductivités dans le plan ou transverse.

Peu de travaux de la littérature se sont intéressés à l'étude et l'optimisation de la structure du MPS de la GDL. Toutefois (Oh et al, 2015) [25] ont étudié l'effet d'un gradient de porosité (superposition de deux MPS ayant des longueurs de fibres de carbone différentes) sur la performance de la pile. Selon ces auteurs, la performance de la pile et la gestion de l'eau sont améliorées avec un substrat à gradient de porosité quelles que soient les conditions opératoires (RH= 50% ou 100%). En présence de gradient de porosité du MPS, la rigidité de la GDL est 33% plus élevée ce qui améliore la durabilité de la PEMFC.

1.2.1.1 Choix de la nature du milieu de diffusion

➤ Choix de la nature du milieu

Le carbone utilisé en tant que composant principal confère au milieu de diffusion une porosité adéquate ($> 70\%$) (22), une conductivité électronique élevée [26,27] ainsi que de bonnes flexibilité et élasticité. Les GDL doivent posséder une bonne perméabilité aux gaz et aux liquides, et une stabilité relative dans un environnement corrosif en pile [10]. La performance des cellules est donc dépendante de la nature du carbone utilisé (tissé, papier ou feutre) pour le MPS.



**Figure 1-5. Observations MEB des MPS
(a) carbone papier et (b) carbone tissé [28]**

Plusieurs études ont montré que les GDLs tissées (Figure 1-5) offrent davantage de flexibilité tout en produisant des densités de puissance plus élevées- en pile- que le carbone en papier (Figure1-5.a). Sa structure tissée, sa rugosité ainsi que sa surface rugueuse permettent l'évacuation plus efficace de l'eau produite [28] même avec un flux d'air chargé à 100 % d'humidité [29]. Le papier de carbone retient plus d'eau que d'autres substrats grâce à sa tortuosité, son auto hydrophobicité [16] et sa surface lisse. De plus, il possède une faible résistance électrique. Ce milieu est favorable si la cellule fonctionne sous de basses humidités, voire sans humidification. Dans le même contexte, une étude comparative de (Park et al, 2011) [30], et portant sur différentes GDL commerciales telles que SGL 10 BB (papier de carbone avec 10% de PTFE + MPL) et ELAT-LLT-1400 W (feutre de carbone sans PTFE+ MPL), montre que la gestion de l'eau est meilleure dans le cas du papier de carbone qu'avec le feutre. Ce type de MPS (papier) permet ainsi une meilleure diffusion de l'oxygène à travers la GDL et par la suite une augmentation de la concentration en oxygène à l'interface CL-MPL.

De plus, le dépôt de la MPL sur un substrat en papier de carbone permet d'avoir une meilleure évacuation du flux d'eau grâce à la petite taille des pores ainsi qu'à la forte énergie surfacique de la MPL [30]. En raison de sa tortuosité élevée et sa surface lisse, le papier de carbone est favorable si la cellule fonctionne à de faibles humidités voire sans humidification alors que le carbone tissé est particulièrement utilisé dans des conditions d'humidité élevée. En raison de son coût [27], l'intérêt industriel est dirigé vers l'utilisation des GDL ayant une base de papier de carbone.

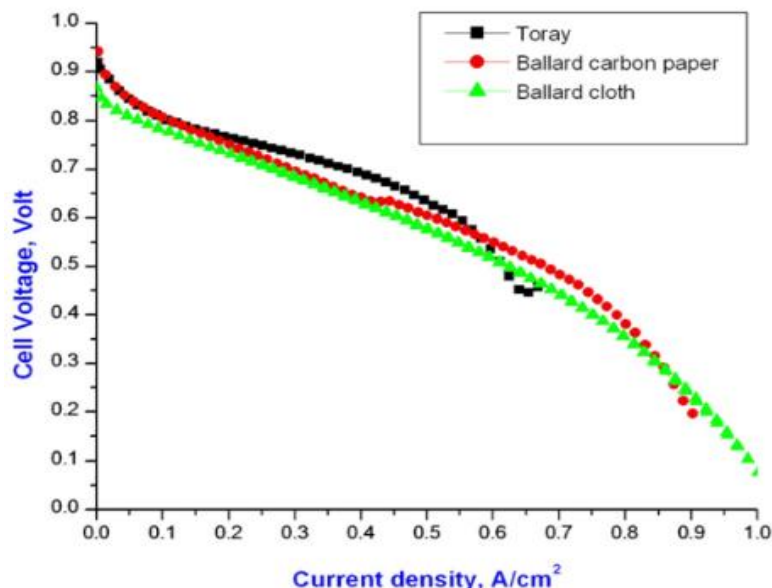


Figure 1-6. Différentes courbes de polarisation utilisant pour différents MPS avec la même MPL (même composition, Vulcan-PTFE) [12]

La Figure 1-6 analyse le comportement électrochimique des différents MPS sur lesquels est fixée la même MPL (Aucune indication sur la composition de la MPL utilisée n'a été donnée dans cette étude [12]). La teneur en carbone pour les couches Ballard est identique avec 18% de PTFE. Par contre, le carbone Toray (un des papiers de carbone le plus utilisé) contient une charge de carbone de 1 mg.cm^{-2} . D'après les courbes des caractéristiques V-I de la pile, le papier de carbone et le carbone tissé présentent un comportement très similaire. Le papier Toray a une structure assez rigide ce qui lui donne de meilleures propriétés de collecte et de conduction de courant : il en résulte une meilleure performance dans le domaine de densités de courant moyennes, mais les performances sont toutefois moins bonnes à plus fortes densités. Cette analyse montre que, en fixant le même microporeux, la différence de nature et des propriétés des MPS n'influe pas trop sur leurs performances électrochimiques, en particulier pour les deux MPS Ballard.

➤ Teneur en PTFE

La structure des fibres du substrat conditionne la porosité, la perméabilité ainsi que les propriétés électriques de la GDL (MPS+MPL) [31]. Ses propriétés sont affectées par le dépôt du PTFE sur la surface. Si le MPS contient une teneur élevée en PTFE, les propriétés mécaniques du carbone de la GDL sont améliorées. De plus, la pénétration de la MPL dans la structure du MPS est réduite. (Su et al, 2016) [26] ont étudié l'effet de la teneur en PTFE sur le

MPS. Le chargement du PTFE au niveau du MPS a une influence sur la variation des propriétés physiques du MPS telle que la porosité. En revanche, en pile, sa teneur n'influence que peu la performance comme le montre la Figure 1-7.

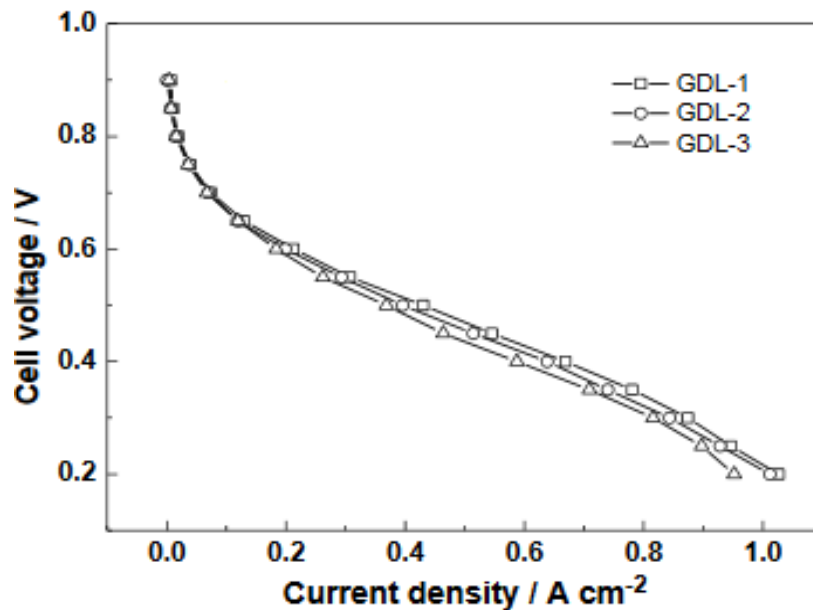


Figure 1-7. Performance en pile d'une GDL avec MPS ayant différentes teneurs en PTFE (GDL-1 : 0%Wt, GDL-2 : 20% et GDL-3 : 30%)[26]

Ces résultats confirment que les macropores des fibres de carbone n'ont pas beaucoup d'impact sur la diffusion des gaz. La différence de la performance présentée par les différentes GDLs testées peut être expliquée par l'augmentation de la résistance électrique qui est proportionnelle à la teneur élevée en PTFE dans le substrat. Dans leurs conclusions, (Su et al, 2016) [26] recommandent l'utilisation du MPS avec une faible quantité de PTFE de l'ordre de (10- 15%) pour avoir une bonne performance tout en gardant des propriétés mécaniques appropriées. En contrepartie, il est à noter que la distribution du PTFE est loin d'être uniforme dans la couche du MPS comme l'ont montré des mesures par EDX dans l'étude de (Rofaiel et al, 2012) [32]. La Figure 1-8 permet de visualiser la variation de la concentration du PTFE (à travers le plan) des MPS contenant du papier de carbone (à gauche), du carbone feutre (au milieu) et du carbone tissé (à droite). Pour les carbones feutres et papiers, la teneur en PTFE est plus élevée au voisinage de la surface du MPS et presque nulle au centre, alors que la répartition en agent fluoré dans le carbone tissé suit des fluctuations régulières conditionnées par la structure du tissu (Figure 1-8 à gauche) [32]. De plus de la distribution de la taille des pores et le transport de matière [32], cette hétérogénéité impacte aussi les propriétés mécaniques et électriques de la GDL [18].

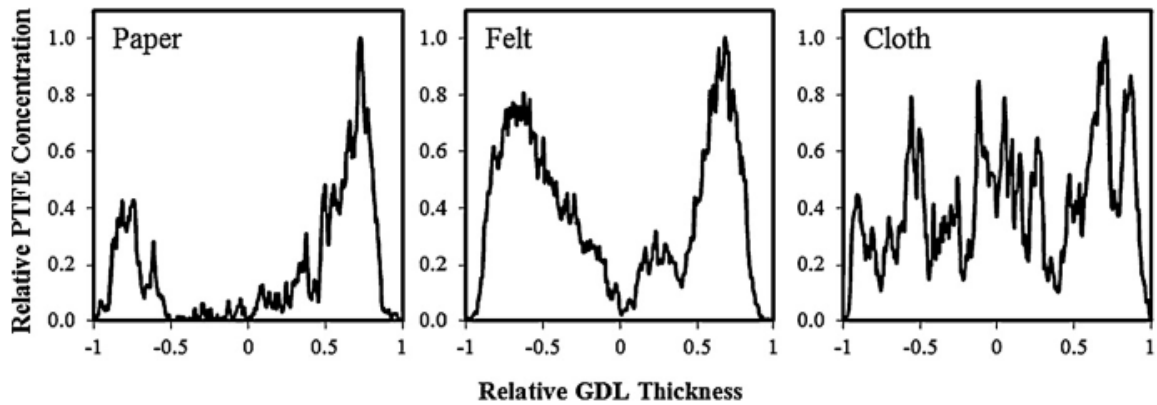


Figure 1-8. Distributions relatives du PTFE dans différentes GDL à travers le plan (la position 0 indique le centre de la GDL) [32]

➤ Effet de la force de compression

En exerçant une certaine force de pressage lors du montage de l'AME dans la pile, l'épaisseur de la GDL diminue suite à la compression du support carboné avec une réduction de la porosité par écrasement partiel des structures poreuses. La Figure 1-9 illustre ce phénomène.

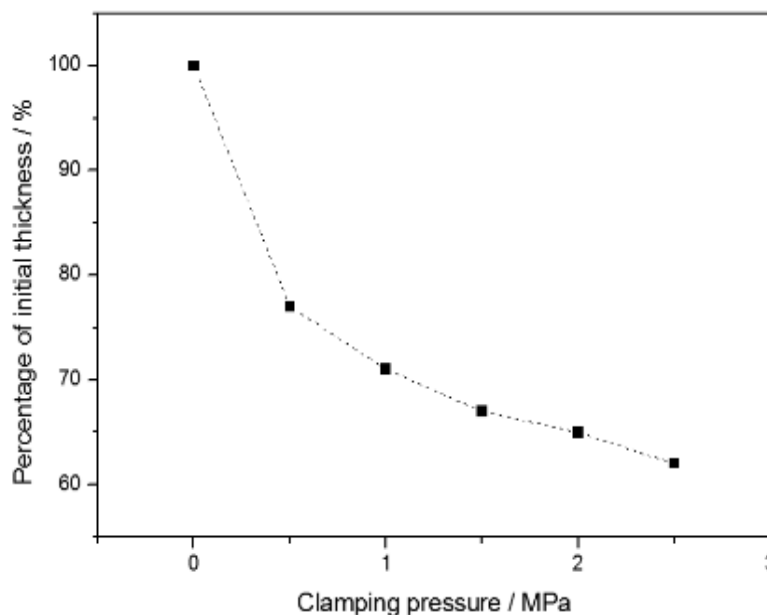


Figure 1-9. Variation de l'épaisseur de la GDL (25 BC SGL) en fonction de la pression de serrage [33]

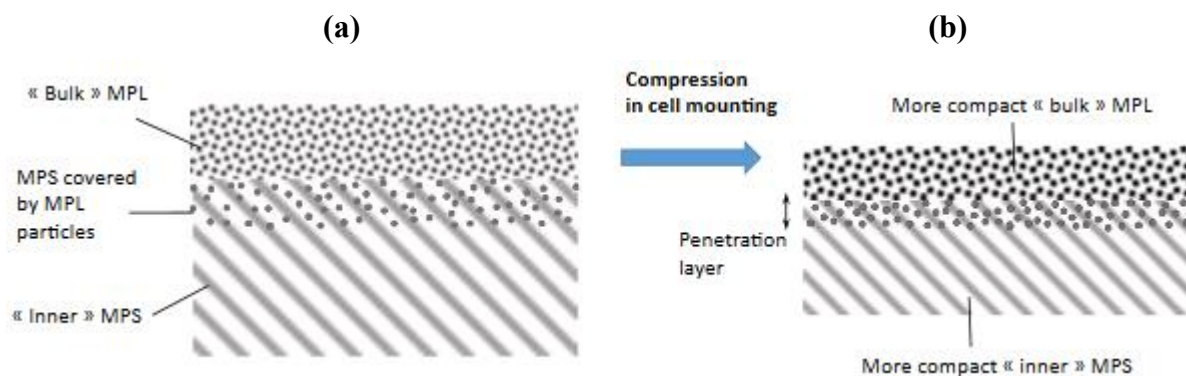
La diminution de l'épaisseur de la GDL, accompagnée à la fois d'une augmentation de la masse volumique ainsi qu'une diminution de la porosité, entraîne l'augmentation de la résistance de la déformation d'une GDL et de sa pression [33]. La déformation irréversible de l'épaisseur du MPS par compression dépend fortement de la structure et de la densité de cette couche. En raison de la différence de structure, la GDL avec un MPS non tissé subit une diminution de 35 % de son épaisseur initiale, après conditionnement, en comparaison avec une GDL à MPS tissé pour laquelle aucune variation significative au niveau de son épaisseur n'a pas été

observée. Par contre, le feutre de carbone présente la déformation la plus élevée après compression [33].

1.2.2 La couche microporeuse (MPL)

1.2.2.1 Pourquoi utilise-t-on une couche microporeuse ?

La fixation d'une couche microporeuse sur le MPS a été imaginée pour la première fois par (Watanabe et al, 1985) [13] et, de par les améliorations des performances de la pile, cette technique a été progressivement utilisée dans le domaine par (Paganin et al, 1996 [34], Giorgi et al, 1998 [35]) avant de devenir presque un « standard ». La présence de cette couche améliore les propriétés physiques et électrochimiques de la GDL et par la suite de la PEMFC. Cette couche intermédiaire entre le MPS et la couche catalytique assure la transition de la taille des pores de la couche macroporeuse (MPS) afin d'avoir une structure plus appropriée. De plus, elle apporte une hydrophobicité adéquate, optimale conduisant à un meilleur transport des réactifs vers les sites actifs ainsi qu'une bonne gestion en eau au sein de la pile. Selon les conditions opératoires, elle empêche le noyage, si elle est suffisamment hydrophobe, ou le dessèchement de la structure poreuse de la PEMFC, cas d'une MPL hydrophile, conduisant ainsi à l'amélioration de la conductivité électronique de la membrane. Dans la littérature, l'étude des mécanismes de transport de l'eau [36] et les simulations des systèmes multiphasiques complexes [37], mentionnées par ces auteurs, montrent que la MPL semble forcer le passage de l'eau du compartiment cathodique vers la GDL anodique ce qui favorise son évacuation (cas des conditions extrêmement humides ou en présence de fortes densités de courant). Par ailleurs, une couche microporeuse uniforme minimise aussi la résistance électrique engendrée lors du contact de la couche catalytique et du MPS [19,38,39]. La fixation d'au moins une couche microporeuse améliore la conductivité électronique au sein de la PEMFC. Dans les faits, la couche microporeuse n'est pas une simple couche avec une interface plane directement accolée au substrat macroporeux pour le séparer de la couche catalytique. En raison de la production de l'eau ainsi qu'à la présence de forts débits d'air humides à la cathode, (Schweiss, 2016) [40] envisage l'utilisation d'un assemblage asymétrique ayant différentes configurations de GDLs à la cathode et à l'anode. En fait, puisque la granulométrie des particules constituant la MPL est nettement plus fine que celle du MPS, ses particules recouvrent en partie les fibres de carbone du MPS, au moins au voisinage de sa surface, ce qui réduit fortement le diamètre de pores de cette partie du MPS et peut en modifier le caractère hydrophile ou hydrophobe, pour améliorer l'évacuation de l'eau produite vers les plaques bipolaires [41,42]. Selon la quantité d'encre déposée sur le MPS, la MPL peut recouvrir presque exclusivement les fibres du MPS sans modifier sensiblement l'épaisseur globale, ou bien constituer une couche supplémentaire de microparticules de matériau carboné. Dans ce dernier cas, la couche « extérieure » de la MPL, en contact avec la couche catalytique, aura une taille de pores inférieure à celle de la structure fibreuse recouverte de ces microparticules (Figure 1-10.a) [42]. De plus, selon la pression appliquée lors du montage en pile, la MPL peut pénétrer plus ou moins dans la structure macroporeuse du substrat (MPS) [43] ce qui peut, en plus d'améliorer la cohésion des deux couches, changer ses propriétés et sa résistance (Figure 1-10.b).



*Figure 1- 10. Effet de la compression sur la structure de différentes couches de la GDL
(a) avant et (b) après compression [42]*

En raison de l'effet positif de la MPL sur la performance en pile, plusieurs travaux se sont intéressés à l'optimisation de la structure et de la composition conventionnelles de cette couche, formée de poudre de carbone et de PTFE. Plusieurs auteurs ont recommandé l'utilisation d'autres types de carbone comme les nanotubes de carbone [11,44] (CNT) ou nano-fibres (CNFS) [45]. Bien qu'avec ces nouveaux matériaux, la couche devienne plus épaisse avec une surface présentant de plus des fissures, les propriétés mécaniques sont améliorées avec une meilleure capacité à évacuer l'eau ainsi qu'une résistance électrique plus faible. D'autres optent pour travailler sur le caractère hydrophobe de cette couche en testant d'autres polymères comme le PVDF [46,47]. D'après (Park et al, 2009) [46], en présence du PVDF dans la MPL, la performance électrochimique de la pile est plus élevée par comparaison à la MPL contenant du PTFE. En raison de sa structure poreuse symétrique et sa taille de pores petite, l'ajout de PVDF réduit potentiellement les pertes de transport de masse dans la GDL [46].

1.2.2.2 Effet de la MPL sur les phénomènes de transfert de matière (et de chaleur)

En fait, la couche de diffusion dans son ensemble (GDL=MPS + MPL) doit permettre le transport et le transfert des gaz réactifs vers les sites catalytiques de l'électrode tout en permettant le transport de l'eau liquide et/ou vapeur. De manière générale, de par les ordres de grandeur très différents de viscosité des liquides et des gaz, les pores les plus gros d'une GDL (MPS), de l'ordre de la dizaine de μm , permettent le transport de l'eau liquide, alors que le transport des gaz peut être également effectif dans les pores les plus fins de la MPL, nettement en deçà du micromètre [39,48]. De manière connexe, la structure de la MPL, constituée de particules nettement plus fines que le MPS, possède une conductivité thermique équivalente plus faible que le substrat la supportant (facteur de l'ordre de 5 à 10 selon Burheim et al, 2013 [49]). Ainsi, la chaleur dégagée par la chute ohmique dans l'AME et les irréversibilités de la réaction électrochimique, c'est à dire dans la membrane et dans les électrodes, s'évacue avec une vitesse finie, ce qui peut conduire à des différences de température pouvant atteindre 2°C entre le cœur de l'AME et le MPS comme l'ont mesuré (Burheim et al, 2013) [49]. S'appuyant sur leurs mesures de température des électrodes de la pile dans différentes conditions, avec ou sans microporeux. (Thomas et al, 2014) [50] ont montré que la MPL constitue une résistance supplémentaire au transfert thermique. L'ajout d'une MPL permet d'augmenter la température

des électrodes permettant ainsi d'éviter leurs saturations et de régulariser les flux de transport de l'eau.

1.2.2.3 Particules de carbone constituant la MPL

La morphologie de la MPL est déterminée grâce à sa teneur en carbone ainsi que la taille de ses pores. Plus les particules de carbone sont fines, plus la surface est lisse avec de petits pores. Les premières MPL [13,51,52] étaient le plus souvent constituées de suspensions de noir d'acétylène (Acetylene Black) en présence d'un agent hydrophobe comme le PTFE ou même le Nafion®. Depuis lors, on peut faire appel à d'autres matériaux carbonés comme le noir de carbone (black carbon), des dérivés de coke (metcoke) ou du graphite amorphe ou non (flake graphite dans le dernier cas). (Jordan et al,2000) [53] ont aussi étudié les propriétés du noir de carbone (type Vulcan) par rapport au noir d'acétylène (type AB) qui présente une meilleure performance. D'après leur étude, la performance de la pile a augmenté de 15% dans le cas d'une MPL en utilisant le noir d'acétylène [54]. Ceci est principalement dû à la nature plus dense de noir d'acétylène avec moins de micropores que dans le cas du noir de carbone [54]. Ces observations ont été confirmées par les travaux de (Antolini et al, 2002) [51] qui ont montré que, quel que soit le type du MPS utilisé (papier ou tissé), le noir d'acétylène (Shanwinigan AB) présente une meilleure performance en pile à pression atmosphérique. Alors que, le carbone noir (Vulcan XC-72 R) est recommandé dans le cas où il est déposé sur le MPS côté couche catalytique quand la pression de l'oxygène est de 3 bars. (Passalacqua et al, 2001) [55] se sont aussi intéressées à l'étude de l'effet des particules de carbone constituant la MPL sur la performance de la PEMFC. Leurs observations convergent avec les conclusions de (Antolini et al, 2002) [51] mentionnées ci-dessus concernant l'effet positif du noir d'acétylène sur la performance. (Passalacqua et al, 2001) [55] ont aussi testé le carbone graphite : contrairement aux noirs de carbone couramment utilisés (comme le Vulcan et le noir d'acétylène), le graphite possède une surface non homogène et présente aussi une performance plus faible. Cette faible performance a été aussi discutée dans l'étude de (Ong et al, 2008) [56]. Selon ces auteurs [56], ajouter 15 % de graphite (type : Timrex) à une MPL contenant du noir de carbone (Vulcan), peut améliorer la résistance électronique. Par contre, il fait diminuer le volume des larges pores à la surface affectant par la suite la perméabilité à l'air. La surface d'une MPL refermant du graphite présente des « gros flocons » ayant un diamètre de l'ordre de 1-5 μm . La plupart des particules carbonées de la MPL sont plus sensibles à la corrosion que le MPS dans son ensemble, comme rappelé par (Spernjak et al, 2012) [57]. En revanche les MPL formées à base de particules graphitisées possèdent une meilleure résistance à la corrosion que ces microporeux classiques (noir d'acétylène). La teneur optimale en carbone dans la MPL dépend de la nature de l'oxydant (comburant) utilisé [54]. Si la pile fonctionne avec de l'oxygène, la meilleure performance est obtenue avec 1,9 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ alors qu'avec l'air, la teneur recommandée est de 1,25 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

1.2.2.4 Modes de préparation des MPL

Diverses procédures peuvent être envisagées lors de dépôt des couches microporeuses sur le support carboné. D'une manière générale, la préparation de la MPL consiste à mettre en suspension une poudre de carbone (noir du carbone, noir d'acétylène, etc.) avec un liant hydrophobe comme le PTFE dispersé dans l'eau, de l'alcool et du glycérol dans un bain ultrason pendant 2 heures. Après dépôt par pulvérisation, enrobage, impression ou enduction [22] de l'encre qui va constituer la couche microporeuse de la GDL, un traitement thermique dans une étuve permet d'évaporer la quantité du glycérol utilisée au cours de la synthèse, et éventuellement permettre une meilleure accroche au substrat macroporeux. Il faut d'ailleurs noter qu'il existe d'autres moyens pour la réalisation du dépôt comme l'électrophorèse testée par (Louh et al, 2008) [58].

Les travaux de (Lee et al, 2004) [59] et de (Yan et al, 2010) [60] ont eu pour objectif la détermination de l'influence du processus de fabrication de la GDL sur ses propriétés. La fixation d'une MPL à la surface d'un substrat par pulvérisation (Figure 1-11.b) ou impression (Figure 1-11.c) permet d'avoir de larges pores au niveau de la poudre de carbone assurant ainsi la séparation de l'eau vapeur de l'eau liquide [16]. De plus, l'aspect rugueux de sa surface est adéquat pour le revêtement ainsi que le dépôt de la couche catalytique. En revanche, la MPL fixée par enrobage (Figure 1-11.a) est caractérisée par une surface plus dense avec une distance courte entre les particules de carbone [59].

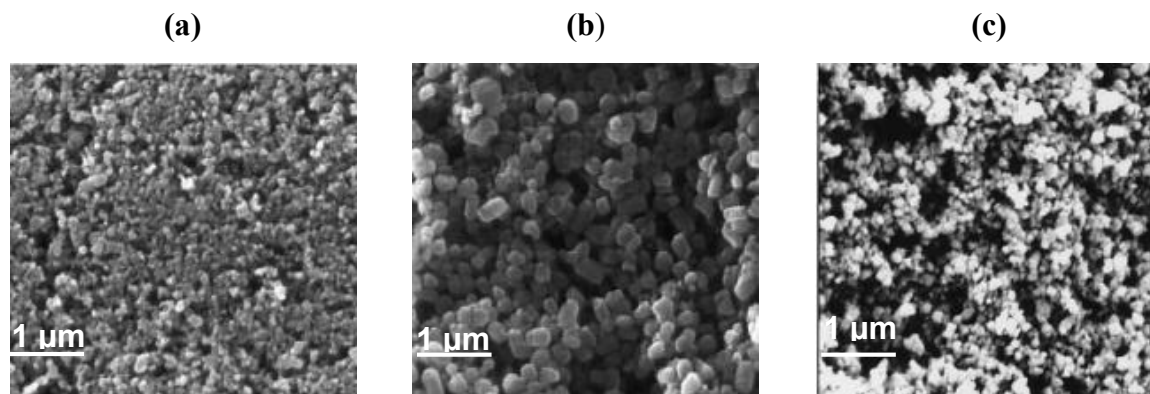


Figure 1- 11. Images MEB d'une GDL déposée par (a) enrobage, (b) pulvérisation, (c) impression [59]

Plutôt que d'utiliser le PTFE comme agent hydrophobe, (Yan et al, 2010) [60] ont préparé des GDLs avec le FEP (fluorinated ethylene propylene). La raison en est donnée dans une autre section, mais les conclusions données ici ne sont pas affectées par la nature de l'agent hydrophobe. La Figure 1-12 permet de visualiser l'effet des deux techniques de fixation, par impression ou par pulvérisation, sur la morphologie de la MPL [60]. Pour les deux techniques, les observations MEB montrent des fissures au niveau de la surface des MPL déposées. La taille des fissures sur le microporeux déposé par impression est inférieure à celle de l'autre MPL. Cette taille dépend aussi de la quantité de FEP présente : en effet, avec une faible quantité en FEP (20%), la surface de la MPL sera moins sujette aux fissures. Plus les larges fractures au niveau de la couche sont présentes, plus la surface de contact entre la MPL et la couche catalytique diminue, et par suite, la conductivité électrique de l'ensemble du cœur de pile est plus faible.

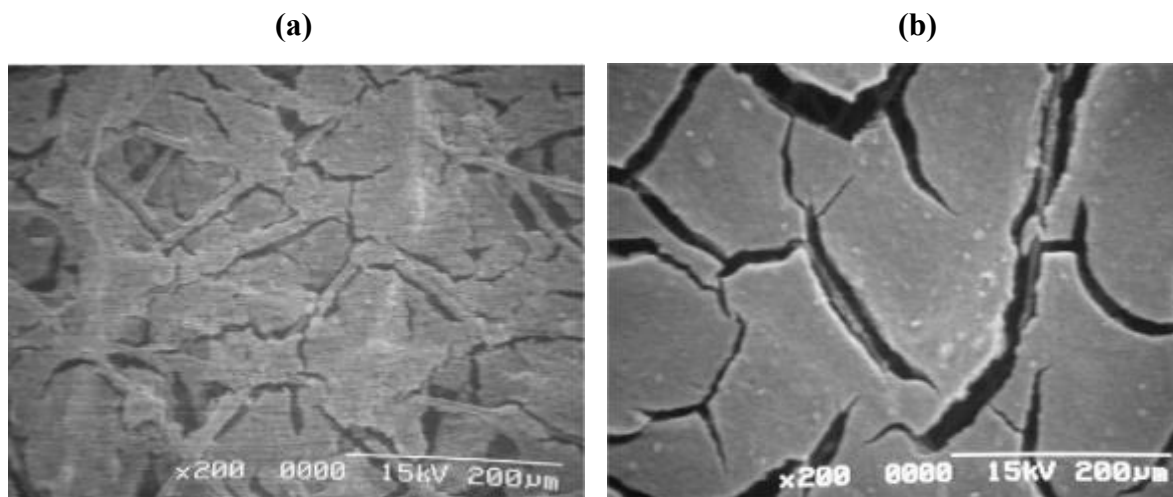


Figure 1- 12. Surfaces MEB d'une MPL avec 50% de FEP (agent hydrophobe) préparée (a) par impression ou (b) par pulvérisation [60]

➤ Performance en pile

L'étude des comportements électrochimiques de différentes GDLs, avec des teneurs en FEP variant entre 10 et 50%, confirment que la MPL imprimée a une meilleure performance que celle produite par pulvérisation quel que soit son taux d'hydrophobicité.

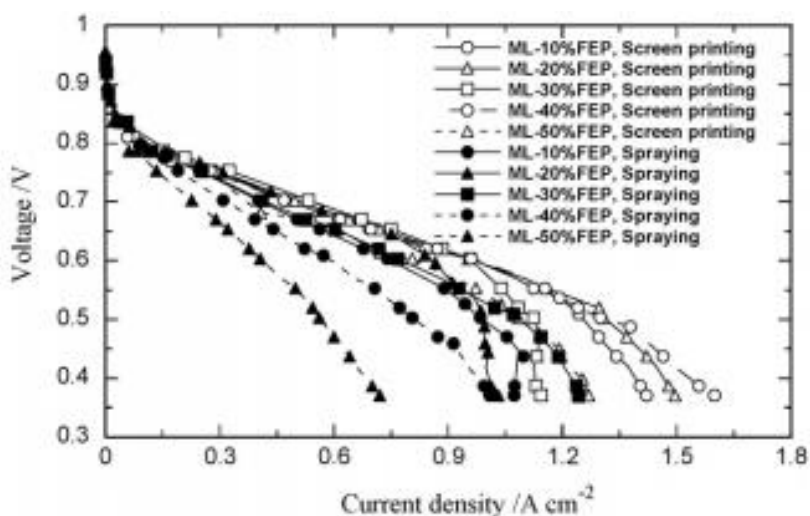


Figure 1- 13. Effets de la méthode de déposition de la MPL et de la teneur en FEP sur la performance en pile [61]

Ces conclusions sont en accord avec l'étude de (Lee et al ,2004) [59] qui ont trouvé que même avec un autre polymère, le PTFE, la MPL déposée par impression présente une meilleure performance et en déconseillent le dépôt par enrobage.

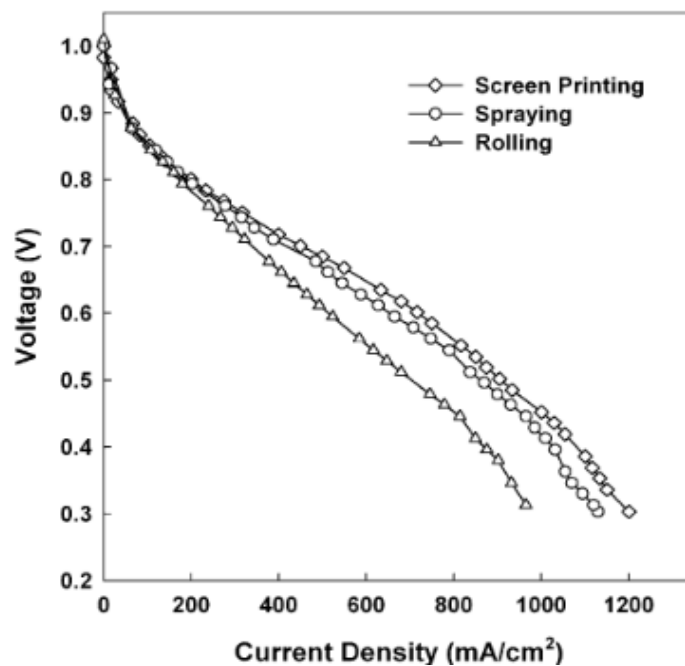


Figure 1- 14. Courbes de polarisation de la pile en fonction de la méthode de déposition utilisée, MPS (carbone tissé, PTFE), MPL (Vulcan XC-72+ Cabot Co, 30% PTFE [59])

La performance de la pile dépend étroitement de la méthode de déposition : par exemple la GDL enrobée (produite par « Rolling ») présente une résistance ohmique et une résistance de diffusion plus importante que celles relatives à des MPL préparées par les deux autres méthodes. Quant à l'impression (Screen printing) ou la pulvérisation (Spraying), ces procédés permettent d'obtenir une meilleure répartition des pores (macropores, mésopores et micropores) d'où des pertes de matière plus faibles et une perméabilité des gaz améliorée.

1.2.2.5 Hydrophobicité et hydrophilicité

Les propriétés hydrophobes/hydrophiles de la couche microporeuse ainsi que sa capacité à éviter la déshydratation ou le noyage de la couche catalytique dépendent essentiellement de la quantité de l'agent hydrophobe présent. La teneur en PTFE dans la GDL influence aussi la perméabilité des gaz, le diamètre des pores (d_p), l'hydrophobicité, la porosité totale, la surface, la densité du courant limite, etc. [61]. En raison de sa résistance chimique et électrochimique bien connue, le PTFE est l'agent hydrophobe le plus couramment utilisé. Sa teneur optimale varie en fonction du type du carbone utilisé, du MPS et de l'état d'humidification des gaz à l'entrée. Par exemple, si l'air est sec, une faible quantité de PTFE est recommandée afin de conserver une couche catalytique bien humide et atteindre par conséquent le maximum de performance de la PEMFC [17]. En revanche, il est préférable que la teneur en agent hydrophobe (PTFE) dans la MPL soit plus élevée que dans le substrat macroporeux afin de favoriser l'évacuation de l'eau loin des sites catalytiques actifs. De manière plus précise, la structure de la GDL munie d'une MPL comporte des pores de tailles bien différentes : des micro (et/ou méso) pores en dessous de $0,1 \mu\text{m}$ et des (macro)pores de taille au-delà du micromètre ou de la dizaine de micromètres. (Nishiyama et al, 2011) [48] ont montré que les micropores sont hydrophobes, ce qui favorise le transport de gaz, alors que les pores les plus larges, qui

peuvent être hydrophobes ou hydrophiles, donnent accès à l'eau liquide, en fonction de leur position dans la couche.

➤ Stabilité de la tension de la pile

(Velaytham, 2011) [12] a reporté l'effet de la concentration en PTFE présente dans la couche microporeuse sur le niveau et la stabilité de la tension de la cellule à une densité de courant fixe. La Figure 1-15 montre que, plus la teneur en PTFE est élevée, plus le comportement de l'électrode est stable jusqu'à 35% de PTFE. Avec cette teneur, la cellule fonctionne à une tension constante supérieure à 0,6V. Cette tension délivrée reste inchangée après 25 heures de fonctionnement (NB : cet essai de tenue dans le temps est en fait bien court). De plus, pour 15% en PTFE, la tension diminue de manière visible au cours du temps : une telle diminution peut être due au noyage de la structure poreuse, notamment de la couche catalytique puisque l'hydrophobicité de la couche est faible. Le noyage des structures de la pile gêne le transport des réactifs, affectant ainsi les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode/GDL. Les courbes de polarisation des GDL confirment les résultats obtenus lors de l'étude de stabilité (Velaytham, 2011) [12]. La cellule dont sa MPL contient 35% de PTFE révèle la meilleure performance électrochimique sous des conditions d'humidification assez élevées.

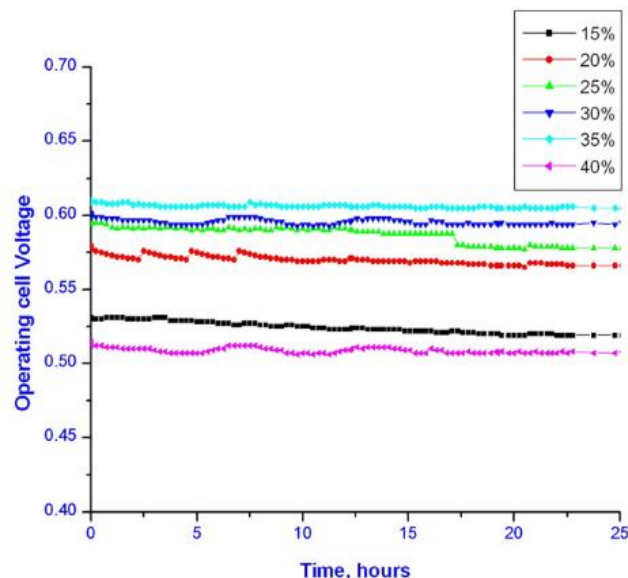


Figure 1- 15. Etude de stabilité de la tension de la pile au cours du temps à $0,5A/cm^2$ à $T_{pile} = 60^{\circ}C$ et $Patm$. MPL : Vulcan avec différentes charges en PTFE. Anode-cathode : $RH= 90\%- 70\%$, $\lambda_{air} = 3$, $\lambda_{H_2} = 1,2$ [12]

➤ Performance en pile

(Kitahara et al, 2010) [15] ont étudié ce critère en faisant varier les quantités de PTFE introduites dans le MPL ainsi que les conditions d'humidification à la cathode. Cette étude contredit en partie les travaux de (Velaytham, 2011) [12] quant à la quantité optimale en PTFE dans des conditions d'humidification quasi identiques. Selon (kitahara et al, 2010) [15], une quantité de 20% est suffisante pour assurer un fonctionnement optimal de la pile. Les deux courbes de polarisation obtenues en utilisant une couche MPS (SGL 24BA) (Figure 1-16) montrent que les performances étaient très inférieures à celles obtenues avec l'ajout d'une

MPL, quelle que soit l'humidification des gaz. Sans MPL, l'étude de (Morgan et al, 2014) [9] montre que la performance de la cellule sous une humidification des gaz élevée est nettement plus faible.

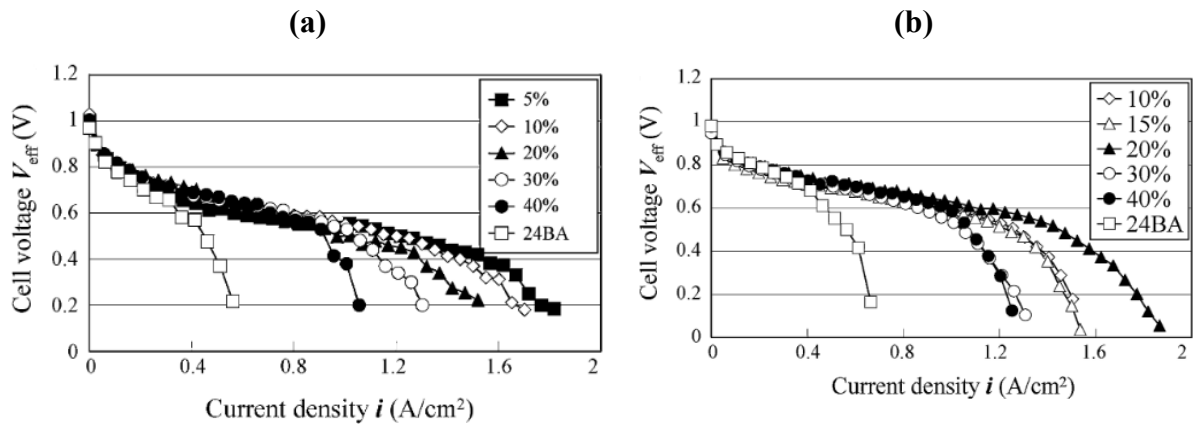


Figure 1- 16. Comportement de polarisation de l'AME en fonction de la concentration de PTFE contenue dans la MPL : (a) cathode : RH=0%, $dm=1 \mu\text{m}$, $h_{MPL}=180 \mu\text{m}$ (b) cathode : RH 70% $dm=3 \mu\text{m}$, $h_{MPL}=90 \mu\text{m}$. $T_{pile}=60^\circ\text{C}$. (a) et (b), a l'anode : BA GDL sans MPL, RH=100% [15]

En particulier, à des densités du courant supérieures à $0,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et avec 30 et 40% en PTFE (Figure 1-16), la chute de la tension de la cellule peut être expliquée par la trop faible porosité de la GDL (MPS+MPL) causée par une forte teneur en PTFE tel que dans l'étude de (Oh et al, 2015) [25]. Ces auteurs recommandent l'utilisation d'une faible teneur en PTFE afin de garder des micropores de taille suffisante permettant d'avoir une meilleure perméabilité aux gaz et une faible résistance ohmique. Dans ce domaine de densités du courant, le changement de la porosité a un double effet sur l'approvisionnement en réactifs ainsi que sur l'évacuation de l'eau produite, qui sera de plus en plus lente, tout en améliorant la rétrodiffusion de la cathode vers l'anode [12]. Néanmoins, l'augmentation de la quantité de PTFE doit être choisie en respectant d'autres contraintes, comme la conduction électrique de la GDL ainsi que le type de carbone utilisé et les conditions opératoires. Selon les mêmes auteurs [12], quand la teneur massique en PTFE dans la couche microporeuse augmente de 15% à 40%, la résistivité de la GDL augmente de $105 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ à $180,6 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ce qui peut pénaliser les performances de la pile.

1.2.2.6 Angle de contact

De manière générale, l'angle de contact caractérise l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface de mouillabilité déterminée généralement par la méthode de la goutte pendue (Sessile drop, Figure 1-17). Toutefois, comme on le verra par la suite, pour une GDL, cette mesure donne davantage accès à la rugosité de la surface qu'aux propriétés internes de la GDL telle que la mouillabilité interne.

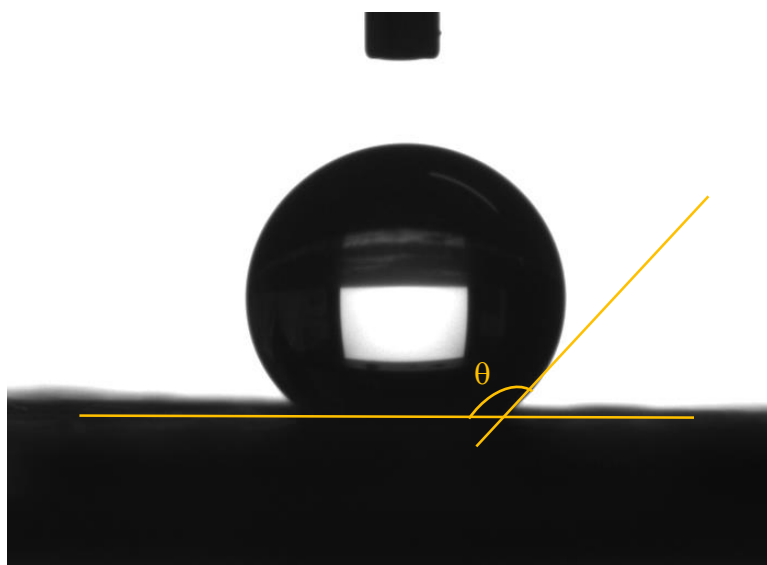


Figure 1- 17. Mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur une GDL

Plus Θ est grand, plus la surface est hydrophobe et plus l'évacuation de l'eau produite est rapide. Comme le montre la Figure 1-18, pour les MPL hydrophobes ayant des quantités de PTFE qui varient entre 20 et 40 % en masse, l'angle de contact passe de 132° à 142° [15]. Pourtant, comme le souligne (Pauchet et al, 2012) [62], cette mesure fait appel à des gouttes d'eau plus grandes que la plupart des pores de la GDL, et il faut donc se demander si ces mesures peuvent être parfaitement représentatives de ce qui se passe dans une pile en fonctionnement. Actuellement, il semble difficile d'avoir des informations locales sur la mouillabilité de la GDL et on se contente de cette mesure de manière comparative (avant et après AST).

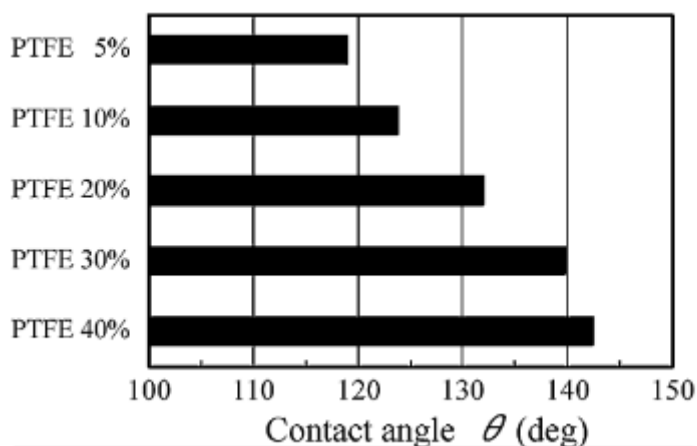


Figure 1- 18. Influence de la quantité de PTFE dans la MPL sur l'angle de contact mesuré avec les tests de la perméabilité à l'air et à l'eau ($d_m = 3 \mu\text{m}$, $h_{MPL} = 90 \mu\text{m}$). MPL sur une couche macroporeuse [15]

Les valeurs d'angle de contact sont toutefois à prendre avec prudence et de préférence à titre de comparaison car la valeur de l'angle peut être affectée également par la morphologie du carbone utilisé dans la MPL ainsi que l'homogénéité de la surface. En effet, plusieurs auteurs dont (Gurau et al, 2006) [63] ont observé que l'angle de contact de la plupart des surfaces de MPL était nettement supérieur à celui d'une surface plane de PTFE massif, ce qui montre la limite de

ces mesures qui, à notre avis, ne sont à utiliser qu'à titre de comparaison pour des surfaces de morphologies relativement comparables.

1.2.2.7 La porosité

La morphologie de la GDL est d'une grande importance et dépend grandement de la nature des matériaux utilisés (poudre de carbone, fibres de carbone, agent hydrophobe) ainsi que de leurs méthodes de fabrication (enrobage, impression, pulvérisation). Pour une GDL (MPS+MPL), les pores sont « théoriquement » classés en trois grandes classes selon leur taille [59,64]: les macropores ($5 \mu\text{m} < dp < 20 \mu\text{m}$), les mésopores ($0,06 \mu\text{m} < dp < 5 \mu\text{m}$) et les micropores ($0,03 \mu\text{m} < dp < 0,06 \mu\text{m}$). Les pores dont le diamètre (dp) est supérieur à $100 \mu\text{m}$ correspondent souvent aux fissures de la surface de la MPL. Ces fissures aident à l'accumulation de l'eau autour, provoquant ainsi le noyage des structures de la cellule [43]. Une structure poreuse appropriée de la GDL permet une meilleure accessibilité aux flux, d'air et d'hydrogène, vers les sites actifs tout en assurant l'évacuation de l'eau liquide en excès de la couche catalytique. Différentes études ont été menées afin de comprendre et expliquer la relation qui s'établit entre la structure des pores de la GDL et la performance de la pile. Selon la taille des pores, deux principaux mécanismes de transport peuvent prédominer : la diffusion de Knudsen à travers les micropores et le mécanisme de diffusion moléculaire dans les macropores ou dans un fluide considéré infini [26]. Différentes études ont été menées pour comprendre et expliquer la relation qui s'établit entre la structure des pores de la GDL et la performance d'une pile. Généralement, la taille des pores des microporeux est de l'ordre de $0,1-1 \mu\text{m}$ [12]. Toutefois, selon l'étude de (Yang et al,2010) [60], la taille des pores peut varier entre 1 et $10 \mu\text{m}$. Eventuellement, cette différence de l'ordre de grandeur des micropores dans la littérature dépend des caractéristiques de la MPL (la nature des particules de carbone, la méthode de déposition, la quantité et au type du polymère hydrophobe utilisée, etc.). Selon la littérature, la quantité de PTFE dans la couche microporeuse influe également sur la taille de ses pores puisque le PTFE est déposé à la surface du matériau carboné et que, dans ce cas, plus la quantité en polymère augmente, plus la taille est réduite. De plus, la teneur en PTFE influe sur la porosité totale qui peut en être légèrement modifiée comme le montre le Tableau 1-1.

Tableau 1- 1. Mesure de la variation de la porosité totale en fonction de la teneur en masse en PTFE [10]

w PTFE (%)	10	20	30	40
Porosité totale (%)	80,8	80,5	80	77,9

➤ Performance en pile

Comme pour toute caractéristique de la GDL/MPL, l'effet de la taille des pores sur la performance de la pile dépend essentiellement de l'état de d'humidification des gaz à l'entrée. La Figure 1-19 montre la variation du comportement électrochimique de la cellule en fonction du diamètre des pores, entre 1 et $10 \mu\text{m}$, et de l'état d'humidification de l'air à l'entrée. Si l'air à l'entrée est sec, plus le diamètre des pores est petit, meilleure sera la performance de la pile. Les pores de faible taille permettent par ailleurs une plus forte rétention d'eau et maintiennent

ainsi une membrane et une couche catalytique assez humides. Cependant, avec le même diamètre de pores, dans des conditions de forte humidification des gaz, la performance est réduite par une augmentation de la surtension de transfert de matière.

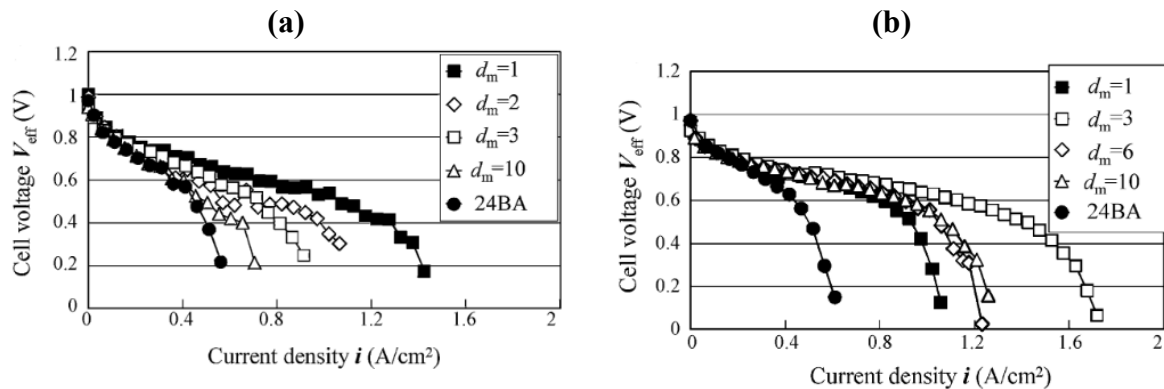


Figure 1- 19. Influence de la taille des pores de la GDL cathodique sur la performance de la pile. Cathode: 20% PTFE, $h_{\text{MPL}} = 110 \mu\text{m}$. RH-anode: 100%. RH-cathode: (a) 0%, (b) 70%. Anode : 24 BA [15]

Certains auteurs se réfèrent à la taille de pores, alors que d'autres optent pour le diamètre de particules constituant la MPL. La relation entre les deux termes est la suivante : en considérant des particules sphériques, la taille de pores vaut environ entre le tiers et la moitié du diamètre de particules. Pour une GDL en présence de la MPL, la variation de la répartition des pores (macropores et mésopores) aide à évacuer l'eau de la couche catalytique vers la GDL. La distribution de la taille des pores est plus importante que le nombre des pores ou la porosité totale (64), étant donné qu'une meilleure distribution permet de séparer les mécanismes de transport de l'eau liquide, vapeur ainsi que des gaz. D'après (Kong et al, 2002) [64] il faut rechercher le rapport optimal entre micropores et macropores pour garantir une meilleure distribution de la taille des pores et un fonctionnement efficace de la pile.

Au niveau d'une MPL, la méthode de fabrication de la GDL [59] affecte la porosité totale. Pour des GDLs fabriquées par enrobage, pulvérisation et impression, leurs porosités totales sont de l'ordre de 51%, 57% et 61% respectivement. La porosité de la GDL dépend des conditions du fonctionnement d'une PEMFC : différents phénomènes interviennent en fonction des valeurs des densités de courant fournies. Par exemple, à de fortes densités de courant, le cœur de la pile est davantage sujet au noyage à cause de la forte teneur en eau produite.

➤ Pores formers

Selon la densité du courant, la performance de l'électrode est contrôlée, soit par le transfert de charge à faible densité de courant, soit par le transfert de matière à fortes densités de courant. De plus, cette performance dépend principalement du volume des macropores : une GDL ayant une macroporosité élevée permet d'augmenter la surface catalytique « effective » puisque le catalyseur déposé par pulvérisation peut pénétrer davantage dans la structure poreuse de la GDL, ce qui augmente la densité de sites actifs et de zones de triple contact Pt/ Nafion/ gaz. (Selvarani et al, 2008) [65] ont étudié l'influence du « pore former » sur les propriétés de la GDL ainsi que sur la performance. Ils trouvent que la porosité de la GDL augmente avec la teneur de l'additif incorporé, le saccharose. L'intérêt des larges pores est d'évacuer l'eau en excès et assurer en même temps le transport des gaz vers la couche catalytique.

Dans une étude de la performance et de l'impédance en pile, (Kong et al, 2002) [64] estiment aussi que, pour minimiser les pertes liées au transport de matière, il faut augmenter le volume des macropores dans la GDL. Si la porosité de la couche augmente, la cinétique du transport de matière est améliorée avec moins de risque de noyage des électrodes [35]. La réalisation d'une structure poreuse (électrode et GDL) avec plus de macropores s'avère possible par un traitement thermique à haute température comme par le « pores former » (ajout d'un additif tel que le saccharose ou LiCO_3). Ces traitements affectent la porosité ainsi que la distribution de la taille des pores. Pour une GDL subissant un traitement thermique à 350°C , le volume des micropores augmente de 7,45 % à 8,6 % et la porosité totale de cette couche passe de 49,6% à 51,7%. Mais si les deux traitements (thermique et pores former) sont effectués en même temps, le volume des macropores est doublé, avec une contribution plus faible des micropores [64] ainsi qu'une augmentation de l'ordre de 5,6% de la porosité.

1.2.2.8 Épaisseur de la GDL

Plusieurs propriétés intrinsèques telles que la résistance du transport de matière, la perméabilité aux gaz et la gestion en eau sont directement liées au choix de l'épaisseur des MPL. Au sein d'une GDL, la longueur du chemin traversé par les fluides est conditionnée par l'épaisseur de cette couche. Pour un meilleur fonctionnement en pile, le choix de l'épaisseur « optimale » de la GDL s'avère très délicat parce qu'en améliorant une des propriétés (résistance de contact, résistances ohmiques, perméabilité, etc.) de la pile d'autres effets indésirables peuvent se produire [59]. Selon (Ong et al, 2008) [56], la résistance augmente de $69 \text{ m}\Omega$ à $96 \text{ m}\Omega$ (la surface des échantillons testés n'a pas été mentionnée) quand l'épaisseur de la MPL varie de $41 \mu\text{m}$ à $112 \mu\text{m}$, tandis que la perméabilité aux gaz diminue de $1,35$ à $0,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Si la MPL déposée est fine, cette couche est caractérisée par une porosité très homogène à la surface avec un nombre de macropores plus important (Figure 1-20.a et b) en comparaison avec une MPL épaisse. Ces caractéristiques permettent d'avoir une faible résistance et une meilleure perméabilité aux gaz. Cependant, si la MPL utilisée est très épaisse, cette couche devient plus dense avec une surface ayant une porosité moins homogène et de petits pores (Figure 1-20.c et d), ce qui va modifier la résistance ohmique et la diffusivité des gaz [56]. (Lee et al, 2004) [59] recommandent de ce fait des GDLs ayant une épaisseur intermédiaire (de l'ordre de $80 \mu\text{m}$). D'après la littérature, avec une GDL fine, l'approvisionnement des sites actifs en gaz réactifs ainsi que l'évacuation de l'eau sont facilités. Cependant, si la GDL est assez épaisse, l'accès et la diffusivité des gaz vers la couche catalytique seront moins performants. Généralement, afin de définir l'épaisseur optimale de la MPL, il faut prendre en considération deux paramètres opératoires : l'humidité relative des réactifs à l'entrée et la porosité de la couche. En ce qui concerne les conditions d'humidification, dans des conditions d'humidités faibles, il est préférable d'utiliser des couches épaisses afin d'éviter la déshydratation de la membrane en retenant plus d'eau. Le flux d'eau au sein d'une GDL épaisse emprunte un chemin plus long que dans une GDL plus fine, ce qui permet de garder une couche catalytique bien hydratée. Dans le cas d'une forte humidité et pour une même quantité en PTFE, cette couche favorise le noyage de la membrane d'où une réduction des performances, sauf pour une forte teneur en agent hydrophobe dans cette couche. Quant à la porosité, si la couche a une faible porosité, il faut dans ce cas utiliser une couche fine afin d'améliorer la performance en pile. En revanche,

si la porosité est importante, une GDL plus épaisse est très recommandée. Le choix de l'épaisseur de la MPL en fonction de ces deux paramètres a été bien étudié par (Kitahara et al, 2010) [15].

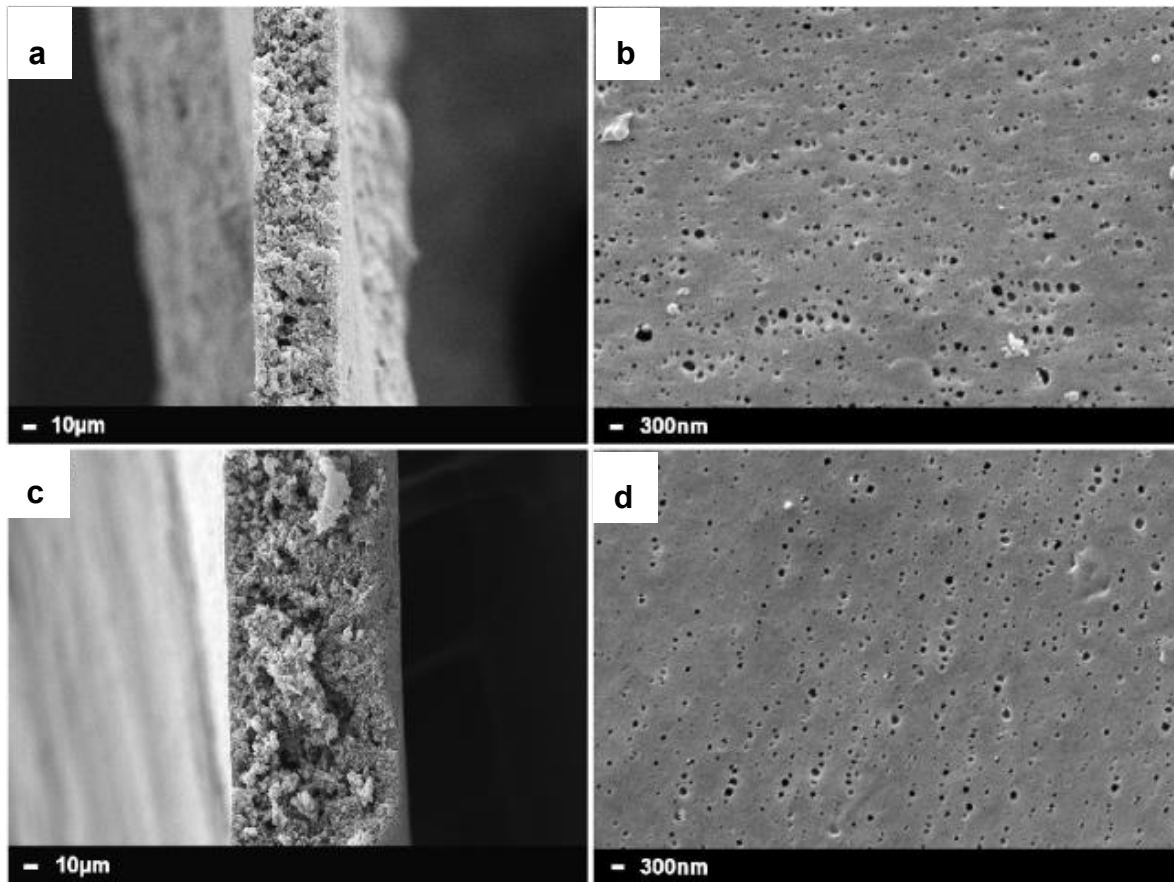


Figure 1- 20. Images MEB des coupes (a,c) transversales et des surfaces (b,d) des MPL avec différentes épaisseurs [56]

Selon ces auteurs, si les gaz à l'entrée sont secs et en utilisant des couches MPL dont le diamètre de pores est de 1 μm et avec 20% de PTFE, l'épaisseur optimale de la MPL est voisine de 180 μm . En revanche, lorsque les gaz sont assez humides en entrée de la pile, il est préférable que les MPL utilisées aient un diamètre de pores de l'ordre de 3 μm avec la même quantité de PTFE de 20%. (Kitahara et al, 2010) [15] ont montré que la performance optimale est obtenue pour une épaisseur de la MPL d'environ 90 μm . Bien que travaillant avec des MPL préparées avec des particules de nature différente, (Morgan et al, 2014) [9] recommandent eux aussi d'utiliser des MPL fines dans le cas des gaz fortement humidifiés. D'autres auteurs dont (Jordan et al,2000) [53] et (Prasanna et al, 2004) [66] ont discuté l'importance de l'épaisseur de la MPL et son influence sur la performance en pile. (Jordan et al,2000) [53] trouvent que la pile ayant une GDL avec de papiers de carbone fins, est plus performante. Contrairement à ce qui a été discuté au niveau de la porosité, la teneur en PTFE ne semble pas avoir d'influence sur l'épaisseur de la couche microporeuse. D'après (Jordan et al,2000) [53], quand l'épaisseur d'une GDL (MPS+MPL) varie de 15 à 50 mm, la performance en pile s'améliore avec une augmentation de 25 % au niveau de la densité de puissance [54]. Ceci est dû à la diminution de la résistance électrique avec l'épaisseur. Cependant, avec une épaisseur de 65 μm , la diminution

de la performance est probablement liée aux chemins d'écoulement qui sont plus longs ainsi qu'aux problèmes de noyage.

(Park et al, 2012) [10] ont proposé un rapport optimal d'épaisseur entre MPL et MPS de 3:7: selon ces auteurs ce rapport permet de minimiser les surtensions liées au transport de matière [10] par une gestion optimale de l'eau dans la pile, mais ce chiffre est probablement conditionné par les propriétés hydrophobes des deux couches MPS et MPL. Une variation de la porosité introduit une non-uniformité de la distribution des flux en réactifs et au niveau du transport de matière, ce qui influe sur la courbe de polarisation (tension vs. densité de courant) [23].

1.2.2.9 Gradient de porosité et d'hydrophobicité

Plusieurs auteurs ont proposé de remplacer la GDL homogène habituellement utilisée (MPS+MPL) par une GDL à gradient d'hydrophobicité et de porosité (GMPL : gradient microporous layer) et ont étudié son effet sur la performance en pile. Cette section est consacrée à l'effet du gradient de tailles de particules et d'hydrophobicité sur les performances de la pile. De manière concrète, ce gradient est possible par l'assemblage de plusieurs microporeux sur la surface du substrat macroporeux, chacun d'entre eux ayant une valeur particulière du diamètre moyen de particules ou de la quantité d'agent hydrophobe ajouté lors de la réalisation.

➤ Gradient de porosité

Les multicouches microporeuses (GMPL) ont été utilisées afin de permettre le contrôle de la transition de la taille des pores en allant des canaux de diffusion vers la couche catalytique ainsi que l'épaisseur de pénétration de la MPL dans le substrat. Pour étudier l'effet du gradient de porosité, (Morgan et al, 2014) [9] ont utilisé le même substrat avec une ou deux MPL. La Figure 1-21 montre l'influence de la GMPL sur l'amélioration de la performance de la cellule et sur l'augmentation de la densité de courant limite. Cette couche double, dont les tailles de pores ou de particules ne sont pas spécifiées par ces auteurs [9], permet d'augmenter la conductivité ionique de la membrane, d'où la baisse de la chute ohmique et l'amélioration de la conductivité ionique ainsi que le contact à l'interface.

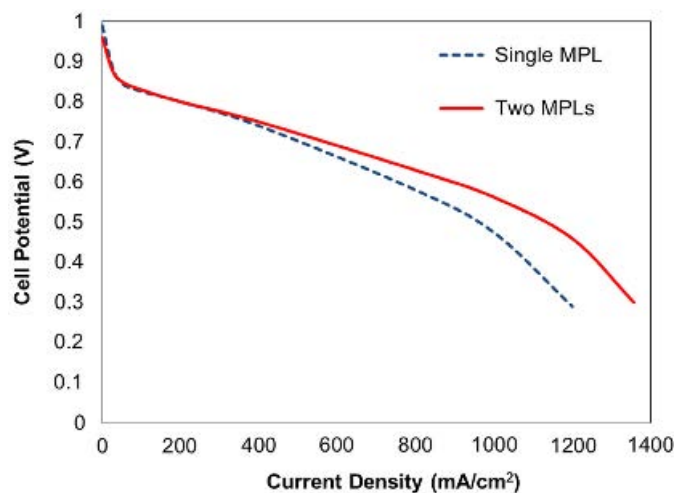


Figure 1- 21. Effet du gradient de porosité de la GDL sur la performance d'une à combustibles, GDL ayant le même MPS (Vulcan XC-72, Shawinigan) avec une et deux MPL (ayant différentes tailles de pores) dans les mêmes conditions opératoires [9]

D'après (Cindrella et al, 2009) [23], l'étude de la performance d'une PEMFC ayant une couche microporeuse à gradient de porosité montre son efficacité dans les cinétiques des réactions à l'électrode, principalement par une hydratation plus adaptée. La GMPL facilite le transport de l'eau liquide à travers les larges pores, et aussi celui des ions H^+ vers ou bien depuis les sites catalytiques, et la diffusion des gaz via les pores de petites tailles. Le nombre de couches microporeuses qui conduit à une performance optimale dépend des conditions de fonctionnement ainsi que du domaine d'applications. Une seule couche microporeuse garantit le bon fonctionnement de la pile s'il s'agit d'applications de faible puissance et en opérant sous une humidité minimale.

➤ Gradient d'hydrophobicité

Plusieurs études comparatives ont été réalisées afin de déterminer l'influence du nombre des MPL sur la performance de la PEMFC [9],17,67]. Parmi les travaux dans le domaine, on peut citer l'étude de (Weng et al, 2011) [68] parlant des GDLs monocouches commerciales (SGL 34 BC) et des GDLs en « multicouches » constituées d'un MPS (SGL 34 BA) et de trois MPL. La première GDL, les quantités de PTFE de ses trois MPL sont respectivement de 30, 25 et 20 wt%, alors que pour la deuxième GDL le PTFE est de l'ordre de 35, 25 et 20 wt%. Cette étude montre la performance des GMPL dans différentes conditions de fonctionnement. Les auteurs préconisent une MPL à haute teneur en agent hydrophobe directement en contact avec le MPS, ce qui a pour effet d'augmenter la force capillaire dans cette région, alors que la ou les autres couches microporeuses plus proches de la couche catalytique doivent être moins chargées en cet agent (ici PTFE). Pour des gaz peu humidifiés (30%), les performances d'une pile ne comportant qu'une MPL chargée à 23% de PTFE est équivalente à celle obtenue avec trois MPL avec un gradient d'hydrophobicité de 35, 25 et 15 wt% (35 % côté MPS et 15% côté couche catalytique). Cependant, avec des gaz fortement humides (100%), la couche GMPL est plus efficace si le gradient d'hydrophobicité est de 30, 25 et 20 wt% entre le MPS et la couche catalytique. D'après (Weng et al, 2011) [68], l'assemblage avec un fort gradient d'hydrophobicité (35, 25, 15 wt%) donne des performances plus faibles à fortes densités de courant, probablement en raison du noyage au voisinage de la couche catalytique, mais aussi d'une forte perte de perméabilité des gaz dans l'ensemble de la GDL. (Kithara et al, 2014) [67] ont étudié la variation de la réponse d'une PEMFC avec la multiplicité des MPL (double ou triple) et de l'hydrophobicité (couche plus hydrophobe ou hydrophile) des MPL utilisées sous différentes conditions d'humidification. Au cours de cette étude, la MPL hydrophobe utilisée contient 30% de PTFE, cependant, la double et les deux triples couches contiennent une première couche microporeuse hydrophile obtenue suite à l'ajout de 25 % de TiO. Cette couche est en contact direct avec la couche catalytique pour contrôler l'état d'humidification de cette couche. La teneur en PTFE dans la double MPL hydrophobe varie entre 10%-40%, pour les triples, la première MPL hydrophobe contient 30 % en PTFE et la deuxième côté MPS a une quantité de PTFE de 10% ou bien de 40%. Quelles que soient les conditions d'humidification, la performance des multicouches est meilleure que celle apportée par une seule couche hydrophobe. Néanmoins, le taux d'humidification des gaz à l'entrée peut influencer sur le choix de la configuration optimale d'une MPL. A faible humidification des gaz entrants, l'effet de la configuration, c'est-à-dire le nombre de MPL utilisées, est assez faible (Figure 1-22.a), dans

ces conditions opératoires, (anode-cathode : 60%- 0%). L'utilisation d'une seule MPL relativement hydrophile permet d'obtenir des performances satisfaisantes. En revanche, lorsque les gaz réactifs sont fortement humidifiés (Figure 1-22 à droite), la configuration de la MPL a nettement plus d'importance. Selon ces auteurs [67], la triple couche avec des teneurs en PTFE de 30% et 10% dans les couches à proximité du substrat donne les meilleures réponses, alors qu'avec le même nombre de MPL et en augmentant la teneur en PTFE de 10 à 40 % dans la dernière couche de la MPL les performances de la pile ont beaucoup diminué. En raison de la forte teneur en PTFE dans cette couche qui bloque probablement les pores, la perméabilité des gaz devient plus faible, ce qui est en bon accord avec les conclusions de (Weng et al, 2011) [68].

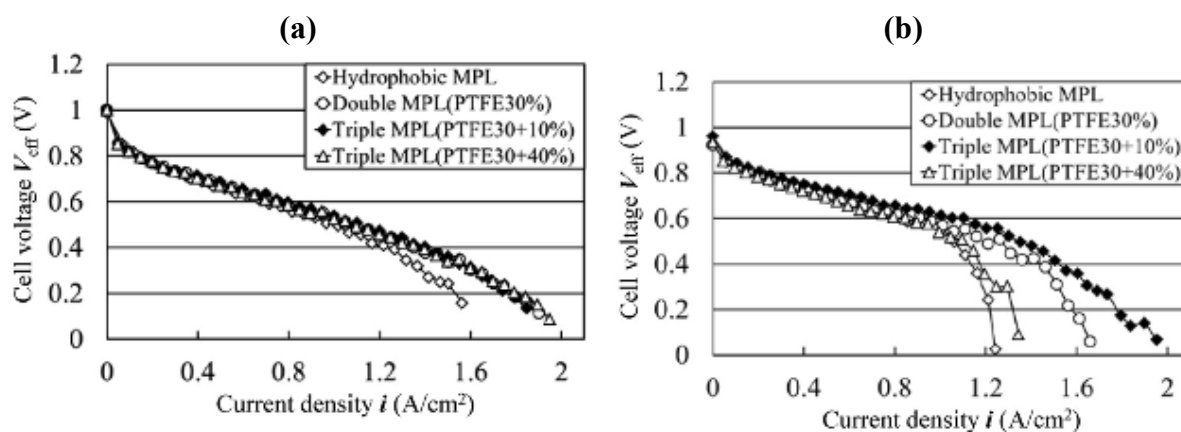


Figure 1- 22. Influence de la couche hydrophobe, de la double et la triple MPL sur la performance de la PEFC sous différentes conditions d'humidification : (a) faible humidité (anode-cathode : 60%- 0%) et (b) humidité élevée (anode-cathode : 100 %) [67]

1.2.2.10 Utilisation d'autres agents hydrophobes

(Latorrata et al, 2014) [11], ainsi que d'autres auteurs (Yan et al, 2010) [60] et Sansotera et al, 2012) [69] ont étudié l'effet d'agents fluorés hydrophobes autres que le PTFE dans la couche microporeuse : FEP (éthylène propylène fluoré), PFA (PerfluoroAlkoxy), PTFE (polytétrafluoroéthylène) et le PFPE (Perfluoropolyéther) sur la performance de la cellule. Les valeurs des angles de contact mesurés (Tableau 1-2) indiquent le comportement hydrophobe des différentes surfaces vis-à-vis de la gestion en eau.

Tableau 1- 2. Valeurs de l'angle de contact sur différentes surfaces microporeuses préparées par trempage de la GDL dans une dispersion à 1% d'agent hydrophobe pendant 20 minutes, puis séchage à l'air à haute température, entre 120 et 250 °C [11]

Liant hydrophobe	FEP	PFPE	PFA	PTFE
Θ (°)	> 160	150-155	150-155	145-150

Les résultats des tests électrochimiques par chronopotentiométrie ou spectroscopie d'impédance dépendent de la mouillabilité et de l'hydrophobicité des MPL préparées. Le caractère hydrophobe de FEP est plus prononcé que celui des autres polymères avec un angle

de contact supérieur à 160° (comme indiqué avant, les angles de contact sont à prendre à titre de comparaison). Cette propriété est le principal facteur de l'excellente performance électrochimique de la cellule principalement, à des hautes densités de courant. Grâce à son hydrophobicité, le FEP conduit à une meilleure gestion en eau à des conditions d'humidité extrêmes. Avec le FEP, la résistance liée au transfert de matière ($108 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$) est plus faible que celle trouvée avec le PTFE comme agent hydrophobe ($255 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$) à 60°C et avec une humidification de 60 %, pour des stœchiométries en hydrogène et en air de 1,2 et 2,4 respectivement. Le PTFE a aussi le même comportement que le FEP, mais il est moins performant. Le polymère PFPE permet une hydrophobicité de la surface équivalente à celle avec le PTFE en termes de stabilité ainsi que de densité de puissance, surtout à des faibles conditions d'humidité. Le PFPE est un bon candidat pour le fonctionnement de la cellule sous ces conditions, mais restent à étudier sa durabilité et à comprendre son mécanisme de dégradation [11] à long terme. Un autre agent mentionné dans la littérature : le PVDF, qui permet d'améliorer la performance de la PEMFC en limitant les pertes liées à la diffusion des gaz à fortes densités de courant en comparaison avec PTFE [47,48]. Les polymères fluorés utilisés en tant que agent hydrophobe ne sont pas des conducteurs électriques et ainsi une quantité importante permet d'avoir une meilleure évacuation de l'eau et un bon support mécanique, mais elle a un effet indésirable sur la conductivité électrique.

1.2.3 Recommandations et résumé

Pour conclure cette partie de synthèse bibliographique, nous avons rassemblé nos recommandations en termes de MPL dans le Tableau 1-3 selon que les gaz d'entrée soient secs ou bien fortement humidifiés.

Tableau 1- 3. Tableau récapitulatif des paramètres de conception de la MPL en fonction de l'humidité relative

Etat d'humidification des gaz d'entrée	Epaisseur (μm)	Taille des pores (μm)	Pourcentage de PTFE	Nombre de MPL	Nature du carbone du MPS
Sec	180	1	5%	Pas d'influence	Papier de carbone
Humide	90	3	20%	3	Carbone tissé

Le Tableau 1-4 présente une courte description des différents composants de la GDL.

Tableau 1- 4. Descriptif des différents composants de la GDL

Observations	
Substrat, MPS	<p>Carbone tissé : meilleure flexibilité, densité de courant plus élevées, évacuation efficace d'eau</p> <p>Carbone papier : faible résistance électrique, meilleure gestion d'eau à faible RH, faible coût</p> <p>Agent hydrophobe : faible teneur (10-15%), pas d'influence en comparaison à la MPL.</p> <p>Gradient de porosité : meilleure performance de la pile, gestion en eau améliorée par comparaison à une seule couche</p>
Couche microporeuse, MPL	<p>Poudre de carbone : noir d'acétylène (AB) meilleure performance par rapport au noir de carbone quel que soit le MPS utilisé (tissé ou papier).</p> <p>Graphite : meilleure résistance à la corrosion par rapport à la poudre de carbone, surface non homogène d'où la faible performance.</p> <p>Teneur en carbone : 1,9 mg.cm⁻² en utilisant l'oxygène comme oxydant, 1,25 mg.cm⁻² en présence de l'air</p> <p>Méthode de déposition de la MPL : meilleure performance dans le cas d'une MPL déposée par impression (par comparaison à l'enrobage et la pulvérisation) indépendamment de la teneur de l'agent hydrophobe mise.</p> <p>Teneur en agent hydrophobe : teneur plus élevée que celle présente dans le MPS, dépend du type de carbone utilisé, du MPS et de l'humidification des gaz</p> <p>Choix de l'agent hydrophobe : PTFE le polymère le plus utilisé, faible résistance de diffusion avec le FEP, faible performance du PTFE par comparaison au FEP, pertes de transfert de matière limitées à fortes densités de courant</p> <p>Taille des pores : en fonction des conditions d'humidité, la porosité totale dépend de pourcentage de l'agent hydrophobe et de la méthode de déposition de la MPL</p> <p>Epaisseur : choix de l'épaisseur influe sur la résistance ohmique et sur la perméabilité aux gaz. La MPL ne devrait être ni très fine ni très épaisse (épaisseur intermédiaire de l'ordre de 80 µm), le choix de l'épaisseur optimale dépend des conditions d'humidité, pas d'influence de la teneur en agent hydrophobe</p> <p>Gradient d'hydrophobicité-porosité : meilleure performance et gestion en eau comme pour le MPS, densité de courant limite plus élevée, le nombre de couches superposées dépend de l'état de l'humidification</p>

1.3 Les protocoles de dégradation accélérée des GDL (MPS + MPL)

En dépit de l'importance de la GDL dans la performance de la pile ainsi qu'au niveau de la gestion en eau, la compréhension de la dégradation de la GDL n'a encore que peu attiré l'attention dans la littérature [70]. La couche de diffusion des gaz (GDL) est caractérisée principalement par son caractère hydrophobe qui vient de différents composants qui la constituent- le carbone et l'agent hydrophobe. D'après la littérature, c'est ce caractère hydrophobe qui diminue au cours du fonctionnement marquant ainsi le vieillissement et la dégradation de cette couche.

La première cause de vieillissement d'un AME en pile à combustible est l'utilisation « normale », c'est-à-dire dans des conditions prévues de la pile, soit en mode stationnaire, comme pour les applications résidentielles, soit par cyclage de puissance, comme pour des applications embarquées telles que le transport terrestre. Néanmoins, puisque la durée de fonctionnement des piles à combustible est estimée devoir dépasser, sur une dizaine d'années, 5000 heures pour les véhicules (≈ 7 mois) et 40000 heures pour les systèmes stationnaires (≈ 4 ans et 6 mois) [71], faire fonctionner la pile à combustible dans ces conditions opératoires « normales » pendant plusieurs milliers d'heures pour étudier et analyser les mécanismes de dégradation s'avère ne pas être une démarche envisageable pour des raisons évidentes. Il est souvent préférable de réaliser des tests de vieillissement accélérés (Accelerated Stress Tests : AST). Ces tests sont élaborés et recommandés par plusieurs organismes tels que le DOE-FCTT (Department of Energy-Fuel Cell Technical Team), le USFCC (United states Fuel Cell Council) ainsi que JARI (Japan Automobile Research Institute). Comme le présentent notamment (Zhang et al , 2009) [39], (Lapicque et al, 2016) [42] et (Park et al, 2015) [43], ces AST permettent aussi d'étudier l'impact de chaque composant de la pile sans tenir compte des autres interactions. Au niveau de la littérature, contrairement à la GDL [72], une proportion très importante des études a été consacrée plutôt au vieillissement et à la dégradation de l'ionomère, du catalyseur, de la couche catalytique et de l'électrode. Devant le manque d'une littérature abondante, les AST dédiés à la dégradation des GDLs dérivent des protocoles expérimentaux utilisés pour la dégradation de l'électrode et de la membrane. Ces AST sont principalement classés en deux catégories :

- i. les AST in situ, c'est-à-dire avec l'AME dans la pile en fonctionnement, mais en conditions fortement dégradées (par exemple avec cyclage d'humidité relative des gaz injectés, cyclage de courant ou de potentiel, cycle arrêt re-démarrage de la pile).
- ii. Dans les AST ex-situ, les GDL testées sont mises sous des conditions plus agressives en dehors de la pile et en présence d'un facteur de stress qui peut être chimique, électrochimique ou mécanique. Quelle que soit la nature de l'AST appliqué sur la GDL, ce test de vieillissement doit impérativement simuler le fonctionnement d'une pile à combustible dans les conditions opératoires réelles.

Peu importe l'origine de la dégradation, le changement des propriétés de la GDL présente un grand impact sur la performance en pile. L'influence des AST sur la réponse de la PEMFC sera traitée par la suite.

Au niveau de la présente étude, les phénomènes de dégradation des GDLs sont classés en procédés mécaniques et en procédés électrochimiques. En fonction des contraintes (stress) et des extrêmes appliquées, plusieurs aspects de dégradation de la GDL, comme l'oxydation de la surface, délamination des couches, diminution de la porosité, dissolution des composants (carbone + PTFE), cassure des fibres de carbone ont été observés.

1.3.1 Dégradation mécanique

Les trois principaux tests de dégradation présentés dans cette partie sont : la dissolution, la compression et l'érosion.

1.3.1.1 Dissolution

La lixiviation des couches est menée en les immergeant dans une solution d'acide [38] (H_2SO_4 1M) ou dans un milieu oxydant (H_2O ou H_2O -air) [73] durant 1000 à 2000 heures à des températures supérieures à 60°C . Un autre milieu oxydant qui pourrait être utilisé est une solution de H_2O_2 (74). Pour identifier l'effet de l'immersion sur la MPL, des analyses quantitatives et qualitatives ont été effectuées. L'analyse de la surface de la MPL, avant et après immersion, par XPS (X-Ray Photoelectron Spectrometry) [77], montre que le pourcentage atomique de l'oxygène augmente de 0,22 % à 2,13 % tandis que le pourcentage du fluor passe de 47% à 30,6%. Ces résultats montrent à la fois une oxydation de la couche ainsi qu'une décomposition du PTFE. Au cours de cette étude, les spectres IR de la solution de H_2SO_4 après 1200 heures d'immersion [75], par rapport à une solution d'acide récemment préparée, montrent l'apparition de nouveaux pics attribués à la liaison CFz ($1295,54\text{ cm}^{-1}$ et $1021,54\text{ cm}^{-1}$) et C_{AF} ($610,27\text{ cm}^{-1}$). La présence des composés fluorés dans la solution d'immersion vient appuyer les observations XPS quant à la décomposition du PTFE (liaison CF_2). La variation au niveau des teneurs en oxygène et en fluor modifie éventuellement la structure ainsi que la composition des GDLs, en particulier l'hydrophobicité de la surface. Cette perte d'hydrophobicité irréversible de la GDL a un impact sur la performance estimé à deux fois celui de l'agglomération du platine de la couche catalytique par corrosion lors du vieillissement en pile à long terme selon (Schulze et al, 2007) [76]. De plus, elle pourrait être considérée comme l'un des paramètres les plus importants dans la dégradation de la GDL. Pour cela, l'angle de contact est un indicateur qui permet de comparer qualitativement le caractère hydrophobe/hydrophile à la surface avant et après AST comme il l'a été expliqué précédemment (section 1.2.2.6). D'après les travaux de (Yu et al, 2013) [75], l'angle de contact du côté MPS varie de $156,3^\circ$ à $137,2^\circ$ et de $159,3^\circ$ à 148° côté MPL. La différence de l'angle de contact est attribuée à une perte d'hydrophobicité due à la dégradation de l'agent hydrophobe, souvent le PTFE. L'ATG confirme que, si le PTFE a subi une certaine perte, les pertes en matériau carbonés sont plus importantes. Les travaux de (Ha et al, 2011) [39] contredisent les conclusions de (Yu et al, 2013) [75] quant à la décomposition du PTFE durant l'immersion. Ils attribuent la différence de l'angle de contact, non à la perte ou la dégradation du PTFE, comme exprimé dans plusieurs articles et ouvrages (Park et al, 2015) [43], (Yu et al, 2013) [75] et (Borup et al, 2007) [77], mais à l'importante corrosion de la MPL ainsi qu'à la dissolution des résines carbonisées (un des composants du MPS). En fait, certains matériaux de la GDL autres que le PTFE présentent

une forte hydrophobicité : les fibres de carbone obtenues par carbonisation entre 1600 et 2000°C, les résines utilisées comme liant et les charges carbonées en elles-mêmes possèdent des surfaces très hydrophobes. L'interprétation de (Ha et al, 2011) [38] a été confirmée par les mesures MEB qui montrent la relative stabilité du PTFE durant le test de lixiviation. En contrepartie, ces observations révèlent un changement structural des surfaces carbonées tel que le craquage des résines carbonées, utilisées lors de la fabrication pour lier des fibres et les charges de carbone afin de renforcer la structure du MPS. Comme le montre la Figure 1-23, les parties recouvertes de PTFE apparaissant en clair sur les photos ne sont que peu affectées par la lixiviation alors que la résine carbonisée (Carbonized Resin) présente dans le MPS semble avoir plus souffert du vieillissement et la charge de carbone est parfois plus visible (à droite sur la Figure 1-23). La perte de l'hydrophobicité semble plutôt liée à la dissolution des résines carbonées [38,42,78].

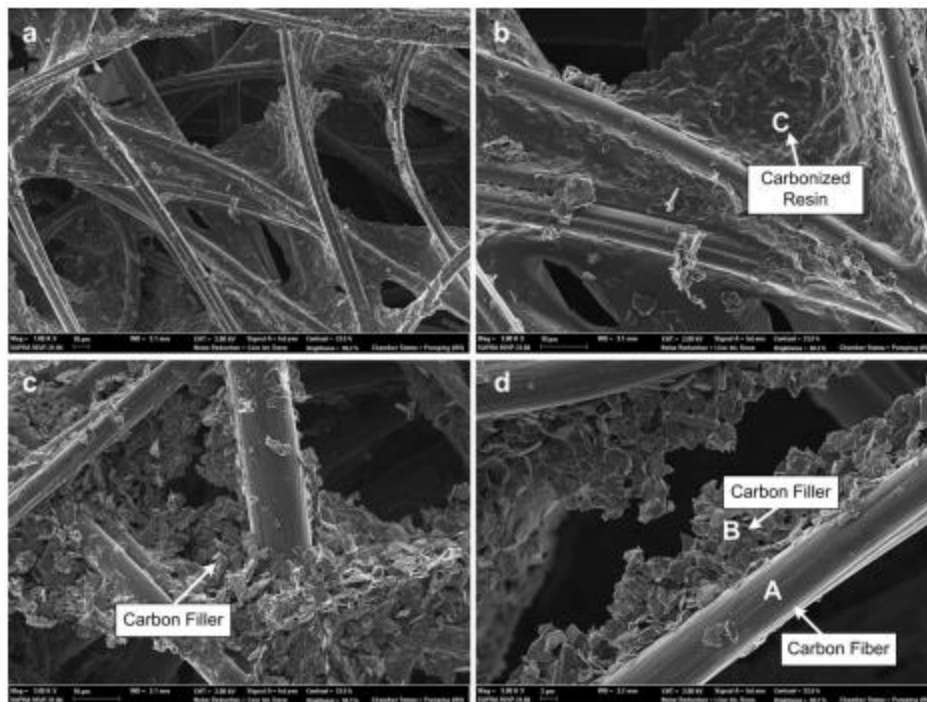


Figure 1- 23. Images MEB de la surface du substrat avec 5% PTFE à différents grossissements : (a*3000, b*5000) avant lixiviation et (c*3000, d*5000) après lixiviation [38]

Côté MPL, (Ha et al, 2011) [38] reportent également l'apparition de davantage de fissures et de trous ainsi qu'une perte d'homogénéité sur la surface de la MPL. (Yu et al, 2013) [75], Figure 1- 24, expliquent cette dégradation par la corrosion des particules de carbone ce qui augmente la résistance de contact entre la GDL et la couche catalytique.

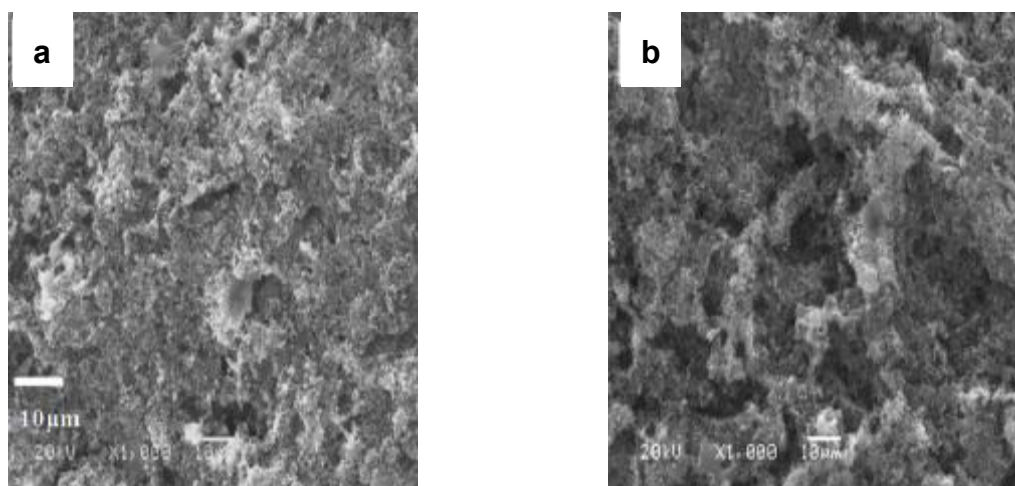


Figure 1- 24. Images MEB d'une surface de la MPL avant et après immersion pendant 1200 h dans H₂SO₄ (1 M) saturée avec de l'air [75]

En outre, (Ha et al, 2011) [38] ont étudié le comportement de deux GDLs ayant différents MPS (papier et feutre de carbone) avec ou sans MPL. Après lixiviation, l'étude a montré qu'à cause de différences structurales entre les deux types de substrat, la GDL à base de feutre de carbone présente moins de dommages physiques : elle est plus résistante à la dissolution avec un caractère d'hydrophobicité moins affecté par la dégradation. Bien que le protocole de vieillissement ne soit pas le même, ces dernières conclusions rejoignent celles de (Kumar et al, 2011) [79], décrites ultérieurement (corrosion ex-situ). Il est aussi possible que la différence de comportement de deux MPS soit liée aux procédés de fabrication (section 1.1). Ils révèlent également que la GDL double couche (MPS+MPL) perd davantage en hydrophobicité que les simples MPS non traitées, mettant ainsi en évidence l'impact de la déposition de la MPL sur la stabilité des matériaux du MPS. La perte d'hydrophobicité côté MPL pourrait être réduite si une teneur de 23 % de PTFE est utilisée [42]. Au cours du vieillissement de la GDL, la pression capillaire diminue avec la perte d'hydrophobicité. De plus, sa distribution n'est plus uniforme provoquant ainsi un flux de transport de matière (gaz et eau) non homogène au sein de la structure poreuse de la PEMFC. Cette non-homogénéité est à l'origine de l'apparition de davantage de zones hydrophiles favorisant ainsi un noyage local, donc une hydratation non homogène de la membrane ainsi qu'un appauvrissement en oxygène dissous au niveau des sites actifs. (Ha et al, 2011) [38] révèlent aussi, par observations des coupes transversales, une structure interne dégradée avec apparition de lacunes principalement au centre de la GDL.

1.3.1.2 Compression

Au cours du montage d'une cellule, une certaine pression de serrage est recommandée pour l'ensemble AME, GDL et les plaques bipolaires afin d'éviter les fuites des gaz et minimiser la résistance de contact. Par exemple, (Park et al, 2015) [43] indiquent qu'à 2,5 bars, la résistance électrique de contact dans le plan entre la GDL et les autres composants passe de 1000 mΩ.cm² à 180 mΩ.cm². En augmentant la compression, l'épaisseur de la GDL diminue, et par suite la distance entre les fibres de carbone qui forment le MPS permet d'améliorer le contact entre elles, de même elle favorise le contact entre les particules de carbone de la MPL. Lorsque l'épaisseur d'une GDL diminue, la distance entre ses fibres est réduite ce qui améliore non

seulement le contact entre ses fibres de carbone mais également le contact entre la GDL et les autres composants, les conductivités électrique et thermique de la GDL sont améliorées d'où une diminution des pertes ohmiques.

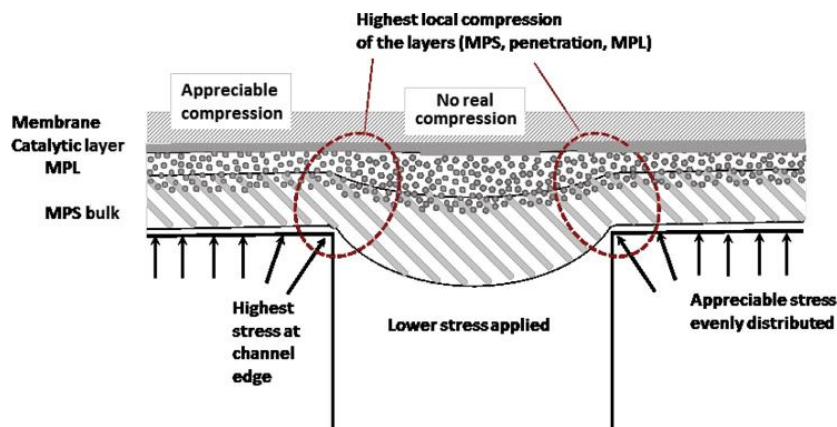


Figure 1- 25. Intrusion de la GDL suite à une compression locale lors du montage d'une PEMFC [42]

(Park et al, 2015) [43] montrent qu'une compression de 30% de la GDL, permet d'améliorer la performance d'un stack constitué de 5 monocellules quelle que soit la densité de courant. En revanche, la compression peut avoir un effet opposé dans le cas où une pression de serrage excessive serait appliquée. En effet, un excès de serrage sur l'ensemble de la pile peut endommager ses composants de manière irréversible : il est susceptible d'amoinrir les capacités de la GDL, et d'endommager l'interface GDL/couche catalytique et l'interface des plaques bipolaires. Suite à l'impact de la compression sur la dégradation significative des propriétés de la GDL, certains auteurs tels que (Radhakrishnan et al, 2010) [31] et (Kumar et al, 2011) [79] ont mis au point des protocoles de vieillissement accéléré de cette couche en se basant sur différents tests, comme la compression cyclique agressive. Selon ces auteurs, ce mode de compression entraîne une modification de la structure et des propriétés de la GDL telles que la morphologie de la surface, la rugosité, la taille des pores et leur distribution, l'épaisseur, la résistance électrique, l'angle de contact et la perméabilité. Dans ce contexte, (Yuan et al, 2011) [80] montrent que des forces de compression excessives provoquent une distorsion géométrique de l'épaisseur de la GDL ainsi que son intrusion (Figure 1-25) dans les canaux de transport [42,80,81]. Cette dégradation locale irréversible de la GDL mène à une distribution non uniforme des flux réactifs ainsi qu'une augmentation importante des pertes de charge dans la GDL. De plus, la perte d'hydrophobicité a été observée après pressage. Cette perte provient des cassures des fibres de carbone ainsi qu'au détachement du PTFE de la surface de la GDL, comme le montrent les observations microscopiques de la surface (Figure 1-26.a et c) et les coupes transversales (Figure 1-26.b et c) d'une GDL neuve ou compressée à 17 bars.

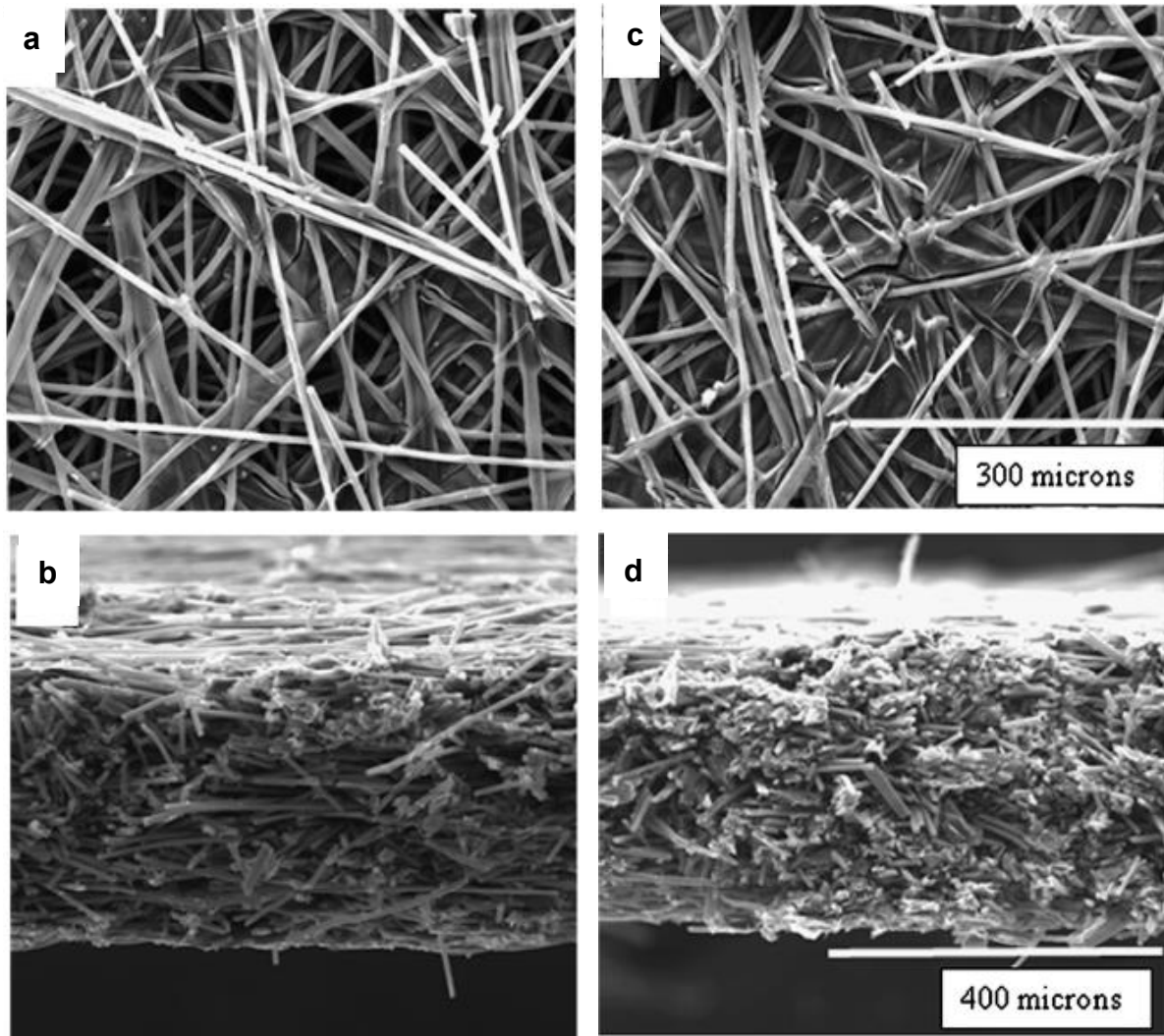


Figure 1- 26. Observations microscopiques d'une GDL neuve (a- b) et compressée après cinq cycles (c- d) à 17 bar [31]

La perte en matière, au cours de l'AST, est indiquée par la mesure de l'angle de contact, en plus d'une pesée avec une balance de précision. Pour le cas d'un MPS de type Toray son hydrophobicité a diminué de 33% et de 44% de sa valeur initiale après cinq cycles de compression à 17 et à 34 bars respectivement [31]. En plus du changement structural et de la déformation de la GDL, l'effet de la compression a été également observé dans la variation significative de ses propriétés physiques dont la perméabilité à l'air qui a chuté de $4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$ à $6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ après cinq cycles de compression à 17 bars, alors que pour une compression de 34 bars, la perméabilité ne vaut plus que $4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ dès le premier cycle, sans effet très visible des cycles suivants. De plus, l'épaisseur de la GDL varie au cours de la compression : à 17 bars l'épaisseur de la GDL perd 13 % de sa valeur initiale tandis qu'à 34 bars, elle en perd 23 % [31]. A forte pression de compression exercée sur la cellule, la résistance de contact diminue d'où de faibles pertes ohmiques tandis que la résistance de transport de masse augmente due à la diminution de la perméabilité des gaz. Ainsi, la question posée est la suivante : quelle compression appliquer afin d'avoir à la fois une résistance ohmique faible, un transport de masse amélioré et sans compromettre l'homogénéité de la GDL [42]. Généralement, la compression n'influe pas que la GDL et d'autres composants de la PEMFC peuvent être

endommagés au moment du montage tels que la membrane. A forte pression de serrage, les fibres de la GDL peuvent percer la membrane si elle est très fine. Ces trous provoqués par la GDL ont un effet négatif sur l'OCV (tension à courant nul) et causent l'augmentation du flux de perméation de l'hydrogène (hydrogen crossover) [82]. Au cours de l'étude de (Baik et al, 2011) [82], trois GDLs commerciales de morphologies différentes ont été utilisées : GDL1 (feutre de carbone avec une MPL ayant une surface rugueuse, Figure 1-27 a et b), GDL2 (feutre de carbone avec une surface lisse de la MPL, Figure 1-27.c et d) et GDL3 (carbone papier avec une MPL ayant une surface rugueuse, Figure 1-27.e et f).

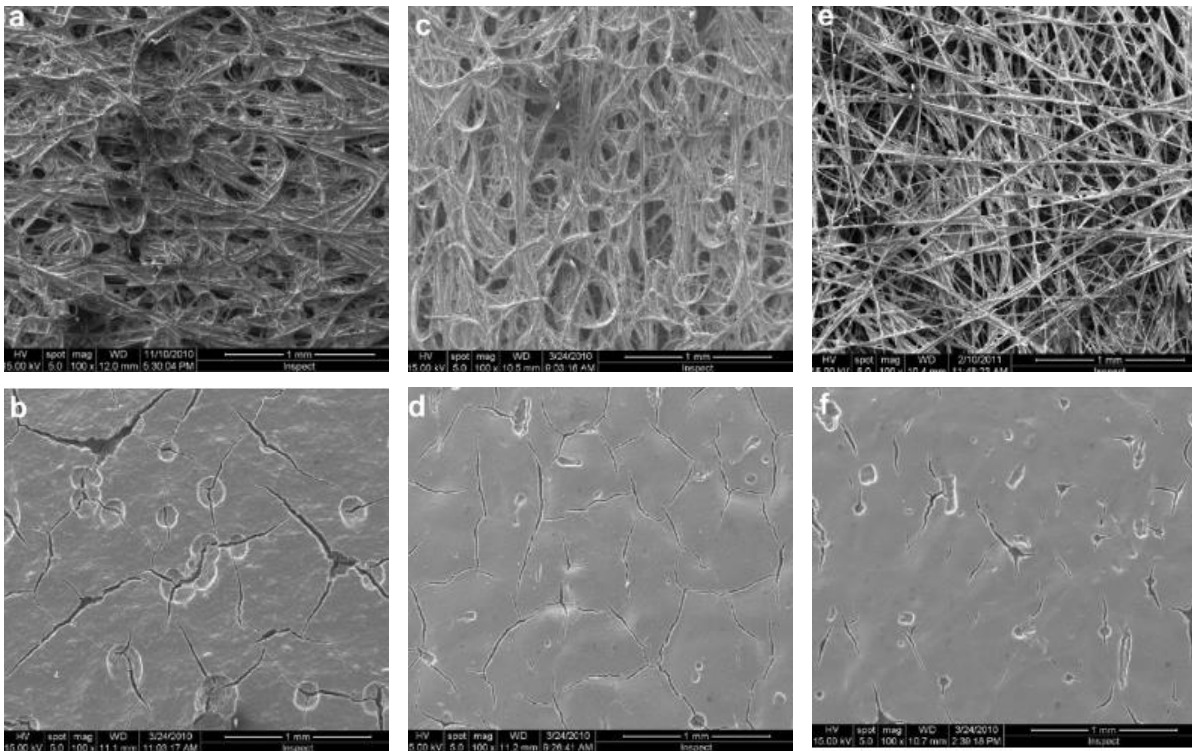


Figure 1- 27. Morphologies de la surface des MPS (a, c, e) et MPL (b, d, f) observées avec un grossissement (*100) des trois GDL [82]

(Baik et al, 2011) [82] constatent que les GDLs 1 et 3 présentent une meilleure performance pour une pression de serrage de $6,78 \text{ N.m}^{-2}$. D'après ces auteurs, les GDLs qui ont une MPL avec une surface rugueuse et de larges pores, permettent d'améliorer la distribution de l'eau dans la pile ainsi que le transport de matière fortes densités de courant [82]. Par contre, quand la pression de serrage est élevée ($15,8 \text{ N.m}^{-2}$), la GDL1 a la performance la plus faible. La GDL3, quant à elle, montre une meilleure durabilité ainsi qu'une faible réduction de l'OCV. Comme pour d'autres tests de vieillissement, l'effet de la compression dépend du type de la GDL utilisée [79,84]. Les observations microscopiques réalisées par (Baik et al, 2011) [82] n'ont pas permis de mettre en évidence la pénétration des fibres de carbone dans la membrane à de fortes pressions de serrage. Pour confirmer la pénétration de la GDL, ces auteurs envisagent d'utiliser d'autres techniques in-situ qui seront présentées dans leurs prochaines publications [82].

1.3.1.3 Erosion

Le fonctionnement normal d'une pile à combustible, dans des conditions opératoires bien définies, demande une circulation en continu des gaz réactifs qui sont en contact direct avec la surface de la GDL. L'écoulement des gaz dans les canaux de la plaque bipolaire, à long terme et en présence d'eau liquide, provoque l'érosion en surface du carbone des couches poreuses (le MPS, en premier lieu) et par conséquent sa dégradation. En alimentation en air et en hydrogène aussi parce que l'oxydant est toujours introduit en plus fort excès que le combustible, dans une pile de type PEM, ce phénomène d'érosion est plutôt visible côté cathode.

Afin de caractériser ces phénomènes, un test de stress mécanique accéléré a été mis au point pour simuler l'érosion de matière de la GDL en fonctionnement en pile [83,84]: il s'agit de forcer la circulation d'air sec ou humidifié dans une cellule « fictive » sans électrodes, pour éviter la dégradation électrochimique de la GDL. Les valeurs des débits d'air ainsi que les stœchiométries utilisées au cours de cet AST sont beaucoup plus élevées que celles utilisées en pile dans des conditions opératoires « normales ». D'après l'étude de (Lapicque et al, 2016) (42), l'air est transporté avec une vitesse de l'ordre de 20-50 m.s⁻¹ dans les canaux de la plaque bipolaire. Cette érosion peut provoquer le détachement des matériaux de la GDL [43,83,84], en contact avec les canaux de circulation de l'air où la pression est très élevée. Au cours du test, suite au détachement de matériaux constitués essentiellement de composés fluorés et carbonés, la GDL perd en masse et en hydrophobicité principalement à la surface [43,83,84]. Comme pour les autres AST, le feutre de carbone et le papier de carbone ont un comportement différent : la perte en masse du feutre de carbone est de 0,7 %, contre 1,1% dans le cas du papier de carbone. En ce qui concerne la perte d'hydrophobicité, les deux types de carbone ont un comportement quasi identique et une diminution de 17° de l'angle de contact a été observée après dégradation (43). Dans l'étude de (Chun et al, 2012) [83], la procédure de dégradation ne correspond pas exactement à celle suivie par (Latorrata et al, 2014) [84]. (Chun et al, 2012) [83] ont étudié l'évolution du vieillissement ainsi que le comportement de la GDL en présence d'eau dans le système. Au début du test, la GDL est alimentée avec de l'air sec, ayant un débit correspondant à 1 A.cm⁻², pendant 14 jours. Durant cette période, la surface de la MPL n'a pas beaucoup changé. Par contre, quand l'air est humidifié, les auteurs ont constaté la formation d'eau liquide autour des fissures de la MPL. Cette eau a été formée dès le premier jour d'alimentation en air humide (jour 15). Ceci démontre que l'eau accélère la dégradation mécanique de la surface de la MPL. Ceci est en accord avec des observations antérieures par ces auteurs sur l'accélération de la corrosion de carbone en présence d'eau. En raison de la faible pression capillaire, les fissures présentes à la surface de la MPL, considérées comme des larges pores, permettent l'accumulation de l'eau après dégradation. L'eau formée autour de ces fissures influence probablement la performance en pile [83]. La perte de masse est de 0,018 mg.cm⁻² de sa valeur initiale. Cette perte est faible par rapport aux pertes notées dans d'autres protocoles de vieillissement accéléré. Les mesures d'ATG montrent une légère perte en PTFE (0,5%). Quant à la perte d'hydrophobicité, le MPS et la MPL dégradés présentent un faible écart de l'angle de contact par rapport aux valeurs initiales, -0,5° et -0,3° respectivement [83]. (Chun et al, 2012) [83] ont étudié l'effet des fissures présentes au niveau de la MPL sur la durabilité en cellule fictive 25 cm² alimentée exclusivement avec de l'air. Pour cela, ils ont

utilisé différentes MPL, avec et sans fissures. L'obtention des MPL sans fissures a été possible par l'addition d'un polymère soluble dans l'eau et qui se décompose à 300°C. Ce polymère permet d'améliorer la cohésion entre les particules de carbone et prévient la diminution du volume de la suspension de la MPL au cours du processus de séchage. La résistance et la durabilité mécanique de la MPL est optimisée en absence de fissures. Bien qu'ils aient utilisé une procédure expérimentale légèrement différente, (Latorrata et al, 2014) [84] ont montré que le vieillissement de la GDL est dû principalement à un stress mécanique suite à l'écoulement continu des flux des gaz et de l'eau ; les dégradations observées sont alors plus importantes que celles par simple immersion en solution acide (Figure 1-28). Après une circulation d'un débit de 2 L.min⁻¹ d'air dans une cellule fictive (dans leur étude, ces auteurs n'ont pas mentionné la stoechiométrie de l'air et la surface de la cellule fictive utilisée) pendant 1000 heures, (Latorrata et al, 2014) [84] observent une perte d'épaisseur de 80 % accompagnée d'une diminution de 10° de l'angle de contact.

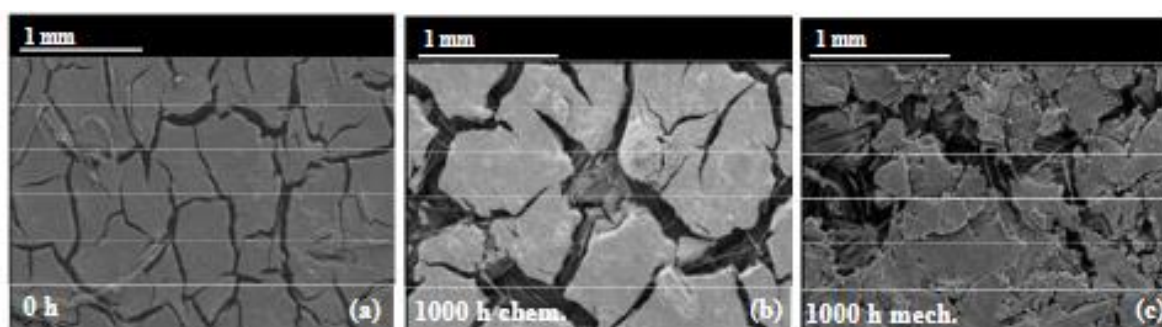


Figure 1- 28. Images MEB d'un MPS frais (a), dégradé par immersion et (c) par érosion [84]

Les conclusions de (Latorrata et al, 2014) (86) contredisent celles de l'étude de (Chun et al, 2012) [84] sur l'impact de l'érosion en tant que AST sur la variation des propriétés de la GDL. En effet, pour la dégradation de la GDL, les différents avis trouvés dans la littérature mettent en évidence la délicatesse des expériences ainsi que le manque de la maîtrise de ce composant.

1.3.2 Corrosion électrochimique (ex-situ et in-situ)

Le carbone est le composant majeur des différents composants d'une PEMFC (plaque bipolaire, électrode, couche catalytique et GDL). En pile, le haut potentiel appliqué à la cathode en présence du platine, accélère la corrosion de carbone à l'électrode et la GDL selon les Eq.2-a, b, c.



Ces équations montrent qu'une production du courant au sein de la pile (électrons) est accompagnée d'une oxydation de carbone. Cette oxydation est irréversible et elle dépend de la tension à l'électrode : plus le potentiel à l'électrode est élevé, plus la corrosion est importante. La perte de carbone affecte la distribution et le volume des pores ce qui influe par la suite sur les phénomènes de transport des gaz, de la vapeur d'eau et de l'eau liquide produite au sein de

la pile. Contrairement à la couche catalytique, la MPL n'est que peu susceptible à la corrosion électrochimique puisqu'elle ne contient pas le Pt qui catalyse ces réactions (Eq.2-a, b, c) (85). La perte de carbone remarquée au niveau de la GDL est due généralement à l'oxydation de la surface en présence d'eau (Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE).

La dégradation électrochimique de la GDL, est classée en corrosion ex-situ (ou dissolution électrochimique) et in-situ. Ces deux AST ainsi que leurs impacts sont traités par la suite.

1.3.2.1 Corrosion électrochimique ex-situ

La corrosion électrochimique ex-situ d'une GDL est menée dans une cellule à trois électrodes dans laquelle la GDL est l'électrode de travail. Une électrode de calomel saturé ou à Ag/AgCl et une grille de platine ou du graphite sont utilisées comme électrode de référence et contre électrode, respectivement. Cette cellule est immergée pendant 96 heures dans une solution d'acide sulfurique $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à une température supérieure à 60°C . Selon la référence bibliographique utilisée, le potentiel imposé varie entre 1 V et 1,4 V vs. ECS. Ces potentiels sont nettement supérieurs au potentiel à la cathode, en fonctionnement en pile, même à courant nul (OCV $\approx 0,76 \text{ V vs. ECS}$). A la fin du test, viennent les étapes de détermination des caractéristiques physiques, l'évaluation des performances en monocellule et enfin les mesures électrochimiques des GDLs in situ. Les travaux de (Chen et al, 2009) [86] montrent que la cinétique de la corrosion dépend fortement du potentiel appliqué (1, 1,2 ou 1,4 V vs. ECS) : les courants de corrosion mesurés au cours de cette étude chutent après 40 heures et 66 heures pour les GDLs dégradées à 1,2 V et à 1,4 V vs. ECS respectivement. En revanche avec la GDL traitée à 1V vs ECS, le courant demeure stable tout au long du test (Figure 1-29).

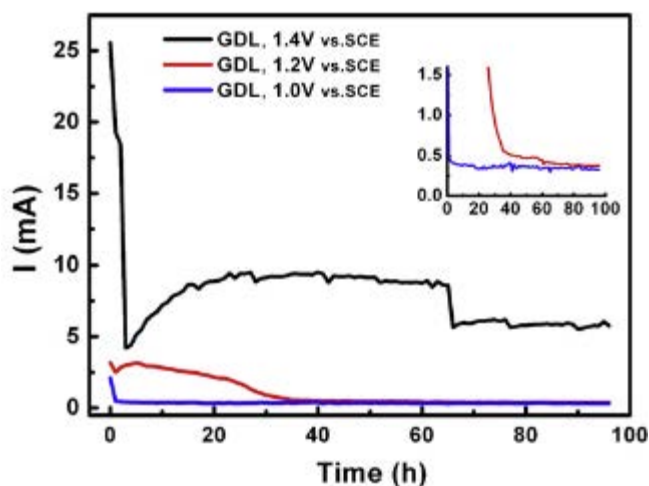


Figure 1- 29. Courants d'oxydation des GDLs dégradée à 1 V (en bleu), 1,2 V (en rouge) et 1,4 V (en noir) vs. ECS dans une solution de H_2SO_4 (0,5 M) à 80°C [86]

Selon ces auteurs [86], puisque la GDL est une superposition de deux couches, MPS et MPL, la diminution du courant de l'oxydation est liée à la dégradation totale de l'une de ses couches. Ces conclusions ont été confirmées par microscopie optique où, après l'application d'un potentiel élevé (1,2 V et 1,4 V vs. ECS), la surface des couches (MPL) est fortement érodée. En effet, au niveau de ces surfaces, les fibres de carbone du substrat (MPS) apparaissent clairement révélant ainsi la disparition locale de la couche microporeuse. Contrairement aux autres GDL,

la surface de la MPL dégradée à 1 V vs. ECS n'a pas beaucoup changé, elle est quasiment identique à celle d'une MPL neuve. D'autres observations ont été réalisées afin de confirmer les résultats précédemment annoncés : les coupes transversales des GDLs [86] montrent, en particulier au niveau des couches oxydées à 1,2 V (Figure 1-30.c) et 1,4 V vs. ECS (Figure 1-30.d), l'apparition des fibres de carbone du MPS qui sont de plus en plus fines. Néanmoins, l'observation en coupe des MPL révèle aussi l'apparition de macropores (de l'ordre de 20-50 μm) et donc que cette couche est également dégradée. Même si les fibres de carbone sont affectées par l'oxydation électrochimique, (Chen et al, 2009) [86] pensent que la structure de la fibre formant le MPS, comportant des résines et revêtues de PTFE soit plus résistante à la corrosion que la MPL. Dans le même contexte, les travaux de (Yu et al, 2013) [87] sont en parfait accord avec les observations de (Chen et al, 2009) (86) où une GDL soumise à 1,25 V vs. ECS est caractérisée par une structure interne moins dense qu'une couche neuve avec l'apparition de plus de lacunes au niveau de la surface du microporeux et de fractures des fibres de carbone du macroporeux [86,87].

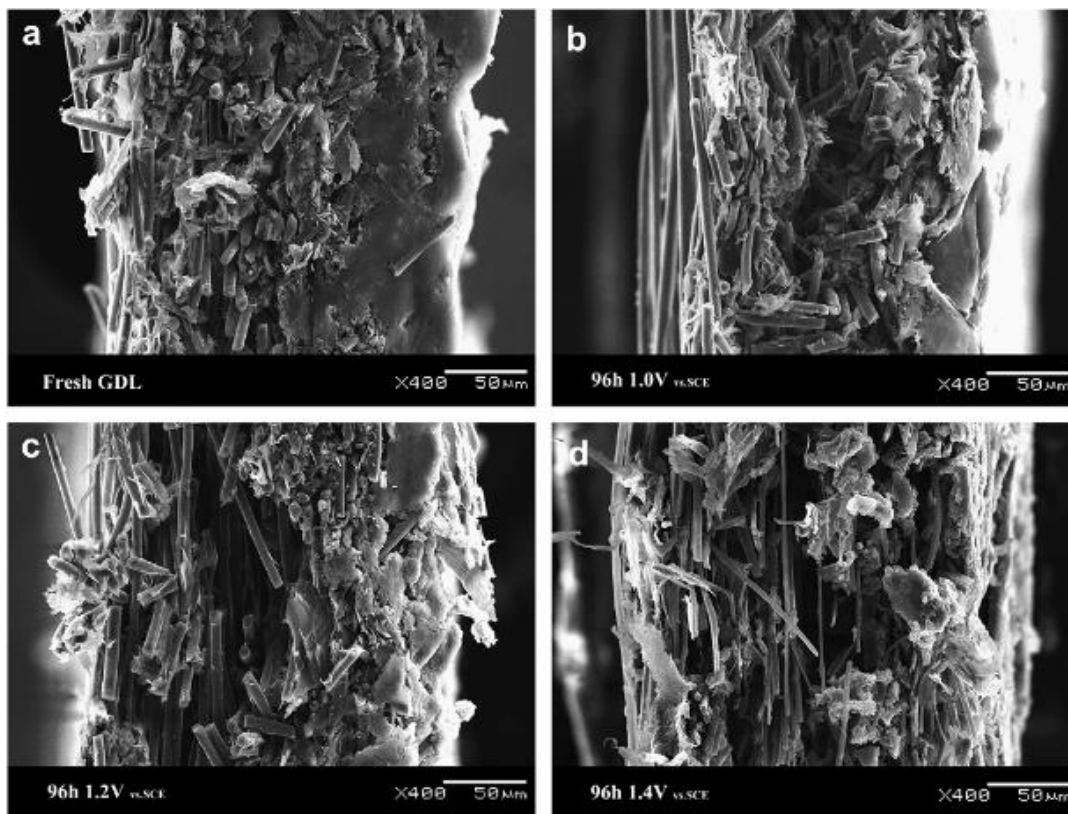


Figure 1- 30. Images MEB des coupes transversales des GDL neuve et dégradées (a) neuve ; dégradée à (b) 1V (c) 1,2 V et (d) 1,4 V vs. ECS [86]

La dégradation de la structure poreuse de la GDL favorise l'accumulation d'eau en volume plus important. Le changement de la surface ainsi que de la structure interne est accompagnée d'une perte en matière (carbone + PTFE) qui varie de 20 à 420 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ pour des GDL traitées par oxydation électrochimique sous 1 V et 1,4 V vs. ECS après 96 heures [86].

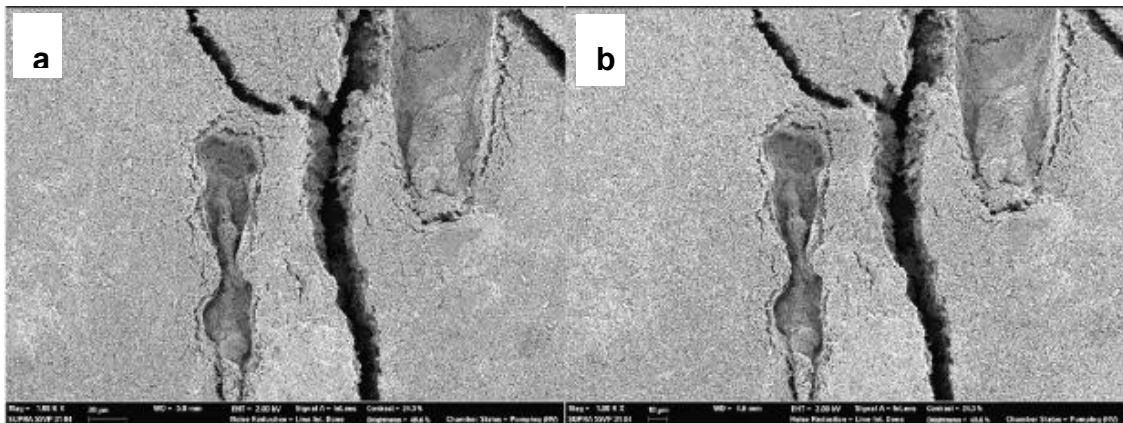
Une GDL conventionnelle est généralement constituée de différents composés carbonés et du PTFE, connu pour être un polymère « gras » avec une grande résistance chimique et électrochimique. D'après la littérature, cet agent hydrophobe présente une meilleure stabilité

après des fluctuations brusques du potentiel et de la température. Dans ce cas, le changement ainsi que les pertes en masse relevés après dégradation sont attribués généralement à la corrosion de carbone [86]. Les résultats des analyses ATG de (Yu et al, 2013) [87] montrent également la perte de carbone au niveau de la GDL dégradée à 1,25 V vs. ECS où le pourcentage correspondant à la masse de PTFE, mesurée par thermogravimétrie à une température proche de 600°C, augmente de 8,87 % à 9,34 % après oxydation. Il ne s'agit pas d'une production ou d'une régénération du PTFE après dégradation, mais plutôt d'une dégradation relative de carbone par rapport la masse totale de la GDL (carbone + PTFE). Bien que la perte de matière carbonée de la structure de la GDL soit importante, la perte de PTFE ne pourrait pas être exclue principalement à des potentiels très élevées. La dissolution de PTFE est mise en évidence par XPS où l'intensité du pic de la liaison C-F et le pourcentage atomique de l'élément fluor diminuent de 6,34% et 5% côté MPL et MPS [87]. Outre la perte de matière, la spectroscopie IR montrent l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 1654 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹ et 1717 cm⁻¹ relatives à la formation de liaisons carbonyles (C=O) au cours de la dégradation [87]. En effet, ces observations vont dans le même sens que les mesures XPS (87) où le pourcentage de l'élément oxygène augmente de 0,28 % à 2,15 % côté MPS et de 0,22% à 2,38 % côté MPL.

L'oxydation des fibres du MPS, par la formation de groupements oxygène (carboxyle et hydroxyle), la corrosion du carbone de la MPL ainsi que la diminution du pic du fluor mènent à une modification du caractère hydrophobe/hydrophile de la surface de la GDL. Enfin, par mesure d'angle de contact, un écart de 20° et de 25° a été noté après corrosion électrochimique à 1,25 V vs. ECS, côté MPS et MPL respectivement, justifiant ainsi cette perte d'hydrophobicité [87]. Après dégradation, le caractère hydrophile acquis par la GDL et la perte de matière modifient les propriétés physiques de la GDL entre autres la mouillabilité, la perméabilité aux gaz et la résistivité [10,86,87]. Après 72 heures d'oxydation d'une GDL à 1,25 V vs. ECS, la perméabilité à l'eau à travers la GDL est 2 fois plus supérieure à sa valeur initiale [87]. La couche de diffusion acquiert la propriété de la conduction électronique de son principal composant, le carbone. Cependant la diminution de la propriété de la conduction, en fonction du potentiel de corrosion, était prévisible en raison de la corrosion d'une partie du carbone. Dans ce cas, plus la corrosion est prononcée, plus la couche devient résistive : ainsi une GDL soumise à 1,4 V vs. ECS, voit sa résistance électronique dans le plan, mesurée par la méthode des quatre points au cours de l'étude de (Chen et al, 2009) [86], augmenter de 6,4 mΩ.cm à 48,4 mΩ.cm. Les effets de la dégradation électrochimique dépendent du type de la GDL : les travaux de (Kumar et al, 2011) [79] montrent qu'après 100 heures sous 1,4 V vs. ECS, le MPS à base de papier de carbone perd 1,8 % de sa masse initiale. Cependant la masse perdue de carbone tissé est supérieur d'un facteur 2. Cette différence de comportement est due essentiellement au processus de fabrication dans lequel le carbone papier est carbonisé à une température élevée (2000°C). Bien que la perte de carbone du MPS tissé soit plus élevée, cette couche macroporeuse présente une structure interne plus stable après oxydation électrochimique. D'après ce qui a été discuté dans cette partie, la dégradation ex-situ de la GDL par voie électrochimique et ses conditions opératoires miment-elles réellement la corrosion du carbone d'une GDL dans une pile à combustible en fonctionnement dans des conditions normales ?

1.3.2.2 Corrosion électrochimique in-situ

Plusieurs auteurs ont tenté de mimer les conditions opératoires réelles de la corrosion de carbone dans une pile à combustible, comme (Ha et al, 2011) [88]. Ces auteurs ont étudié la dégradation d'une GDL commerciale à base de carbone papier à 1,45 V, tension de la pile à courant inverse, dans une cellule de 25 cm² pendant 96 heures en alimentant en hydrogène et en air fortement humidifiés. Selon la littérature, ce test de vieillissement correspond à 5 ans de corrosion de carbone dans une pile à combustible dédiée à une application automobile. A la fin du test, la GDL perd 5,8 % de son poids initial, de plus son épaisseur diminue de plus de 11 µm. En revanche, en ce qui concerne l'épaisseur, ces auteurs [88] ont constaté qu'après corrosion, la perte est beaucoup plus prononcée à l'entrée et la sortie de la pile (41 µm) qu'au centre. Cette non-homogénéité est expliquée par le fait qu'en présence d'eau dans ces régions, la corrosion du carbone est accélérée. Comme pour les observations déduites pour les autres AST, la perte en masse, ou corrosion, révélée au niveau de la GDL, dans le cas de la corrosion in-situ, est principalement dû à une corrosion du carbone. Ceci a été confirmé avec les mesures d'ATG où le pourcentage de PTFE augmente de 13% à 14,65 %, indiquant ainsi une diminution du pourcentage de carbone dans la masse totale de la couche.



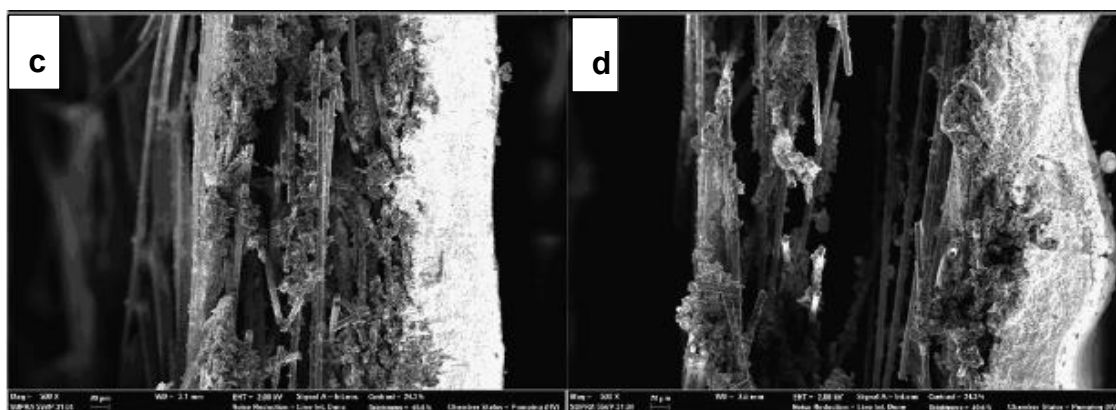


Figure 1- 31. Images MEB des surfaces MPL et des sections transversales du MPS (a-c) avant et (b- d) après dégradation

La diminution de la masse et de l'épaisseur de la GDL affecte les conditions de distribution des gaz et de l'eau ainsi que la pression interne de la cellule assemblée. De par son emplacement, près de la couche catalytique et des sites actifs (Pt), la MPL est plus sensible à la corrosion de carbone que le substrat (MPS) moins dense avec la présence des lacunes principalement au centre (Figure 1-31.c). En revanche, les surfaces de la MPL observées par MEB (Ha et al, 2011) [88] montrent qu'après dégradation, la surface test observée n'a pas beaucoup changé (Figure 1-31.b), tandis que les sections transversales de la couche macroporeuse présentent une structure interne. Une partie de la MPL pénètre dans le substrat au moment de son dépôt sur le substrat. La pénétration de la couche microporeuse crée un équilibre au niveau de la pression capillaire permettant ainsi d'avoir une meilleure gestion en eau d'où une meilleure performance. Par contre, la pénétration peut engendrer une corrosion à cause des faibles forces de liaison entre la MPL et le substrat, ce qui explique le vide créé au centre de la GDL, contenant à la fois la MPL et le MPS, après dégradation (Figure 1-31.d). Dans ce cas, le taux de pénétration de la MPL est aussi un facteur à prendre en considération afin de limiter la corrosion du carbone. Selon (Cho et al, 2013) [73], la corrosion électrochimique (par cycle d'arrêt-redémarrage toutes les 50 s pendant 96 h, et pour lesquels la tension peut atteindre transitoirement 1,45 V) attaque principalement la partie de la MPL qui a pu pénétrer dans la couche macroporeuse MPS (région de pénétration) et qui se situe donc entre la MPL « interne » et la couche macroporeuse. Différentes profondeurs de pénétration ont été étudiées par ces auteurs [73] (bien qu'aucun détail ne soit donné, le protocole de fabrication de ces couches doit influencer sur cette profondeur). Il ressort de leur étude que les GDL dont l'épaisseur de pénétration est la plus importante (jusqu'à 50% de l'épaisseur de la couche macroporeuse) montre une plus forte variation de l'épaisseur que celles ayant un taux de pénétration presque nul. Dans la partie qui subit le plus de dégradation, l'eau aura davantage tendance à stagner, ce qui va réduire la cinétique de transfert et de transport, et donc réduire les performances de la pile à fortes densités de courant. Par ailleurs, lorsque la MPL pénètre fortement dans la GDL, une forte réduction des mésopores est observée, ce qui correspond à la dégradation de la MPL, et davantage de macropores. Ce phénomène est moins marqué quand les deux couches sont moins liées puisque la proportion de macropores dans le MPS est déjà importante avant vieillissement.

1.3.2.3 Dégradations couplées de la GDL et de la couche catalytique

Généralement, la perte d'hydrophobicité suite au vieillissement de la GDL augmente le risque de noyage de la couche catalytique provoquant ainsi la détérioration de la performance de la pile. En fonctionnement normal en pile, la dégradation de la couche catalytique est liée à l'agglomération des particules de platine, le catalyseur de la PEMFC. Cette agglomération est due d'une part à la maturation de Oswald des particules de platine par dissolution et re-précipitation [77, 89] mais principalement à la perte en carbone au niveau du support. Les quatre principaux processus de dégradation des nanoparticules de Pt/C en pile au cours du fonctionnement sont décrits dans la Figure 1-32, donnée ci-dessous [90]. Il en est de même pour la GDL qui est principalement constituée de carbone. De plus, puisque la couche microporeuse est en contact direct avec le catalyseur, elle est exposée à un environnement carboné corrosif. Suite à cette perte, la surface effective de la réaction à l'électrode diminue.

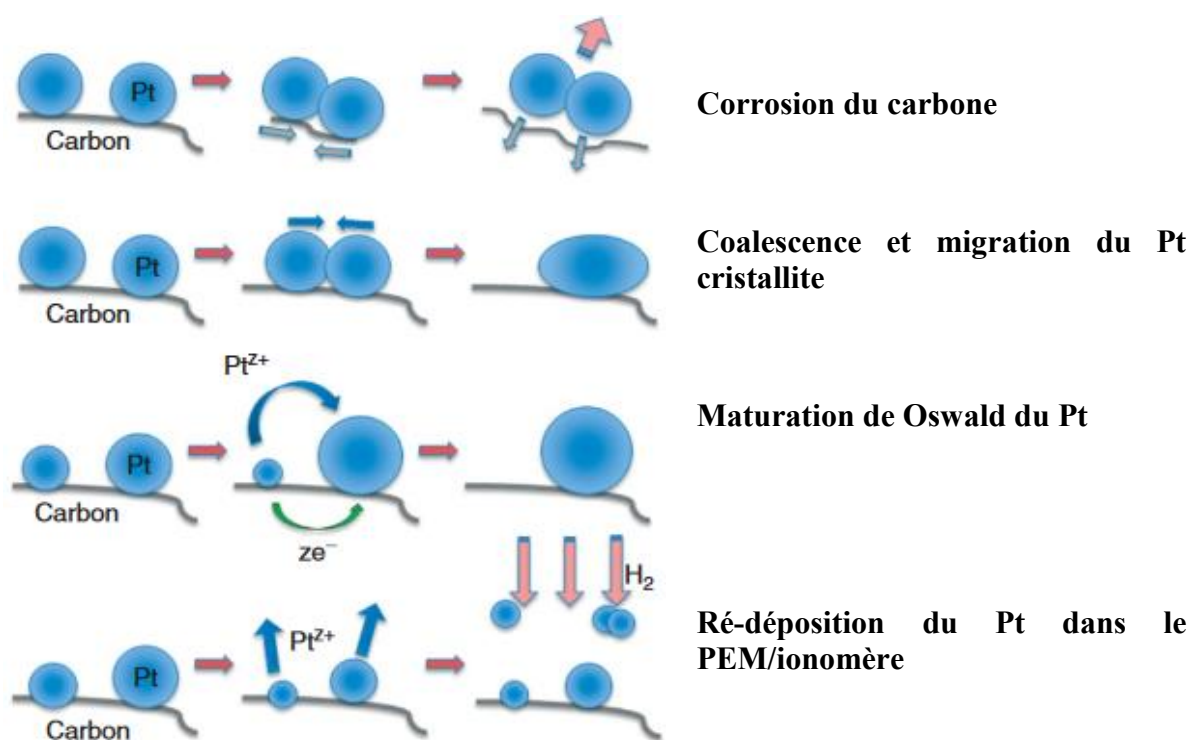
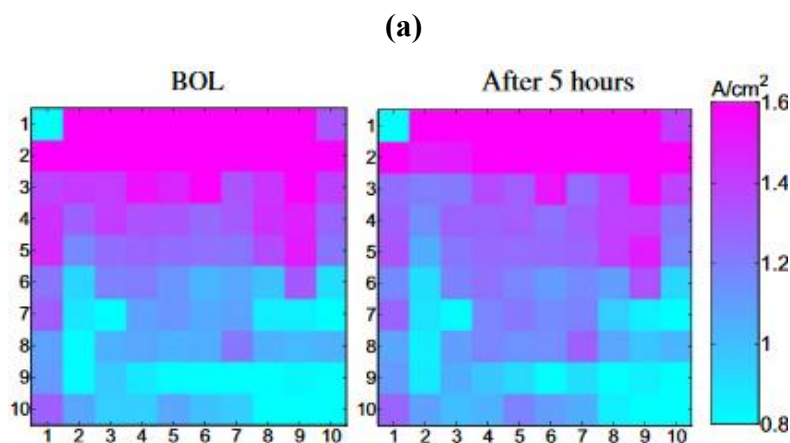


Figure 1- 32. Les processus de dégradation des nanoparticules de Pt/C au cours du fonctionnement d'une PEMFC [90]

(Spernjak et al,2012) [57] ont montré également que la variation de la surface active de l'électrode dépend étroitement du support carboné. Avant corrosion, la surface active est de 60 m².g⁻¹Pt. Après une heure, cette surface a diminué de 15%. Ce changement de la surface active a été étudié en pile avec deux types de GDL (SGL) : le grade (BA) correspond au MPS seul, alors que le (BC) correspond à la GDL comportant une MPL avec 23% de PTFE. La température de la pile et celle des humidificateurs sont maintenues à 80°C. A l'entrée, les réactifs H₂ et N₂ sont sous 2,75 bars absolus et la tension de cellule est fixée à 1,3 V. Les surfaces actives (ECSA), déterminées toutes les heures durant l'AST par voltammétrie cyclique à balayage (VC), diminuent quelle que soit la GDL utilisée. Pour une GDL en absence de MPL une baisse de 75% a été observée, par rapport à la valeur initiale, après 6 heures, comparée à 65% pour la GDL avec la MPL. D'après (Spernjak et al, 2012) [57], la présence de la MPL

réduit les vitesses de corrosion durant les AST ce qui justifie les valeurs des ECSA trouvées. Comme décrit par de nombreux auteurs, la couche microporeuse permet de réguler l'hydratation de l'AME et de la maintenir à un niveau relativement faible dans la couche catalytique. L'effet observé par la surface active est confirmé par des tests en pile sous hydrogène/air : après AST, la pile munie d'une couche microporeuse présente de meilleures performances à différents niveaux de densité de courant. En pile, la GDL est située entre les canaux des gaz et la couche catalytique : lors du montage de la cellule, une compression est exercée afin de réduire les résistances de contact entre les différentes couches qui constituent la pile. Si la force de compression est non homogène et/ou excessive, elle affectera les propriétés de la GDL ainsi que les autres composants tels que la couche catalytique, comme discuté précédemment dans la section 1.1. Le résultat est une variation des propriétés de transport de matière dans la GDL ainsi que de la conductivité électrique. La compression excessive ou non homogène n'affecte pas seulement la GDL mais aussi les autres composants tels que la couche catalytique. Cette problématique a été abordée dans l'étude de (Spernjak et al, 2012) [57] où une cellule segmentée a été utilisée afin d'étudier l'effet de la corrosion du carbone des microporeux sur la couche catalytique, lors du test de vieillissement accéléré pendant 7 heures sous H_2/N_2 avec une tension de pile fixée à 1,3 V. Sans MPL, les fibres de carbone de la GDL, sous l'effet de la compression ainsi que de la corrosion, sont à l'origine des amenuisements locaux de la couche catalytique : la corrosion du support carboné du catalyseur est en effet plus importante lorsque ce support est en contact direct avec les fibres de carbone du MPS. La MPL contribue à retarder la corrosion de la couche catalytique qui est responsable de la majorité du CO_2 produit. Par ailleurs les distributions de densité de courant dans la pile soumise à une densité de courant moyenne de $1,2 A cm^{-2}$ sont affectées par le test accéléré et deviennent moins uniformes (Figure 1-33) en présence d'une MPL, les distributions sont nettement moins uniforme que sans microporeux. Ce phénomène est corrélé aux distributions de croissance de diamètre de particules de platine par maturation d'Oswald (Oswald ripening), et d'un contrôle plus important par les phénomènes de transfert de matière par corrosion partielle de la MPL.



(b)

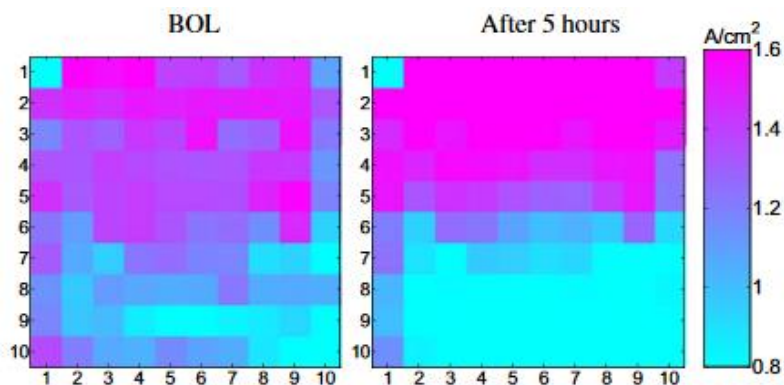


Figure 1- 33. Distributions de la densité de courant à $1,2 \text{ A.cm}^{-2}$ avant (BOL) et après 5 heures de corrosion (a) GDL type BA, (b) GDL type BC [57]

La corrosion de la couche catalytique est moins affectée par la présence de la MPL avec des pertes cinétiques et une agglomération des particules de Pt moins faibles ainsi qu'une ECSA plus élevée. Ceci peut être expliqué par l'effet de la MPL sur l'évacuation de l'eau de la couche catalytique vers les canaux d'écoulement dans la pile. En contrepartie, en présence de la MPL, la corrosion du carbone est susceptible de se produire à l'interface couche catalytique/MPL ce qui amplifie les mécanismes de transport de masse. La MPL protège la couche catalytique contre la corrosion mais pas sa propre structure.

1.3.3 Effet de la dégradation sur la réponse de la pile

Les analyses spectroscopiques (MEB et XPS) et analytiques (ATG, EDX) post mortem d'une GDL peuvent révéler des changements au niveau de la structure (déformation locale, non homogénéité de la surface) et de la composition (perte de matière, apparition de nouvelles liaisons chimiques). La variation des propriétés de cette couche affecte la perte en pile. En effet, la dégradation de la GDL est généralement observée par relevé des courbes tension-densité de la pile, ou bien des mesures des spectres d'impédance : dans les deux cas, cette dégradation se traduira par une chute plus rapide de la tension dans la caractéristique de la pile, principalement à fortes densités de courant ou par une boucle à basse fréquence plus importante (zone de diffusion de matière). L'impact du vieillissement du MPS et de la MPL sur la réponse de la pile est aussi visible en régime transitoire avec la présence de fluctuations de la tension, marquant la présence d'eau liquide ainsi qu'aux faibles densités de courants délivrées, en comparaison avec celles d'une pile montée avec une GDL neuve [78]. Comme dans le cas d'une couche neuve, la tension délivrée par la pile avec une GDL vieillie varie considérablement avec les conditions opératoires, sèches ou humides. (Cho et al, 2011) [78] ont observé qu'avec des gaz ayant une humidité relative de 50%, une chute de 13,6% de la tension a été notée quand le courant varie de 15 à 30 A. Mais, si à l'entrée les gaz sont fortement humidifiés (100%), cette chute n'est que 5%. Selon ces travaux, l'impact du vieillissement de la GDL est moins significatif dans des conditions humides extrêmes quelle que soit la stœchiométrie de l'air (1,6, 2 ou 4). En pile, deux principaux paramètres varient en fonction de l'état de l'humidification du système : les pertes ohmiques (liées à la résistance de la membrane) et les limitations de transport de la masse (résistance de diffusion). D'une manière générale, au sein de la GDL,

deux types de chemin existent : un est dédié au transfert des gaz et un autre pour le transport d'eau liquide. Par contre, après dégradation et suite à la diminution de l'hydrophobicité ainsi qu'à la perte en matière, la structure de la GDL sera caractérisée par l'apparition de plus de macropores qui vont créer de nouvelles voies de passage, généralement pour l'eau liquide, au niveau de la GDL. Dans le même contexte, (Cho et al, 2011) [78] suggèrent la formation de « lacs d'eau » à l'intérieur de la GDL ce qui doit augmenter la probabilité du noyage local de la GDL. L'importante teneur en eau bloquée dans les pores gêne le transport des gaz réactifs vers les couches catalytiques ce qui peut provoquer le phénomène local de « starvation ». En outre, la cinétique de la réaction d'oxydoréduction dépend de l'apport en oxygène aux sites catalytiques, cette cinétique sera défavorisée si de l'eau liquide bloque l'accès aux sites. Dans ce cas, si la perméabilité aux gaz diminue, la résistance de diffusion augmente, et principalement en présence d'eau liquide. Ceci accentue la corrosion du carbone de la MPL et de l'électrode [39]. Après la dégradation, la résistance de contact de la GDL avec la couche catalytique augmente.

Les mesures d'impédance décrite par (Kumar et al, 2011) [79] indiquent une augmentation de 40 % de la résistance de transfert de charges et de 22 % de la résistance au transfert de matière. Quelle que soit l'origine de la perte de carbone ou de PTFE (par oxydation chimique ou un stress mécanique), le changement noté au niveau des propriétés intrinsèques de la GDL et de sa structure affaiblit la performance de la pile ainsi que sa durabilité. La littérature a mis en évidence l'impact du vieillissement de la GDL sur la pile ainsi que sur ses différents composants (couche catalytique et membrane). Toutefois, la compréhension des causes (dissolution de carbone ou de PTFE, oxydation des fibres, etc.) et des mécanismes de dégradation de la GDL reste encore insuffisante.

1.3.4 Gestion de l'eau dans la pile à combustible

Dans une PEMFC, l'eau dans la pile vient de l'humidification externe des gaz réactifs à l'entrée. Elle est aussi le produit de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode. Une meilleure gestion en eau permet le maintien d'une hydratation équilibrée de la membrane et par conséquent une conductivité ionique élevée tout en évitant le noyage de la structure poreuse de l'électrode. D'après (Latorrata et al, 2014) [11], la gestion en eau en pile dépend essentiellement du caractère hydrophobe de la GDL, de la morphologie de la surface, de la microporosité de la MPL et des conditions opératoires. En prenant compte du vieillissement, différentes caractéristiques (morphologie, porosité, épaisseur, etc.) de la GDL changent ce qui influe sur les mécanismes de transport des réactifs, de l'eau vapeur et liquide. La corrosion du carbone (dans la MPL et la couche catalytique) et/ou l'oxydation des fibres de carbone (MPS) ont un impact sur la gestion de l'eau puisque un rôle essentiel de la GDL est une distribution plus homogène de l'eau et son évacuation plus efficace hors de la couche catalytique dans le cas des conditions opératoires très extrêmes ou à de fortes densités de courant ou la production d'eau est élevée.

1.3.5 Résumé

Le Tableau 1-5 présente les conditions opératoires des tests de dégradation accélérée de la GDL ainsi que les conséquences de ces tests sur différents propriétés de la couche.

Tableau 1- 5. Exemples des AST pour la GDL

	Test de dégradation	Observations	Résultats
Dégradation mécanique	Compression - 5 cycles de compression à 1,7 MPa et à 3,4 MPa. - pression de serrage élevée	- Fissures au niveau de la GDL - cassures des fibres de carbone et du PTFE - Diminution de l'OCV	Résistance de transfert de masse augmente avec la compression : perméabilité des gaz diminue, hydrophobicité diminue, distribution et taille de pores changent, morphologie et rugosité changent,
	Dissolution immersion dans H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , H ₂ O-air	-Perte de matière : carbone + fluor -diminution de l'angle de contact, - Oxydation de la surface de la GDL avec la formation des composés oxygénés	Perte d'hydrophobicité, dissolution des résines carbonées du MPS et des particules de carbone de la MPL Structure abondante moins rigide après dégradation Noyage de la structure poreuse de la GDL ainsi que de la membrane
Corrosion du carbone	Oxydation électrochimique Cellule à trois électrodes dont la GDL est l'électrode de travail, potentiel supérieur au potentiel de la corrosion du carbone	- Diminution de l'angle de contact, -perte d'hydrophobicité, -Diminution de l'élément fluor, -augmentation de la teneur en oxygène à la surface	Oxydation de la surface, perméabilité de la GDL à l'eau augmente,
	Corrosion en pile - Air+H ₂ fortement humidifiés dans une cellule 25 cm ² à 1,45 V vs. ECS	-Pourcentage en masse du PTFE augmente après oxydation - Structure plus rigide au centre	Oxydation des fibres du MPS

1.4 Conclusion

La performance de la GDL-MPL est fortement liée aux caractéristiques ex-situ. Les caractéristiques liées à la structure et à la conception de ces couches ont été détaillées dans la première partie de la présente étude. Le MPS et la MPL ne se comportent pas de la même façon envers la dégradation. Ceci paraît logique vu la différence des propriétés physiques (structure, morphologie) et chimiques (composition et interaction). En plus du potentiel très élevé, la compression excessive et les milieux agressifs, il existe d'autres conditions extrêmes pour le vieillissement de la GDL telles que le cyclage en humidité relative des gaz à l'entrée ou cyclage en température. Ces AST n'ont pas été beaucoup détaillés dans le cas de la GDL. La dégradation de la GDL, MPS et MPL, est caractérisée essentiellement par une perte de matière. Au niveau de la littérature, contrairement aux autres composants de la PEFMC, il existe plusieurs explications et conclusions expliquant les mécanismes du vieillissement de la GDL. Selon les auteurs, la dégradation pourrait être liée à la dissolution des résines graphitées et/ou la dégradation de l'élément fluor du PTFE. Mais quelle que soit l'origine de la perte de la matière, les propriétés de la GDL ainsi que la performance de la pile à combustible sont fortement affectées.

Pour conclure sur ce point, il semble que l'utilisation croisée de plusieurs techniques de principe différent permette de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu: les conclusions de (Yu et al, 2013) [87], semblent aujourd'hui plus pertinentes que celles de (Schulze et al, 2007) [76] faisant appel principalement aux techniques électrochimiques. Vue l'importance de la GDL dans la PEFMC, plusieurs programmes dont le DOE, travaillent sur la corrélation des protocoles du vieillissement accéléré avec le fonctionnement de la pile à combustible en temps réel [71]. Toutefois la question qui se pose maintenant est de savoir si tous ces tests dédiés à la dégradation accélérée de la GDL présentent réellement la dégradation de la GDL durant le fonctionnement à long terme d'une pile à combustible dans les conditions opératoires nominales ?

Pour répondre à cette question, le travail de thèse s'oriente vers l'étude des phénomènes de dégradation de la GDL après différents tests du vieillissement, ex-situ et in-situ. Dans ce contexte, le chapitre 2 décrit les résultats de la dégradation de la GDL par voie chimique et électrochimique. Le vieillissement de cette couche en pile par un cyclage dynamique de conduite est présenté dans le chapitre 3.

**CHAPITRE 2 : DEGRADATION
ACCELEREE D'UNE GDL
COMMERCIALE PAR
IMMERSION OU PAR VOIE
ELECTROCHIMIQUE**

CHAPITRE 2 : DEGRADATION ACCELEREE D'UNE GDL COMMERCIALE PAR IMMERSION OU PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE 68

2.1	INTRODUCTION.....	68
2.2	METHODES EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES D'ANALYSE.....	69
2.2.1	<i>Méthodologie</i>	69
2.2.2	<i>Caractérisation physicochimique des GDL</i>	70
2.2.2.1	Spectrométrie photoélectronique X (XPS : X-Ray Photoelectron Spectrometry) ..	70
2.2.2.2	Microscopie à Balayage Electronique MEB (SEM : Scanning Electron Microscopy)	71
2.2.2.3	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	71
2.2.2.4	Cartographie du fluor.....	72
2.2.2.5	Analyse thermogravimétrique (TGA: Thermogravimetric Analysis).....	72
2.2.2.6	Mesure de l'angle de contact.....	73
2.3	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	74
2.3.1	<i>Spectres XPS</i>	74
2.3.1.1	Décomposition des spectres C1s et O2p de la MPL.....	76
2.3.1.2	Décomposition des spectres C1s et O2p du MPS.....	80
2.3.2	<i>Observations MEB</i>	84
2.3.2.1	Surface macroporeuse MPS.....	84
2.3.2.2	Surface microporeuse MPL.....	87
2.3.3	<i>Microscope optique</i>	90
2.3.4	<i>Cartographie des fluorures</i>	91
2.3.5	<i>Mesures ATG</i>	94
2.3.6	<i>Analyses EDX</i>	94
2.3.7	<i>Angle de contact</i>	96
2.3.8	<i>Analyse des solutions d'immersion et électrolyte</i>	98
2.3.8.1	Analyse EDX.....	98
2.3.8.2	Spectroscopie IR.....	99
2.3.9	<i>Résumé</i>	100
2.3.10	<i>Influence du microporeux sur la dégradation du MPS</i>	102
2.3.11	<i>Caractérisation électrochimique en pile</i>	104
2.3.11.1	Méthodologie.....	104
2.3.11.2	Courbes tension-courant ou courbes de polarisation.....	105
2.3.11.3	Spectres d'impédance.....	106
2.4	CONCLUSION.....	107

LISTE DES FIGURES

Figure 2- 1.	Protocoles expérimentaux de la dégradation des GDLs (a) par immersion ou (b) par voie électrochimique.....	70
Figure 2- 2.	Exemples de décomposition des pics caractéristiques du spectre C1s d'une 24 BC.....	71
Figure 2- 3.	Spectres EDX réalisés à la surface de la GDL montrant la présence des éléments C, F et O1.....	71
Figure 2- 4.	Exemples des coupes transversales observées.....	72
Figure 2- 5.	Mesures ATG pour une GDL neuve.....	73
Figure 2- 6.	Profils d'une goutte d'eau sur une surface (a) neuve ; (b) dégradée à 1,4 V vs. ECS.....	73
Figure 2- 7.	Spectres XPS d'une GDL neuve, MPS et MPL (a) C1s ; (b) F1s.....	74
Figure 2- 8.	Comparaison des spectres C1s des MPS et MPL neufs et vieillis par (a, b) immersion MPS et MPL ; (c, d) oxydation électrochimique MPS et MPL.....	75
Figure 2- 9.	Comparaison des spectres F1s des MPS et MPL neufs et vieillis par (a, b) immersion MPS et MPL; (c, d) oxydation électrochimique MPS et MPL.....	76

Figure 2- 10. Décomposition des spectres C1s des MPL neuves et dégradées (a) neuve ; (b) immersion acide ; (c) 1 V vs. ECS ; (d) 1,2 V vs. ECS ; (e) 1,4 V vs. ECS.....	77
Figure 2- 11. Spectres O2p des MPL neuve et dégradées (a) neuve ; (b) immersion acide ; (c) 1 V ; (d) 1,2 V ; (e) 1,4 V vs. ECS.....	79
Figure 2- 12. Décomposition des spectres C1s des MPS neuf et dégradés (a) neuve ; (b) immersion acide ; (c) 1 V vs. ECS ; (d) 1,2 V vs. ECS ; (e) 1,4 V vs. ECS.....	81
Figure 2- 13. Spectres O2p d'un MPS neuf et dégradés (a) neuf ; (b) immersion acide ; (c) 1 V ; (d) 1,2 V ; (e) 1,4 V vs. ECS.....	83
Figure 2- 14. Observations MEB d'une surface d'un MPS.....	84
Figure 2- 15. Observations MEB de la surface d'un MPS neuf et dégradé (a) neuf ; (b) immersion eau ; (c) immersion acide, (d) 1 V ; (e) 1,2 V ; (f) 1,4 V vs. ECS.....	86
Figure 2- 16. Observations MEB de la surface d'une MPL neuve et dégradées (a) neuf ; (b) immersion eau ; (c) immersion acide (a ₁ , b ₁ , c ₁) * 500 ; (a ₂ , b ₂ , c ₂) * 1000	88
Figure 2- 17. Observations MEB de la surface d'une MPL neuve et dégradées (d) 1 V ; (e) 1,2 V ; (f) 1,4 V vs. ECS (d ₁ , e ₁ , f ₁) * 500 ; (d ₂ , e ₂ , f ₂) * 1000	89
Figure 2- 18. Images par microscopie optique de la surface d'une MPL neuve et dégradées (*250) (a) neuve ; (b) immersion eau ; (c) immersion acide ; (d) 1V ; (e) 1,2 V ; (f) 1,4 V vs. ECS	90
Figure 2- 19. Distribution du fluor (1) et profils de concentration de C, F et O (2) d'une coupe transversale (a) GDL neuve ; (b) immersion eau ; (c) immersion acide	92
Figure 2- 20. Distribution du fluor (1) et profils de concentration de C, F et O (2) d'une coupe transversale (d) 1 V ; (e) 1,2 V, (f) 1,4 V vs. ECS	93
Figure 2- 21. Perte de masses vers 600°C obtenues par mesures ATG des GDL neuve et dégradées par immersion et par voie électrochimique	94
Figure 2- 22. Composition chimique moyenne à la surface des GDL avant et après AST (a) MPS ; (b) MPL.....	95
Figure 2- 23. Mesures d'angle de contact des GDL neuve et vieilles (a) MPS ; (b) MPL.....	97
Figure 2- 24. (a) résidus récupéré de la solution d'immersion ; (b) résidu récupéré de l'électrolyte d'oxydation ; (c) Composition chimique des résidus récupérés après filtration de la solution acide utilisée comme électrolyte dans le cas de l'AST par voie électrochimique.....	98
Figure 2- 25. Spectres IR d'une solution d'immersion acide avant et après dégradation [87].....	99
Figure 2- 26. Spectres IR des solutions acide utilisées pour la dégradation des GDL par immersion et par voie électrochimique	100
Figure 2- 27. Images MEB d'une 24 BA avant et après dégradation (a) 24 BA neuve ; (b) immersion eau (b) ; (c) immersion acide.....	102
Figure 2- 28. Décomposition des spectres C1s (a) 24 BA neuve ; (b) 24 BA dégradée par immersion acide	103
Figure 2- 29. Cellule commerciale PaxiTech utilisée pour les analyses électrochimiques (a) cellule montée ; (b) côté cathodique de la cellule.....	104
Figure 2- 30. Effet de la dégradation de la GDL sur la performance électrochimique de la pile, T _{pile} = 42°C.....	105
Figure 2- 31. Chronopotentiométrie et spectres d'impédance en fonction de la GDL montée (a) CP-0,24 A.cm ⁻² ; (b) SIE-0,12 A.cm ⁻² ; (c) SIE-0,24 A.cm ⁻²	106

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2- 1. Quelques exemples d'AST ex-situ cités dans la bibliographie	69
Tableau 2- 2. Résultats de la décomposition des spectres C1s des MPL neuve et dégradées	78
Tableau 2- 3. Résultats de la décomposition des spectres O2p des MPL neuve et dégradées	80
Tableau 2- 4. Résultats de la décomposition des spectres C1s des MPS neuf et dégradés	82
Tableau 2- 5. Résultats de la décomposition (ratios) des spectres O2p des MPS neuf et dégradés	83

Tableau 2- 6. Tableau récapitulatif des principales observations spectroscopiques et analytiques obtenues après dégradation d'une 24 BC par immersion ou par voie électrochimique	101
Tableau 2- 7. Résultats ATG, EDX et angle de contact d'une 24 BA avant et après dégradation par immersion eau et acide	103
Tableau 2- 8. Résultats de la décomposition (ratios) des spectres C1s d'une 24 BA neuve et dégradée par immersion dans une solution acide	103

CHAPITRE 2 : DEGRADATION ACCELEREE D'UNE GDL COMMERCIALE PAR IMMERSION OU PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

2.1 Introduction

La commercialisation d'une pile à combustible exige une performance optimale ainsi qu'une durée de vie maximale. Ces deux paramètres dépendent fortement des propriétés physiques et chimiques ainsi que de la qualité de ses composants, y compris la couche de diffusion des gaz (GDL). Notre travail est focalisé sur l'étude des milieux de diffusion "substrat macroporeux (MPS) et couche microporeuse (MPL)" qui est, à présent, le composant de la pile le moins étudié. Comme mentionné dans le premier chapitre sur l'état de l'art, en comparaison aux autres composants de la pile, l'origine de la dégradation des GDL n'est pas confirmée. Avant de procéder à une optimisation de la GDL, il est important de fournir des informations sur les différents mécanismes du vieillissement de cette couche. Les études qui se sont concentrées sur les mécanismes du vieillissement de la GDL ou sur la relation entre la dégradation de ses propriétés et la perte de performance en pile sont très limitées. Au niveau de ces études, les chercheurs ont principalement utilisé des tests de dégradation ex-situ connus sous le nom de ex-situ Accelerated Stress test (AST) afin d'éviter toute confusion provenant de la dégradation des autres composants tels que la couche catalytique. Il y a beaucoup de débats sur la stabilité du PTFE au niveau de la littérature : citons par exemple les travaux de (Schulze et al, 2007) [76] et (Yu et al, 2013) [87] où est discutée une dégradation probable du PTFE au cours du vieillissement. En revanche, (Chen et al, 2009) [86] et (Ha et al, 2011) [38] confirment plutôt une certaine stabilité de ce composé fluoré par rapport au carbone. Avec la perte de PTFE et/ou de carbone de la GDL au cours du fonctionnement, les propriétés physiques de cette couche, telles que la conductivité et l'hydrophobicité, diminuent, ce qui affecte par conséquent la performance électrochimique et la durabilité de la pile.

L'objectif de cette étude est de reproduire les AST ex-situ cités dans plusieurs revues bibliographiques (Tableau 2-1), dédiés à la dégradation accélérée de la GDL. Cette étude nous permettra peut-être de trancher qui, du PTFE ou du carbone, est impacté. Ce chapitre présente les méthodes expérimentales et les conditions opératoires pour la dégradation accélérée ex-situ de la GDL. Des analyses physicochimiques post mortem sont conduites dans le but de comprendre l'évolution de la morphologie et de la structure après dégradation de la GDL. De plus, une caractérisation électrochimique réalisée en pile après vieillissement des GDL permet d'identifier l'influence de la dégradation sur la performance en pile.

Tableau 2- 1. Quelques exemples d'AST ex-situ cités dans la bibliographie

	Références	Conditions opératoires
Oxydation électrochimique	Cho et al, 2013	Réf : Ag/AgCl, CE : Platine Tension appliquée = 1,45 V vs. AgCl durée du test = 100 h
	Chen et al, 2009	Réf : Calomel saturé, CE : graphite Tensions appliquées = [1 ; 1.2 ; 1.4 V] vs. SCE durée du test = 96 h
	Yu et al, 2013	Réf : Calomel saturé, CE : graphite Tension appliquée = 1,25 V vs. SCE durée du test = 96 h
	Kumar et al, 2011	Réf : Calomel saturé, CE : Platine Tension appliquée = 1,2 V vs. SCE durée du test = 100 h, 80 °C
Immersion	Ha et al, 2011	Solution d'immersion: H ₂ SO ₄ (1M) ou H ₂ O (DI) durée du test = 2000 h, 80°C
	Cho et al, 2011	Solution d'immersion : H ₂ O (DI) durée du test = 2160 h, 80°C
	Yu et al, 2013	Solution d'immersion: H ₂ SO ₄ (1M) + air durée du test = 1200 h, 70°C

2.2 Méthodes expérimentales et techniques d'analyse

2.2.1 Méthodologie

Bassée sur une étude bibliographique, les deux protocoles expérimentaux ex-situ mis en place au LRGP sont présentés, Figure 2-1:

- i. Dégradation par voie chimique en les immergeant pendant 1000 heures dans une solution de H₂SO₄ (1M) ou dans l'eau, aérée par bullage d'air, T_{bain}= 80°C, (Figure 2-1.a).

Et

- ii. Dégradation par voie électrochimique à fort potentiel pendant 96 heures. Ce test a été réalisé dans une cellule à trois électrodes. Une grille en titane platiné et une électrode à calomel saturé (potentiel standard de 0,2414 vs. ENH (91) ont été utilisées comme

contre électrode et électrode de référence respectivement. L'électrode de travail est la GDL à dégrader. Ces trois électrodes sont maintenues verticalement dans un bécher rempli de H_2SO_4 (0,5 M) chauffé à 60 °C (Figure 2-1.b).

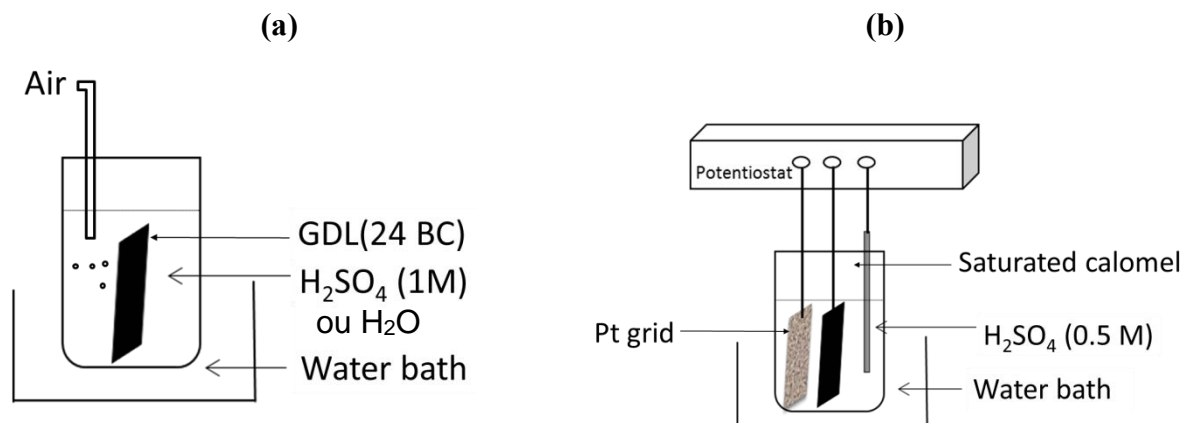


Figure 2- 1. Protocoles expérimentaux de la dégradation des GDLs (a) par immersion ou (b) par voie électrochimique

A l'issue des tests, les GDLs vieilles sont rincées avec de l'eau distillée afin d'éliminer les traces d'acide puis chauffées à 100°C dans une étuve pendant 24 heures. Différentes techniques d'analyses qualitatives et quantitatives ainsi qu'une étude électrochimique en pile sont menées pour évaluer l'état de la GDL après vieillissement.

2.2.2 Caractérisation physicochimique des GDL

Les analyses chimiques, physiques et analytiques réalisées au cours de cette étude permettent de mieux comprendre les mécanismes de vieillissement de la GDL (MPS+MPL) ainsi que l'impact de sa dégradation sur la performance électrique en pile et sur les autres composants. Elles aident à identifier l'efficacité des techniques de vieillissement envisagées (AST).

2.2.2.1 Spectrométrie photoélectronique X (XPS : X-Ray Photoelectron Spectrometry)

Les mesures XPS ont été faites au CEA Grenoble. Cette technique élémentaire non destructive est dédiée à la caractérisation qualitative et quantitative des surfaces analysées. L'énergie cinétique émise par le matériau à analyser est mesurée avec le système XPS (VersaProbe-II, ULVAC-Phi) disponible au Liten à Grenoble, à une profondeur de ± 10 nm sous la radiation monochromatique $AlK\alpha$ (1486,6 eV). Le spectromètre est calibré avec la photoémission des raies de l'or ($Au 4f_{7/2} = 83,9$ eV, référence au niveau Fermi). Le traitement des spectres XPS obtenus (décomposition) fournit des informations sur la nature des liaisons chimiques ainsi que sur les composés présents permettant ainsi d'identifier les mécanismes de dégradation. Pour cette étude, les spectres XPS obtenus ont été ajustés à l'aide d'un logiciel Multipak V9.1. La décomposition des pics caractéristiques spectres C1s (Figure 2-2) et O2p est définie en combinant les deux fonctions Gaussienne (80%) et Lorentzienne (20%).

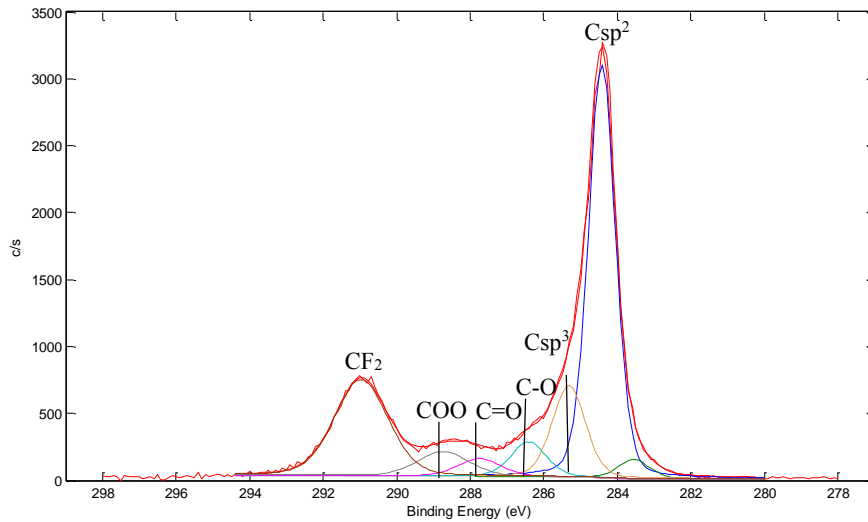


Figure 2- 2. Exemples de décomposition des pics caractéristiques du spectre C1s d'une 24 BC

Les différents pics indiqués dans la Figure 2-2 sont liés aux liaisons chimiques ou composants qui pourraient être présents à la surface de la couche au cours de l'analyse.

2.2.2.2 Microscopie à Balayage Electronique MEB (SEM : Scanning Electron Microscopy)

La microscopie électronique à balayage MEB couplée à l'analyse dispersive des Rayons X (EDX), faite au CEA Grenoble, permet d'étudier la morphologie de la couche de diffusion des gaz avant et après vieillissement. Les observations MEB des GDL sont conduites au CEA Grenoble à l'aide d'un Microscope Merlin-LEO (FEG SEM : field emission gun scanning electron microscope). Le FEG-SEM utilisé est équipé de deux détecteurs (Bruker Silicon Drift Detector) utilisés pour les analyses EDX.

2.2.2.3 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

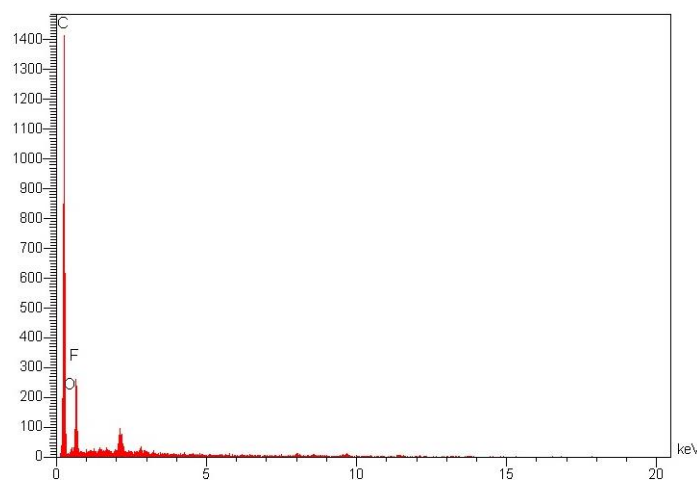


Figure 2- 3. Spectres EDX réalisés à la surface de la GDL montrant la présence des éléments C, F et O1

L'EDX permet d'évaluer la composition chimique élémentaire à la surface d'une GDL (MPS+MPL) (Figure 2-3). Cette analyse est conduite au LRGP à l'aide d'un microscope à

balayage JEOL de type JSM+6490LV couplé à la microanalyse par énergie dispersive des Rayons X, EDX.

2.2.2.4 Cartographie du fluor

Les observations des coupes des GDL (Figure 2-4) ont été réalisées avec le même microscope Merlin-LEO utilisé pour les observations de la surface des GDL. Avant d'analyser les couches, les échantillons sont immergés dans une résine (époxy) sous pression, 2 atm pendant une nuit, ce qui permet à la résine de remplir toute la structure poreuse des échantillons et d'éviter que de l'air ne soit piégé. La matière obtenue après durcissement de la résine est soigneusement polie en utilisant en premier des disques abrasifs, puis des disques en velours imbibés de poudre de diamantée. Pour le polissage, plusieurs disques ont été utilisés avec des grains de taille croissante. En raison de la faible conductivité électrique de la résine, les échantillons à analyser sont revêtus d'une fine couche conductrice de carbone. Pour cette mesure, on va s'intéresser à l'analyse de la MPL.

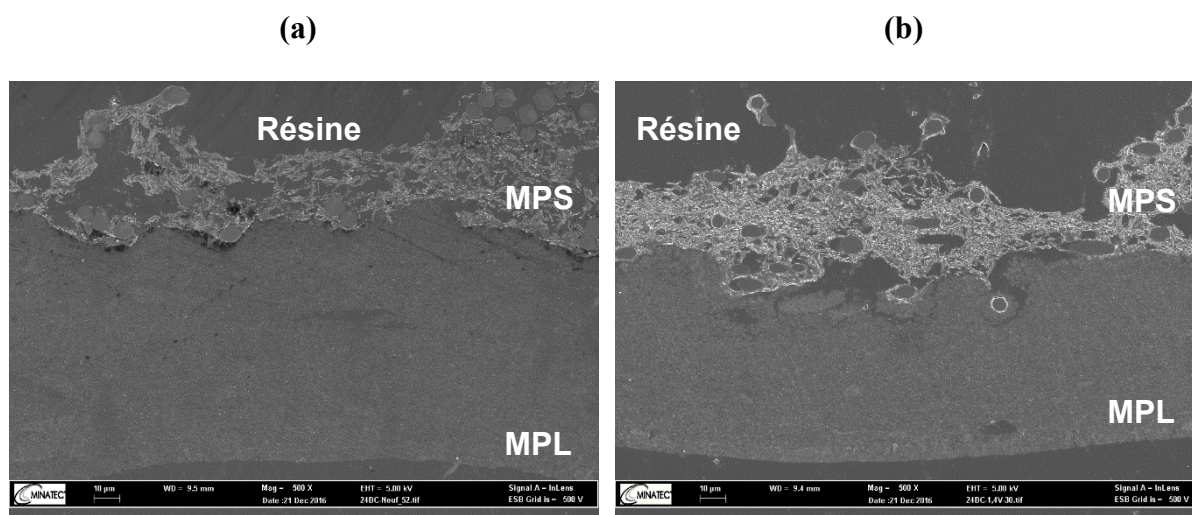


Figure 2- 4. Exemples des coupes transversales observées

2.2.2.5 Analyse thermogravimétrique (TGA: Thermogravimetric Analysis)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) conduite au LRGP permet de détecter le changement en masse des composants de la GDL en fonction de l'augmentation de la température. Au cours des analyses ATG, dans le système TGA/DSC1 STARe (METTLER Toledo) et sous une atmosphère inerte (azote), différents échantillons ayant une masse moyenne de 10 mg sont soumis à une rampe de température de 10°C/min, de la température ambiante à 800°C. La variation de la masse de l'échantillon à une température proche de 600°C (Figure 2-5) correspond à la pyrolyse du PTFE. La décomposition des autres composés carbonés de la GDL a lieu à des températures beaucoup plus élevées.

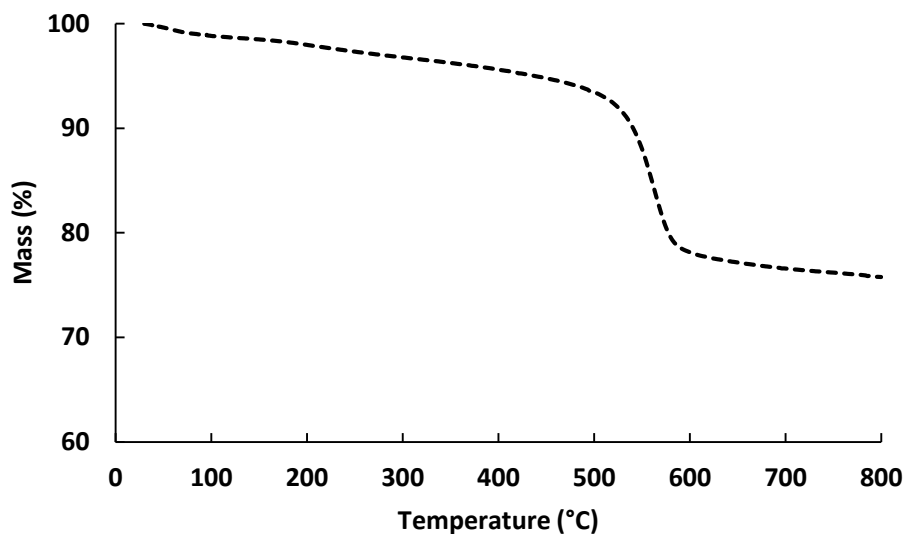


Figure 2- 5. Mesures ATG pour une GDL neuve

2.2.2.6 Mesure de l'angle de contact

Une lampe à halogène et une lentille pour agrandir l'image sont utilisées au CEA-Liten afin d'observer le comportement d'une goutte d'eau produite à partir d'une micro seringue (Figure 2-6). Après cette observation, un logiciel de mesure spécifique permet de déterminer la hauteur et l'angle de contact statique de la goutte en contact avec la surface analysée. Dans notre cas, les mesures d'angle de contact à la surface des couches ont été réalisées à température ambiante avec un analyseur d'angle de contact (KRUSS DSA100). L'angle de contact statique présenté est la valeur moyenne de cinq mesures différentes sur la même surface testée. Le volume de la gouttelette d'eau générée par issue de la microseringue est de 8 μ L.

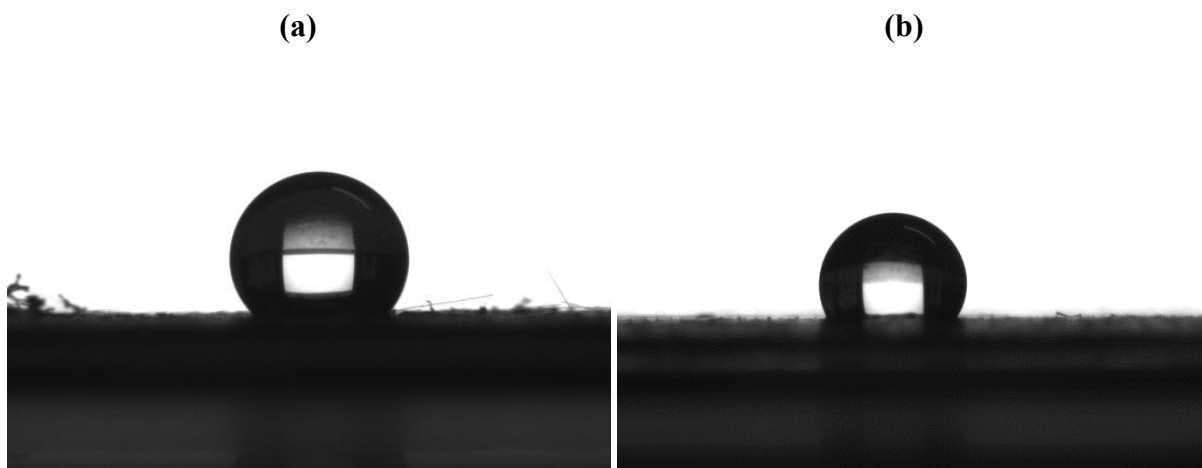


Figure 2- 6. Profils d'une goutte d'eau sur une surface
(a) neuve ; (b) dégradée à 1,4 V vs. ECS

2.3 Résultats et discussions

2.3.1 Spectres XPS

La variation de la composition chimique à la surface des GDL avant et après vieillissement est étudiée par XPS. Les spectres C1s de différents MPS et MPL neufs sont présentés dans la Figure 2-7.a. Quelle que soit la surface analysée, les spectres C1s sont caractérisés par la présence de deux pics intenses : un pic asymétrique à 284,6 eV attribué au carbone Csp²/Csp³ de type graphite et un deuxième pic à une énergie de liaison plus élevée 291,9 eV, correspondant à la liaison CF₂ du PTFE. La Figure 2-7.b montre les spectres F1s (pour le fluor) des MPL et MPS neufs.

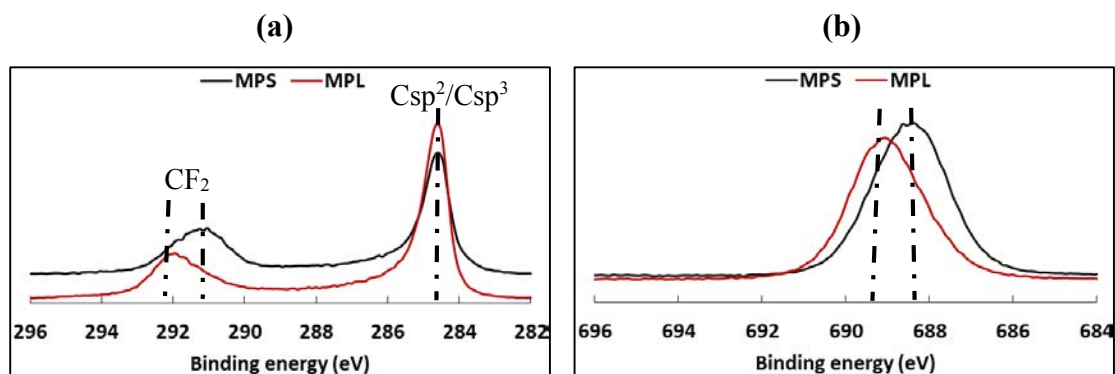


Figure 2- 7. Spectres XPS d'une GDL neuve, MPS et MPL
(a) C1s ; (b) F1s

A la surface du substrat macroporeux, le pic F1s est centré à 688,1 eV tandis qu'à la MPL ce pic est déplacé vers une énergie de liaison plus faible et la dissymétrie qui apparait laisse supposer la présence d'un deuxième composé fluoré en plus de CF₂. La présence d'un autre composé fluoré explique également le décalage et l'asymétrie du pic CF₂ du spectre C1s de la MPL. Afin d'identifier la variation de la composition chimique à la surface des GDL après dégradation, les spectres C1s et F1s de la GDL neuve et des GDL dégradées par immersion dans l'acide ou par oxydation électrochimique, sont présentés en Figures 2-8 et 2-9. Les spectres C1s correspondant aux GDL dégradées par voie électrochimique (MPS et MPL), montrent l'apparition d'un pic situé entre 286-289 eV. Cette énergie de liaison relative à la formation des composés oxygénés à la surface après vieillissement, ce qui justifie avec l'augmentation de la teneur en oxygène.

Inversement pour le MPS, le pic correspondant à la liaison CF₂ au niveau de la MPL dégradée est déplacé vers une énergie plus faible. Ce phénomène pourrait être expliqué par une réorganisation structurale du PTFE, telle que dans le cas d'une oxydation ou une dépolymérisation $(CF_2-CF_2)_n \rightarrow CF=CF$ après vieillissement. Pour une MPL dégradée, le déplacement pourrait être justifié par une augmentation de la teneur du deuxième composé fluoré par rapport à la teneur du PTFE. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, une décomposition des spectres C1s sera par la suite présentée.

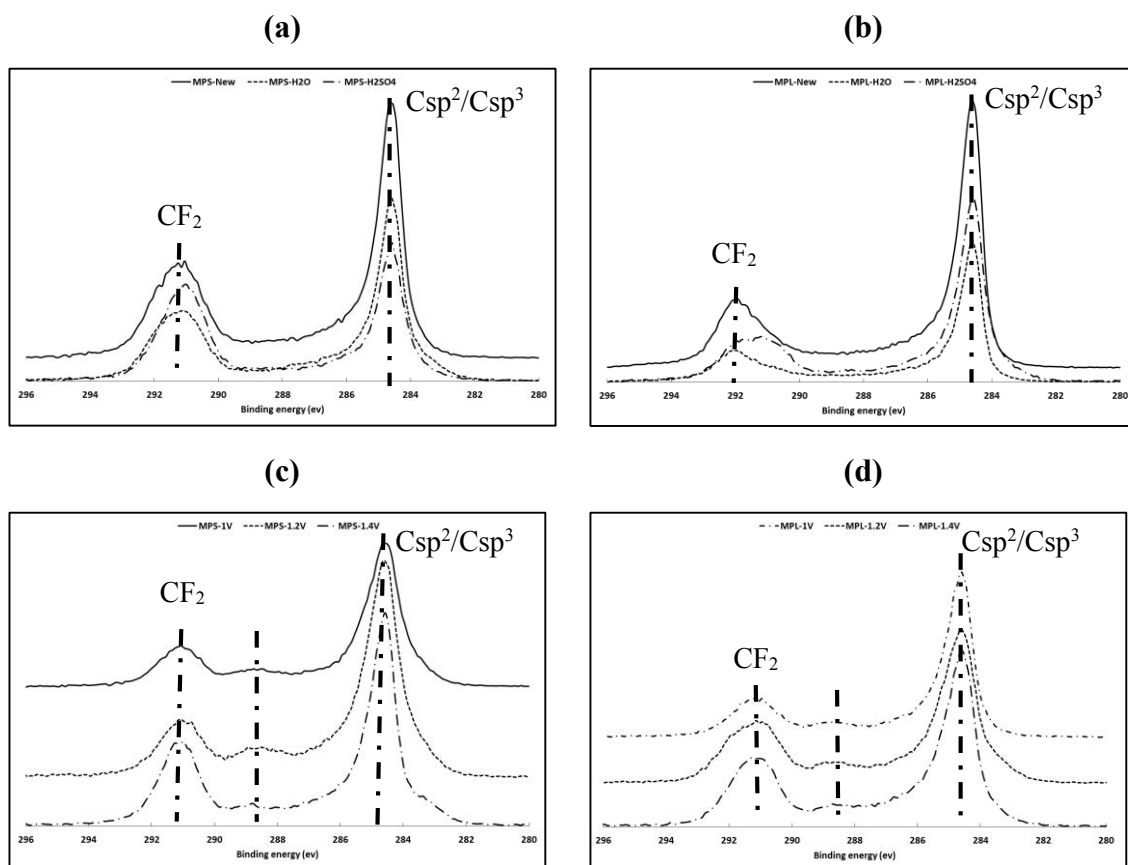


Figure 2- 8. Comparaison des spectres C1s des MPS et MPL neufs et vieillis par (a, b) immersion MPS et MPL ; (c, d) oxydation électrochimique MPS et MPL

Les spectres F1s de la couche microporeuse présentés dans la Figure 2-9. b et d sont en corrélation avec les spectres C1s. Néanmoins, le pic F1s de la couche macroporeuse Figure 2-9. a et c est toujours centré à 688,1 eV même après dégradation quelles que soient les conditions opératoires.

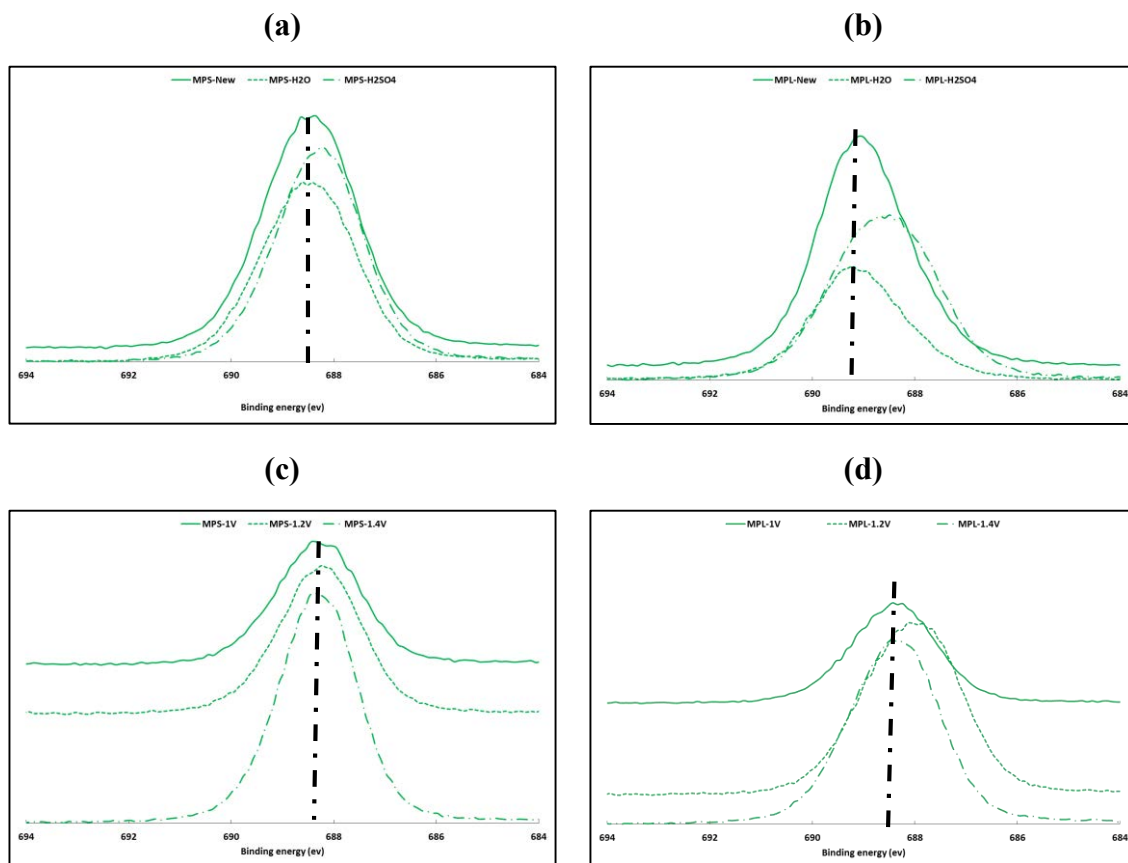


Figure 2- 9. Comparaison des spectres F1s des MPS et MPL neufs et vieillis par (a, b) immersion MPS et MPL; (c, d) oxydation électrochimique MPS et MPL

2.3.1.1 Décomposition des spectres C1s et O2p de la MPL

Une décomposition des spectres C1s, F1s et O2p nous permet de remonter à des informations complémentaires concernant les différents composants présents ainsi que la nature des liaisons mises en jeu à la surface. Dans la présente étude, l'ajustement des spectres par la fonction Gaussienne-Lorentzienne permet d'identifier au niveau des spectres C1s (Figure 2-10) des MPL dégradées l'apparition d'un petit épaulement vers les basses énergies de liaisons (≈ 283 eV) lié aux défauts de la structure graphite. Cet épaulement augmente avec la dégradation des GDL, ce qui pourrait être lié à une perte de carbone. De plus, la largeur à mi-hauteur du pic majeur asymétrique à 284,6 eV augmente au cours de la dégradation, indiquant ainsi la présence de plusieurs environnements de carbone sp^2 . Cette observation est également confirmée par le calcul du ratio ($C_{sp^2} / C_{sp^2} + C_{sp^3}$) des couches dégradées présenté dans le Tableau 2-2. Ce rapport augmente après oxydation électrochimique et immersion pendant respectivement 96 et 1000 heures. La décomposition des spectres C1s permet aussi d'identifier la nature des composés oxygénés qui apparaissent après dégradation aux surfaces des couches à 287 et 288 eV. Ils sont attribués aux groupements C=O (carbonyle) et O-C=O (carboxyle). La dégradation des GDL accélère l'oxydation de la surface d'où l'augmentation du rapport $COO / C_{sp^2} + C_{sp^3}$. Ce rapport représente le pourcentage du COO par rapport à la quantité du carbone sp^2 et sp^3 trouvée à la surface. De plus, les résultats de la décomposition des spectres

O2p présentée dans la Figure 2-11 et le Tableau 2-3 confirment, par comparaison à la MPL neuve, l'augmentation de l'intensité des pics correspondant aux liaisons C=O et C-O. D'après le Tableau 2-3, en raison de l'oxydation prononcée à la surface de la MPL dégradée, les teneurs relatives en C=O (R1) et C-O (R2) augmentent significativement par rapport à la couche neuve. Les ratios R1 et les R2 sont calculés à partir de la teneur respectivement en C=O et C-O d'une couche dégradée par rapport à celles d'une couche neuve.

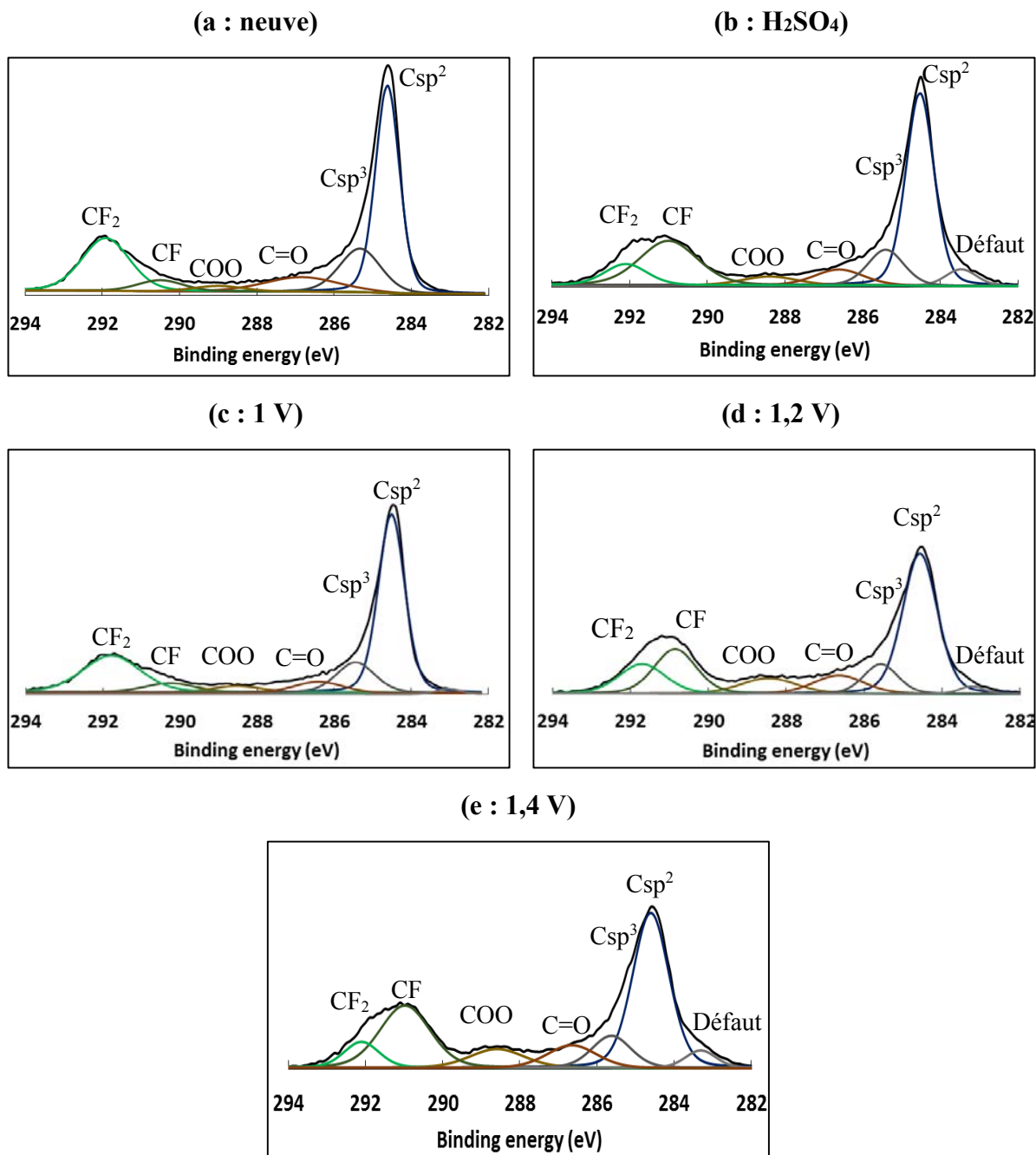


Figure 2- 10. Décomposition des spectres C1s des MPL neuves et dégradées (a) neuve ; (b) immersion acide ; (c) 1 V vs. ECS ; (d) 1,2 V vs. ECS ; (e) 1,4 V vs. ECS

Tableau 2- 2. Résultats de la décomposition des spectres C1s des MPL neuve et dégradées

Ratio	MPL Neuve	MPL H₂SO₄	MPL 1 V VS. ECS	MPL 1,2 V VS. ECS	MPL 1,4 V vs. ECS
Csp²/ (Csp²+Csp³)	0,74	0,75	0,77	0,76	0,81
C=O/ (Csp²+Csp³)	0,16	0,11	0,08	0,1	0,16
COO/ (Csp²+Csp³)	0,04	0,07	0,11	0,14	0,14
CF₂/ (Csp²+Csp³)	0,37	0,35	0,35	0,2	0,13
CF/ (Csp²+Csp³)	0,07	0,12	0,09	0,3	0,37
CF₂/F1s	0,36	0,34	0,34	0,2	0,13
CF/F1s	0,07	0,12	0,1	0,26	0,31

En ce qui concerne le PTFE, en plus de l'asymétrie du pic CF₂, la décomposition des spectres C1s (Figure 2-10) justifie la présence de deux types de composés fluorés dont le CF₂ situé à 291,9 eV. Quant au deuxième pic, il a une énergie plus faible au voisinage de ± 290 eV. Il pourrait être un composé de type CF_x-CH_y ou CF=CF. En présence des conditions opératoires extrêmes (milieu acide, fort potentiel appliqué), l'éventuelle dépolymérisation du polymère (CF₂-CF₂) est confirmée à la fois par la diminution de l'intensité du pic CF₂ (Figure 2-10. d et e) ainsi que l'augmentation de l'intensité du pic CF. De plus, les ratios calculés dans le Tableau 2-3 justifient également la décomposition du PTFE avec l'augmentation significative des rapports CF/F1s (pourcentage relatif de CF par rapport à la teneur globale du fluor dans la couche) et CF/ (Csp²+Csp³) par comparaison aux rapports CF₂/F1s (teneur de CF₂ par rapport à la teneur globale du fluor présente dans la couche) et CF₂/ (Csp²+Csp³). Dans ce contexte, l'augmentation de la teneur relative de la liaison CF explique également le déplacement du pic CF₂ et du pic fluor vers une énergie de liaison plus faible dans les spectres C1s (Figure 2-8) et F1s (Figure 2-9) respectivement. Il pourrait s'agir de l'énergie de liaison du composé CF=CF.

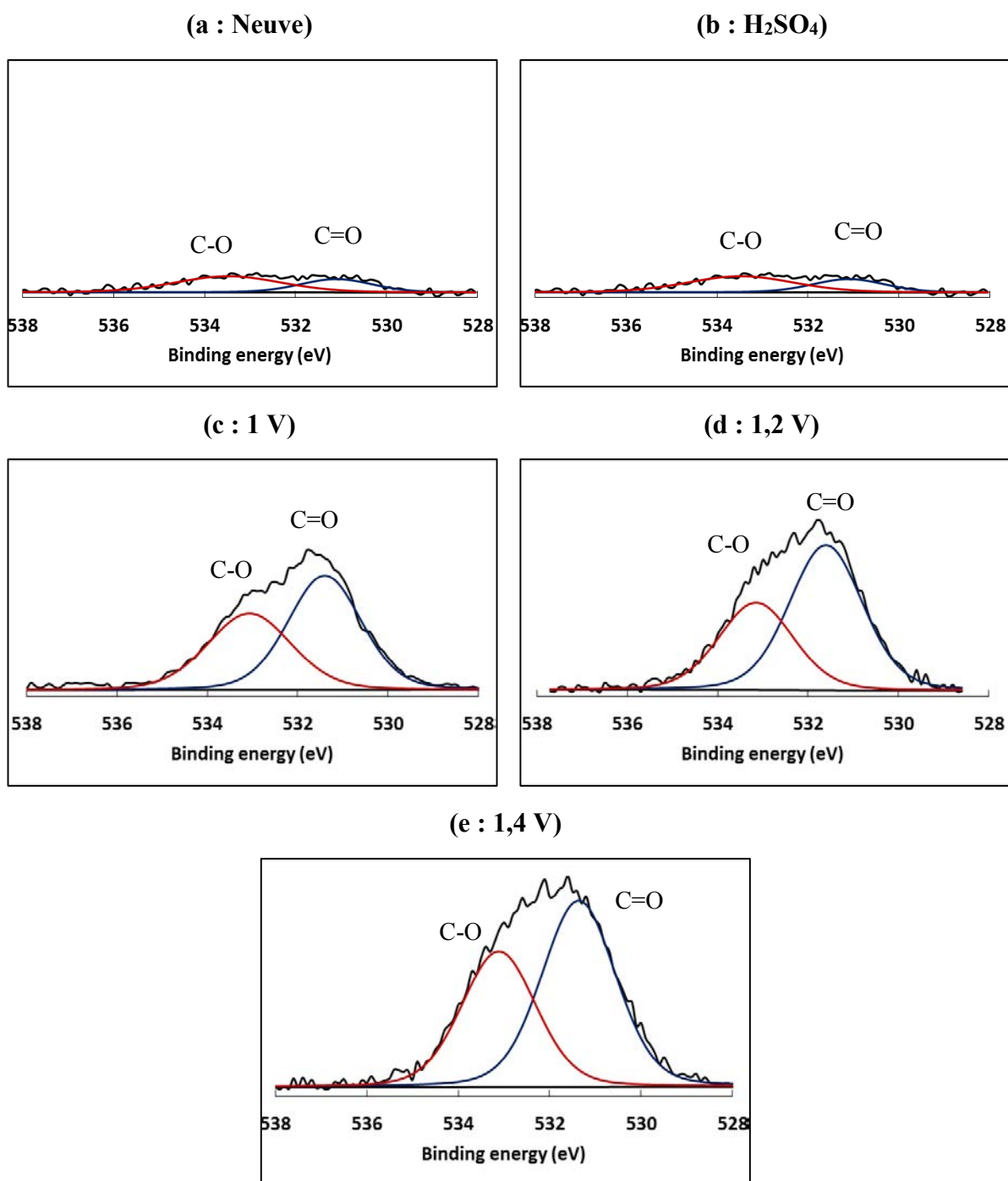


Figure 2- 11. Spectres O_{2p} des MPL neuve et dégradées
(a) neuve ; (b) immersion acide ; (c) 1 V ; (d) 1,2 V ; (e) 1,4 V vs. ECS

Tableau 2- 3. Résultats de la décomposition des spectres O2p des MPL neuve et dégradées

Ratio	MPL	MPL	MPL	MPL	MPL
	Neuve	H₂SO₄	1 V vs. ECS	1,2 V vs. ECS	1,4 V vs. ECS
R1 (C=O)	1	11,9	9	12,5	12,8
R2 (C-O)	1	4,4	8,5	6,2	7,6

2.3.1.2 Décomposition des spectres C1s et O2p du MPS

D'après les spectres XPS, la dégradation semble être moins prononcée côté MPS. Cela est valable pour les résultats de la décomposition des spectres. L'ajustement des spectres C1s des MPS neuf et dégradées (Figure 2-12) indique une légère augmentation du caractère C sp³ pour une GDL dégradée par voie électrochimique. Ceci est confirmé par la diminution du rapport (Csp²/ Csp²+Csp³), Tableau 2-4. Pour les MPS dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS, le pic correspondant à la liaison C-O a disparu contrairement aux pics C=O et COO qui sont devenus plus importants. A haut potentiel, le pic relatif à la liaison C=O augmente logiquement par l'oxydation des groupements C-O.

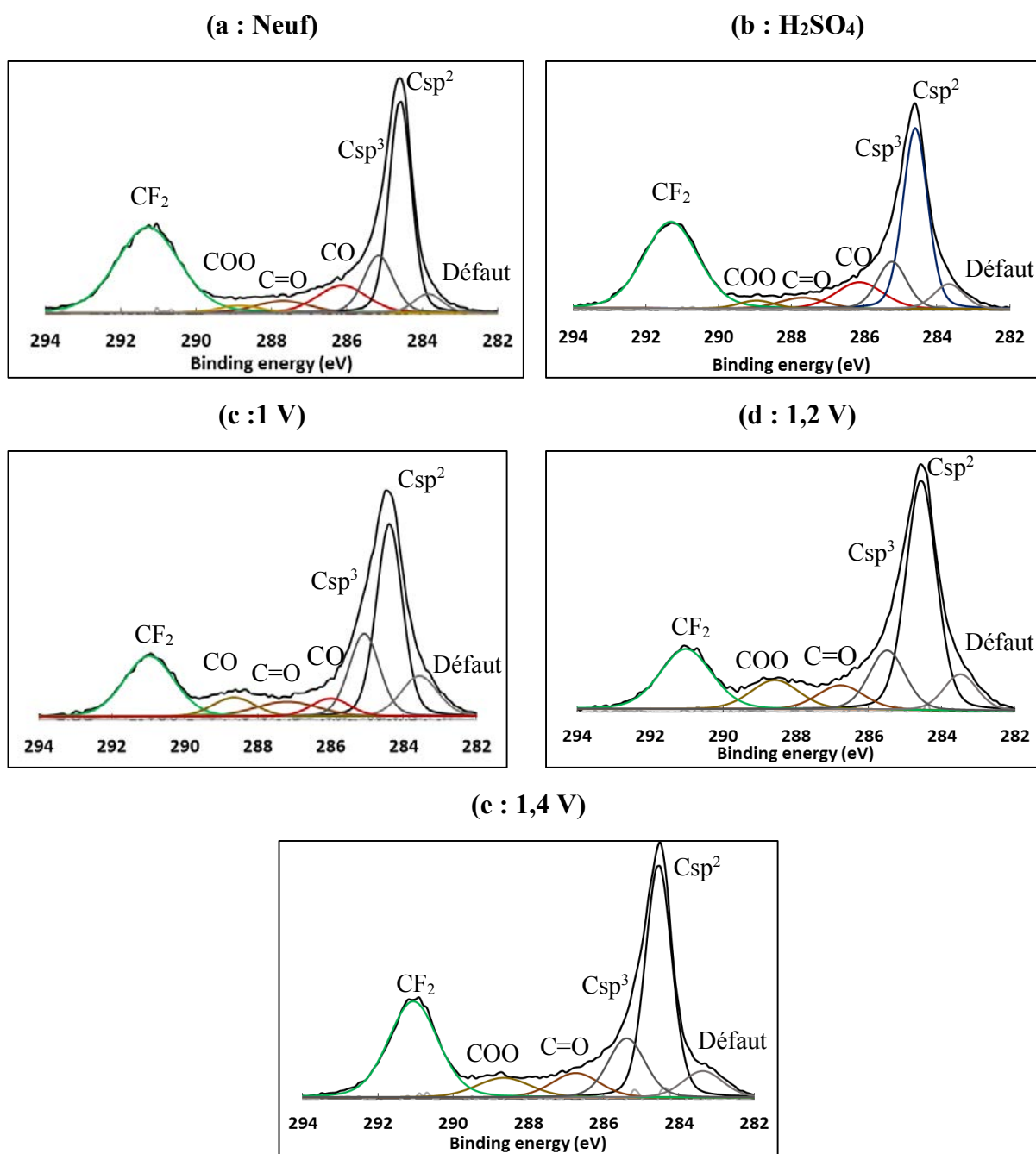


Figure 2- 12. Décomposition des spectres C1s des MPS neuf et dégradés
(a) neuve ; (b) immersion acide ; (c) 1 V vs. ECS ; (d) 1,2 V vs. ECS ; (e) 1,4 V vs. ECS

Tableau 2- 4. Résultats de la décomposition des spectres C1s des MPS neuf et dégradés

Ratio	MPS	MPS	MPS	MPS	MPS
	Neuf	H ₂ SO ₄	1 V VS. ECS	1,2 V VS. ECS	1,4V VS. ECS
sp²/ (sp²+sp³)	0,68	0,7	0,64	0,68	0,66
C=O/ (sp²+sp³)	0,09	0,11	0,09	0,11	0,12
COO/ (sp²+sp³)	0,04	0,07	0,13	0,11	0,13
CF₂/F1s	0,48	0,5	0,46	0,53	0,54

Contrairement à ce que nous avons observé pour la MPL, les spectres C1s après dégradation indiquent la présence d'un seul composé fluoré, le PTFE, dont le pic CF₂ est centré à 291,9 eV. De plus, le ratio CF₂/F1s augmente significativement après dégradation du carbone. Comme pour la MPL, l'oxydation de la surface du MPS est confirmée par l'augmentation du rapport COO/ Csp²+Csp³ et de la teneur des liaisons C-O et C=O montrées respectivement dans les Tableaux 2-4 et 2-5. Par oxydation électrochimique à haut potentiel, les groupements C-O s'oxydent pour avoir des groupements C=O. Cette oxydation peut expliquer à la fois la disparition du pic C-O (Figure 2-12 d et e) et l'augmentation des ratios R1 et R2 (Tableau 2-5) des MPL dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS.

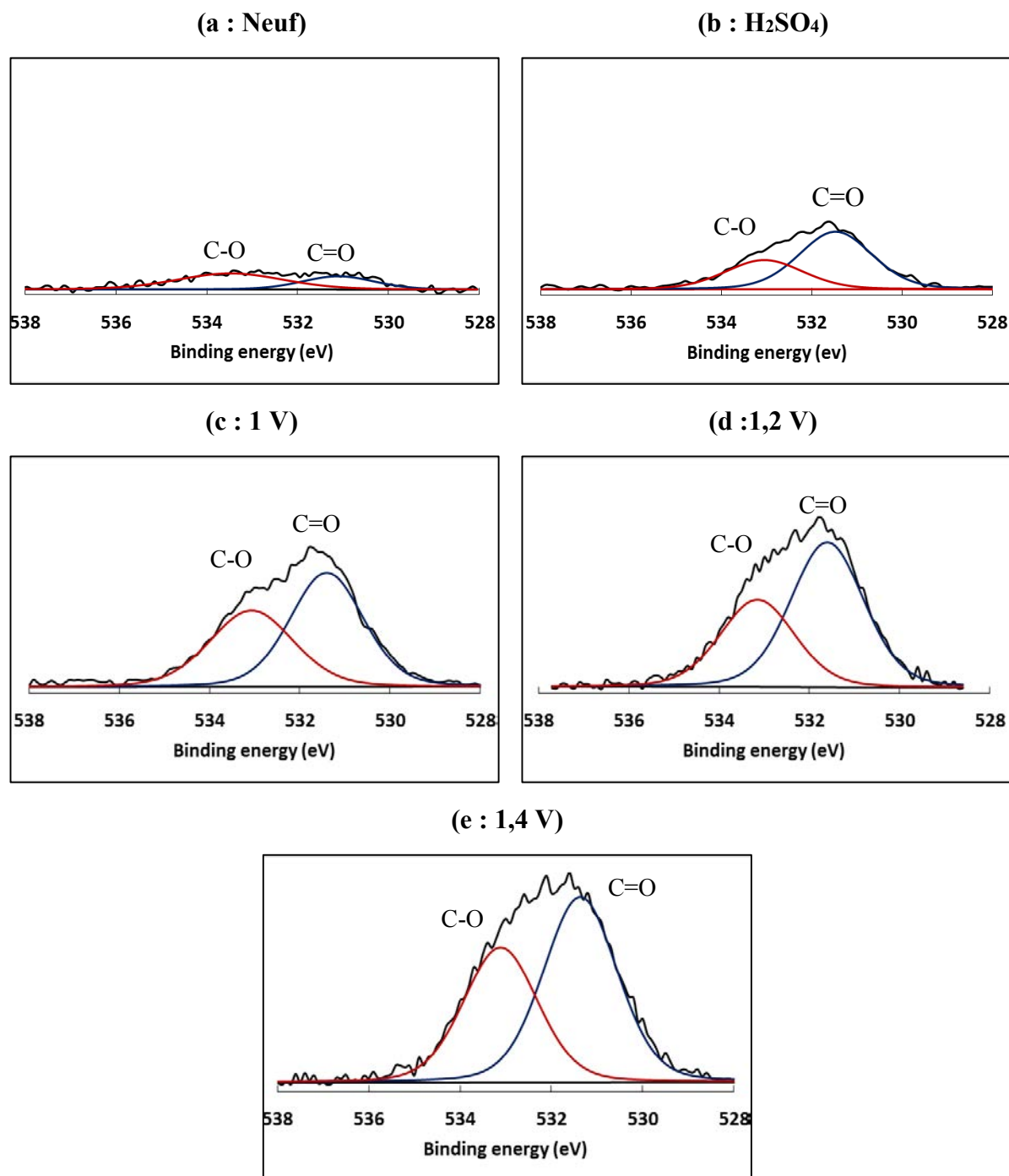


Figure 2-13. Spectres O2p d'un MPS neuf et dégradés
 (a) neuf ; (b) immersion acide ; (c) 1 V ; (d) 1,2 V ; (e) 1,4 V vs. ECS

Tableau 2- 5. Résultats de la décomposition (ratios) des spectres O2p des MPS neuf et dégradés

Ratio	MPS	MPS	MPS	MPS	MPS
	Neuf	H ₂ SO ₄	1 V vs. ECS	1,2 V vs. ECS	1,4 V vs. ECS
R1 (C=O)	1	5,7	14,4	21,5	24,5
R2 (C-O)	1	1,7	3,3	3,5	2,7

2.3.2 Observations MEB

Pour confirmer ce qui a été conclu précédemment par XPS (section 2.3.1), les surfaces du MPS et MPL, neufs et dégradés, ont été observées par MEB à différents grossissements.

2.3.2.1 Surface macroporeuse MPS

Avant vieillissement, la Figure 2-14 montre une surface du substrat macroporeux (MPS) d'une 24 BC. Cette couche est principalement composée de fibres de carbone, de charges de carbone utilisées pour compenser les lacunes structurales de la couche ainsi que de résines carbonisées jouant le rôle d'un liant. La teneur en PTFE de cette couche est de l'ordre de 5%.

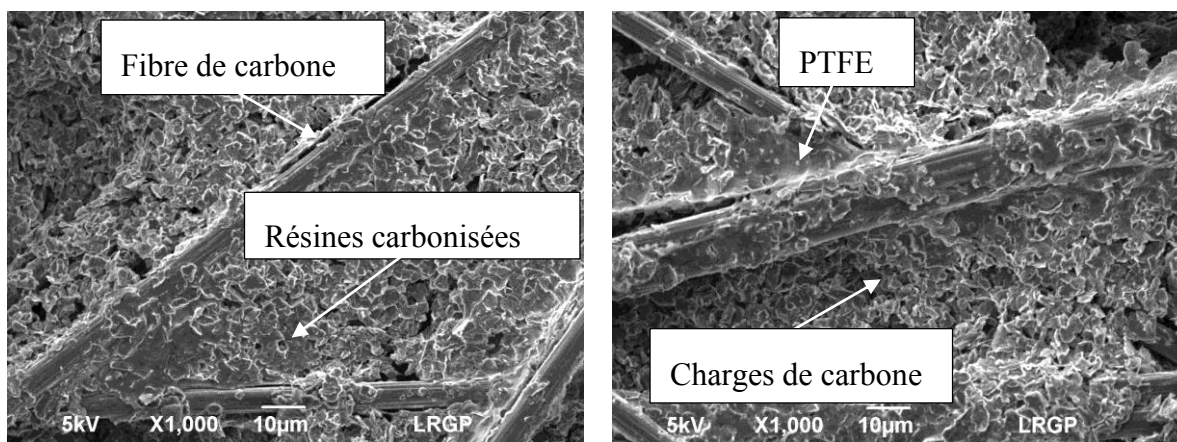


Figure 2- 14. Observations MEB d'une surface d'un MPS

Comme montré dans la Figure 2-15.a, la structure fibreuse du MPS neuf est largement couverte par les résines carbonisées et le PTFE. Cela reste toujours valable pour les MPS vieillis par immersion dans l'acide ou dans l'eau (Figure 2-15.b et c). En revanche, l'oxydation électrochimique à 1 V, 1,2 et 1,4 V vs. ECS affecte la morphologie et la structure des substrats qui sont endommagées (Figure 2-15.d, e et f). L'impact des conditions opératoires des AST a été également démontré par spectroscopie dans la section précédente (2.3.1). En réalité l'imagerie MEB faite sur les MPS vieillis à 1, 1,2 et 1,4 V vs. ECS indique à la fois la présence :

- i. Des zones où le détachement des composants (résine + PTFE) de la matrice est très prononcé (Figure 2-15, e et f). Comparée à la surface neuve, la couche qui recouvre les fibres de carbone et les charges de carbone est partiellement dégradée. Dans la littérature, l'origine de la perte de matière n'est pas toujours identifiée, il s'agit peut-être d'une corrosion des résines carbonées et/ou d'une dissolution du PTFE. Mais, quelle que soit l'origine de la perte, elle a une influence sur l'hydrophobicité de la surface et, par conséquent, sur la gestion en eau au sein de la pile. Dans la présente étude, et en se basant sur les résultats de la décomposition des spectres XPS, par comparaison au carbone, le PTFE montre une meilleure stabilité à la dégradation électrochimique ainsi qu'à l'immersion. Dans ce cas, la perte de matière observée par les images MEB correspond davantage à une corrosion du carbone.

- ii. et d'autres zones qui sont plutôt marquées par une agglomération de masse très importante. Selon (Ha et al, 2011) [38] il pourrait s'agir d'une agglomération du PTFE après la dissolution de carbone (Dans la Figure 2-15, certaines zones d'agglomération sont entourées d'une ellipse rouge). Inversement à l'état neuf de la 24 BC, la distribution de la matière après vieillissement n'est plus continue sur la longueur de la fibre de carbone.

En raison de l'agglomération du PTFE et de la corrosion du carbone, la gestion en eau au sein de la pile risque de ne plus être uniforme avec une probabilité de noyage local là où il y a eu la corrosion. La stabilité du PTFE au cours de la dégradation des GDL ainsi que la corrosion de carbone ont été observées par la suite dans les images MEB des MPL analysées.

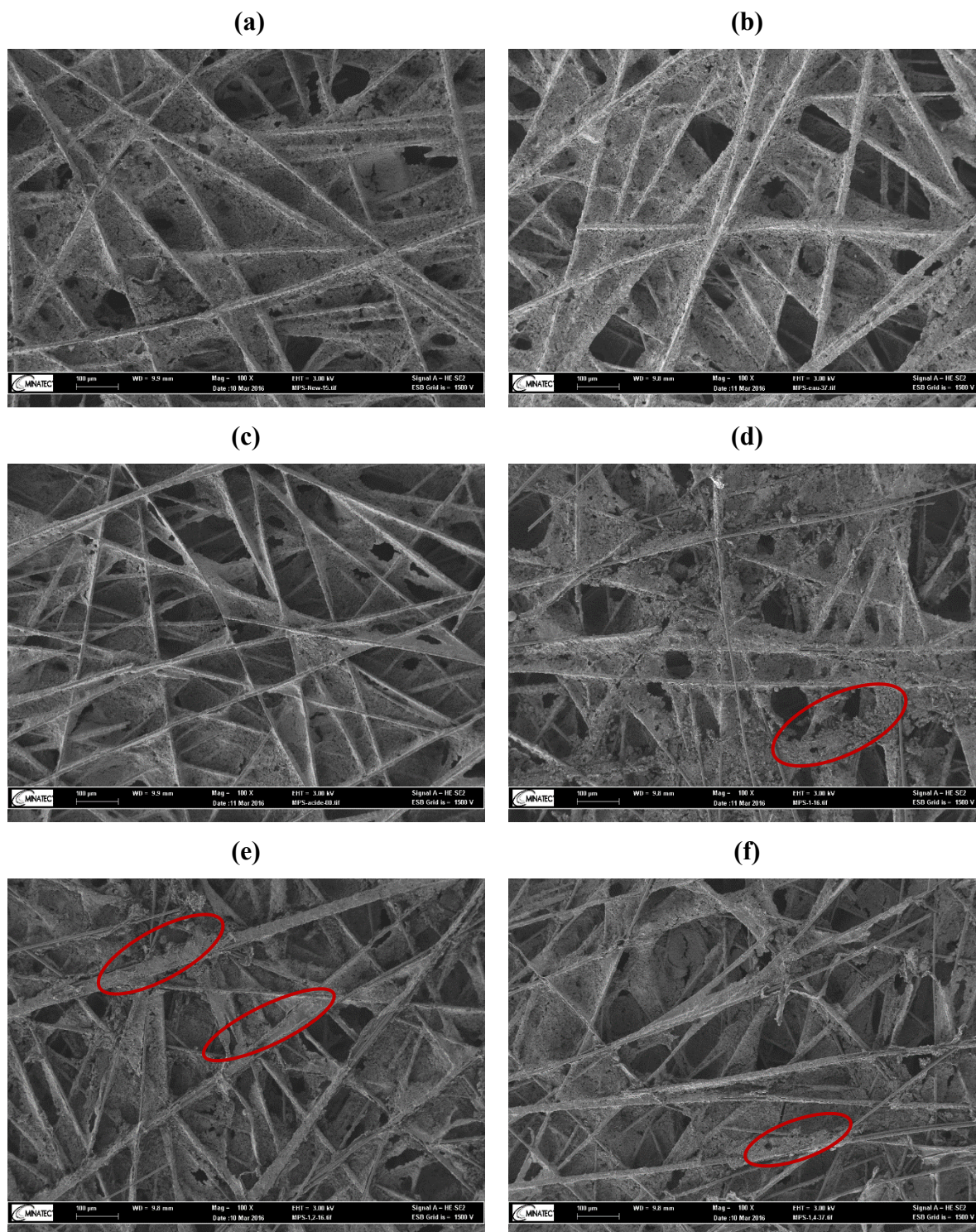


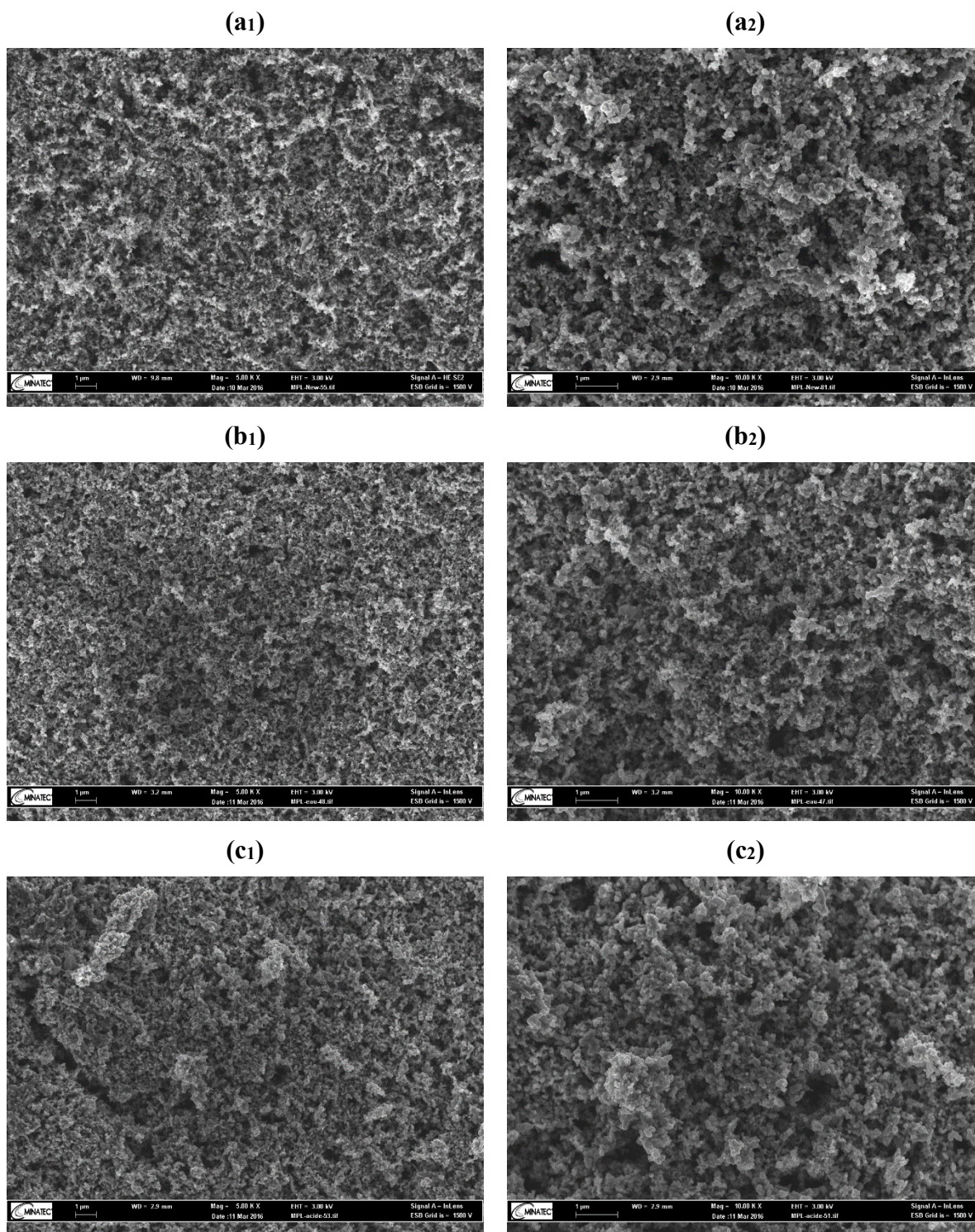
Figure 2- 15. Observations MEB de la surface d'un MPS neuf et dégradé
(a) neuf ; (b) immersion eau ; (c) immersion acide, (d) 1 V ; (e) 1,2 V ; (f) 1,4 V vs. ECS

2.3.2.2 Surface microporeuse MPL

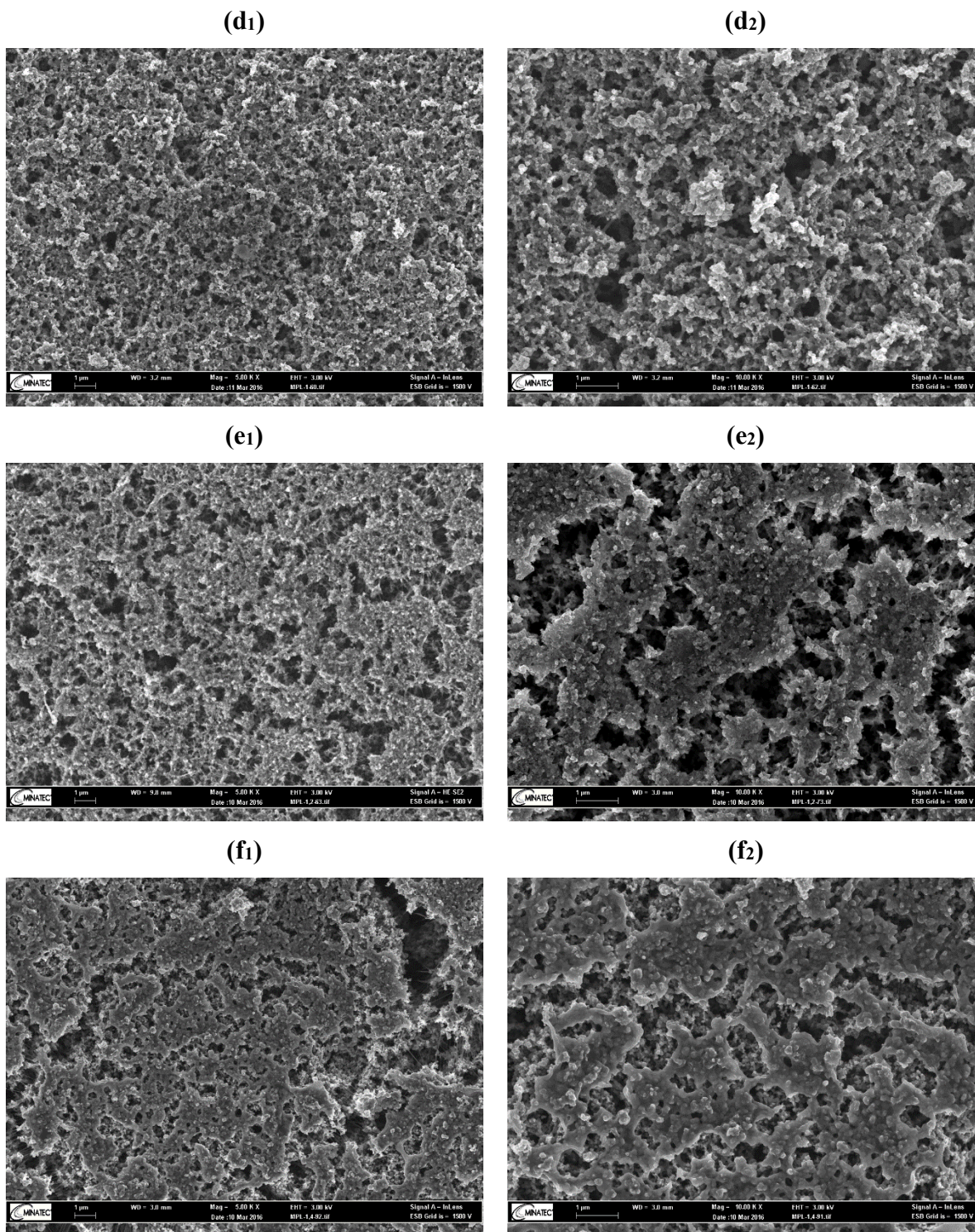
Comme dans le cas du substrat, la corrosion du carbone et la dégradation de la surface du microporeux (MPL) sont surtout visibles dans le cas de la dégradation à haut potentiel appliqué. Pour une MPL neuve, la porosité à la surface est très homogène avec de pores de taille moyenne inférieure à 1 μm (Figure 2-16.a₁ et a₂). Après immersion dans l'eau, la surface de la MPL présentée dans la Figure 3-16.b₁ et b₂ reste comparable à celle d'une MPL neuve. En revanche, les Figures 2-16.c₁, c₂ et 2-17.d₁, d₂ des GDL dégradées respectivement par immersion acide ou à 1V vs. ECS indiquent une répartition des pores moins homogène à la surface avec l'apparition de pores ayant une taille moyenne de l'ordre de 1 μm . Par comparaison aux autres MPL, les surfaces dégradées par voie électrochimique à 1,2 et 1,4 V vs. ECS sont très hétérogènes. A haut potentiel ($\geq 1,2$ V vs. ECS), la MPL devient plus plane avec l'apparition de macropores. La dégradation des GDL dans des conditions opératoires très extrêmes affaiblit les liaisons entre les différents composants ce qui accélère l'oxydation des particules de carbone. Par conséquent, due à l'augmentation de la perte de matière, la taille des pores à la surface des MPL dégradées augmente.

Les images MEB réalisées à plus fort grossissement*1000 pour les MPL, mettent en évidence la formation d'une couche « protectrice » qui couvre quasiment les particules de carbone à la surface des MPL dégradées à un potentiel supérieur à 1V vs. ECS (Figure 2-17.e₂ et f₂). Ceci pourrait être justifié par un réarrangement local du PTFE à la surface suite à la corrosion et dissolution des particules de carbone. La formation de cette couche à la surface après vieillissement n'a pas été discutée au niveau de la littérature. Ce réarrangement local du PTFE pour former une nouvelle couche plus riche en fluor qui apparait à la surface pourraient être prouvé par l'augmentation de la teneur en CF et la diminution de la teneur en CF₂ présentées auparavant dans les résultats de la décomposition des spectres C1s (section 2.3.1). Après oxydation, suite à la corrosion du carbone, la teneur en carbone à la surface diminue. Dans le même contexte, des observations par microscopie optique ainsi qu'une cartographie du fluor sont réalisées afin de prouver les résultats XPS et les observations MEB (section 2.3.2). De plus, d'autres techniques d'analyse comme l'EDX, l'ATG, spectroscopie IR et RAMAN effectuées dans le cadre de cette étude nous permettront de confirmer ou d'infirmer les hypothèses discutées (corrosion de carbone et stabilité du PTFE).

L'affaiblissement de la structure du MPS et MPL après vieillissement ont certainement un effet négatif sur le transport des gaz et la gestion en eau au sein de la pile. Cet effet est à confirmer ou réexaminer par la suite par l'étude électrochimique faite en pile.



*Figure 2- 16. Observations MEB de la surface d'une MPL neuve et dégradées
(a) neuf ; (b) immersion eau ; (c) immersion acide
(a₁, b₁, c₁) * 500 ; (a₂, b₂, c₂) * 1000*



*Figure 2- 17. Observations MEB de la surface d'une MPL neuve et dégradées
(d) 1 V ; (e) 1,2 V ; (f) 1,4 V vs. ECS
(d₁, e₁, f₁) * 500 ; (d₂, e₂, f₂) * 1000*

2.3.3 Microscope optique

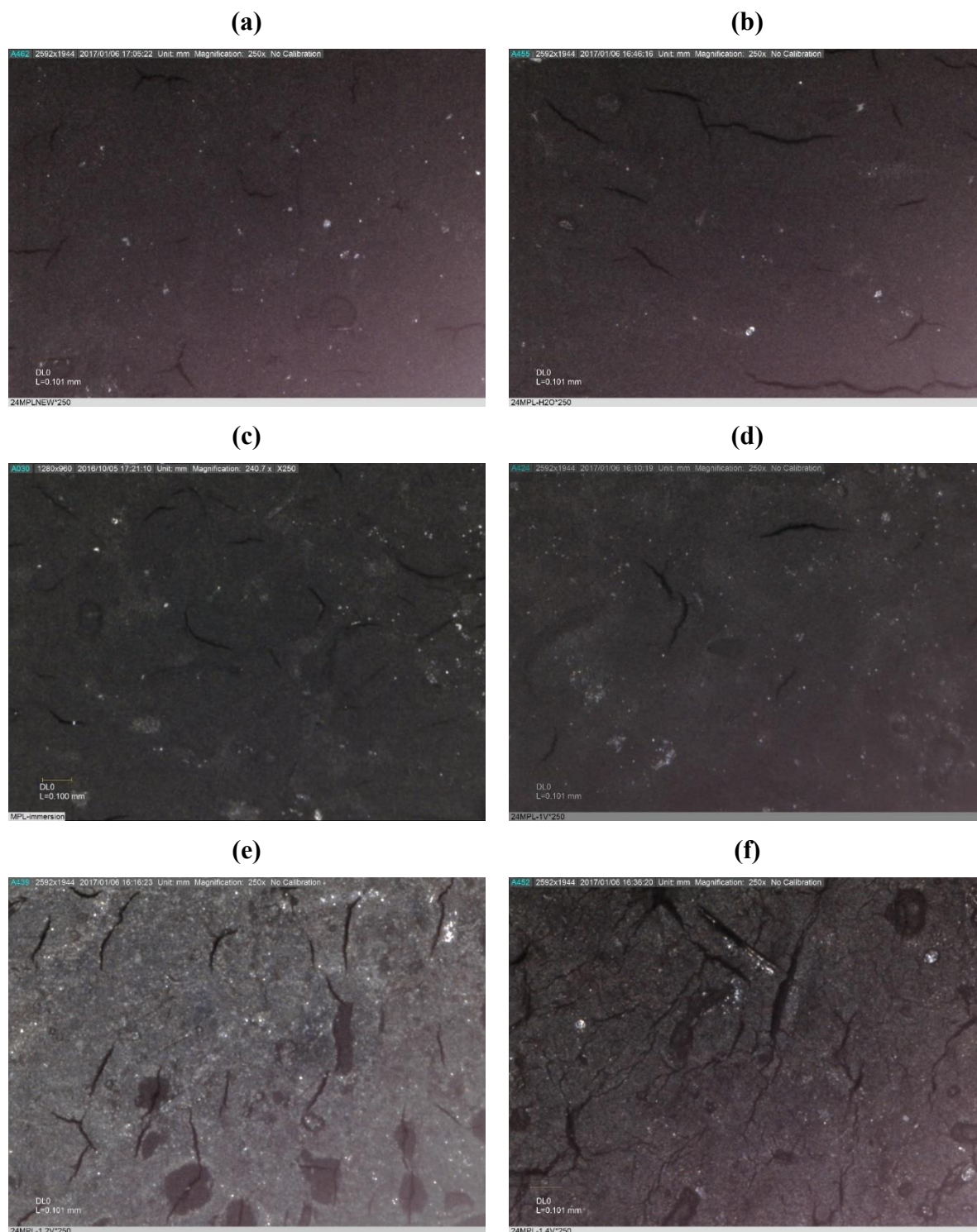


Figure 2- 18. Images par microscopie optique de la surface d'une MPL neuve et dégradées (*250)
(a) neuve ; (b) immersion eau ; (c) immersion acide ; (d) 1V ; (e) 1,2 V ; (f) 1,4 V vs. ECS

Les changements de la morphologie d'une MPL après vieillissement sont aussi révélés par microscopie optique. Pour une MPL neuve (Figure 2-18. a), les fissures présentes à la surface ne sont pas liées à une dégradation mais sont plutôt produites au cours du processus de

fabrication des couches. D'après la Figure 2-18. b et c, les MPL dégradées par immersion dans l'acide ou dans l'eau montrent des surfaces identiques à celle d'une MPL neuve. Par contre, dans le cas de l'oxydation électrochimique, l'état de la surface de la MPL dépend du potentiel appliqué. D'après la Figure 2-18.d, à 1 V vs. ECS, la surface de la MPL dégradée est relativement similaire à celle d'une surface neuve et immergée. Ces MPL sont caractérisées par une surface lisse et uniforme tandis que les MPL dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS ont une surface plus rugueuse (Figure 2-18. e et f). A un potentiel \geq à 1,2 V vs. ECS, la cinétique de la corrosion de carbone est plus élevée. (Chen et al, 2009) [58] ont discuté l'effet du potentiel au cours de la dégradation et ils ont observé que les surfaces des MPL dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS sont totalement corrodées. Les observations microscopiques montrent que la morphologie de la surface change après dissolution de matière au cours de la dégradation. Par comparaison avec les autres couches, les fissures présentes sur les surfaces vieilles à 1,2 et 1,4 V vs. ECS sont plus larges. De plus, ces surfaces montrent l'apparition de nouveaux défauts et de fissures moins larges que les fissures du matériel original. Les résultats de microscope optique sont en accord avec les observations MEB (discutées dans la section 2.3.2.2). La corrosion de carbone aurait probablement lieu au niveau des défauts, fissures, macropores qui apparaissent à la surface après dégradation. Cette hypothèse a été aussi rapportée au cours de l'étude de (Ha et al,2011) [88]. Comme pour les analyses XPS et l'imagerie MEB, le microscope optique montre que les propriétés de la surface varient en fonction des conditions opératoires utilisées (immersion ou dégradation à haut potentiel). Après vieillissement, la dégradation par voie électrochimique à potentiel supérieur à 1V vs. ECS endommage davantage la morphologie et la structure de la GDL.

2.3.4 Cartographie des fluorures

Les Figures 2-19 et 2-20 représentent, sur des sections transversales de GDL neuve et dégradées, la distribution du fluor à l'intérieur de la GDL réalisée par cartographie EDX ainsi que les profils de concentration des éléments fluor, carbone et oxygène à travers l'épaisseur côté microporeux. En raison du polissage excessif du substrat, cette étude est seulement focalisée sur la partie microporeuse de la GDL. L'imagerie SEM-EDX indique que côté macroporeux (MPS) le fluor est réparti d'une manière très hétérogène avec des concentrations plus élevées à l'interface MPS-MPL et à la surface extérieure du MPS, près de la résine (Figures 2-19.a1 et 2-20. f1). En revanche, cette répartition est relativement homogène sur la MPL (Figures 2-19.a1, b1 et c1 et 2-20 d1, e1 et f1). Cette répartition peut être justifiée par le fait que les procédures de fabrication de la MPL et le MPS sont différentes. Selon la littérature, la MPL est fabriquée en suspension du carbone et de polymères fluorés tandis que pour le MPS le traitement hydrophobe de cette couche est effectué, soit par suspension dans une solution de PTFE, soit par pulvérisation ou brossage [92]. D'après (Mathias et al, 2003) [92], dans le MPS, la distribution du PTFE dépend fortement de la technique du séchage par convection ou lent par diffusion. L'effet des conditions opératoires des tests du vieillissement est facilement identifié par simple comparaison de l'imagerie EDX réalisée sur les coupes transversales des GDL dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS avec les autres couches (neuve, dégradée par immersion et à 1 V vs. ECS). Ces observations confirment les observations microscopiques et les résultats XPS. Les profils de concentration des éléments chimiques, C, F et O, des MPL neuve et dégradées

par immersion et à 1 V vs. ECS ne présentent pas de différence significative : il s'agit d'un profil constant sur toute l'épaisseur testée (Figures 2-19.a₂, b₂ et c₂ et 2-20 d₂).

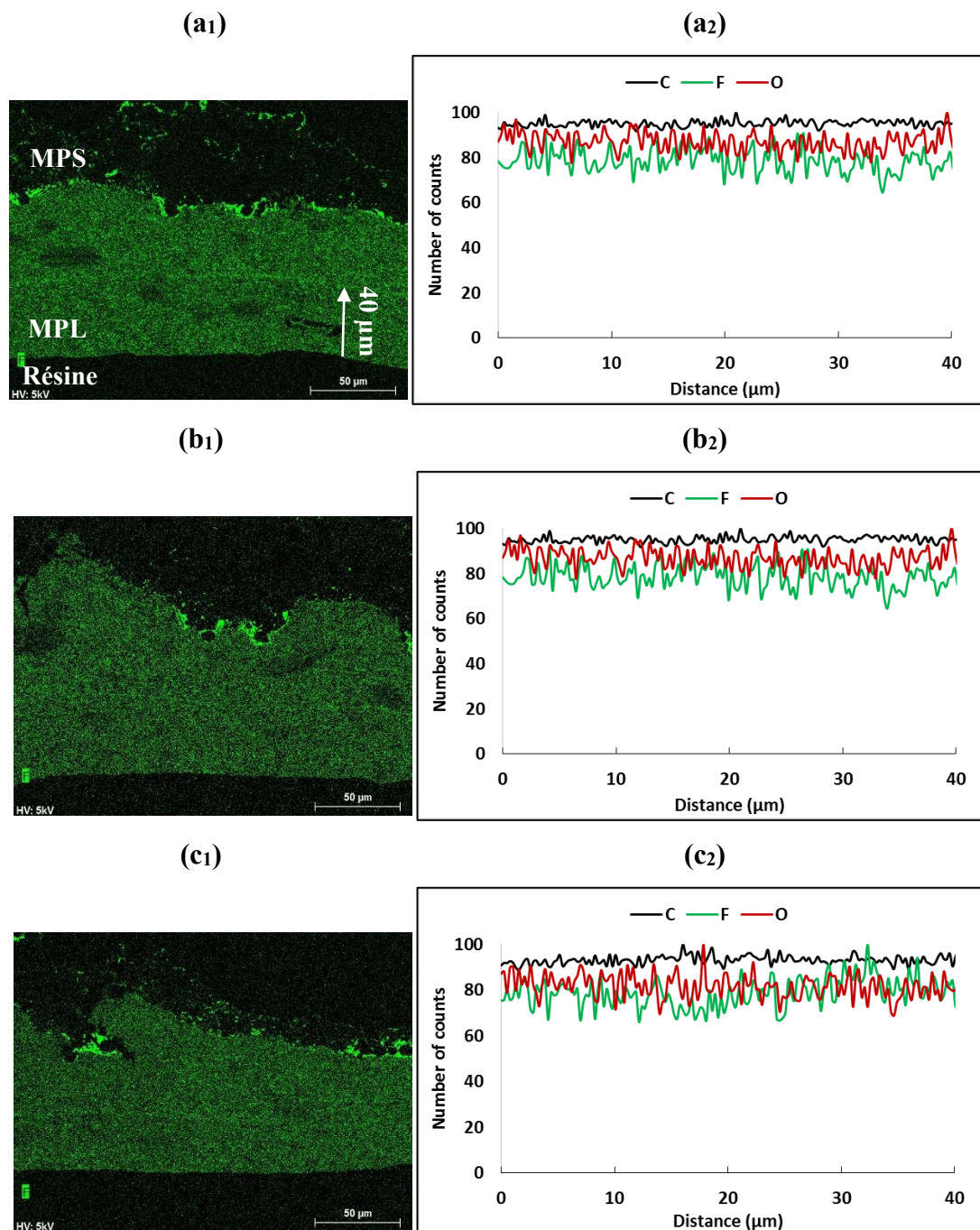


Figure 2-19. Distribution du fluor (1) et profils de concentration de C, F et O (2) d'une coupe transversale (a) GDL neuve ; (b) immersion eau ; (c) immersion acide

Cependant, quand la GDL est dégradée à un potentiel supérieur à 1 V vs. ECS, ces profils montrent une variation de la composition entre la surface extérieure et intérieure de la MPL (40 μm de profondeur). Pour la MPL, à une profondeur de quelques μm, la Figure 2-20. e₂ et f₂ montre une concentration supérieure en fluor et oxygène et une concentration inférieure en carbone à la surface de la MPL. La cartographie est en corrélation avec les résultats des profils

de concentration observés où une fine couche de 2 et 5 μm d'épaisseur apparaît, respectivement à la surface des MPL dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS (Figure 2-20. e₁ et f₁).

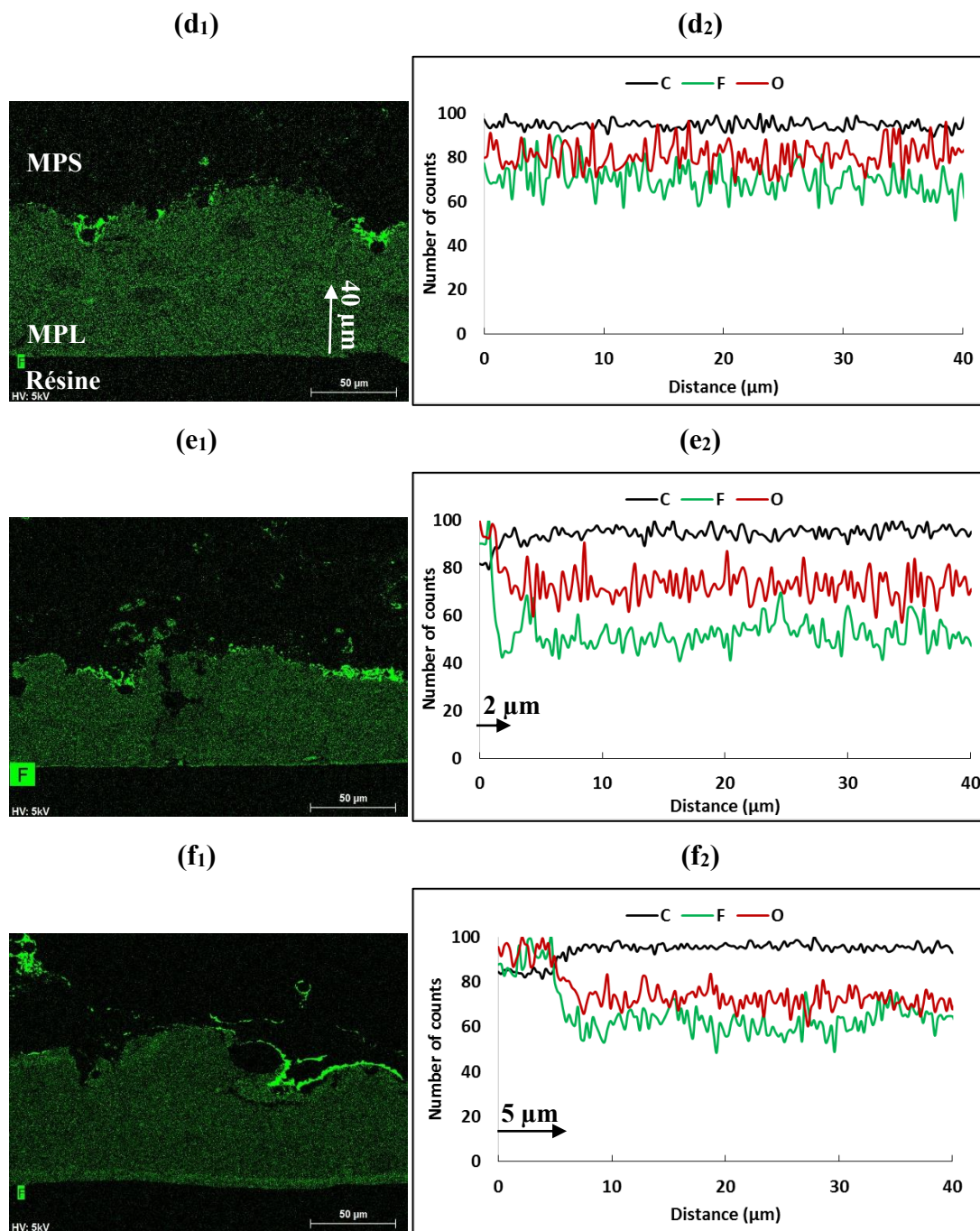


Figure 2- 20. Distribution du fluor (1) et profils de concentration de C, F et O (2) d'une coupe transversale (d) 1 V ; (e) 1,2 V, (f) 1,4 V vs. ECS

La dégradation électrochimique à un potentiel supérieur à 1 V vs. ECS semble favoriser à la fois la dégradation du carbone et l'oxydation de la surface du microporeux. Les imageries EDX faites sur les sections transversales des GDL confirment les observations MEB quant à l'apparition d'une couche riche en fluor couvrant les particules de carbone à la surface de la MPL dégradée à 1,2 et 1,4 V vs. ECS (section 2.3.3). De plus, le profil de concentration de

l'oxygène justifie l'augmentation des ratios des composés oxygénés calculés à partir de la décomposition des spectres XPS C 1s et O 2p dans la section 2.3.1.1.

2.3.5 Mesures ATG

Avant et après dégradation des couches, des analyses thermogravimétriques sont menées entre la température ambiante et 800°C (comme expliquée dans la section 2.2.2.5) afin de quantifier la masse de la matière perdue. Les résultats ATG de cette analyse sont présentés dans la Figure 2-21. Au cours de la mesure, les profils de masse relatifs aux GDL neuve et dégradées présentent un palier aux alentours de 620°C qui correspond également à la pyrolyse du PTFE.

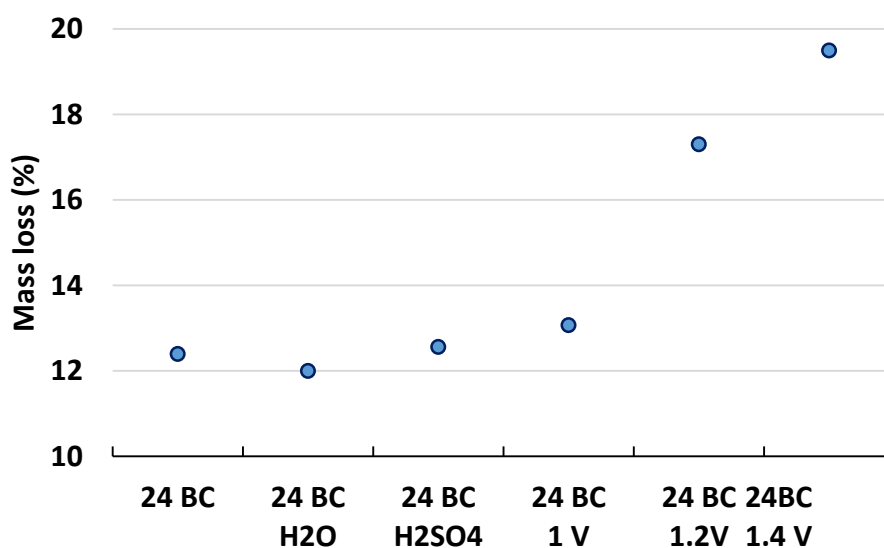


Figure 2- 21. Perte de masses vers 600°C obtenues par mesures ATG des GDL neuve et dégradées par immersion et par voie électrochimique

Pour une GDL neuve, le taux de la perte en masse attribué à la décomposition de PTFE est estimé à 12,4 %. Les GDL dégradées par immersion et à 1V vs. ECS montrent un pourcentage de PTFE du même ordre de grandeur que celui de la couche neuve. Par contre, les taux indiqués pour les GDL dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS sont plus élevées, atteignent 17,3 % et 19,5 % respectivement. L'augmentation de la perte en masse suite à la pyrolyse de PTFE n'est absolument pas due à une re-formation de PTFE mais plutôt à une augmentation de la concentration relative de ce polymère par rapport à celle du carbone qui se dégrade. Les analyses ATG de cette étude contredisent les interprétations de (Yu et al, 2013) [77]. Ces auteurs observent une diminution de la perte en masse liée du PTFE après vieillissement et expliquent ce résultat par une éventuelle dégradation du PTFE.

2.3.6 Analyses EDX

Les concentrations de la composition chimique à la surface des GDL, côté MPL et MPS, sont déterminées par microscopie électronique à balayage couplée à des analyses dispersives en énergie EDX. Les résultats EDX présentés dans la Figure 2-22 permettent de comparer les compositions chimiques des différentes GDL étudiées avant et après dégradation et par

conséquent, de confirmer ce qui a été présenté par XPS et cartographie du fluor quant à la corrosion du carbone et la non décomposition du PTFE (section 2.3.1 et 2.3.4).

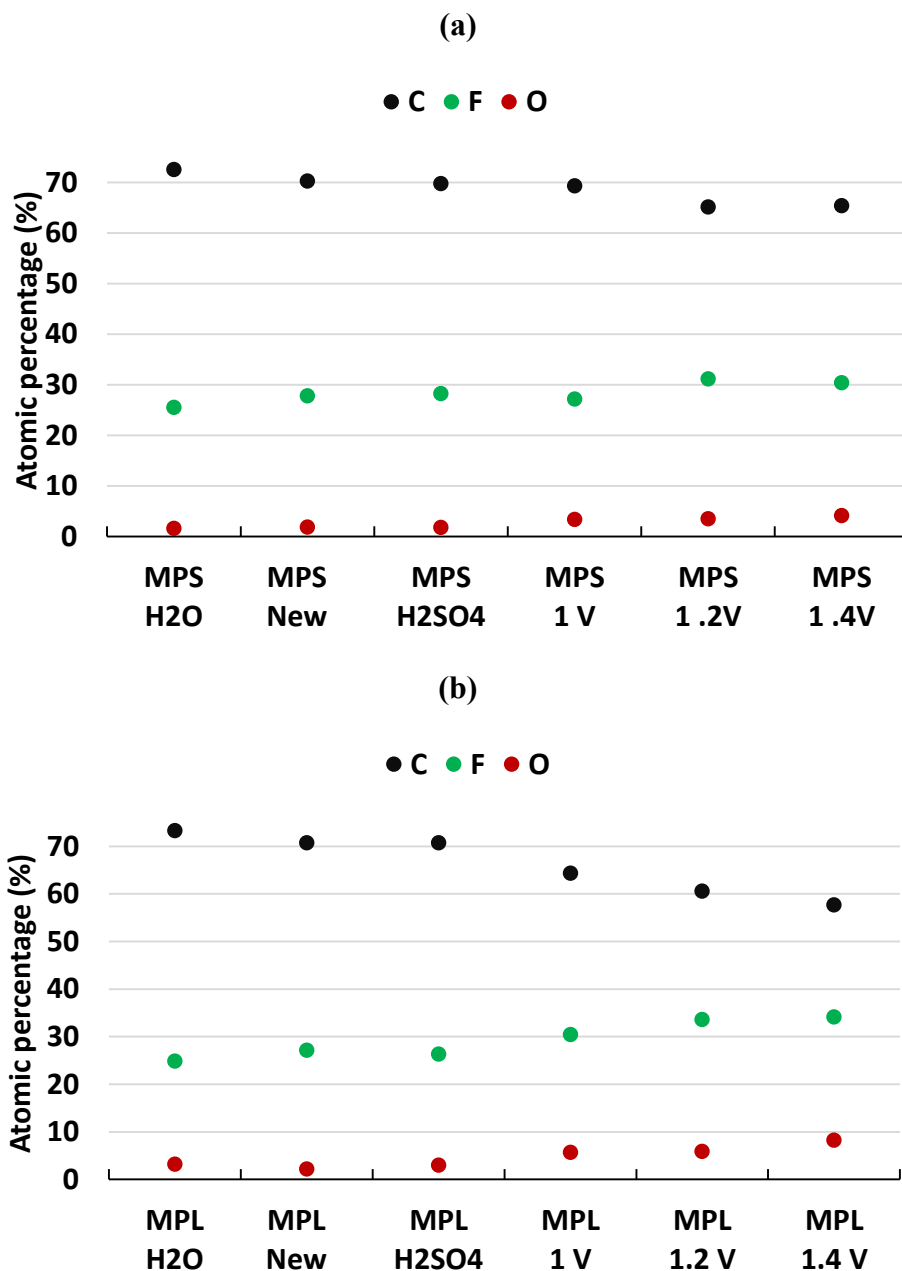


Figure 2- 22. Composition chimique moyenne à la surface des GDL avant et après AST
(a) MPS ; (b) MPL

Les analyses EDX à la surface du MPS montrent que les concentrations en carbone et en fluor sont relativement similaires pour une GDL neuve et dégradées par immersion ou à 1 V vs. ECS. Cependant, les MPS vieillies à 1,2 et 1,4 V vs. ECS perdent respectivement 5 wt.% en carbone. A nouveau, en comparaison au macroporeux, la corrosion de carbone est plus prononcée à la surface de la MPL. A un potentiel de 1, 1,2 et 1,4 V vs. ECS, la concentration relative en carbone diminue respectivement de 9; 12,7 et 15,6 wt. %.

Après dégradation, la microanalyse EDX montre que l'oxydation est nettement plus prononcée du côté microporeux avec une augmentation significative en oxygène de 5,7, 5,8 et 8,2 wt.% pour les couches dégradées respectivement à 1, 1,2 et 1,4 V vs. ECS. L'augmentation de la teneur en oxygène et la perte de carbone confirme également les profils de concentration présentés au niveau de la cartographie des fluorures (section 2.3.4). En ce qui concerne le PTFE, par analogie aux résultats de l'ATG (section 2.3.5), l'augmentation de la concentration relative de fluor observée dans le cas des MPL dégradées par voie électrochimique (Figure 2-22.b) est essentiellement due à la diminution de la teneur en carbone dans ces échantillons. Cette augmentation est aussi notée par mesures ATG (section 2.3.5).

2.3.7 Angle de contact

La Figure 2-23 montre la variation de l'angle de contact statique en fonction des conditions opératoires de la dégradation. Avant dégradation, la valeur de l'angle de contact mesurée côté MPS et MPL est de l'ordre de 140°-142°. On peut s'attendre à ce que la GDL acquière davantage de caractère hydrophobe par l'ajout d'une quantité du PTFE en fonction de la couche traitée, MPS ou MPL. Dans ce cas, en raison de la quantité du fluor constante même après dégradation déterminée par XPS et EDX (2.3.1 et 2.3.6) ainsi qu'en se basant sur les profils de concentration enregistrés (section 2.3.4), le caractère de la couche à la surface ne devrait pas être modifié. Pourtant, après dégradation, par immersion dans l'acide ou par oxydation électrochimique, les valeurs de cet angle diminuent avec un écart beaucoup plus élevée côté MPL. Ceci pourrait être expliqué à la fois par la corrosion du carbone qui peut être un composé hydrophobe selon sa structure et à l'oxydation de la surface. Par conséquent, même si la teneur en fluor apparaît inchangée, le caractère hydrophobe de la GDL diminue en raison de la perte de carbone et l'augmentation de la teneur en oxygène et à la surface.

Côté macroporeux, la valeur de l'angle de contact dépend que faiblement des conditions opératoires du vieillissement tandis que, côté microporeux, l'angle de contact mesuré à la surface a fortement diminué dans le cas les couches dégradées dans l'acide ou par voie électrochimique par comparaison aux autres MPL (Tableau 2-11). Cette différence de comportement est probablement due à la nature des composants des deux couches (MPS et MPL). Contrairement à la poudre de carbone (type black carbon) présente dans la MPL, les fibres de carbone et les charges de carbone du MPS semblent être plus résistantes à la corrosion. La mesure de l'angle de contact permet d'avoir accès à la rugosité de la surface et non pas aux propriétés internes de la GDL telle que la mouillabilité interne.

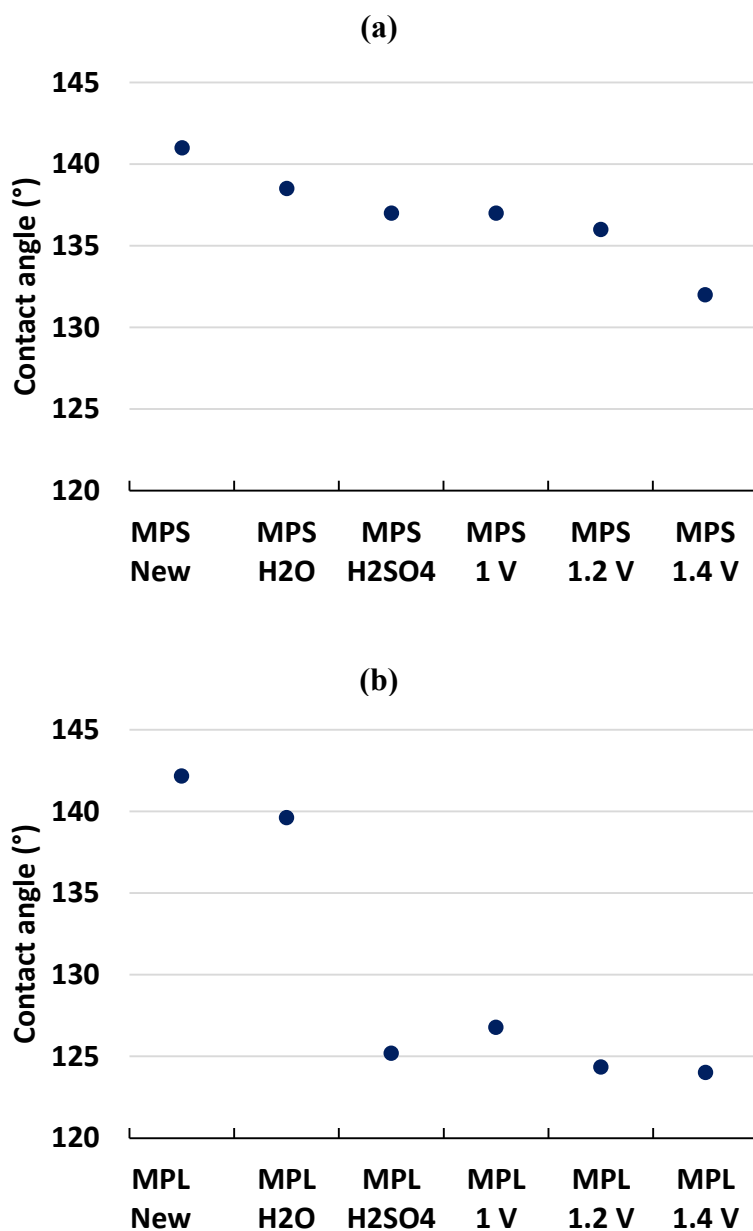


Figure 2- 23. Mesures d'angle de contact des GDL neuve et vieilles
(a) MPS ; (b) MPL

Tableau 2-1. Variation en valeur absolue de l'angle de contact à la surface du MPS et MPL après dégradation

Ecart θ ($^{\circ}\pm$)	H ₂ O	H ₂ SO ₄	1 V VS. ECS	1,2 V VS. ECS	1,4 V vs. ECS
MPS	2,5	4	4	6	9
MPL	2,6	17	14,4	17,8	18,2

2.3.8 Analyse des solutions d'immersion et électrolyte

2.3.8.1 Analyse EDX

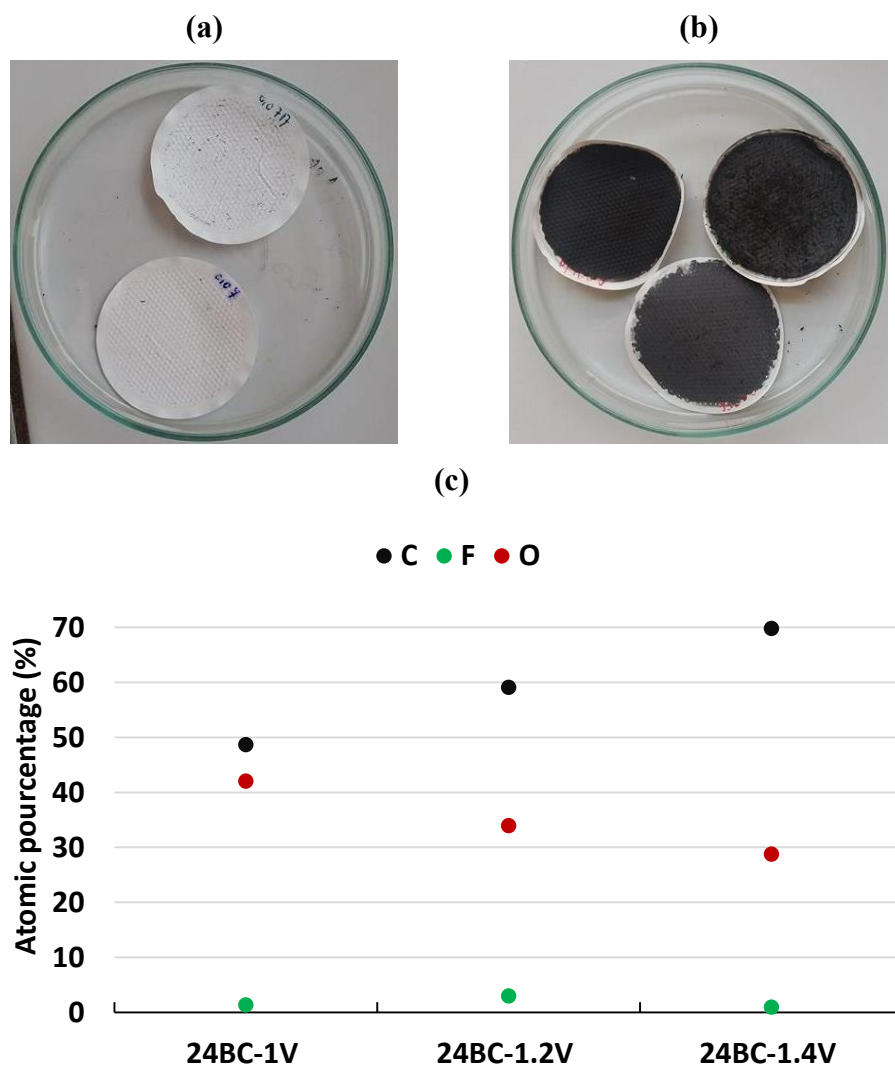


Figure 2- 24. (a) résidus récupéré de la solution d'immersion ; (b) résidu récupéré de l'électrolyte d'oxydation ; (c) Composition chimique des résidus récupérés après filtration de la solution acide utilisée comme électrolyte dans le cas de l'AST par voie électrochimique

Les observations microscopiques, la cartographie, les résultats ATG et EDX, prouvent que le carbone est davantage susceptible à la dégradation que le fluor. Pour confirmer cette conclusion, les solutions acides utilisées en tant que solution d'immersion et électrolyte durant la dégradation chimique et par voie électrochimique sont filtrées afin de récupérer les particules dissoutes (Figure 2-24. a et b). La Figure 2-24.b montre que les résidus noirs sont issus de la dégradation de la GDL tandis qu'aucun résidu n'a été obtenu après filtration des solutions d'immersion (acide ou eau). Les particules après filtration sont rincées des électrolytes de l'oxydation électrochimique avec de l'eau distillée puis analysées par EDX après séchage et métallisation. La Figure 2-24.b montre que les échantillons analysés contiennent essentiellement du carbone et d'oxygène dont les pourcentages atomiques relatifs sont respectivement supérieurs à 50 et 30 wt %. En se basant sur les analyses XPS et les observations MEB

présentées, l'origine du carbone trouvé dans les résidus est probablement liée à la poudre de carbone de la MPL. En revanche, la teneur de fluor détectée est inférieure à 1 wt %. Ces résultats convergent avec ce qui a été conclu auparavant par XPS, MEB, EDX et ATG.

2.3.8.2 Spectroscopie IR

Au niveau de la littérature, (Yu et al, 2013) [87] qui discutent quant à la possible dégradation du PTFE, observent par spectroscopie IR la présence du fluor dans la solution acide après immersion des GDL pendant 1200 heures (Figure 2-25). D'après ces auteurs, les pics apparaissant à $1216,54 \text{ cm}^{-1}$ et $1170,95 \text{ cm}^{-1}$ sont attribués à la liaison CF_2 et les autres pics situés à $1295,5$, $1021,54$ et $610,7 \text{ cm}^{-1}$ sont relatifs à la présence de C-F dans la solution après immersion. De plus, l'analyse semi-quantitative faite par XPS au cours de leurs travaux montre une diminution de 16,4 % et 6,5 % de l'élément fluor à la surface de la MPL et MPS respectivement.

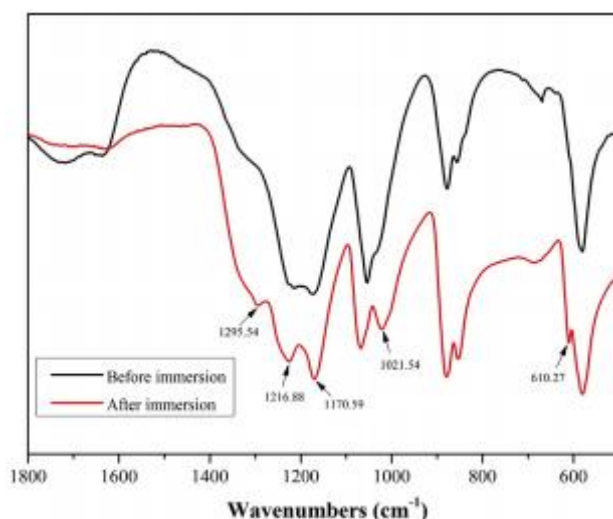


Figure 2- 25. Spectres IR d'une solution d'immersion acide avant et après dégradation [87]

En se basant sur cette étude et afin de vérifier les résultats XPS, ATG et EDX présentés précédemment quant à la concentration relative stable du fluor, des analyses IR (Figure 2-26) sont conduites pour caractériser les solutions acides utilisées lors de la dégradation des 24 BC dans notre cas.

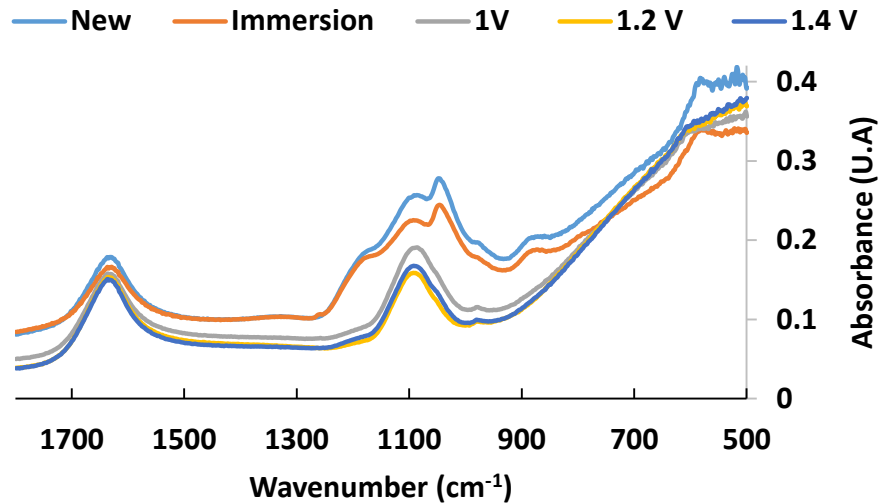


Figure 2- 26. Spectres IR des solutions acide utilisées pour la dégradation des GDL par immersion et par voie électrochimique

Inversement à ce qui a été constaté par (Yu et al, 2013) [87], les solutions acides récupérées après dégradation ne montrent aucune apparition de nouvelle bande d'absorption justifiant la présence des composés fluorés. D'après (Giguère et al, 1960) [93], les pics situés aux alentours de 1650 cm^{-1} sont les bandes d'adsorption caractéristiques d'une solution d'acide sulfurique d'absorption présentes sont caractéristiques du spectre IR d'une solution d'acide sulfurique ainsi que ses solutions aqueuses. De même, d'autres analyses RAMAN réalisées pour une solution acide avant et après immersion ont également confirmé ce qui a été observé par IR quant à la stabilité de fluor. La spectroscopie IR et RAMAN n'ont pas permis d'identifier la présence de nouveaux composés carbonés ou fluorés dans la solution après dégradation.

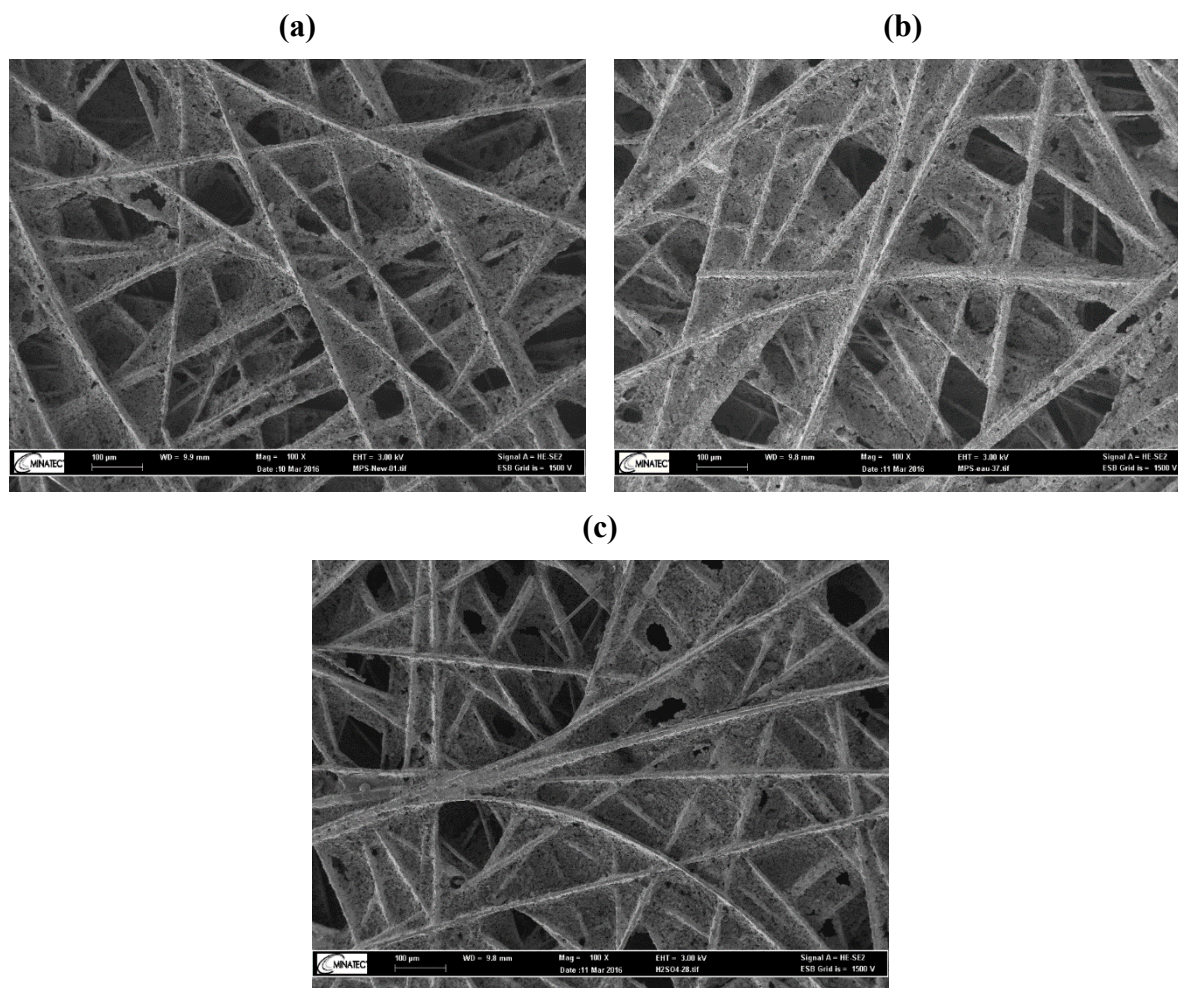
2.3.9 Résumé

Le Tableau 2-6 présente les majeures observations spectroscopiques et microscopiques obtenues après la dégradation de la 24 BC par immersion et par voie électrochimique.

Tableau 2- 6. Tableau récapitulatif des principales observations spectroscopiques et analytiques obtenues après dégradation d'une 24 BC par immersion ou par voie électrochimique

Techniques d'analyse	Observations
XPS	MPS : dégradation du carbone +oxydation des fibres de carbone. MPL : réorganisation structurale du PTFE + dégradation du carbone + oxydation de la surface
MEB	MPS : perte de matière + agglomération locale du PTFE. MPL : surface plus poreuse + perte de carbone + formation d'une couche de TPFÉ à la surface des MPL dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS
Microscope optique	Changement de la morphologie : présence de plus de défauts avec des fissures de taille plus grande
Cartographie du fluor	Distribution du fluor : formation d'une couche de quelques μm à la surface des MPL dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS. Profils de concentration : Diminution de la teneur du carbone à la surface + augmentation de la teneur en oxygène et fluor pour les MPL dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS.
EDX	Diminution de la concentration atomique relative au carbone à la surface des MPL et MPS dégradés par voie électrochimique.
ATG	Diminution du taux de perte due à la pyrolyse surtout pour les MPL dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS
Angle de contact	Diminution des valeurs de l'angle de contact avec dégradation
Spectroscopie IR et RAMAN	Pas de composés fluorés détectés dans les solutions d'acide utilisées pour la dégradation par immersion ou par oxydation électrochimique

2.3.10 Influence du microporeux sur la dégradation du MPS



**Figure 2- 27. Images MEB d'une 24 BA avant et après dégradation
(a) 24 BA neuve ; (b) immersion eau (b) ; (c) immersion acide**

Pour identifier l'effet de l'ajout d'une couche microporeuse sur la variation des caractéristiques structurales de la GDL en vieillissement, une 24 BA dégradée par immersion dans une solution de H_2SO_4 (1 M) ou eau déminéralisée est analysée. Comme pour la 24 BC, la 24 BA conserve une morphologie et une structure comparables à celles d'une couche neuve après immersion. Aucun signe de vieillissement (dissolution et/ou agglomération de matière) n'a été noté au niveau des images MEB présentés dans la Figure 2-27. Après immersion dans l'eau et dans l'acide, la teneur en carbone diminue respectivement de 2 et 4,5 wt. %. En revanche, la couche macroporeuse de la 24 BC perd seulement 0,5 wt. % de carbone après 1000 heures d'immersion dans l'acide. D'après les teneurs en oxygène déterminées par EDX (Tableau 2-7), et les ratios calculés (Tableau 2-8) après la décomposition du spectre C1s (Figure 2-28), par comparaison au MPS d'une 24 BC, l'oxydation est plus prononcée à la surface de la 24BA. De plus, contrairement à la 24 BC, le caractère Csp^3 de la 24 BA augmente légèrement après immersion acide. Cette augmentation pourrait être due suite à l'oxydation de $C=C$ ce qui explique probablement l'augmentation de la teneur en oxygène à la surface après dégradation ainsi que la diminution de l'angle de contact.

Tableau 2- 7. Résultats ATG, EDX et angle de contact d'une 24 BA avant et après dégradation par immersion eau et acide

	ATG	EDX-%C	EDX-%F	EDX-%O	Θ
24 BA Neuve	5,4	72,2	27,7	2	141
24 BA H ₂ O	5,4	70,1	24	3,3	139
24 BA H ₂ SO ₄	5,8	67,7	27,6	4,6	128

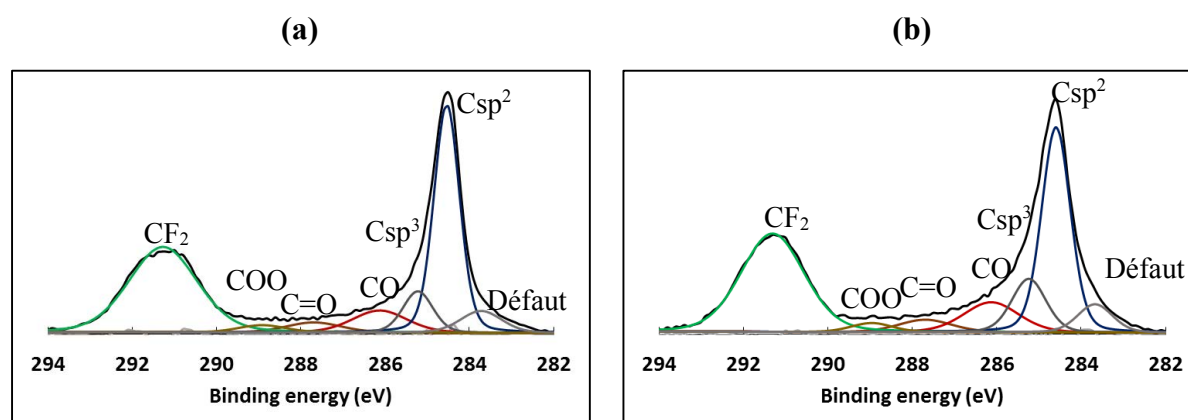


Figure 2- 28. Décomposition des spectres C1s (a) 24 BA neuve ; (b) 24 BA dégradée par immersion acide

Tableau 2- 8. Résultats de la décomposition (ratios) des spectres C1s d'une 24 BA neuve et dégradée par immersion dans une solution acide

	$\frac{sp^2}{sp^2+sp^3}$	$\frac{C-O}{sp^2+sp^3}$	$\frac{C=O}{sp^2+sp^3}$	$\frac{COO}{sp^2+sp^3}$	$\frac{CF_2}{sp^2+sp^3}$	$\frac{CF_2}{F1s}$	R1 (C=O)	R1 (C-O)
24 BA New	0,73	0,15	0,07	0,04	1,4	0,5	1	1
24 BA H ₂ SO ₄	0,68	0,19	0,08	0,04	1,4	0,5	5	3

2.3.11 Caractérisation électrochimique en pile

2.3.11.1 Méthodologie

Pour les analyses électrochimiques en pile, effectuées au LRGP, nous avons utilisé un AME (Figure 2-30.b) constitué d'une membrane Nafion® 215 et des électrodes commerciales chargées à Pt/C 40 % pour 0,5 mg de Pt/cm². Les GDLs dégradées sont placées à la cathode, avec une 24 BC neuve côté anodique. L'ensemble AME-GDL monté est testé dans une monocellule commerciale Paxitech de 5 cm² (Figure 2-30.a). A la cathode, la GDL est séparée du reste de l'AME avec une grille de titane platiné Ti/Pt (Figure 2-30.b) pour pouvoir récupérer la GDL après caractérisation électrochimique et l'analyser. La circulation des gaz à l'intérieur de la pile s'effectue suivant un monocanal type serpentin. Au cours de la caractérisation, la pile est alimentée en hydrogène sec et en air humide à 35°C en contre-courant et à pression atmosphérique, avec une stœchiométrie de 3 et 2 respectivement. La température de la pile est maintenue à 42°C. Ces paramètres sont choisis après une série d'expérience sous différentes conditions opératoires (température et de stœchiométrie). Dans ces conditions, la performance de la pile est meilleure. Un potentiostat avec booster (EC-Lab, Biologic) relié à la pile a permis le contrôle et la mesure de la tension et du courant. En raison de la conception de la cellule PaxiTech, la caractérisation électrochimique a été faite à faible densité de courant. De plus, il est difficile de travailler à des températures supérieures à 45°C.

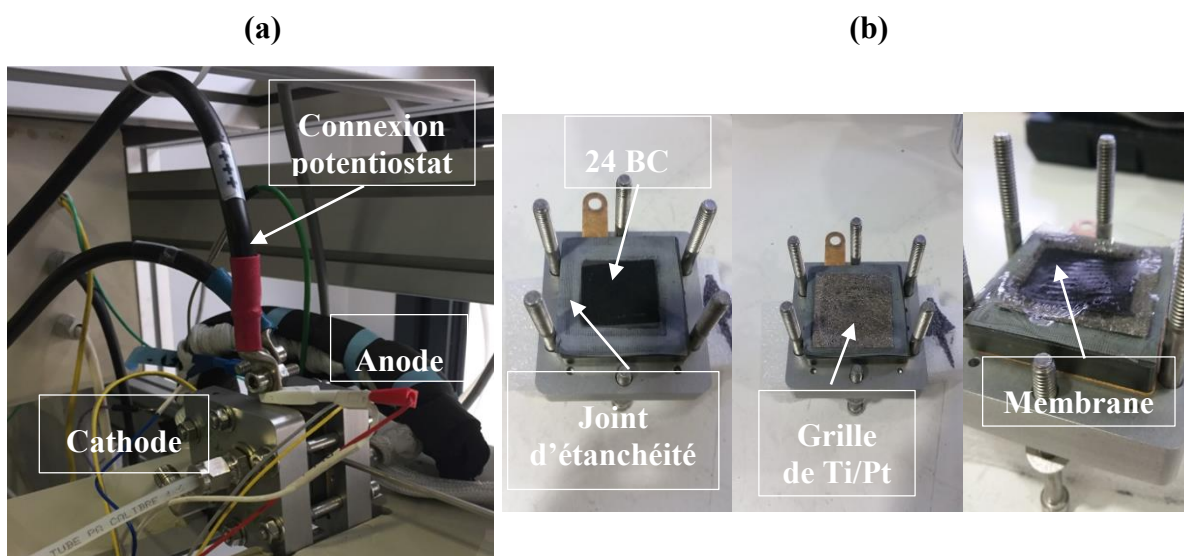


Figure 2- 29. Cellule commerciale PaxiTech utilisée pour les analyses électrochimiques
(a) cellule montée ; (b) côté cathodique de la cellule

La courbe tension-courant est tracée après une chronopotentiométrie de 10 minutes suivant la série des courants suivante : 0,2, 0,6, 0,8, 1, 1,2, 1,4, 1,6 et 1,8 A. Un spectre d'impédance est attribué pour chaque courant imposé. La mesure expérimentale est établie entre 10 MHz et 0,1 Hz et répartie sur 50 points à une amplitude du courant (I_a) de 10%. Cette caractérisation permet de comparer qualitativement la performance de la pile en présence des GDL dégradées et de les comparer les unes aux autres.

2.3.11.2 Courbes tension-courant ou courbes de polarisation

Pour étudier l'impact de la dégradation des GDL sur la performance d'une pile, la Figure 2-30 illustre les courbes de polarisation et les courbes d'évolution de la puissance en fonction de la GDL, neuve ou dégradée, montée en pile. Dans cette étude, quel que soit le type de la GDL testée (neuve, dégradée par immersion dans l'acide ou dégradée par voie électrochimique), les courbes courant-tension montrent un comportement très similaire lorsque la densité de courant est inférieure à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$. Dans cette région, les pertes de transfert de charges et les pertes ohmiques cinétiques notées sont plutôt liées aux propriétés de la membrane et aux électrodes. Par conséquent, la similitude des réponses obtenues est simplement due au fait que le même assemblage (membrane et électrodes) est utilisé au cours de la caractérisation électrochimique en pile. Comme on pourrait s'y attendre, la performance de la pile obtenue à forte densité de courant est la meilleure avec une GDL neuve.

Toutefois, quand la densité de courant est supérieure à $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$, une chute de tension plus importante est notée avec les GDL dégradées par comparaison à la GDL neuve. A $0,28 \text{ A.cm}^{-2}$, la tension des GDL immergée dans l'acide et dégradée à 1 V vs. ECS diminue de 100 et 140 mV respectivement, alors que dans le cas des GDL dégradée à $1,4 \text{ V vs. ECS}$, la déviation de la tension notée est de l'ordre de 260 mV . Cet écart de la tension à des hautes densités de courant est expliqué par l'augmentation des limitations de transport de masse suite à la corrosion de carbone et la perte d'hydrophobicité de la GDL vieillie. Les courbes courant-tension (V-I) et les courbes d'évolution de la puissance montrent que la dégradation de la GDL a une grande influence dans la région de transport de masse et par la suite sur la performance de la pile. Quand la GDL devient moins hydrophobe suite à la perte de carbone et l'oxydation de sa surface, sa capacité à évacuer l'eau devient plus faible. Par contre, la perte d'hydrophobicité n'est pas le seul facteur qui influe la performance de la pile. Ce sont plutôt tous les changements (morphologie, structure et composition) de la GDL qui impactent le fonctionnement en pile.

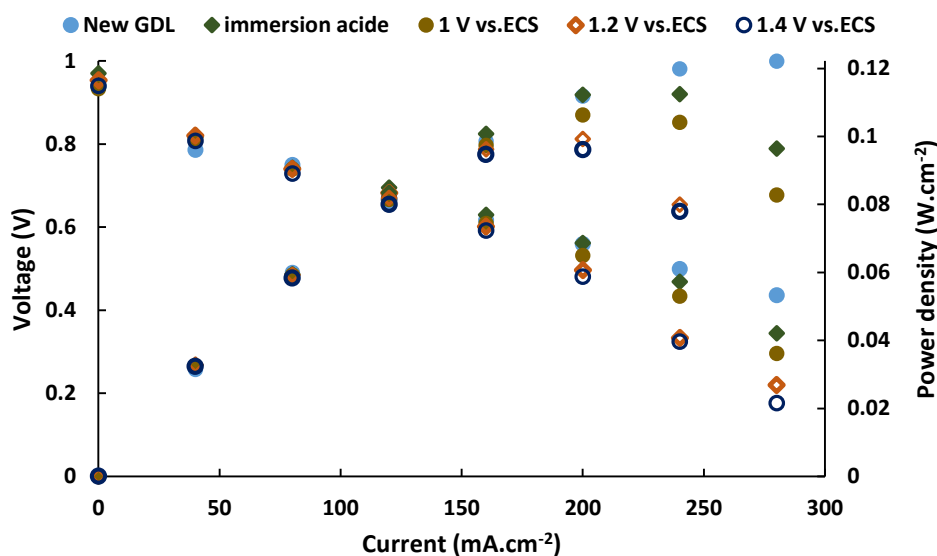


Figure 2- 30. Effet de la dégradation de la GDL sur la performance électrochimique de la pile, $T_{pile} = 42^{\circ}\text{C}$

Comme pour les courbes de polarisation, l'effet de la dégradation est aussi noté au niveau des puissances générées. Les GDL dégradées ont une puissance maximale plus faible que celle de la GDL neuve (Figure 3-30).

2.3.11.3 Spectres d'impédance

Bien que ce test n'ait duré que 10 minutes, la chronopotentiométrie à courant fixe montre que la tension délivrée par la pile dépend fortement de l'état de la GDL testée. La Figure 2-31 présente la réponse de la pile et les spectres d'impédance à 0,12 A.cm⁻² et 0,24 A.cm⁻². Quand la GDL est dégradée par immersion dans l'acide pendant 1000 heures, la tension en pile diminue légèrement à 0,24 A.cm⁻² par rapport à la GDL neuve (Figure 2-31.a). En revanche, cette diminution augmente respectivement de 3, 7 et 10 % avec les GDL vieilles à 1, 1,2 et 1,4 V vs. ECS. Ces résultats justifient l'influence du changement de la morphologie de la GDL après vieillissement sur le comportement électrochimique de la pile. En outre, quand le courant augmente, la teneur en eau au sein de la pile augmente.

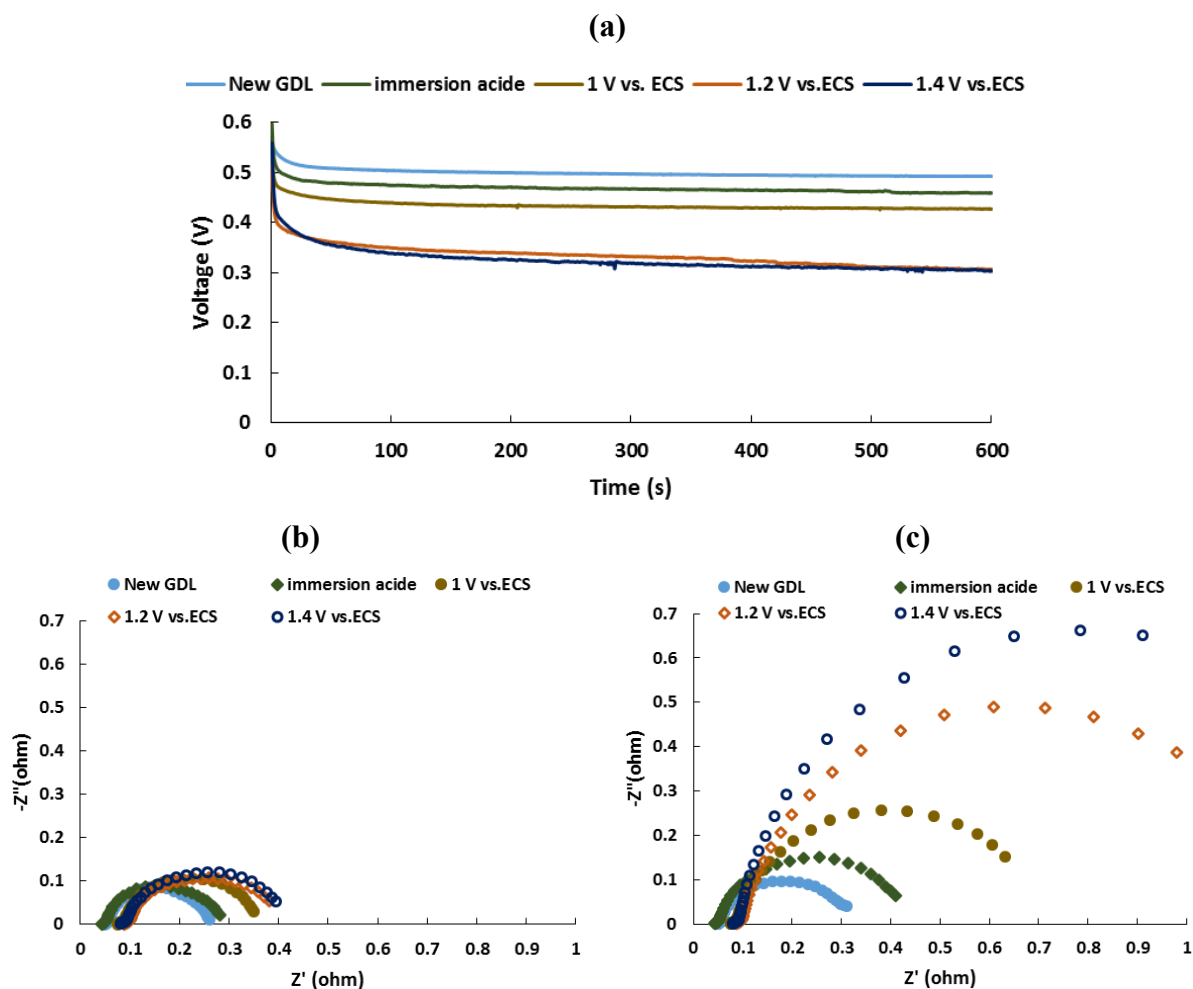


Figure 2- 31. Chronopotentiométrie et spectres d'impédance en fonction de la GDL montée
(a) CP-0,24 A.cm⁻² ; (b) SIE-0,12 A.cm⁻² ; (c) SIE-0,24 A.cm⁻²

Par conséquent, la structure poreuse de la GDL ainsi que celle de l'électrode sont facilement noyées gênant ainsi le transport des gaz vers les sites actifs d'où la diminution de la tension

observée. De plus, les GDL dégradées à 1,2 V et 1,4 V vs. ECS montrent une performance moins stable avec la présence des fluctuations de tension tout au long du test. (Cho et al, 2011) [80] ont expliqué ces fluctuations observées à un courant fixe par un noyage local de la GDL dû à une perte d'hydrophobicité locale et par la suite une distribution et passage non uniforme de l'eau au sein de la couche. Les limitations du transport des gaz et de l'eau sont aussi observées par spectroscopie d'impédance avec l'augmentation de la boucle à haute fréquence et par la suite l'augmentation de la résistance de diffusion, principalement à $0,24 \text{ A.cm}^{-2}$ (Figure 2-31.c). Les mesures SIE montrent aussi que la résistance ohmique de la cellule montée avec GDL neuve ou dégradée reste inchangée (Figure 2-31.b et c). Cet impact pourrait être lié à une dégradation de la morphologie et du caractère hydrophobe de cette couche, discutée ci-dessus. Après dégradation, la couche a perdu sa capacité à drainer l'eau en excès dans la pile ce qui accélère le noyage de la structure poreuse de la pile à combustible.

2.4 Conclusion

Le but de cette étude était de comprendre et d'identifier les phénomènes de dégradation d'une GDL en ex-situ. En conclusion, les résultats de différentes techniques d'analyse microscopique, spectroscopique et électrochimique combinées permettent de mieux comprendre les mécanismes du vieillissement des GDL. Avec la dégradation, les observations microscopiques montrent une morphologie et une structure des couches qui changent en fonction des conditions opératoires utilisées (acide, haut potentiel). De plus, les analyses spectroscopiques (XPS) indiquent une variation de la composition chimique entre une couche neuve et dégradée. En raison de ces changements, le caractère hydrophobe de la GDL diminue. D'après les observations menées au cours de cette étude préliminaire, plusieurs conclusions peuvent être faites :

- i. La dégradation de la GDL dépend fortement des conditions opératoires choisies. Par exemple, comparée aux autres tests, la corrosion électrochimique à 1,4 V vs. ECS montre une dégradation plus importante de la couche (MPS+MPL) et une performance en pile très faible (inférieure à $0,3 \text{ V}$ à $0,24 \text{ A cm}^{-2}$). En revanche, après immersion dans l'eau, la morphologie de la GDL est très similaire à celle d'une couche neuve.
- ii. Contrairement au MPS, la MPL contient deux composés fluorés (CF_2 et CF_xH_y par exemple). Cela est probablement dû au processus de fabrication du MPS et MPL. De plus, les changements des propriétés de la GDL sont davantage visibles à la MPL [77].
- iii. La dégradation d'une 24 BC est présente côté MPS et MPL. Par contre, chacune de ces couches présente un comportement qui dépend de sa nature et ses composants (résines, fibres, poudre de carbone). Le PTFE de la MPL se décompose, il a peut-être subi une réorganisation structurale, tandis que pour le MPS le PTFE reste stable après dégradation. De plus, la corrosion de carbone et l'oxydation de la surface sont beaucoup plus élevées côté microporeux.

- iv. Contrairement à ce qui a été mentionné dans l'étude (Schulze et al, 2005) (76) et (Yu et al, 2013) [87] par comparaison à une couche neuve, la teneur relative en carbone de la GDL dégradée diminue par contre, la teneur relative en fluor reste constante. Dans ce cas, la dégradation du fluor après vieillissement des GDL discutée dans la littérature n'est plus valable.
- v. Les changements structuraux après dégradation ont un impact majeur sur les mécanismes de transport des gaz réactifs, de l'eau liquide et de l'eau vapeur au sein de la pile à combustible ce qui explique la baisse de la performance en pile pour les GDL dégradée quel que soit le type de la dégradation (immersion ou oxydation électrochimique). Mais, malgré l'impact de la GDL sur le comportement d'une pile à combustible, aucun mécanisme de dégradation n'a pas été mis en évidence à ce jour.

Selon la littérature, les AST sont les méthodes expérimentales les plus adaptées pour mimer pour une longue durée le fonctionnement normal en pile. Cependant, compte tenu de la dégradation excessive ainsi que l'affaiblissement de la structure de la couche, ces méthodes reflètent-elles le vrai vieillissement des couches en pile ?

Pour comparer les résultats de la dégradation ex-situ de la GDL avec ceux d'un vieillissement en pile, le chapitre suivant s'intéresse à l'étude de la dégradation de la GDL et la pile obtenue après cyclage dynamique.

CHAPITRE 3 : VIEILLISSEMENT DE LA GDL ET DE LA PILE PAR CYCLAGE DYNAMIQUE- FUEL CELL DYNAMIC LOAD CYCLE

CHAPITRE 3 : VIEILLISSEMENT DE LA GDL ET DE LA PILE PAR CYCLAGE DYNAMIQUE- FUEL CELL DYNAMIC LOAD CYCLE..... 114

3.1	INTRODUCTION	114
3.2	METHODOLOGIE ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE	115
3.2.1	<i>Cyclage dynamique FCDLC</i>	115
3.2.2	<i>Description du banc du travail</i>	116
3.2.3	<i>Tests de caractérisation électrochimique</i>	117
3.2.3.1	Chronopotentiométrie	117
3.2.3.1	Courbes de polarisation.....	117
3.2.3.2	Voltammétrie cyclique (cyclic voltammetry, CV).....	118
3.2.3.3	Voltammétrie à balayage linéaire (linear sweep voltammetry, LSV).....	119
3.2.3.4	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	120
3.2.4	<i>Méthodologie suivie</i>	121
3.2.4.1	Conditions opératoires du FCDLC et quelques grandeurs importantes	121
3.2.4.2	Conditionnement.....	122
3.2.5	<i>Conditions opératoires des tests du diagnostic électrochimique</i>	123
3.2.5.1	Courbes de polarisation.....	123
3.2.5.2	Spectre d'impédance	123
3.2.5.3	Voltammétries linéaire et cyclique.....	125
3.3	CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE D'UNE GDL VIEILLIE PAR FCDCL.....	126
3.3.1	<i>Observations MEB et optiques</i>	126
3.3.2	<i>Distribution de fluor</i>	128
3.3.3	<i>Spectroscopie XPS</i>	129
3.3.4	<i>Angle de contact et analyses EDX</i>	131
3.4	RESULTATS DU CYCLAGE FCDLC.....	132
3.4.1	<i>Suivi de la réponse de la pile au cours du vieillissement</i>	132
3.4.2	<i>Évolution de la tension moyenne et du courant moyen au cours du cyclage</i>	133
3.4.3	<i>Évolution de la tension maximale</i>	135
3.4.4	<i>Évolution de la tension minimale</i>	136
3.4.5	<i>Perméation de l'hydrogène</i>	137
3.4.6	<i>Surface électroactive du catalyseur</i>	138
3.4.7	<i>Courbes courant-tension</i>	139
3.4.7.1	Conditions automobiles.....	140
3.4.7.2	Conditions humides.....	141
3.4.7.3	Conditions sèches.....	142
3.4.8	<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	143
3.4.8.1	Résistance ohmique.....	144
3.4.8.2	Résistance de transfert de charges.....	146
3.4.8.3	Résistance de diffusion	147
3.4.8.4	Résistance de polarisation.....	149
3.5	RESULTATS DU CYCLAGE D'UN AME AVEC GDL CATHODIQUE STRUCTUREE.....	150
3.5.1	<i>Evolution des tensions moyenne- minimale et maximale</i>	152
3.5.2	<i>Courbes de polarisation</i>	152
3.5.2.1	Conditions automobiles.....	152
3.5.2.2	Conditions humides.....	153
3.5.2.3	Conditions sèches.....	154
3.5.3	<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique</i>	156
3.5.4	<i>Voltammétries cyclique et linéaire</i>	157
3.6	CONCLUSIONS.....	158

LISTE DES FIGURES

Figure 3- 1. Profils courant- tension enregistrés sur une monocellule de 100 cm² durant un cycle FCDLC de 20 min (1200 s)..... 115

Figure 3- 2. Banc expérimental monté au LRGP 117

Figure 3- 3. Effet des surtensions de transfert de charges ($\eta_{c,ct}$, $\eta_{a,ct}$), polarisation ohmique (RI) et des surtensions de la diffusion ($\eta_{c,diff}$) sur la réponse électrochimique de la cellule (a : anode, c : cathode).
..... 118

Figure 3- 4. Circuit électrique équivalent pour une PEMFC..... 120

Figure 3- 5. Conditionnement des deux cellules REF1 et REF2 avant démarrage du cyclage FCDLC
..... 122

Figure 3- 6. Images MEB d'une GDL neuve (1) et montée en pile (FCDCL) (2) (a_1 , a_2) côté MPS ; (b_1 , b_2) côté MPL..... 127

Figure 3- 7. Images prises par microscope optique d'une GDL côté MPL (grossissement *250) (a) MPL neuve ; (b) MPL après 500 heures de cyclage (FCDLC) 127

Figure 3- 8. (a) Distribution du fluor, (b) profils de concentration de C, F et O d'une coupe transversale d'une 24 BC après vieillissement en pile par cyclage pendant 500 heures 128

Figure 3- 9. (a) Distribution du fluor ; (b) profils de concentration de C, F et O d'une coupe transversale d'une partie de l'AME après vieillissement en pile par cyclage pendant 1023 heures 128

Figure 3- 10. Décomposition des spectres C1s d'une GDL montée en pile et vieillie par cyclage pendant 500 heures (a) MPS ; (b) MPL 129

Figure 3- 11. Spectres O1s d'une GDL dégradée en pile (a) MPS ; (b) MPL..... 130

Figure 3- 12. Variation du débit d'air pendant le cyclage FCDLC 131

Figure 3- 13. Réponse de la pile en cyclage FCDLC après 1 h, 100 h et 930 h (a) REF1 ; (b) REF2 133

Figure 3- 14. Evolution de la tension et de la densité de courant moyennes des cellules REF1 et REF2
..... 134

Figure 3- 15. Evolution de la moyenne la tension à courant nul des REF1et REF2 durant le cyclage.
..... 136

Figure 3- 16. Evolution de la moyenne de tension minimale à 1 A.cm⁻² 137

Figure 3- 17. Flux d'hydrogène perméant à travers la membrane des cellules REF1 et REF2..... 138

Figure 3- 18. Surface électroactive normalisée (par rapport à l'état initial après maturation) des cellules REF1 et REF2 durant le vieillissement 139

Figure 3- 19. Courbes courant-tension durant le test du vieillissement dans des conditions automobiles (a) REF1, (b) REF2 140

Figure 3- 20. Courbes courant-tension durant le test du vieillissement dans les conditions humides (a) REF1, (b) REF2..... 141

Figure 3- 21. Courbes courant-tension durant le test du vieillissement dans les conditions humides (a) REF1, (b) REF2..... 143

Figure 3- 22. Résistance ohmique R_{ohm} des cellules testées (REF1, REF2) vieilles durant le FCDLC (a) 0,3 A.cm⁻², (b) 0,7 A.cm⁻²et (c) 1,1 A.cm⁻² 145

Figure 3- 23. Résistance de transfert de charges ($R_{ct,c}$) des cellules (REF1, REF2) vieilles durant le FCDLC (a) 0,3 A.cm⁻², (b) 0,7 A.cm⁻²et (c) 1,1 A.cm⁻² 146

Figure 3- 24. Résistance de diffusion (R_{diff} , c)des cellules testées (REF1, REF2) (a) 0,3 A.cm⁻², (b) 0,7 A.cm⁻² et (c) 1,1 A.cm⁻² 148

Figure 3- 25. Résistance de polarisation ($R_{ct,c} + R_{diff,c}$) (a) 0,3 A.cm⁻², (b) 0,7 A.cm⁻² et (c) 1,1 A.cm⁻²
..... 149

Figure 3- 26. Brève description de la fabrication de la GDL avec un gradient d'hydrophobicité..... 151

Figure 3- 27. (a) Courbes de polarisation de l'AME avec GDL modifiée dans les conditions automobiles, (b) écart de la tension de la pile entre t=0 et t= 500 heures pour la REF1, la REF2 et l'AME-GDL modifiée..... 153

Figure 3- 28. (a) Courbes de polarisation de l'AME avec GDL structurée dans les conditions humides, (b) déviation de la tension de la pile entre $t=0$ et $t= 500$ heures pour la REF1, la REF2 et l'AME-GDL modifiée..... 154

Figure 3- 29. (a) Courbes de polarisation de l'AME avec GDL structurée dans les conditions sèches, (b) déviation de la tension de la pile entre $t=0$ et $t= 500$ heures pour la REF1, la REF2 et l'AME-GDL modifiée..... 155

Figure 3- 30. Variation de la résistance ohmique R_{ohm} et résistance de transfert à la cathode $R_{ct,c}$ de l'AME avec la GDL structurée à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, $0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ et $1,1 \text{ A.cm}^{-2}$ 156

Figure 3- 31. Variation de la résistance de diffusion R_{diff} et résistance de polarisation $R_{ct,c} + R_{diff}$ de l'AME avec la GDL structurée à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, $0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ et $1,1 \text{ A.cm}^{-2}$ 157

Figure 3- 32. Variation de la surface active et de la quantité d'hydrogène perméant au cours du cyclage 158

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3- 1. Les différentes conditions opératoires..... 123

Tableau 3- 2. Résultats de la décomposition des spectres XPS d'une MPL neuve et MPL montée en pile et vieillie par cyclage..... 130

Tableau 3- 3. Résultats de la décomposition des spectres XPS d'un MPS neuf et MPS montée en pile et vieillie par cyclage..... 130

Tableau 3- 4. Comparaison des mesures EDX et angle de contact d'une GDL montée en pile et vieillie par cyclage à celles d'une GDL neuve (côté MPS et MPL)..... 132

Tableau 3- 5. Variation de la perte de tension des assemblages en fonction du temps du cyclage 135

CHAPITRE 3 : VIEILLISSEMENT DE LA GDL ET DE LA PILE PAR CYCLAGE DYNAMIQUE- FUEL CELL DYNAMIC LOAD CYCLE

3.1 Introduction

A l'heure actuelle, la pile de type PEM apparaît comme une source d'énergie innovante en particulier pour les applications automobiles. Cependant, pour satisfaire les exigences technologiques du marché international, les deux principales difficultés à surmonter sont son coût élevé et sa durabilité relativement faible. A cet effet, l'office américain de l'efficacité énergétique et de l'énergie renouvelable (EERE) envisage d'augmenter la durabilité de la pile à combustible de 5000 h et 6000 h pour les applications automobiles et stationnaires d'ici 2017 et 2020 avec une perte de performance de moins de 10%. On peut s'attendre à ce que la dégradation de la PEMFC soit plus importante dans des conditions opératoires extrêmes « agressives » telles que le cyclage du potentiel [94] ou le cycle dynamique (cycle de conduite) ou le cycle démarrage/arrêt [95] observés dans les applications transport que dans des conditions stationnaires. Le but de cette étude est d'évaluer l'impact du cycle de conduite (FCDLC : Fuel Cell Dynamic Load Cycle) sur la durabilité de la PEMFC [96]. De plus, une étude préliminaire sur l'utilisation de GDL ayant une répartition de PTFE entre l'entrée et la sortie de la pile sera présentée par la suite. Le FCDLC a été conçu selon une norme standard européenne pour simuler le fonctionnement réel d'un véhicule à long terme (\approx 5000-10000 heures). La première partie de ce chapitre décrit le cyclage FCDLC en tant que test de vieillissement mis en œuvre au LRGP pour la dégradation in-situ des assemblages (AME-GDL). Les tests de caractérisation et les conditions opératoires utilisés au cours de cette étude seront détaillés dans la deuxième partie. La caractérisation physicochimique d'une GDL dégradée in-situ ainsi que le diagnostic électrochimique réalisé périodiquement pendant le test du vieillissement permet d'étudier la variation des propriétés des différents composants de la cellule ainsi que l'effet du FCDLC sur la performance et sur la durée de vie, comme décrit dans ce chapitre (Sections 3.3 et 3.4). Enfin la dernière partie du chapitre présente des résultats du cyclage d'un AME avec une GDL avec une teneur en PTFE non uniforme (gradient) entre l'entrée et la sortie de la pile sont présentés. Le but de cette étude est de comprendre comment la performance électrique de la pile pourrait être améliorée en présence du gradient d'hydrophobicité entre l'entrée et la sortie.

3.2 Méthodologie et caractérisation électrochimique

Cette partie décrit principalement la mise au point du banc d'essai sous pression et le protocole expérimental suivi pour la dégradation ainsi que la caractérisation électrochimique de la pile.

3.2.1 Cyclage dynamique FCDLC

Afin de cibler les applications automobiles, le protocole expérimental in-situ est défini suivant la norme européenne mentionnée plus haut pour simuler le fonctionnement d'une pile à combustible pour les applications automobiles (fuel cell vehicle, FCV). Le principe du cyclage dynamique repose sur le suivi de la variation de la tension délivrée par la pile à laquelle on impose un profil de courant au cours du temps entre 0 et 1 A cm⁻². Ce type de test est adopté par les chercheurs en raison de son impact sur la performance de la pile et de ses différents composants. Selon la littérature, le cyclage dynamique affecte la performance d'une pile à combustible et ses composants beaucoup plus que le fonctionnement à long terme en état stationnaire. Le vieillissement des assemblages est ainsi conduit par un cyclage électrique « Fuel Cell Dynamic Load Cycle: FCDLC » [97] d'une durée de 20 minutes : la Figure 3-1 donne un exemple pour une monocellule de 100 cm² en termes de courant imposé et de réponse en tension. Plusieurs phases de vieillissement de 100 h (soit 300 cycles) environ seront imposées à la cellule. Après chaque phase de cyclage, une série de tests de caractérisation, présents par la suite, sera mené pour suivre l'avancement du processus de vieillissement des composants de la pile, dont les GDLs. Nous nous sommes fixé *a priori* pour cette étude une durée de test du vieillissement comprise entre 500 et 1000 heures.

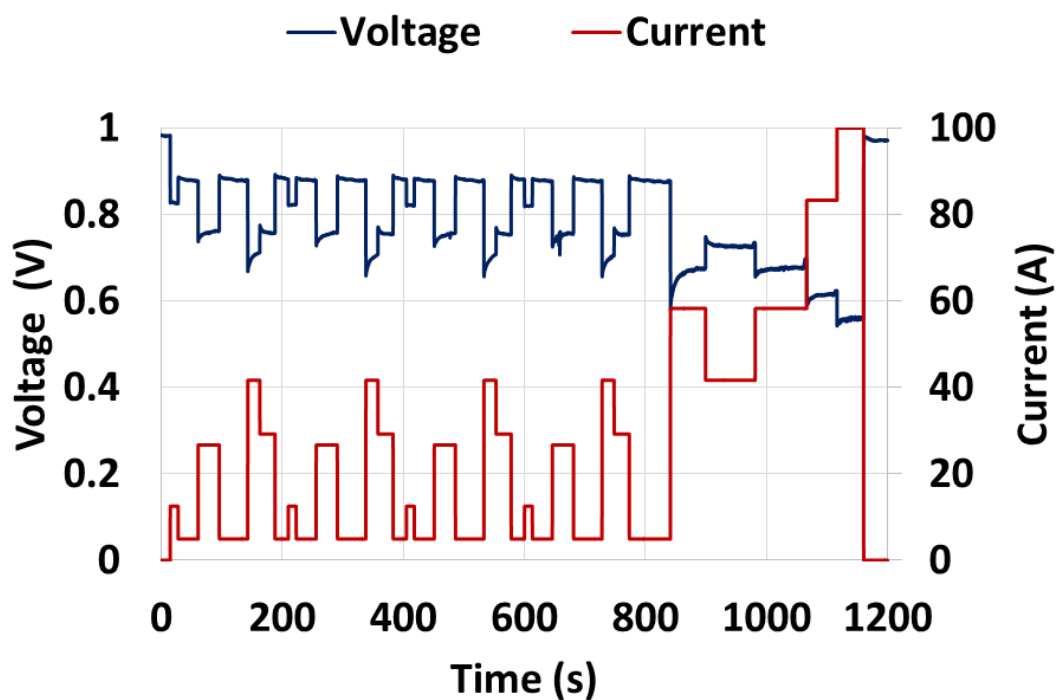


Figure 3- 1. Profils courant- tension enregistrés sur une monocellule de 100 cm² durant un cycle FCDLC de 20 min (1200 s)

3.2.2 Description du banc du travail

Le banc d'essai présenté en Figure 3-2 a été conçu et installé au LRGP. Celui-ci est composé de débitmètres massiques de la marque Brooks Instrument, d'humidificateurs fabriqués au laboratoire, de deux bains thermostatés (Huber), d'une monocellule de 100 cm² (UBzM), d'une pompe péristaltique, de deux capteurs de pression, de deux électrovannes, d'un coffret d'alimentation électrique conçu et réalisé au laboratoire et d'une charge Kikusui (I max -132 A). Les humidificateurs consistent en un garnissage d'anneaux type Rashig faits à partir d'une grille fine en acier traversé par le gaz à humidifier. Un serpentín interne permet la circulation de l'eau de thermostatation [98]. Les transferts de matière sont suffisamment intenses pour que le gaz soit saturé en vapeur d'eau à la température T_{hum} , comme l'ont montré des tests préliminaires [98,99]. La comparaison des pressions de vapeur saturante à T_{hum} et la température de fonctionnement de la pile T_{pile} , donne accès à l'humidité relative du gaz injecté dans la pile. L'apport d'eau déminéralisée aux humidificateurs est assuré par une pompe péristaltique (Masterflex L/S modèle 7518-10) afin de faire tourner la cellule sans discontinuer pendant le test du vieillissement à pression supérieure à la pression atmosphérique.

- A la sortie des humidificateurs, les gaz sont saturés en eau à T_{hum} .
- Les températures des gaz en amont et en aval de la cellule sont contrôlées par des sondes de contrôle de température. De plus, pour éviter la condensation de la vapeur d'eau présente dans les gaz réactifs, des cordons chauffants sont installés à la surface des tuyaux à l'entrée et à la sortie de la pile.
- La pile est maintenue à une température T_{pile} fixée à 80°C pour nos essais.
- Chaque sortie des gaz de la pile est connectée à une boucle de régulation alimentée par le coffret électrique. Il s'agit d'un capteur de pression de la marque Keller, dont la gamme de mesure s'étend de 0 à 3 bars relatifs, et d'une électrovanne de la marque Brukert, montés en série qui permettent de maintenir les gaz sous pression tout au long du fonctionnement. La régulation des électrovannes est assurée par des régulateurs de type PID.
- En aval de la pile (électrovanne), les flux anodique et cathodique sont refroidis à température ambiante pour condenser une grande partie de l'eau contenue. Les fractions recueillies pourraient permettre de faire le bilan de matière en eau du système.
- L'outil de contrôle et d'acquisition a été mis au point au laboratoire par S. Raël. Pour l'analyse et l'exécution des données, nous disposons d'une carte DSpace 2401. Cette carte DS fournit un logiciel de traitement « ControlDesk » qui permet de gérer, de contrôler et d'automatiser les tests. L'exécution du programme en temps réel sera une dernière étape après la conception graphique du modèle à étudier ainsi que sa compilation avec l'outil MATLAB Simulink.



Figure 3- 2. Banc expérimental monté au LRGP

3.2.3 Tests de caractérisation électrochimique

3.2.3.1 Chronopotentiométrie (CP)

La Chronopotentiométrie est une technique d'étude des systèmes électrochimiques. Elle consiste à mesurer le potentiel d'une électrode (ou la tension de la cellule) au cours du temps à courant constant fixé (point de fonctionnement). Il s'agit d'un outil permettant l'étude de la stabilité électrochimique de la cellule. La CP donne des indications sur les pertes de la performance de la cellule et sur la stabilité en termes de réponse électrochimique de la pile à une demande de courant. De manière analogue, la chronoampérométrie (CA) présente le même principe que la CP mais en suivant l'évolution du courant au cours du temps à potentiel ou tension constant(e).

3.2.3.1 Courbes de polarisation

A partir de la mesure des potentiels et des densités de courant correspondantes obtenue par chronopotentiométrie ou chronoampérométrie, il est possible de tracer une courbe courant-tension connue sous le nom de courbe de polarisation. Cette courbe caractérise le comportement électrochimique stationnaire d'une cellule ainsi que sa performance en fonction de la densité de courant. Le tracé de la courbe de polarisation d'une pile permet donc de caractériser les pertes de performance électrochimique en fonction du temps, de vérifier l'état du système et l'effet de différents paramètres (température de fonctionnement, stœchiométries des gaz à l'anode et à la cathode, humidité relative de ces gaz etc.) sur le fonctionnement de la cellule.

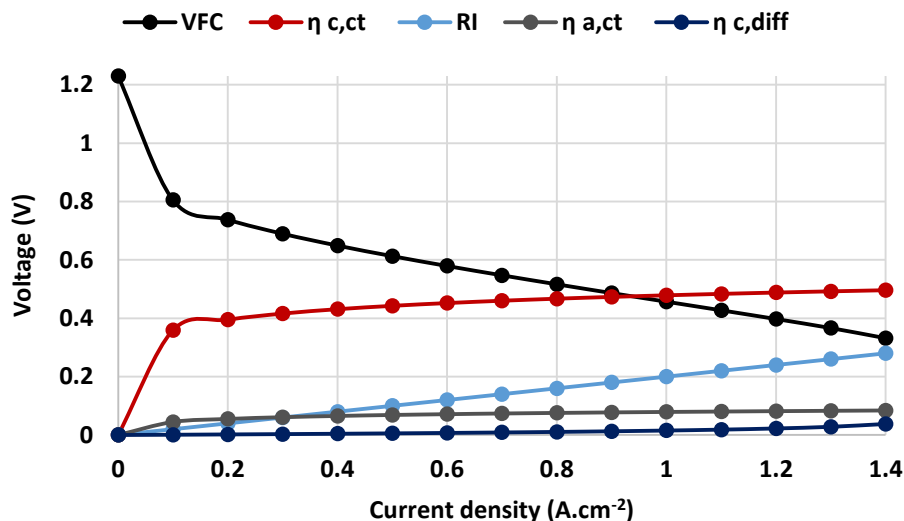


Figure 3- 3. Effet des surtensions de transfert de charges ($\eta_{c,ct}$, $\eta_{a,ct}$), polarisation ohmique (RI) et des surtensions de la diffusion ($\eta_{c,diff}$) sur la réponse électrochimique de la cellule (a : anode, c : cathode).

A courant nul, le potentiel d'une électrode est déterminé par la loi de Nernst à partir du potentiel standard de cette électrode dans les conditions de température et de pression considérées. Théoriquement, à 25 °C et avec une pression des gaz à l'entrée de 1 Atm, la tension aux bornes de la cellule à l'équilibre thermodynamique, V_0 , égale à la différence des potentiels de la cathode et de l'anode à l'équilibre, $E_{c,0}$ et $E_{a,0}$ respectivement, est donnée par :

$$V_0 = E_{c,0} - E_{a,0} = \frac{\Delta G_{f,H_2O}}{2F} = 1,229 V (25^\circ C, 1 Atm) \quad \text{Eq.3-1}$$

En théorie, la tension à vide de la cellule (Open circuit voltage, OCV) devrait être égale à V_0 , mais en raison de la diffusion indésirable de l'hydrogène à travers la membrane, et d'autres phénomènes physicochimiques de la pile [100], la tension à vide est souvent de l'ordre de 1 V, voire moins. De plus, la tension de la pile délivrant un courant I est différente de la tension réversible, comme le montre l'Eq.3-2.

Cette différence est due à la dissipation de l'énergie par l'existence de surtensions, relative à la résistance ohmique de l'électrolyte (membrane) et des autres constituants de la pile, à la polarisation d'activation due au transfert électronique à l'anode et à la cathode et enfin à la surtension de diffusion causée par la vitesse finie des transferts de matière.

$$V = V_0 - R.I - \eta_{a,ct} - |\eta_{c,ct}| - \eta_{a,diff} - |\eta_{c,diff}| \quad \text{Eq.3-2}$$

La Figure 3.3 montre un exemple des différentes contributions de la surtension et de la tension de cellule en fonction de la densité de courant.

3.2.3.2 Voltammétrie cyclique (cyclic voltammetry, CV)

La voltammétrie cyclique est une technique de caractérisation permettant d'étudier les réactions d'oxydo-réduction qui se déroulent à la surface d'une électrode, de décrire l'activité catalytique de cette électrode et aussi, dans le cas de la pile à membrane, de mesurer la surface électroactive réelle de l'électrode, ECSA [101]. Son principe repose sur le suivi du courant de la cellule

résultant de différents phénomènes électrochimiques suite à une variation de la tension de l'électrode dans une cellule. Cette variation de potentiel ou de tension consiste en un balayage aller-retour : pour la pile à membrane, le protocole consiste à injecter de l'hydrogène à l'anode et un gaz inerte dans l'autre compartiment. Le balayage est fait entre 0 à 1 V vs. ENH à une vitesse de balayage comprise entre 10 et 100 mV.s⁻¹. Le courant mesuré est en fait le courant d'adsorption des protons générés du côté anodique et ayant migré à la cathode pour donner Pt-H en consommant un électron par proton. Le potentiel de l'anode ne variant que très peu, cette électrode joue quasiment le rôle d'électrode de référence et de contre électrode.

Le potentiel de l'anode est limité à 1 V vs. ENH pour éviter l'oxydation du carbone et du catalyseur platine utilisé. L'ECSA est calculée, à partir de la quantité de charge produite (désorption de l'hydrogène [99]) sur le catalyseur, Q , après avoir déduit la contribution capacitive de cette charge (estimée à partir des plateaux de courant anodique et cathodique entre 0,05 et 0,5 V environ) et en tenant compte de la charge spécifique du platine polycristallin (cas usuel du catalyseur dans une pile), Q_{Pt} , égale à 210 $\mu\text{C cm}^{-2} \text{ Pt}$, et la vitesse de balayage du potentiel, dV/dt :

$$ECSA = \frac{Q_H}{Q_{Pt} \cdot \frac{dV}{dt}} = \frac{Q - Q_{capacitive}}{Q_{Pt} \cdot \frac{dV}{dt}} \quad \text{Eq.3-3}$$

3.2.3.3 Voltammétrie à balayage linéaire (linear sweep voltammetry, LSV)

Dans une PEMFC, la membrane est un électrolyte sélectif qui permet le passage des protons et de l'eau. Lors du fonctionnement de la pile pour une longue durée essentiellement, cette membrane perd sa sélectivité conduisant ainsi à la perméabilité ou courant de fuite de l'hydrogène, d'oxygène ou même d'électrons. En pile, la mesure du taux de perméation des gaz permet de quantifier la dégradation de la membrane suite à la formation de fissures ou de trous, ce qui affectera par conséquent la durabilité de la PEMFC. Afin de quantifier l'importance de cette fuite, on alimente l'anode en hydrogène, la cathode en gaz inerte : l'hydrogène perméant vers la cathode sera oxydé à la surface de cette électrode, si son potentiel le permet. La méthode par LSV consiste à faire balayer linéairement la tension de cellule, quasiment égale au potentiel de la cathode, entre 0 et 1V vs. ENH à faible vitesse (moins de 10 mV.s⁻¹). Au cours de la mesure, l'oxydation du dihydrogène est très rapide au-delà de 0,3 V vs. ENH et la courbe courant vs. tension présente un plateau diffusionnel dont la hauteur (en Ampères) est proportionnelle au flux de fuite d'hydrogène (mole.s⁻¹) selon la loi de Faraday. Le courant mesuré aux alentours de 0,4 V vs. ENH est appelé le courant de fuite de la membrane, exprimé en A ou A.cm⁻². Puisque le flux indésirable d'hydrogène est affecté par les conditions d'hydratation de la membrane, on convient généralement de saturer les gaz en vapeur d'eau ($T_{hum} = T_{pile}$) ce qui permettra de suivre l'évolution du courant de fuite au cours des essais de longue durée en cyclage.

3.2.3.4 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

L'étude de la PEMFC par Spectroscopie d'impédance électrochimique permet de distinguer les diverses contributions aux surtensions. Il s'agit d'une méthode intrusive qui consiste à imposer une tension (ou un courant) possédant une valeur continue et une composante sinusoïdale à la cellule résultant en un courant i (ou une tension V), possédant lui aussi une composante sinusoïdale de même fréquence si le système reste linéaire. L'impédance Z du système est définie comme le rapport des composantes sinusoïdales de la tension et du courant : en utilisant la notation complexe des variables électriques, l'impédance Z est une grandeur complexe, possédant un terme réel, Z' et une partie imaginaire, Z'' . La spectroscopie d'impédance dans son principe repose sur un balayage en fréquence autour d'un point de fonctionnement (tension ou courant) en présence d'une perturbation de faible amplitude. Cette amplitude est choisie pour rester dans le domaine de linéarité et de stationnarité de la cellule où l'impédance ne dépend pas de l'amplitude. Les résultats obtenus en termes d'impédance électrochimique sont présentés sous la forme des diagrammes de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') et de Bode (module de Z et déphasage en fonction de la fréquence d'excitation).

Pour l'interprétation des spectres, le système pile à combustible est assimilé à un circuit électrique équivalent (Figure 3-4) qui permet d'identifier les différents processus dynamiques apparaissant dans la pile à combustible. Le choix de ce circuit équivalent a été guidé par des travaux antérieurs dans le groupe [104] ou ailleurs et repose sur l'observation de phénomènes physiques. Ce circuit comporte une résistance ohmique, R_{ohm} , englobant le transport des protons dans la membrane et les résistances de contact, et deux circuits en parallèle pour les deux électrodes de la pile. Pour l'anode, une résistance de transfert de charge $R_{ct,a}$ est en parallèle d'un élément à phase constante (CPE), qui est une extension mathématique d'une capacité C . Un CPE est caractérisé par la pseudo-capacité Q et un exposant n : l'écart de n à la valeur idéale de 1 traduit l'écart de l'interface électrochimique de celle d'une capacité idéale C . Le circuit relatif à la cathode est identique à celui de l'anode, avec des grandeurs Q_c , n_c et $R_{ct,c}$ mais comporte de plus un élément de Warburg, W , qui exprime l'existence de limitation diffusionnelle au voisinage de la cathode. L'impédance complexe du Warburg, est fonction de la résistance diffusionnelle, $R_{d,c}$, et du temps caractéristique τ_d . Dans un spectre d'impédance de Nyquist pour une pile apparaît souvent une boucle à hautes fréquences traduisant les phénomènes de transfert de charge aux deux électrodes, et une autre à plus basses fréquences relative au contrôle partiel par les transferts de matière ; dans certains cas, ces deux boucles peuvent se recouvrir en partie [98].

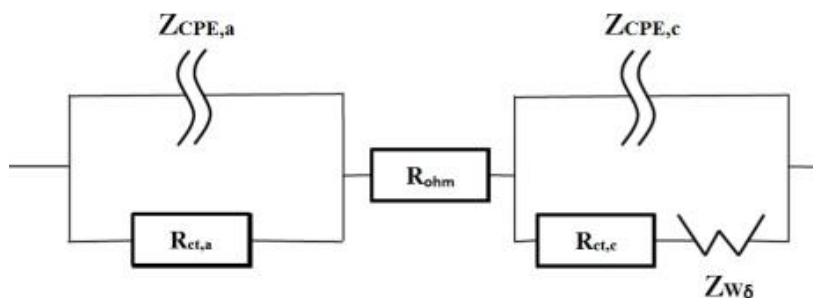


Figure 3- 4. Circuit électrique équivalent pour une PEMFC

La mesure de l'impédance à intervalles réguliers au cours d'un essai de longue durée permet le suivi de ce système au cours du temps. On peut ainsi étudier la variation de la résistance interne ainsi que l'état d'humidification de la membrane. Elle permet aussi d'analyser les phénomènes du transport de matière au sein de la couche de diffusion et de charge à l'interface ainsi que les mécanismes à l'interface GDL/couche catalytique. C'est donc une méthode de caractérisation de l'influence de la structure des électrodes, de l'électrolyte et de la GDL sur la performance de la cellule en fonctionnement.

3.2.4 Méthodologie suivie

3.2.4.1 Conditions opératoires du FCDLC et quelques grandeurs importantes

Au cours de cette étude, les conditions opératoires correspondent aux normes standards européennes avec une température de fonctionnement maintenue à 80°C. La cellule sera alimentée des deux côtés en gaz sous une pression de 1,5 bars. A l'entrée de la pile, l'humidité relative des deux réactifs est de 50% avec des stœchiométries de 1,2 et 2 pour l'hydrogène et l'air respectivement.

➤ Humidités relatives des gaz (RH)

L'humidité relative des réactifs à l'entrée est un paramètre important à contrôler afin d'avoir une meilleure gestion en eau. Ce paramètre influe sur la conductivité protonique ainsi que sur la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène ce qui affecte par la suite la performance de la cellule. Comme nous l'avons introduit plus haut, ce paramètre est défini comme :

$$RH = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}(T_{cell})} = \frac{P_{sat}(T_{hum})}{P_{sat}(T_{cell})} \quad \text{Eq.3-4}$$

La teneur en eau dans les différentes régions de la pile est le résultat de plusieurs phénomènes :

- Dans le compartiment cathodique : l'eau est apportée par l'air humidifié à l'entrée et elle est produite aussi par la réaction de réduction de l'oxygène.
- Dans le compartiment anodique, en plus de l'eau éventuellement apportée par le courant d'hydrogène, l'eau diffuse le plus souvent de la cathode vers l'anode sous l'effet du gradient d'activité (de concentration).
- Par électro-osmose, l'eau est transférée de l'anode vers la cathode lors du transfert de protons sous l'effet du champ électrique.

On définit souvent un coefficient de partage α pour caractériser l'importance et la direction du transport global de l'eau au sein de la pile. Il est défini comme le rapport du flux d'eau d'échange produite et récupérée à l'anode ($J_{H_2O,exchange}$) sur le débit d'eau produit dans le compartiment cathodique par la réaction de réduction ($J_{H_2O,product}$).

$$\alpha = \frac{J_{H_2O,exchange}}{J_{H_2O,product}} \quad \text{Eq.3-5}$$

➤ Fonctionnement en pile

A l'entrée, le flux de l'alimentation des réactifs doit être défini selon le flux d'électrons échangés au cours de la réaction J_e , correspondant au courant I produit par la pile. Il est déterminé à partir de la loi de Faraday :

$$J_e = \frac{I}{F} \quad \text{Eq-3.6}$$

Avec :

$$F : \text{constante de Faraday} \quad (96485,4 \text{ C.mol}^{-1})$$

Pour assurer un bon fonctionnement de la pile jusqu'à la sortie, les réactifs doivent être introduits avec un certain excès. On va définir des facteurs stœchiométriques en hydrogène et en oxygène de l'air, respectivement λ_{H_2} et λ_{air} . Les flux molaires en gaz introduits tiennent également compte du fait qu'une molécule d'hydrogène oxydée produit 2 électrons qu'alors que 4 électrons sont consommés par la réduction d'une molécule d'oxygène :

$$J_{H_2} = \lambda_{H_2} \frac{I}{2F} \quad \text{Eq.3-7}$$

$$J_{air} = \lambda_{air} \frac{I}{4F} \frac{1}{y_{O_2}} \quad \text{Eq.3-8}$$

Avec y_{O_2} est le titre molaire en oxygène dans l'air, égal à 21%.

3.2.4.2 Conditionnement

Avant de lancer le cyclage FCDLC, tout AME neuf sera conditionné par CP, pendant 16 heures à 1 A cm^{-2} , selon le protocole recommandé par CEA-Liten. Les conditions d'humidité relative des gaz à l'entrée et de température de la pile sont identiques aux conditions opératoires automobiles (50 % HR et T_{pile} de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 1,5 bar). La première caractérisation de la cellule est à faire juste après le conditionnement : ces résultats nous serviront de valeurs de référence des propriétés et des performances de la pile.

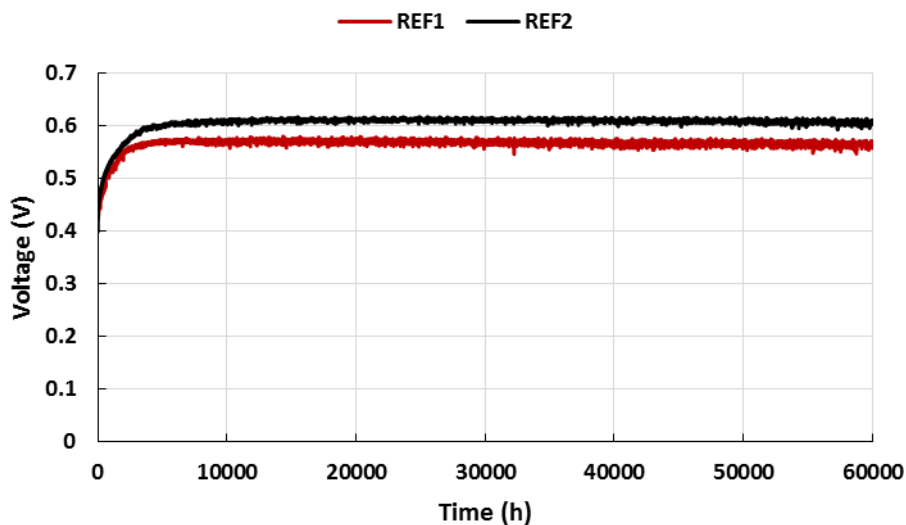


Figure 3- 5. Conditionnement des deux cellules REF1 et REF2 avant démarrage du cyclage FCDLC

La Figure 3-5 montre les résultats du conditionnement des AME (REF1 et REF2) avant leur dégradation par FCDLC. La REF 1 est un assemblage constitué d'une membrane de Nafion HP® avec des électrodes contenant respectivement 0,2 mg de Pt et 0,4 mg (Pt-Co) à la cathode et à l'anode. Pour la REF2, la composition des électrodes a été inversée (par erreur) ce qui explique sa tension plus élevée que celle présentée par REF1. Une GDL commerciale (SGL 24 BC) a été placée de chaque côté dans le cas des REF1 et REF2. Les résultats du cyclage de ces cœurs de pile seront détaillés par la suite.

3.2.5 Conditions opératoires des tests du diagnostic électrochimique

3.2.5.1 Courbes de polarisation

Comme préconisé par CEA-Liten, pour tout test de caractérisation effectué au cours de la thèse, trois différentes conditions seront étudiées. Ces conditions, présentées ci-dessous (Tableau 3-1), permettent de caractériser la variation de la réponse de la pile avant et après chaque cycle de vieillissement.

Tableau 3- 1. Les différentes conditions opératoires

	conditions « automobiles »	conditions sèches	conditions humides
RH	50 %	20%	100 %
T_{pile} (°C)	80	80	60
λ_{H₂}/λ_{air}	1,2 / 2	1,2 / 2	1,2 / 2

Lors de la caractérisation, on commence par les conditions « automobiles », le courant varie par pas de 0,5 A, la tension correspondante est mesurée, jusqu'à atteindre un courant de 10 A (0,1 A.cm⁻²). Ensuite, le pas en courant est augmenté à 1 A pour les courtes mesures en CP, jusqu'à 130 A (limite de la charge). La procédure globale dure 30 min c'est-à-dire en moyenne une mesure de tension à courant fixé chaque 13 s. Pour les deux autres conditions d'humidification, le même principe est utilisé.

3.2.5.2 Spectre d'impédance

Une fois les trois courbes de polarisation enregistrées, on revient aux conditions opératoires initiales c'est-à-dire les conditions « automobiles ». Nous avons considéré la série des courants suivante pour les spectres d'impédance : 10A, 30 A, 50 A, 70 A, 90 A, 110 A, 130A (soit pour une densité de courant variant de 0,1 à 1,3 A cm⁻²). Pour toute valeur de densité de courant, et de tracer le spectre d'impédance, un suivi de tension est fait pendant 10 minutes pour effectuer les mesures SIE à l'état stationnaire. Le spectre sera enregistré entre 10 kHz et 0.1 Hz, réparti sur 50 points (soit 10 points par décade). Vu que le courant maximal du potentiostat (VS-booster (VMP3B-80A) utilisé durant cette étude est limité à 80 A, la charge KIKUSUI (132 A)

CHAPITRE 3 : VIEILLISSEMENT DE LA GDL ET DE LA PILE PAR CYCLAGE DYNAMIQUE- FUEL CELL DYNAMIC LOAD CYCLE

est branchée en parallèle au potenstistat et à la pile afin de pouvoir enregistrer des spectres à forte densité de courant ($i > 0,9 \text{ A.cm}^{-2}$).

3.2.5.3 Voltammétries linéaire et cyclique

Avant de lancer les tests, hydrogène et argon sont introduits dans la pile à $300 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ et sont humidifiés à 100%. Les mesures ne peuvent être faites qu'après avoir vérifié que la tension à l'OCV est très faible (inférieure à 90 mV) c'est-à-dire en absence quasi totale d'oxygène. Dans notre cas :

- Pour la CV, une série de trois cycles de balayage aller-retour sera effectuée de 0,05 V à 0,6V vs. ENH à $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Pour la mesure en LSV, le potentiel de l'électrode de travail est varié entre 0,05 V et 0,6 V vs. ENH avec une vitesse de balayage de $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les tests CV, LSV sont réalisés à l'aide d'un potentiostat (VSP)-booster (VMP3B-80) multivoies (Biologic) et l'acquisition des données est faite avec le logiciel EC-Lab.

3.3 Caractérisation physicochimique d'une GDL vieillie par FCDCL

L'objectif général de la thèse est de comprendre les phénomènes du vieillissement de la GDL ainsi que l'effet des conditions opératoires sur la dégradation de cette couche (chapitre 2). Dans le même contexte, l'impact du cyclage dynamique de conduite FCDLC sur les mécanismes du vieillissement de la GDL a été étudiée par voie électrochimique après 500 heures de fonctionnement. Cette partie décrit les résultats des observations microscopiques (MEB) et spectroscopiques (XPS, ATG, EDX, etc.) de GDL montées côté cathode et utilisées pendant des tests de longue durée en cyclage. Hormis les observations optiques faites à Nancy, ces observations ont été conduites au CEA Liten. Pour des modalités pratiques, toutes les observations n'ont pu être conduites en même temps, et pendant la même période de la thèse, ce qui fait que deux GDL montées en pile et ayant subi le même type de cyclage ont été : l'une suite à un essai de 500 heures seulement (après l'arrêt forcé de cet assemblage) et l'autre après une durée de cyclage d'environ 1000 heures. Cette analyse est conduite de manière principalement qualitative, également en comparaison avec l'analyse faite après les essais ex-situ (Chapitre 2), ce qui rend possible pour cette discussion l'utilisation de deux GDL de même nature initiale et vieillie selon la même procédure.

Pour le premier essai de 500 heures, un AME commercial Solvicore a été utilisé (les résultats de cet AME n'ont pas été montrés dans ce manuscrit, il s'agit d'un essai préliminaire qui a été réalisé pour valider le banc d'essai). Pour cet assemblage, deux GDL 24 BC ont été simplement déposées côté anode et cathode au cours du montage de la pile.

3.3.1 Observations MEB et optiques

La Figure 3-6 présente des observations MEB côté MPS et MPL d'une GDL neuve et une autre montée en pile et cyclée pendant 500 heures environ. Ces images ne montrent aucune trace d'endommagement de la structure après fonctionnement en pile. La MPL et le MPS de cette couche ont un aspect similaire à ceux de la couche neuve. Par comparaison, les observations faites sur les différentes surfaces des MPL dégradées suite à leur exposition à des conditions extrêmes (Chapitre 2-section 2.3.2) montrent une forte dégradation de la surface des couches vieillies à 1,2 et 1,4 V vs. ECS, avec le détachement local du matériau et la corrosion d'une partie des matériaux carbonés.

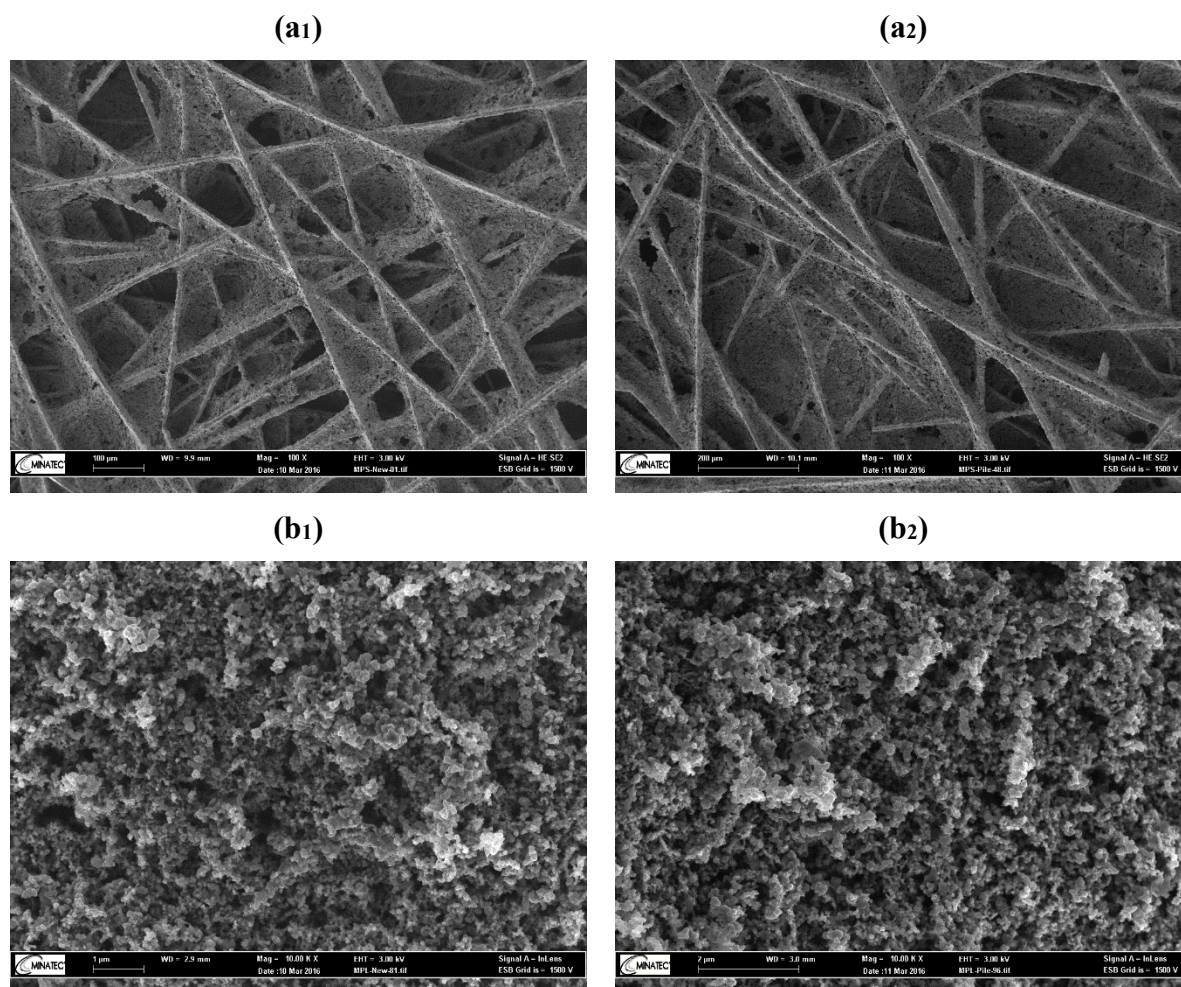


Figure 3- 6. Images MEB d'une GDL neuve (1) et montée en pile (FCDC) (2) (a1, a2) côté MPS ; (b1, b2) côté MPL

Comme pour les images MEB, les observations faites par microscopie optique côté MPL indiquent une surface lisse avec la présence de fissures (Figure 3-7.b) semblables à celle d'une MPL neuve (Figure 3-7.a).

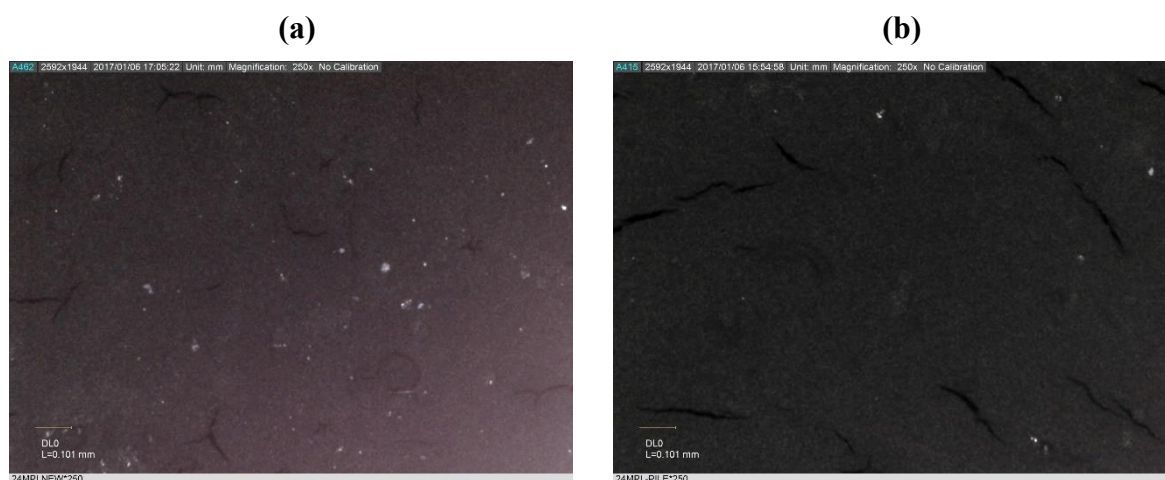


Figure 3- 7. Images prises par microscope optique d'une GDL côté MPL (grossissement *250) (a) MPL neuve ; (b) MPL après 500 heures de cyclage (FCDC)

3.3.2 Distribution de fluor

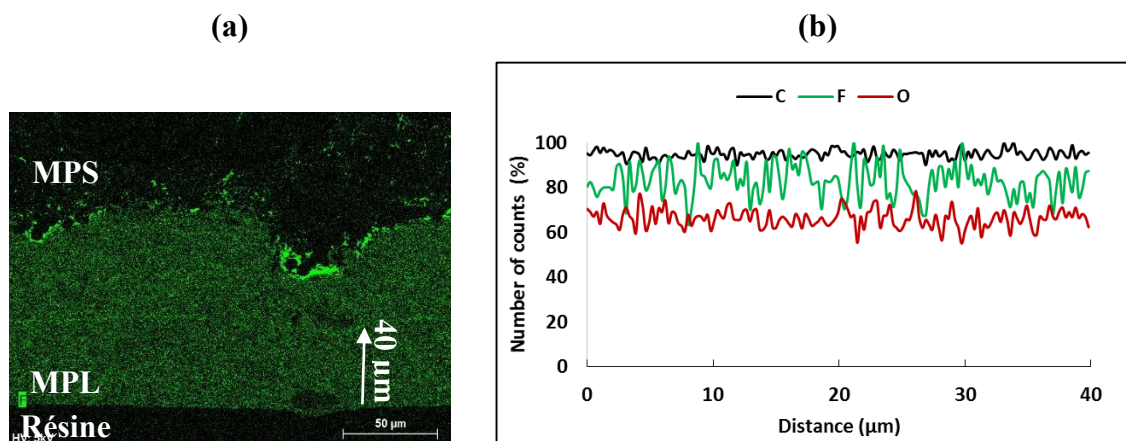


Figure 3- 8. (a) Distribution du fluor, (b) profils de concentration de C, F et O d'une coupe transversale d'une 24 BC après vieillissement en pile par cyclage pendant 500 heures

Les résultats de la distribution du fluor à l'intérieur de la MPL après 500 heures sont présentés dans la Figure 3-8. L'imagerie et la microanalyse EDX réalisées sur une épaisseur de la MPL de 40 µm (cette épaisseur a été choisie afin de pouvoir comparer les résultats de la GDL dégradée en pile à ceux des GDL dégradées en ex-situ) montrent une homogénéité au niveau de la distribution du fluor, oxygène et carbone analysée. Par comparaison à la MPL dégradée à fort potentiel (1,2 et 1,4 V vs. ECS, chapitre 2-section 2.3.4), ces résultats n'évoquent pas l'oxydation de la surface de la MPL et pas davantage la corrosion de carbone. Ces observations ont été aussi confirmées par l'analyse d'un AME complet (membrane, électrodes et GDL) qui avait été cyclé en pile pendant 1023 heures (Figure 3-9). Dans le cas l'AME monté pendant 1000 heures, la GDL n'a pas pu être extraite car collée à l'assemblage complet, de fait seules les analyses par cartographie EDX ont été réalisées.

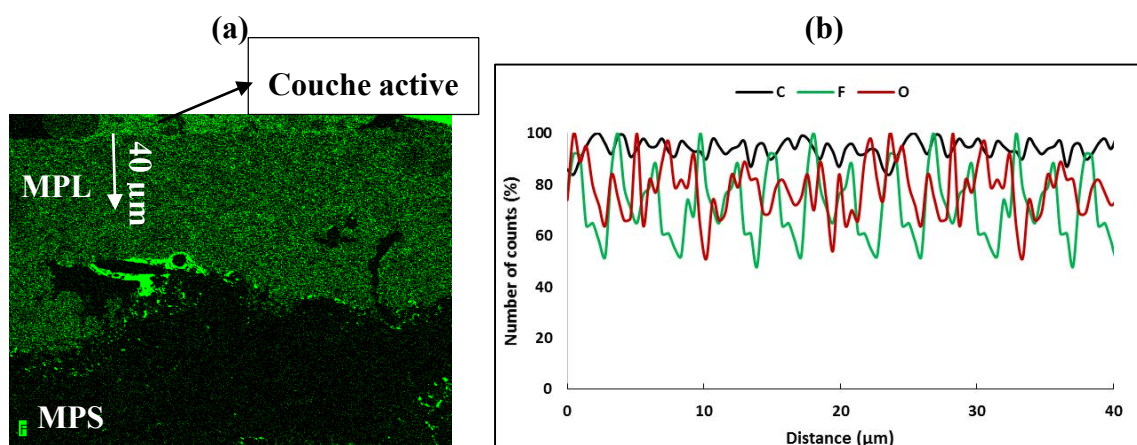


Figure 3- 9. (a) Distribution du fluor ; (b) profils de concentration de C, F et O d'une coupe transversale d'une partie de l'AME après vieillissement en pile par cyclage pendant 1023 heures

Les observations microscopiques (MEB, microscope optique et EDX) ne révèlent pas de dégradation de la structure de la GDL montée en pile. Contrairement aux AST ex-situ, le cyclage FCDLC pendant quelques centaines d'heures n'a pas d'impact visible sur la structure

de la GDL. Pour confirmer ou non cette hypothèse, la structure chimique de la GDL après 500 h de fonctionnement en pile a été analysée par XPS.

3.3.3 Spectroscopie XPS

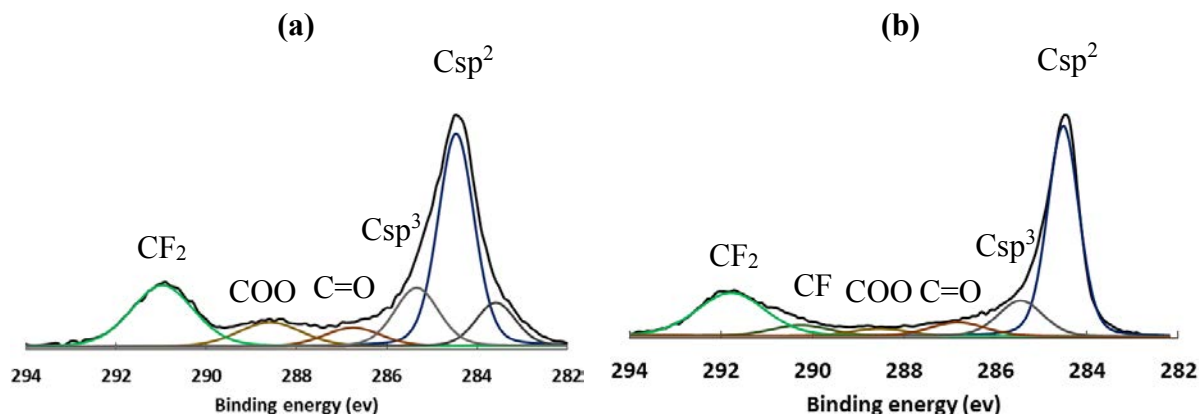


Figure 3- 10. Décomposition des spectres C1s d'une GDL montée en pile et vieillie par cyclage pendant 500 heures
(a) MPS ; (b) MPL

Les Figure 3-10 et 3-11 présentent la décomposition des spectres C1s et O2p du MPS et de la MPL de la GDL montée en pile durant 500 heures de cyclage. Comme pour les GDL 24 BC neuve et dégradée par vieillissement en ex-situ (Chapitre 2- section 2.3.1.1), le spectre C1s de la MPL (Figure 3-10.b) présente deux pics situés à forte énergie de liaison (> 290 eV) indiquant ainsi la présence de deux types de composés fluorés. Après 500 heures de fonctionnement, les rapports CF_2/sp^2+sp^3 et CF/sp^2+sp^3 (pourcentage de composé de type CF_2 et CF par rapport à la teneur en carbone totale présente à la surface analysée) restent identiques à ceux de la MPL neuve (Tableau 3-2). Par comparaison aux MPL dégradées en ex-situ, la distribution des composés fluorés de la MPL montée en pile n'est pas influencée par le cyclage de longue durée. Cependant, le caractère C sp³ de cette MPL augmente après 500 heures de fonctionnement en pile. Cette augmentation évoque l'existence de processus de réduction de la double liaison C=C en C-C, la nature de ces processus restant encore à être trouvée. Après 500 heures en cyclage FCDLC la teneur en composés oxygénés avec une liaison C=O a doublé (on a défini pour le Tableau 3-2 le rapport R1 comme étant le rapport de la teneur de la liaison C=O de la couche étudiée sur celle de la couche neuve). Le rapport R2 a été défini de façon similaire pour les liaisons C-O). Par contre, l'oxydation de la MPL dégradée en ex-situ est beaucoup plus marquée par comparaison au cyclage FCDLC avec des ratios de l'ordre de 11,9, 9, 12,5 et 12,8 pour les MPL dégradées par immersion acide et par voie électrochimique à 1, 1,2 et 1,4 V respectivement (Chapitre 2).

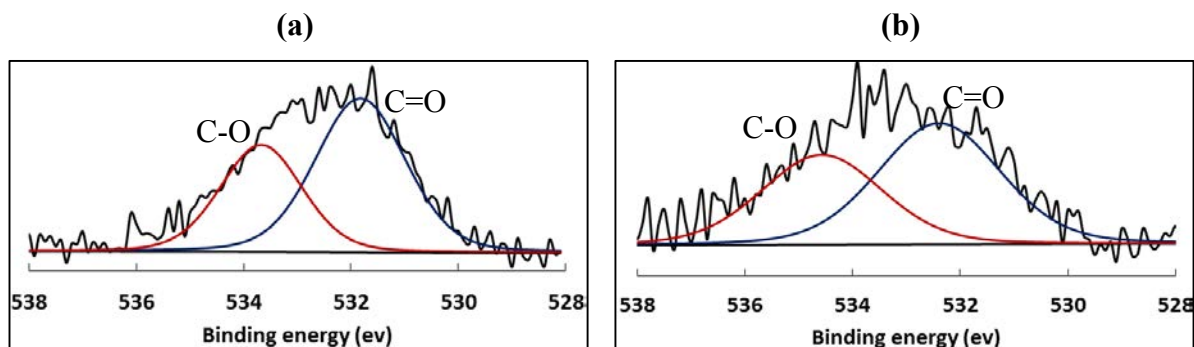


Figure 3- 11. Spectres O1s d'une GDL dégradée en pile
(a) MPS ; (b) MPL

Tableau 3- 2. Résultats de la décomposition des spectres XPS d'une MPL neuve et MPL montée en pile et vieillie par cyclage

	Csp ² / sp ² +sp ³	C-O/ sp ² +sp ³	C=O/ sp ² +sp ³	CF/ sp ² +sp ³	CF ₂ / sp ² +sp ³	CF ₂ /F1s	R1 (C=O)	R2 (C-O)
MPL New	0,74	0,15	0,07	0,04	1,4	0,5	1	1
MPL Pile	0,8	0,19	0,08	0,04	1,4	0,5	1,9	1,1

Tableau 3- 3. Résultats de la décomposition des spectres XPS d'un MPS neuf et MPS montée en pile et vieillie par cyclage

	sp ² / sp ² +sp ³	C=O/ sp ² +sp ³	COO/ sp ² +sp ³	CF ₂ / sp ² +sp ³	CF ₂ /F1s	R1 (C=O)	R2 (C-O)
MPS New	0,68	0,09	0,04	0,77	0,48	1	1
MPS Pile	0,73	0,11	0,08	0,65	0,45	2,7	1

Les résultats de la décomposition de la MPL montrent que le cyclage pendant 500 heures de la pile n'affecte pas la teneur et la nature des composés fluorés côté MPL tandis que le rapport CF₂/ (sp²+sp³) calculé pour la couche macroporeuse indique une diminution de la teneur en fluor (Tableau 3-3) après cyclage. Bien que le vieillissement ex-situ des GDL présente des conditions extrêmes et que la structure de la GDL ait été gravement dégradée, la teneur en fluor n'avait pratiquement pas varié (Chapitre 2-section 2.3.1.1). Cette diminution a été confirmée par analyse EDX réalisées (Tableau 3-4). Les résultats différents observés après dégradation ex-situ et in-situ pourraient être liés à des mécanismes de vieillissement différents. Pour expliquer la diminution (certe modérée) de la teneur relative en fluor observée côté MPS, l'hypothèse qui pourrait être tirée est la suivante :

En pile, le MPS est déposé du côté des canaux d'écoulement des gaz : il est donc en contact direct avec les gaz (air ou hydrogène). Pendant un cycle, l'air circulant à l'intérieur de la pile est humide avec un débit compris entre 0,663 et 4,418 L.min⁻¹ (en fonction du courant appliqué,

Figure 3-12). Même si le débit moyen d'air qui circule n'est pas très élevé ($1,24 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), la vitesse du gaz, estimée en considérant les 23 canaux (section $0.4 \times 0.3 \text{ mm}^2$) en parallèle de la plaque, est comprise entre 4 et $26,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette circulation forcée en continu pourrait provoquer le détachement des composants du MPS par érosion progressive. Il est connu (chapitre 2) que la présence d'humidité dans le gaz accentue le vieillissement par érosion. Le PTFE présent dans cette couche est appliqué à la surface soit par pulvérisation ou immersion et est ainsi plus directement exposé que les fibres de carbone qui constituent la matrice du MPS. Ceci pourrait expliquer l'érosion du PTFE du MPS, se traduisant par la diminution de la concentration du PTFE.

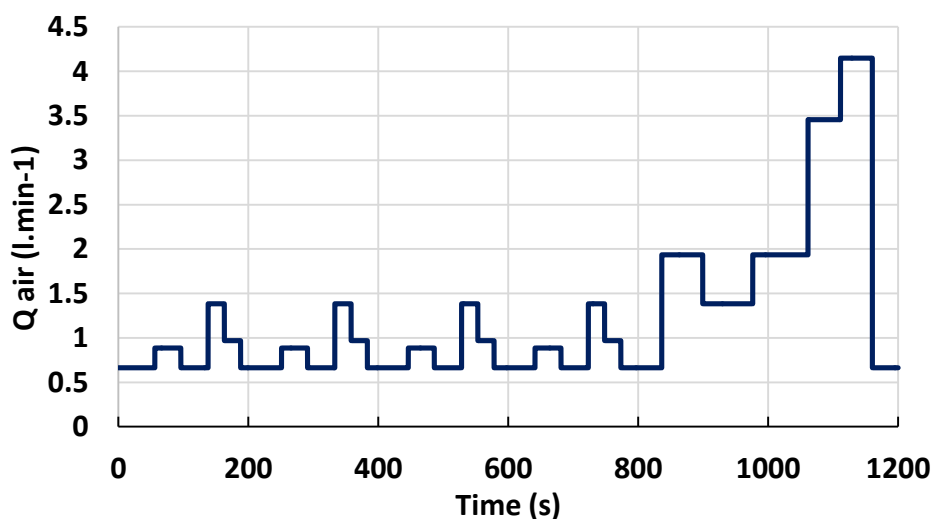


Figure 3- 12. Variation du débit d'air pendant le cyclage FCDLC

En plus de la diminution du pourcentage du PTFE (CF_2), les analyses XPS montrent aussi une augmentation de la teneur en oxygène suite à l'oxydation des fibres de carbone surtout en présence d'eau à l'intérieur (gaz humide et produit de la réaction d'oxydoréduction). Cette augmentation est aussi observée par EDX (Tableau 3-4). Par ailleurs, en ce qui concerne les composés carbonés, comme pour la MPL, le caractère C sp^3 augmente côté MPS avec le cyclage FCDLC. Contrairement à ce que révèlent les résultats obtenus par microscopie (Figures 3-6 et 3-7), les analyses XPS ont montré un changement structural de la GDL, en particulier côté MPS. Le fonctionnement in-situ dégrade davantage le MPS que la MPL.

3.3.4 Angle de contact et analyses EDX

D'après le Tableau 3-4, la diminution de l'angle de contact traduisant une certaine perte d'hydrophobicité des côtés MPL et MPS est en accord avec les résultats obtenus par XPS. Contrairement aux GDL dégradées par AST (soit immersion, soit par oxydation électrochimique), la diminution de l'angle de contact est plus élevée côté MPS (-5°) que sur la MPL (-3°). Ceci pourrait être dû à la fois à l'oxydation des fibres et à la diminution de la teneur en fluor (par érosion). Il faut toutefois rappeler que, en comparaison avec d'autres travaux publiés sur le vieillissement de GDL décrits dans le Chapitre 1, cette perte d'hydrophobicité et cette baisse de teneur de fluor en surface sont assez modestes (voire négligeables).

Tableau 3- 4. Comparaison des mesures EDX et angle de contact d'une GDL montée en pile et vieillie par cyclage à celles d'une GDL neuve (côté MPS et MPL)

	EDX-%C	EDX-%F	EDX-%O	θ (°)
MPS New	70	27,8	1,9	141
MPS vieilli	72,9	23,9	3,2	136
MPL New	70,7	27,1	2,1	142
MPL vieillie	71,5	26 ,1	2,4	139

Les résultats des analyses microscopiques et spectroscopiques obtenus après dégradation de la GDL pendant 500 heures en pile montre que le cyclage n'a pas beaucoup d'impact sur la structure et la composition de la couche. En tenant compte des AST ex-situ (Chapitre 2) et in-situ, les résultats de ces tests montrent que la dégradation de la GDL dépend fortement des conditions opératoires des tests.

3.4 Résultats du cyclage FCDLC

3.4.1 Suivi de la réponse de la pile au cours du vieillissement

La Figure 3-13, présente les cycles FCDLC des deux cellules testées enregistrés après différentes durées de cyclage : 0 h, puis 100 h et quasiment en fin de vie des cœurs de pile, soit après 930 heures de fonctionnement. Les profils de tension enregistrés au cours du temps de la REF1 et REF2 montrent que lors d'un appel en courant (passage d'une valeur de courant I à une autre durant le cyclage), la tension chute soudainement avec un dépassement négatif (overshoot). Après quelques secondes, la tension ré-augmente à nouveau pour atteindre un état stationnaire stable. A la fin du cyclage, ce dépassement devient plus marqué. Il est aussi visible que la tension délivrée par la pile (REF1 et REF2) diminue à la fois avec le temps de la densité de courant (Figure 3-13). Comme discuté dans les travaux de (Lin et al, 2009) [103], la diminution de la tension pour la REF1 et la REF2 est plus prononcée à fortes densités du courant. Pour les deux cœurs de pile, la diminution de la tension au cours des 100 premières heures est de l'ordre de respectivement de 20, 40 et 50 mV à 0,05, 0,58 et 1 A.cm⁻². Cet écart est doublé après 930 heures de cyclage pour le deuxième assemblage (Figure 3-13.b). En comparaison à REF2, la perte de la tension de la REF1 est du même ordre de grandeur à des densités de courant inférieures à 0,4 A.cm⁻². Par contre, à fortes densités de courant, la tension de la REF1 diminue beaucoup plus (Figure 3-13.a) pour atteindre 155 mV à 1 A.cm⁻² après 930 heures en cyclage (au lieu d'environ 100 mV avec REF2).

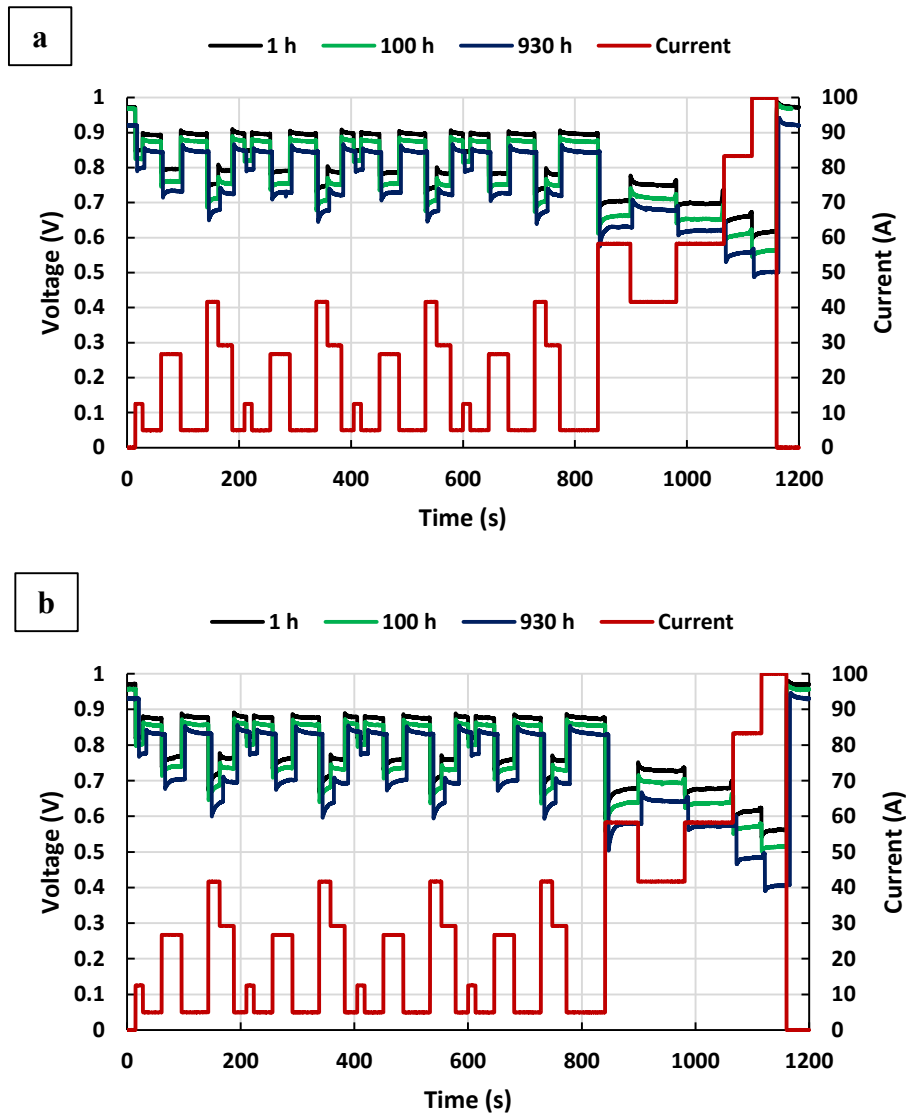


Figure 3- 13. Réponse de la pile en cyclage FCDLC après 1 h, 100 h et 930 h
(a) REF1 ; (b) REF2

3.4.2 Évolution de la tension moyenne et du courant moyen au cours du cyclage

L'évolution de la tension et de la densité de courant moyens au cours de vieillissement des cellules REF1 et REF2 est présentée Figure 3-14. Il s'agit de la moyenne des tensions et des courants calculée par cycle.

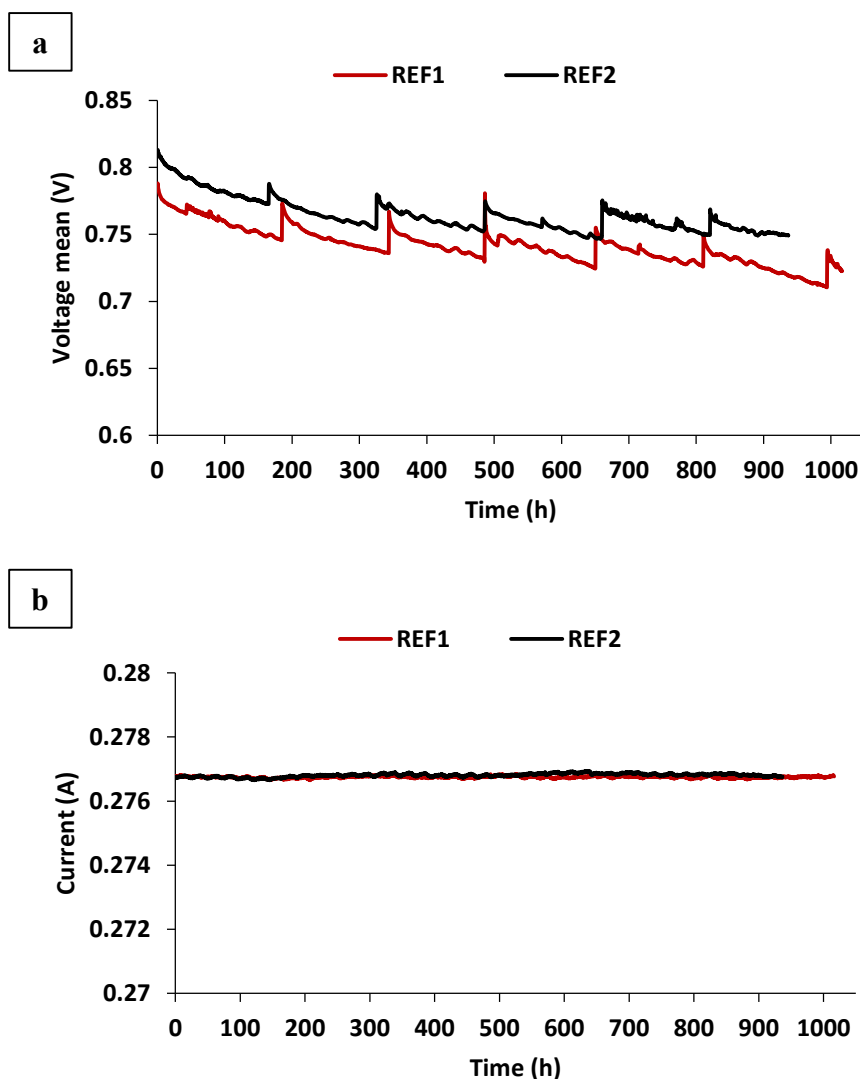


Figure 3- 14. Evolution de la tension et de la densité de courant moyennes des cellules REF1 et REF2

D'après la Figure 3-14.a, la tension moyenne des REF1 et REF2 présente un profil en dent de scie : après toute caractérisation électrochimique, et notamment après les mesures en voltammétrie, la tension de la cellule se retrouve à un niveau plus élevé, mais elle décroît à nouveau après le redémarrage du test du vieillissement. Ce comportement a été discuté dans plusieurs ouvrages dont les travaux de (Borup et al, 2007) [77] où ils l'identifient comme une dégradation réversible des composants de la pile lors des essais de longue durée. La récupération temporaire de la tension observée après les tests de caractérisation électrochimique est due probablement à l'amélioration de la gestion de l'eau au sein de la pile ainsi qu'à la réduction de l'oxyde de Pt à la surface du catalyseur [99,77] lors des balayages à faible potentiel de la cathode ($E < 0,6$ V vs. ENH). La tendance de la tension moyenne délivrée par la pile au cours du temps peut nous informer sur l'état de la cellule étudiée ainsi que sur la dégradation de sa performance suite au cyclage dynamique. Même si la valeur de la tension des deux cellules testées est différente (Figure 3-14.a), l'évolution de leur comportement au cours du temps est significativement similaire. En ce qui concerne la densité de courant, les deux cellules REF1 et REF2 produisent un courant avec une densité moyenne égale à $0,2768 \text{ A.cm}^{-2}$ (Figure 3-14.b). La réponse des deux cœurs de pile se dégrade avec le temps de fonctionnement avec des baisses

de la tension discutées précédemment (Figure 3-14). Même s'il ne s'agit pas de la même composition à la cathode et à l'anode, la perte de la tension moyenne des assemblages vieillis au cours du cyclage est du même ordre de grandeur avec une vitesse de dégradation ($V_{\text{dégradation}}$) de respectivement 155 et 138 $\mu\text{V.h}^{-1}$ entre deux caractérisations de l'état de santé de la pile pour les assemblages REF1 et REF2. Le Tableau 3- 5 présente la vitesse de dégradation en tension entre deux caractérisations tout au long du cyclage. La vitesse de la dégradation montre que la tension moyenne de la pile diminue plus fortement au cours des premiers cycles du vieillissement puis semble ralentir eu cours de cyclage comme le montrent la Figure 3-14.a et le Tableau 3- 5.

Tableau 3- 5. Variation de la perte de tension des assemblages en fonction du temps du cyclage

REF1	t (h)	0-	185-	344-	505-	650-	810-
		185 h	344 h	505 h	650 h	810 h	1017 h
	$V_{\text{dégradation}}$	167	168	155	155	131	157
	($\mu\text{V.h}^{-1}$)						
REF2	t (h)	0-	165-	325-	486-	659-	820-
		165 h	325 h	486 h	659 h	820 h	936 h
	$V_{\text{dégradation}}$	198	157	129	122	117	105
	($\mu\text{V.h}^{-1}$)						

Bien qu'il ne s'agisse pas des mêmes conditions opératoires (P_{atm} , H_2 sec et air humide à 62%), des travaux antérieurs de l'équipe [99] ont montré que le vieillissement de la pile en état stationnaire à une densité de courant fixe de $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, est moins marquée que celui en cyclage FCDLC avec une vitesse de dégradation de $3 \mu\text{V.h}^{-1}$ après 1500 heures. Ce résultat met en évidence l'impact du cyclage FCDLC sur la dégradation de la performance de la pile.

3.4.3 Évolution de la tension maximale

La Figure 3-15 représente la variation de la moyenne de la tension maximale aux bornes des cellules étudiées (REF1 et REF2) pendant le cyclage FCDLC. L'évolution de la tension maximale au cours du cyclage est identique à celui de de la tension moyenne présentée précédemment (profil en dent de scie).

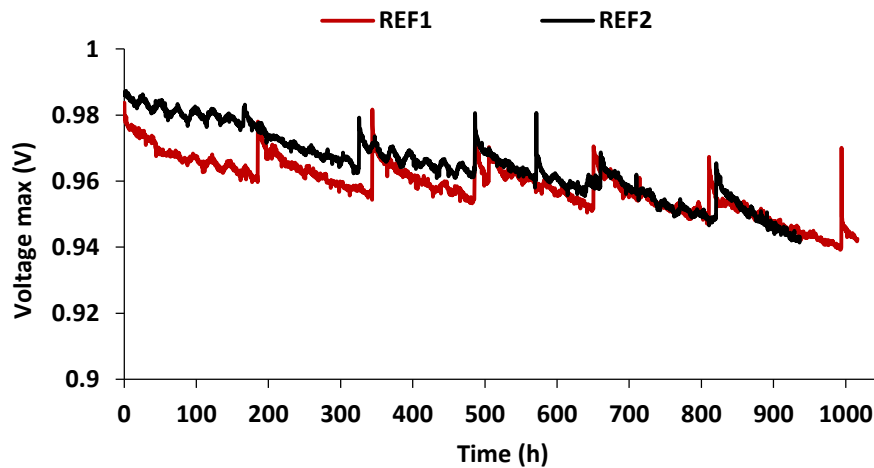


Figure 3- 15. Evolution de la moyenne la tension à courant nul des REF1 et REF2 durant le cyclage.

Pour une pile à combustible, la tension maximale correspond à sa tension délivrée à courant nul (OCV : Open Circuit Voltage). Comme pour les travaux de (Lin et al, 2009) [103], le cyclage dynamique (FCDLC) affecte la valeur de l'OCV qui diminue régulièrement au cours du temps de fonctionnement avec une vitesse de dégradation respectivement de 95 et 86 $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ sur l'ensemble du cyclage pour la REF1 et la REF2. Contrairement à l'évolution de la tension moyenne, les deux cellules testées montrent que le taux de perte de la tension maximale est plutôt élevé à la fin de l'essai de longue durée. Ce comportement est lié à l'augmentation de la densité de fuite à travers la membrane au cours du temps : Il s'agit d'une dégradation irréversible de la membrane (formation de trous ou de fissures dans la structure du polymère) ainsi que de la couche catalytique (diminution de la surface électrochimique active) conduisant par conséquent à une variation irréversible de l'OCV. La diminution de la valeur de l'OCV a aussi été observée dans les travaux de (Lin et al, 2014) [96].

3.4.4 Évolution de la tension minimale

Les profils de l'évolution de la tension minimale moyenne calculée par cycle pendant la phase à 1 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ des cellules REF1 et REF2 sont présentés dans la Figure 3-16. Contrairement aux moyennes de la tension maximale et de la tension moyenne, la récupération temporaire de la tension lors de redémarrage du cyclage après chaque caractérisation s'avère nettement moins élevée. Les fluctuations très importantes observées surtout en fin des tests sont dues principalement à la présence d'eau en aval de la pile qui impacte la régulation de la pression du banc d'essai (électrovanne et capteur de pression). La tension minimale moyenne a tendance à baisser en fonction du temps de vieillissement avec une vitesse de dégradation de l'ordre de 135 et 78 $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ pour la REF1 et la REF2 respectivement.

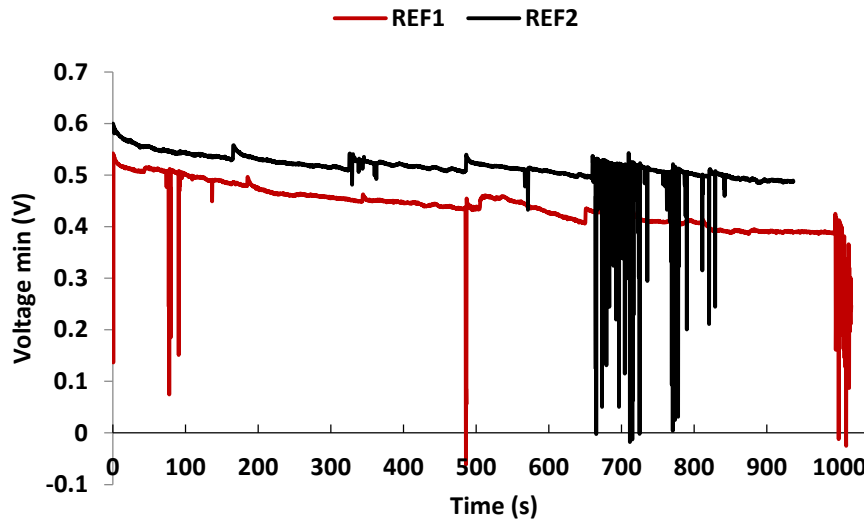


Figure 3- 16. Evolution de la moyenne de tension minimale à 1 A.cm^{-2}

En comparaison avec la variation de l'OCV, la tension de la cellule avec les deux assemblages REF1 et REF2, se dégrade beaucoup plus à forte densité de courant. Ceci confirme les observations discutées dans la section (3.4.1). D'après la littérature [103], l'augmentation de la perte de tension avec la densité de courant au cours de temps traduit un contrôle plus important par les cinétiques de transfert de matière en fin de vie des assemblages.

3.4.5 Perméation de l'hydrogène

La Figure 3-17 montre l'évolution au cours du vieillissement de la quantité d'hydrogène perméant à travers la membrane déterminée par voltammétrie linéaire (LSV). Pendant les 700 premières heures, la densité de fuite des cellules REF1 et REF2 sont respectivement de l'ordre de $1,3$ et $1,6 \text{ mA.cm}^{-2}$ ce qui correspond à une quantité d'hydrogène d'environ $6,6 \cdot 10^{-6}$ et $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$. En revanche, cette quantité augmente significativement à la fin du cyclage. Après 1017 et 936 heures, temps correspondant à la fin de l'essai de cyclage avec les assemblages REF1 et REF2 respectivement, la densité de courant de fuite atteint une valeur de $3,0$ et $8,1 \text{ mA.cm}^{-2}$ ($1,6 \cdot 10^{-5}$ et $4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$) pour ces deux assemblages respectivement. L'augmentation de la quantité de l'hydrogène perméant au cours du vieillissement prouve que le cyclage dynamique à long terme ($t > 700$ heures) accélère probablement la dégradation de la membrane suite à la formation de trous « locaux » facilitant ainsi la perméation de l'hydrogène de l'anode à la cathode. De plus, l'augmentation de la densité de fuite s'accompagne de la diminution de la valeur de l'OCV de la pile, comme nous l'avons observé dans la section (3.4.3).

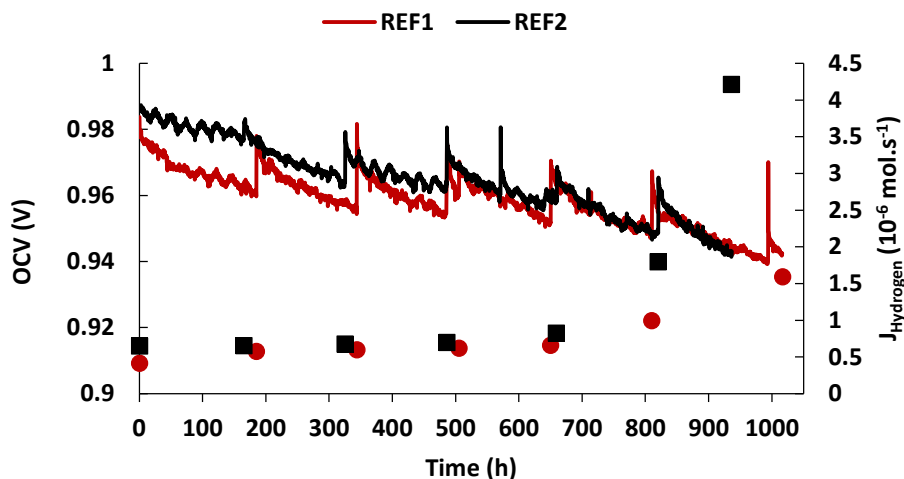


Figure 3- 17. Flux d'hydrogène perméant à travers la membrane des cellules REF1 et REF2.

3.4.6 Surface électroactive du catalyseur

L'effet du cycle de conduite FCDLC sur la surface électroactive de la couche catalytique a été suivi à partir des mesures de la voltammétrie cyclique. Initialement, les ECSA des cellules REF1, REF2 sont respectivement de 180 et 318 $\text{cm}^2 \text{ Pt.cm}^{-2}$. Vu que les surfaces électroactives initiales des deux cellules ne sont pas identiques (la quantité du catalyseur à la cathode de la REF1 et REF2 ne sont pas identiques), comme on pouvait s'y attendre, les surfaces de la REF1 et REF2 mesurées ont été normalisées afin de comparer son évolution au cours du temps. D'après la Figure 3-18, quelle que soit la cellule testée, REF1 et REF2, la surface électrochimique active à la cathode diminue régulièrement au cours du vieillissement, mais avec des vitesses relatives très différentes. A la fin du cyclage, REF1 a perdu 40% de sa surface, alors que pour REF2 cette perte en surface électroactive atteint 80% : néanmoins, elle présente une meilleure performance et une tension plus élevée que la REF1 (cf Sections 3.4.2 à 3.4.4). Cette diminution est due probablement à l'agglomération, la dissolution, la redéposition ou reprécipitation du Pt qui a eu lieu au cours du cyclage, selon les différents mécanismes décrits dans la littérature [106,107]. Comme pour la membrane, la mesure de l'ECSA souligne l'impact du FCDLC sur la dégradation du catalyseur avec une dispersion non uniforme du Pt [103]. Le mécanisme dominant de la dégradation est la perte de la surface active [106].

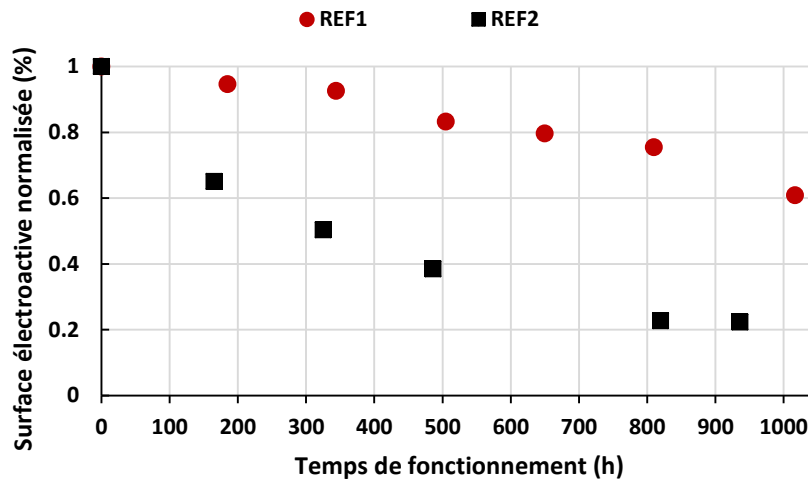


Figure 3- 18. Surface électroactive normalisée (par rapport à l'état initial après maturation) des cellules REF1 et REF2 durant le vieillissement

3.4.7 Courbes courant-tension

Les courbes courant-tension, ou courbes de polarisation, mesurées au cours du vieillissement en cyclage à des intervalles de temps différents et dans différentes conditions opératoires sont représentées dans les Figures 3-19, 3-20 et 3-21. Quelles que soient les conditions opératoires, l'AME neuf testé directement après maturation (REF1 et REF2) montre toujours une meilleure performance qu'après une certaine période de cyclage. En effet, les courbes courant-tension des cellules étudiées REF1 et REF2 montrent une diminution régulière de la performance électrochimique de la pile au cours du temps en fonction de la densité de courant imposé dans les différentes conditions opératoires : « automobiles », humides et sèches. Les trois familles de courbes de polarisation révèlent trois régions relativement distinctes qui dépendent des limitations ohmiques, d'activation ou de diffusion. Ces contributions sont présentes quel que soit le courant mais de manière plus ou moins prononcée (dominance). Tout d'abord, une chute de tension d'allure exponentielle à faible densité du courant, traduisant l'importance des pertes d'activation de la réaction d'oxydo-réduction, en particulier à la cathode. Puis une diminution linéaire de la tension à des densités de courant intermédiaires. Et enfin pour des densités de courant élevées, la forte chute de tension est principalement due à l'aggravation des limitations par le transport de matière dans la couche catalytique ou la GDL.

3.4.7.1 Conditions automobiles

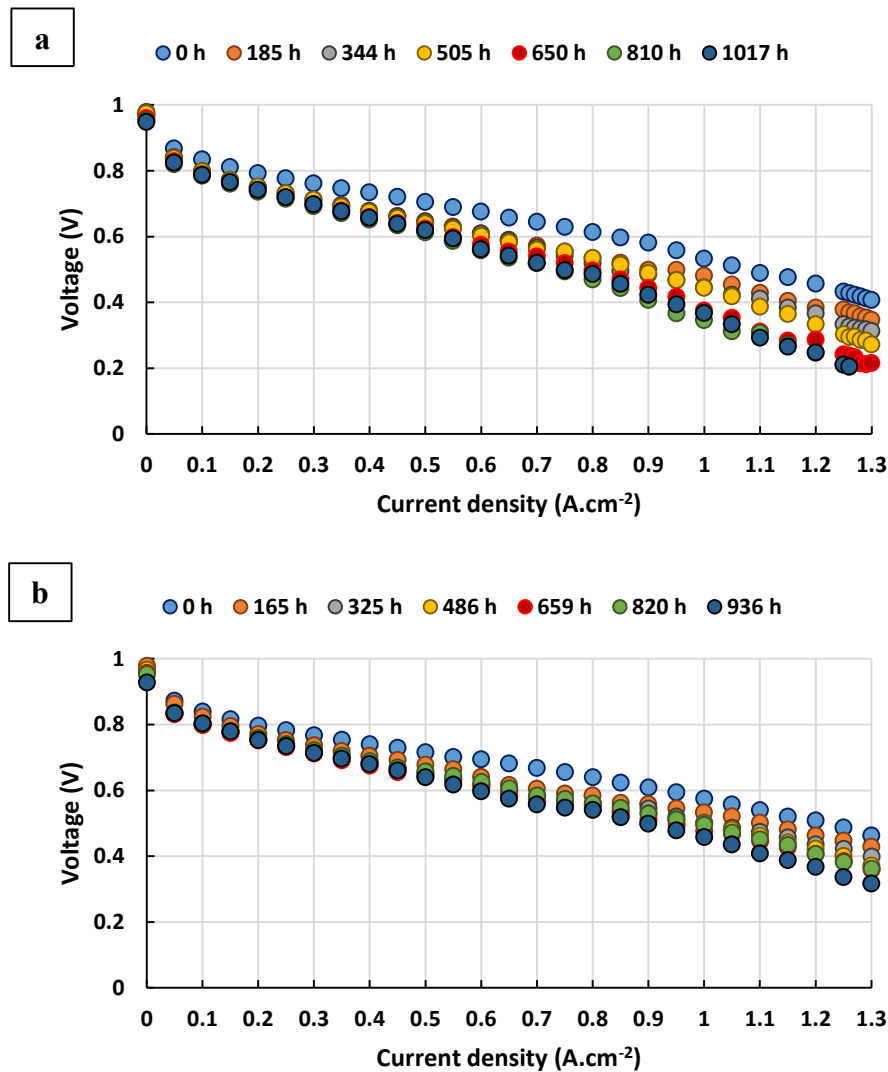


Figure 3- 19. Courbes courant-tension durant le test du vieillissement dans des conditions automobiles (a) REF1, (b) REF2

D'après la Figure 3-19.a, l'assemblage REF2 présente une meilleure performance électrochimique principalement à forte densité de courant comparé à REF1 (Figure 3-19.b). La dégradation progressive de la performance électrochimique des cellules avec le temps met en évidence l'impact du cyclage dynamique de conduite FCDLC sur le vieillissement de la cellule et de ses composants (membrane, CL, GDL). Cette diminution est en particulier plus importante à fortes densités de courant où les limitations de transport de matière sont plutôt dominantes. A la fin du cyclage, pour les deux assemblages, la tension a diminué seulement de respectivement 50 et 40 mV à 0,2 A.cm⁻² tandis qu'à des densités de courant supérieures à 1 A.cm⁻², la différence de tension entre t=0 et t_{final} est supérieure à 120 mV. La densité de puissance d'une pile, égale au produit (V*i) a également tendance à diminuer au cours du cyclage. La performance de REF2 neuve atteint une densité de puissance maximale de 0,61 W.cm⁻² à 1,2 A.cm⁻², alors que la densité de puissance maximale est seulement de 0,46 W.cm⁻² à 1 A.cm⁻² après 936 heures de cyclage. REF1, quant à elle, génère une densité de puissance maximale de

l'ordre de $0,55 \text{ W.cm}^{-2}$ à $1,2 \text{ A.cm}^{-2}$ pour atteindre après dégradation pendant 1017 heures la valeur de $0,39 \text{ W.cm}^{-2}$ à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$.

3.4.7.2 Conditions humides

Les courbes de polarisation (Figure 3-20) réalisées en présence des gaz 100% humides, montrent qu'à des densités de courant inférieures à $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$, la performance de la pile n'a que peu évolué avec une perte de tension de l'ordre de 5 mV pour les cellules REF1 et REF2 après respectivement 1017 et 936 heures. Cependant, la baisse de la tension tend à augmenter avec la densité de courant : par exemple, à $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$, la différence de la tension notée pour la REF1 et REF2 est respectivement de 240 et 183 mV.

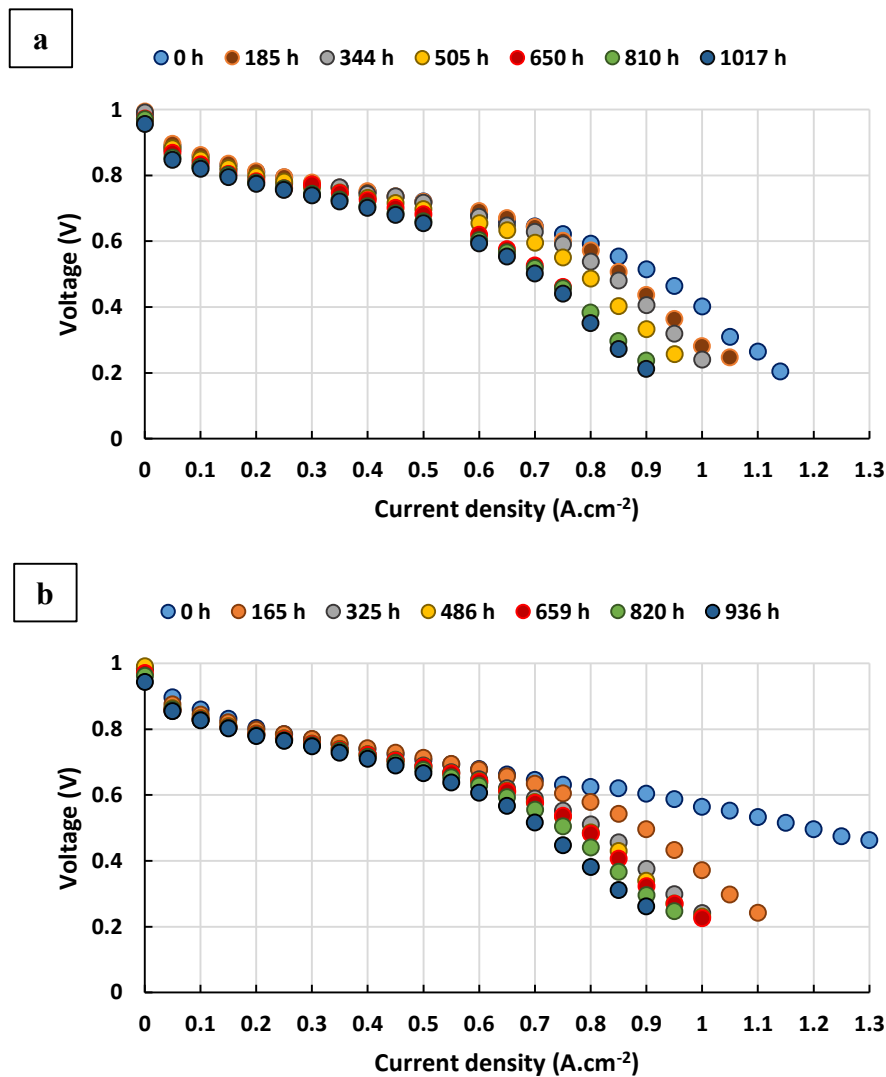


Figure 3- 20. Courbes courant-tension durant le test du vieillissement dans les conditions humides (a) REF1, (b) REF2

Ces résultats montrent que la forte humidification des gaz à l'entrée n'a pas beaucoup d'impact sur les surtensions d'activation et ohmique (densité de courant faible et moyenne). En revanche, à forte densité de courant et en présence des gaz 100 % humides, les limitations liées au transport de matière augmentent significativement (avec des baisses de tension de l'ordre de 300 mV à $0,9 \text{ A.cm}^{-2}$ à la fin du test du vieillissement des deux assemblages). Le cyclage

FCDLC à long terme accélère la dégradation des composants de la pile ainsi que la perte d'hydrophobicité du milieu de diffusion (GDL et CL) et par conséquent la capacité à drainer l'eau en excès. Dans des conditions fortement humides, la teneur en eau sera élevée dans les structures poreuses de la pile ce qui favorise son accumulation dans les pores gênant ainsi le passage des gaz vers les sites actifs. En revanche, cette performance pourrait être améliorée en réduisant la teneur en eau à l'entrée, cas des conditions automobiles où la diminution de la tension à forte densité de courant est moins importante.

3.4.7.3 Conditions sèches

En comparaison avec ce que l'on avait observé en conditions humides, la tension de la cellule n'a pas beaucoup baissé à fortes densités du courant : les pertes en tension à 1 A.cm^{-2} à la fin du test du vieillissement de REF1 et REF2 sont inférieures à 200 mV (Figure 3-21). Avec le vieillissement, les composants de la pile (électrode et GDL) deviennent moins hydrophobes ce qui permet de retenir plus d'eau dans leurs structures poreuses. Dans ce cas, en comparaison aux conditions humides, en présence d'une faible teneur en eau, la couche catalytique ne risque pas de noyage tout en garantissant une hydratation acceptable de la membrane et du film d'ionomère près des clusters de platine, et en limitant aussi les surtensions de concentration à forte densité de courant. En revanche, par comparaison aux conditions automobiles, les performances de la pile dans les conditions sèches sont moins bonnes, avec un écart de tension respectivement de 71 et 16 mV à 1 A.cm^{-2} pour la REF1 et REF2 à la fin du cyclage. Cette perte pourrait être due à un aspect diffusionnel plus marqué qu'en conditions automobiles.

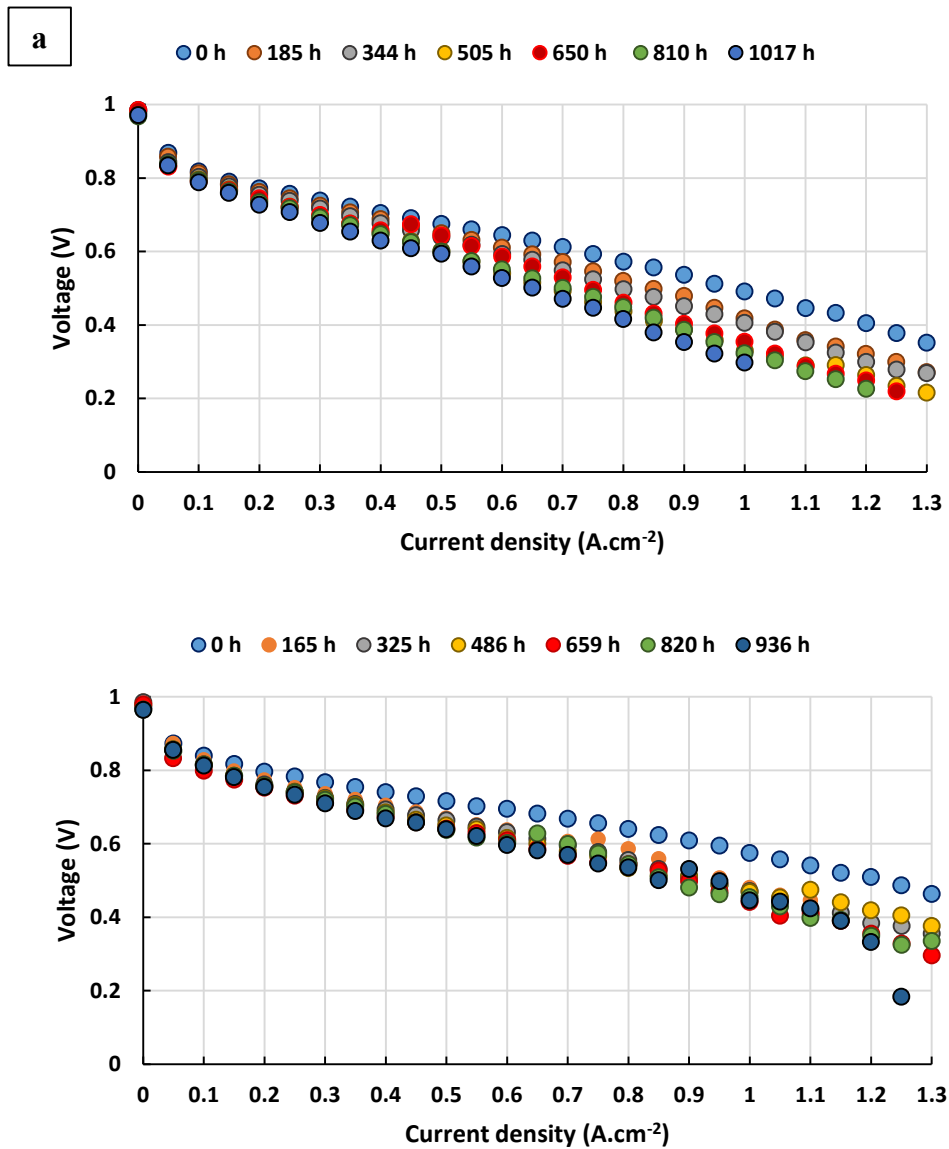


Figure 3- 21. Courbes courant-tension durant le test du vieillissement dans les conditions sèches (a) REF1, (b) REF2

3.4.8 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance électrochimiques des assemblages REF1 et REF2 ont été ajustés au modèle mathématique découlant du circuit équivalent (Figure 3-4) afin de déterminer les différents paramètres de ce circuit (résistance ohmique, résistances au transfert de charges cathodique et anodique, résistance de diffusion à la cathode) ainsi que l'influence du vieillissement par FCDLC sur l'évolution de ces paramètres au cours du temps. Les Figures 3-22 à 3-25 présentent respectivement les variations de la résistance ohmique, de la résistance de transfert de charges à la cathode, de la résistance de diffusion et enfin de la résistance de polarisation des cellules REF1 et REF2 en fonction du temps à 0,3, 0,7 et 1,1 A.cm⁻². Il est à noter que dans certains cas, il est difficile de distinguer les deux boucles à moyennes et basses fréquences des spectres en représentation de Nyquist, ce qui peut conduire à la sous (sur) estimation de R_{ct} mais à l'inverse la résistance de diffusion R_{diff} , elle, sera sur (sous) estimée : dans les deux cas de figure, la somme ($R_{ct,c} + R_{diff}$), appelée ici résistance de polarisation est

déterminée avec précision. Les résultats de l'ajustement des spectres d'impédance enregistrés montrent l'impact du cycle de conduite pour une longue durée sur la performance de la pile ce qui est en corrélation significative avec la dégradation de la performance électrochimique de la pile discutée précédemment.

3.4.8.1 Résistance ohmique

La Figure 3-22 représente l'évolution de R_{ohm} au cours du cyclage à différentes densités de courant. La résistance ohmique d'une pile correspond à la résistance de transfert des protons dans la membrane et des électrons dans les autres constituants de la pile. Par comparaison à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, la résistance est sensiblement plus faible à $0,7$ et 1 A.cm^{-2} . Ce phénomène, souvent rencontré dans la littérature, est probablement dû à une teneur en eau plus importante à fortes densités de courant d'où une meilleure humidification de la membrane facilitant ainsi le transport des protons. Par contre, quelle que soit la densité de courant, la résistance ohmique est relativement constante au cours du vieillissement. Il semble donc que le FCDLC n'affecte pas la conductivité protonique de la membrane.

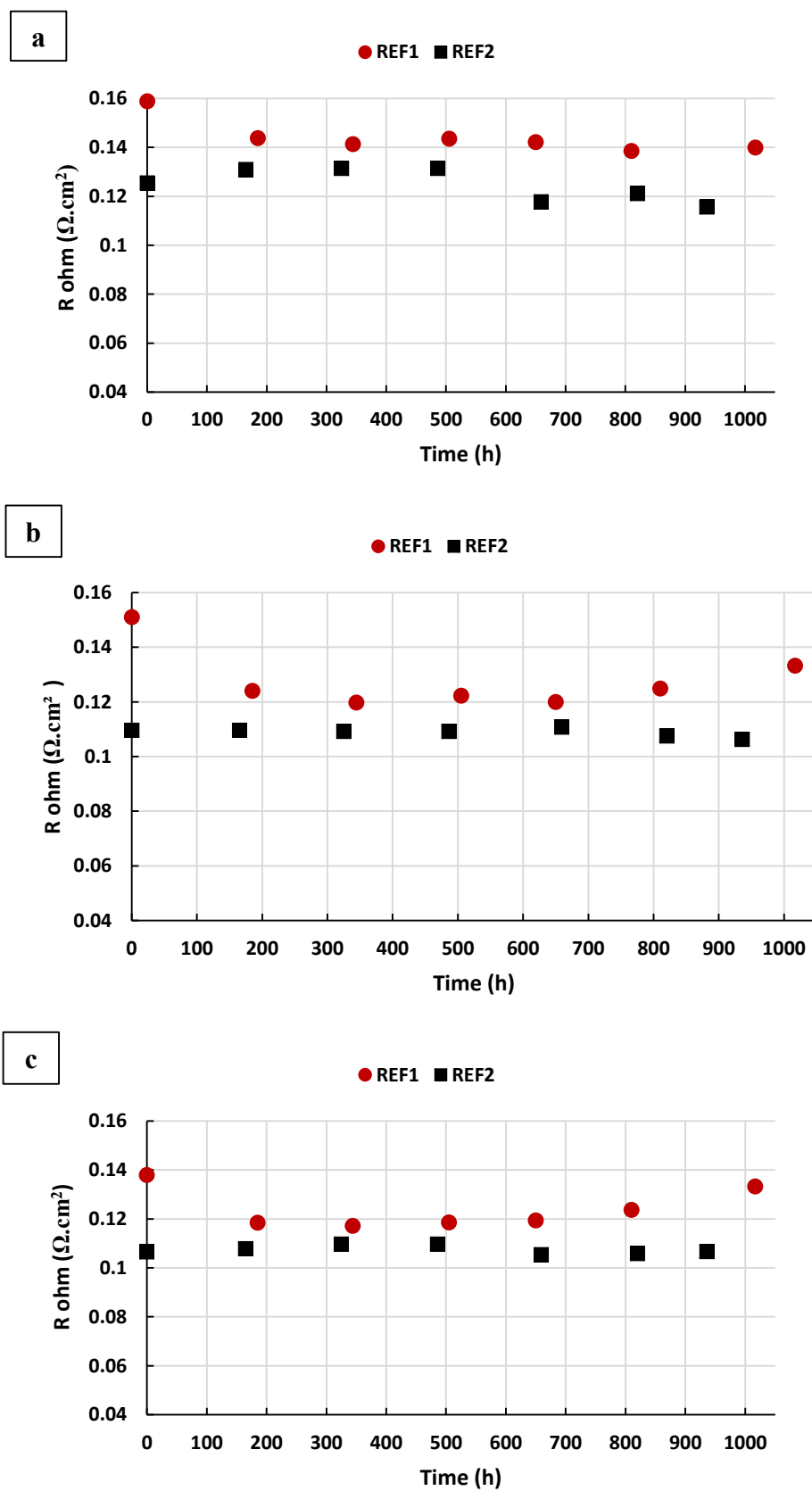


Figure 3- 22. Résistance ohmique R_{ohm} des cellules testées (REF1, REF2) vieillis durant le FCDLC (a) $0,3 A.cm^{-2}$, (b) $0,7 A.cm^{-2}$ et (c) $1,1 A.cm^{-2}$

3.4.8.2 Résistance de transfert de charges

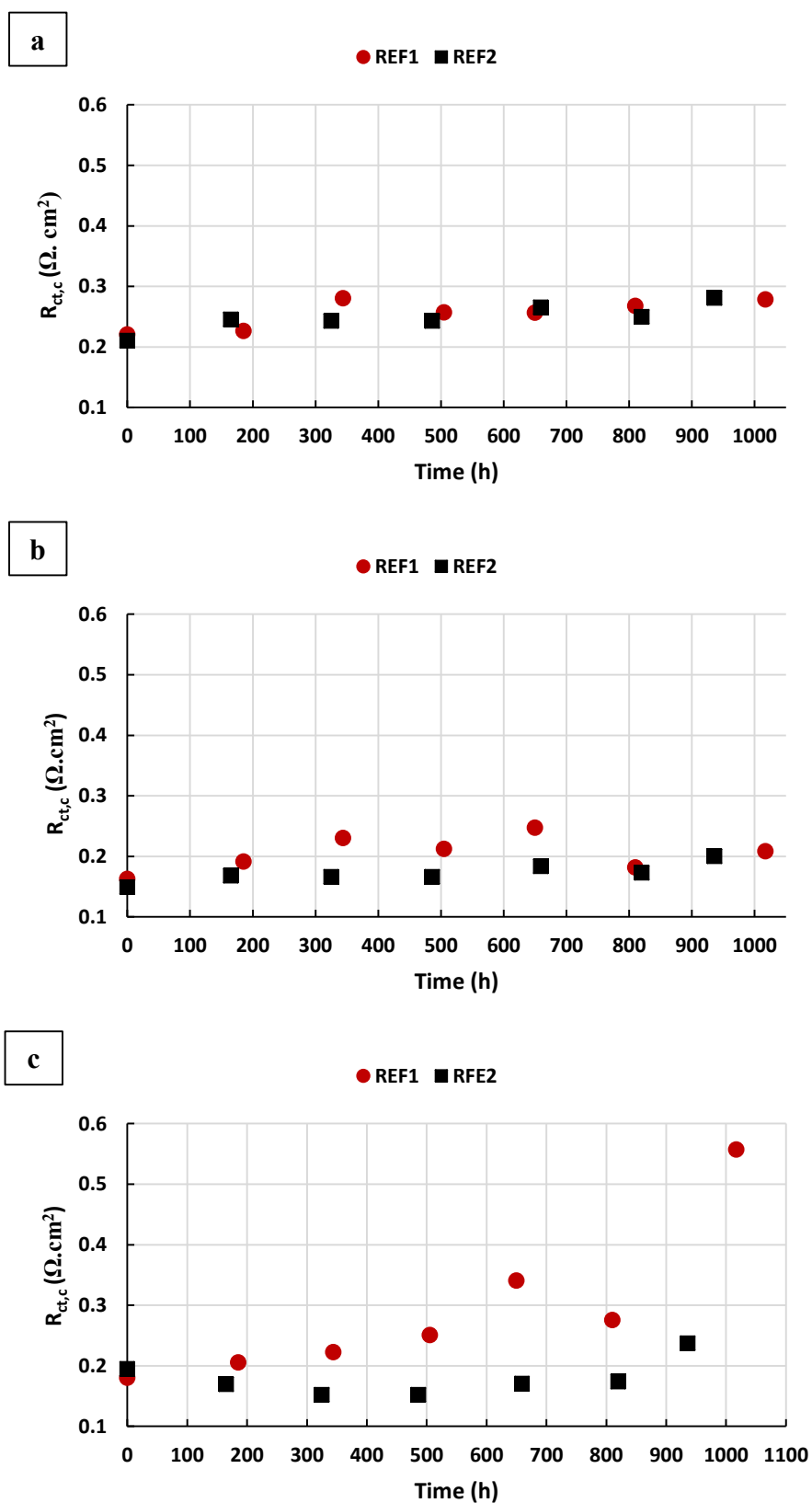


Figure 3- 23. Résistance de transfert de charges ($R_{ct,c}$) des cellules (REF1, REF2) vieillies durant le FCDLC (a) $0,3 A \cdot cm^{-2}$, (b) $0,7 A \cdot cm^{-2}$ et (c) $1,1 A \cdot cm^{-2}$

Au cours de cette étude, compte tenu de la cinétique rapide de la réaction rapide de l'oxydation de l'hydrogène, la résistance de transfert de charges à l'anode a été fixée à 10 % de celle de la cathode ($R_{ct,a} = R_{ct,c} / 10$). Dans ce cas, la réaction de la réduction de l'oxygène est l'étape déterminante. La Figure 3-23 montre l'évolution de la résistance $R_{ct,c}$ des REF1 et REF2 au cours du temps à 0,3, 0,7 et 1,1 A.cm⁻². Bien que la $R_{ct,c}$ est inversement proportionnelle au courant pour une pile à combustible, les valeurs de $R_{ct,c}$ présentées montrent l'inverse. La résistance de transfert de charges à la cathode de la REF2 augmente légèrement tout au long du vieillissement. Par contre, dans le cas de la REF1, $R_{ct,c}$ augmente à 1,1 A.cm⁻² significativement après 600 heures de cyclage. Après 1017 heures, la résistance de transfert de charges enregistrées dans le cas de la REF1 est de l'ordre de 0,56 Ω.cm² par comparaison à la REF2 (0,24 Ω.cm² après 936 heures). L'évolution de la résistance de transfert de charges dans le temps est liée au phénomène diffusionnel pris en compte lors de l'ajustement des spectres.

3.4.8.3 Résistance de diffusion

Quel que soit l'état de la cellule étudié (neuve ou dégradée), la résistance de diffusion augmente avec la densité de courant imposé (Figure 3-24). A 0,3 A.cm⁻², l'évolution de la résistance de diffusion n'est pas significative par comparaison aux fortes densités de courant (1 A.cm⁻²), où l'augmentation de la résistance est plus importante à la fin du cyclage (à $t > 500$ heures). Ceci pourrait traduire une éventuelle dégradation de la GDL ainsi que du support carboné. La résistance de transfert de diffusion est globalement constante, de l'ordre de 0,5-0,6 mΩ.cm², à des densités de courant faibles et moyennes (0,3 et 0,7 A.cm⁻²). Cependant, il est évident qu'elle est plus prononcée à forte densité du courant (1 A.cm⁻²) ce qui confirme la forte baisse de la tension notée au niveau des courbes courant-tension enregistrées. Les différences notées au niveau des REF1, REF2 pourraient principalement être liées aux propriétés des différents composants de chaque cellule (Couche catalytique et teneur de platine présente à la cathode, 0,2 et 0,4 mg pour la REF1 et la REF2 respectivement).

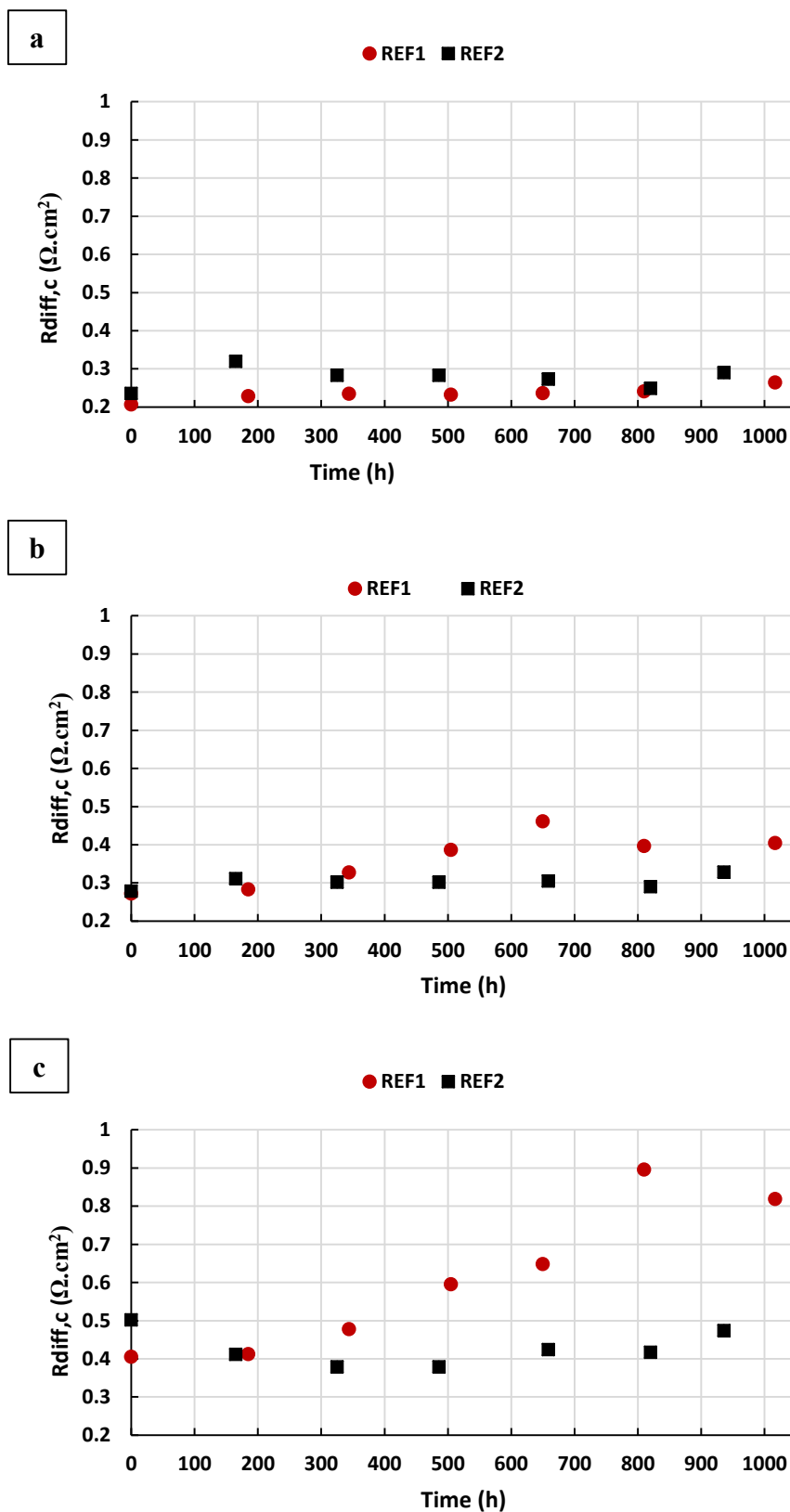


Figure 3- 24. Résistance de diffusion ($R_{diff, c}$) des cellules testées (REF1, REF2) (a) $0,3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, (b) $0,7 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et (c) $1,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

3.4.8.4 Résistance de polarisation

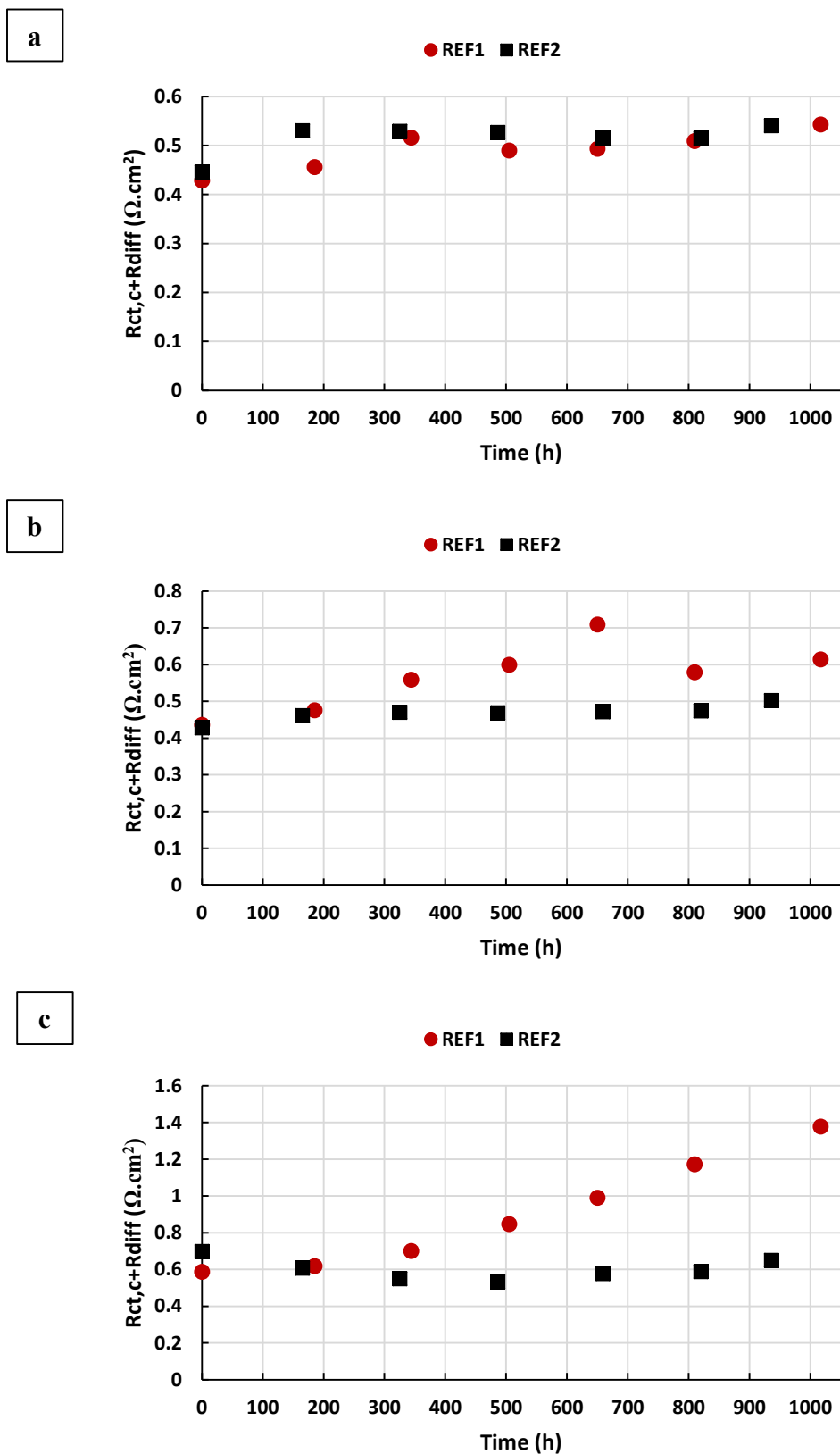


Figure 3- 25. Résistance de polarisation ($R_{ct,c} + R_{diff,c}$)
 (a) $0,3 A \cdot cm^{-2}$, (b) $0,7 A \cdot cm^{-2}$ et (c) $1,1 A \cdot cm^{-2}$

A $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, la résistance de polarisation ($R_{c,ct} + R_{diff}$) des cellules REF1 et REF2 a tendance à augmenter légèrement au cours du vieillissement, en particulier à la fin du cyclage. En revanche, à $0,7$ et 1 A.cm^{-2} (Figure 3-25), REF1 et REF2 présentent un comportement différent : la résistance de polarisation évolue beaucoup plus dans le cas de la REF1. Toutefois, comme le montre la Figure 3-25.c, la somme des résistances $R_{c,ct} + R_{diff}$ a fortement augmenté après 1017 heures. Cette augmentation met en évidence la dégradation du cœur de la pile au cours du cyclage dans le cas de la REF1. Ceci est en bon accord avec les niveaux très bas de tension dans les courbes de polarisation à cette densité de courant.

3.5 Résultats du cyclage d'un AME avec GDL cathodique structurée

A travers les tests de dégradation ex-situ (immersion ou dégradation électrochimique) et in-situ (FCDLC) de la GDL décrits dans les chapitres 2 et 3, le diagnostic électrochimique a montré que la performance de la pile est affectée au cours du vieillissement. La baisse de la performance est plus visible à fortes densités de courant ce qui pourrait laisser penser que c'est plutôt dû à une dégradation de la GDL (perte d'hydrophobicité). L'objectif de cette étude est l'optimisation de la performance de la pile, pour cela une GDL avec un gradient d'hydrophobicité est conçue. Le principe de conception de cette couche consiste en la variation de la teneur en PTFE de la couche microporeuse entre l'entrée et la sortie de la pile (Figure 3-26.a). Le choix du gradient d'hydrophobicité a été décidé suite à des observations faites lors de démontage de la pile au laboratoire. Après un fonctionnement en pile pendant une longue durée, l'AME vieilli démonté indique des zones plus sèches (entrée et sortie de la pile) que d'autres (milieu de l'AME). Pour cela, deux suspensions de MPL avec 18% (même teneur en PTFE que les MPL de la 24 BC étudiée précédemment au cours cette étude au cours de la dégradation ex-situ et par FCDLC) et 27 % en PTFE (c'est la partie la plus hydrophobe de la GDL à la sortie avec 9% de plus en PTFE que la GDL standard utilisée) ont été préparées. Les MPL utilisées au cours cette étude sont formulées en mélangeant en boîte à gant (atmosphère inerte) le Vulcan, le VGCF (Vapor Grown carbon fiber) et la méthylcellulose. Par la suite, le PTFE et le dispersant ont été ajoutés. Pour éviter la formation des bulles au cours de la préparation des MPL, les suspensions sont mélangées sous vide (-0,9 bar) en présence d'une forte agitation mécanique (6000 tr.min^{-1}) au Dispermat pendant 30 min (Figure 3-26.b). Ensuite pour déposer la suspension avec 18% en PTFE, un tiers de la surface de la couche 24BA est masqué par un film en Téflon (Figure 3-26.c). Cette surface correspond à la sortie de la pile. Puis, la suspension ayant seulement 18% en PTFE est enduite sur le reste de la couche (parties entrée et milieu) à l'aide d'un banc d'enduction à l'aide d'une barre d'épaisseur variable en fonction du dépôt souhaité (Figure 3-26.d). Une fois cette enduction séchée, une deuxième suspension avec 27% en PTFE est étalée sur la partie encore vierge. Avant de l'utiliser en pile, un frittage de la GDL sous air à $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ est nécessaire.

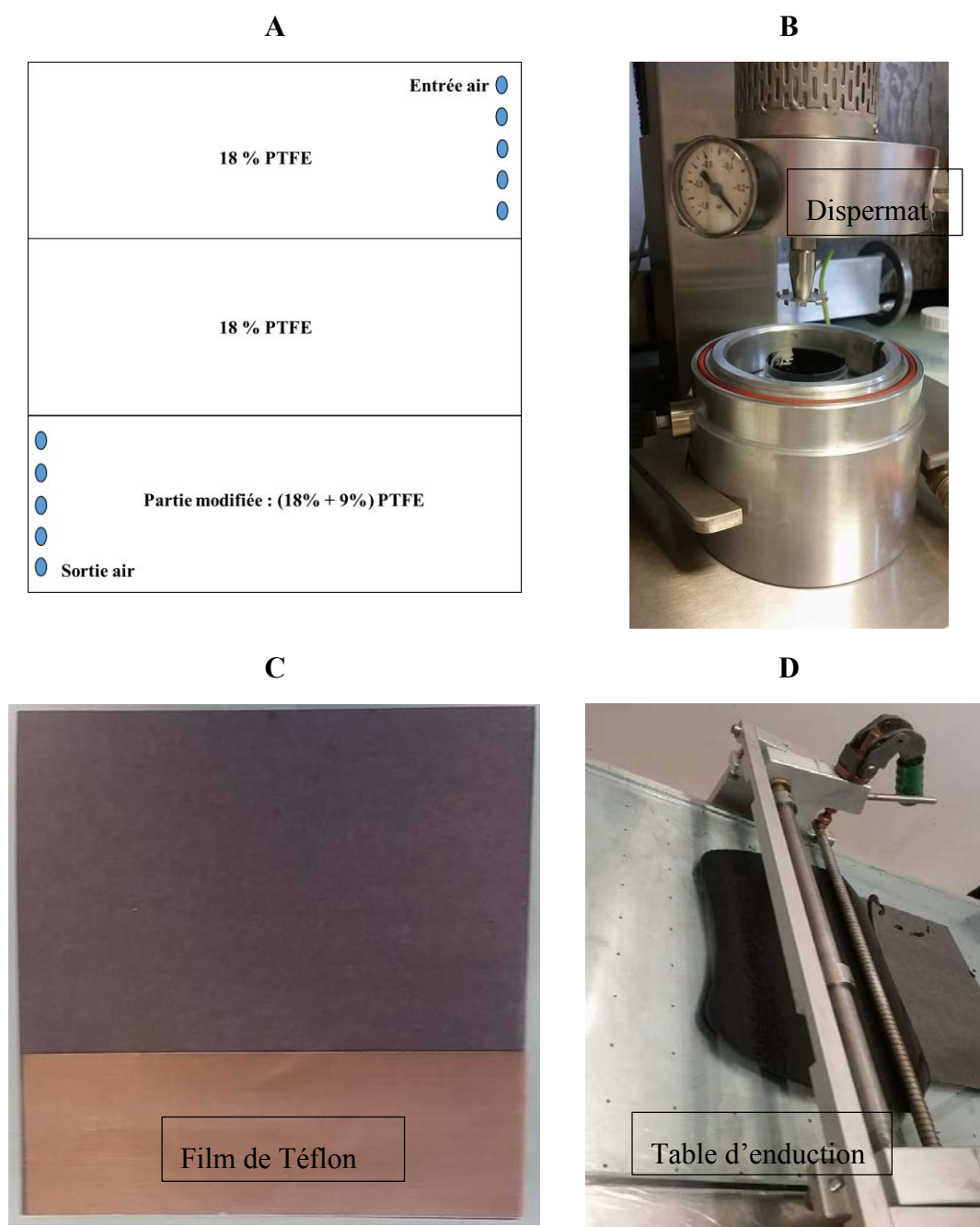


Figure 3- 26. Brève description de la fabrication de la GDL avec un gradient d'hydrophobicité

D'autres conceptions de GDL étaient prévues (entrée moins hydrophobe par exemple) mais la procédure de fabrication de ce type s'avère plus compliquée avec une adhésion de l'encre de la MPL au support (24 BA) non maîtrisée conduisant ainsi à un détachement de matière lors des manipulations. De plus, l'utilisation des masques pour les enductions séquentielles (exemple Figure 3- 26.c), met en question un problème de reproductibilité. Lors de la fabrication de ces couches, à chaque enduction on risque d'avoir des zones non homogènes ou d'autres avec une surépaisseur en utilisant les masques.

Comme pour les REF1 et REF2, le vieillissement de l'AME avec la GDL modifiée a été conduit pendant 500 heures. Les résultats de la caractérisation électrochimique durant le cyclage sont présentés par la suite. L'AME vieilli au cours de cette étude est de type CCM (Catalyst Coated Membrane) où la couche active est déposée sur la membrane tandis que les REF1 et REF2 sont de type CCB (Catalyst Coated Backing). Ce type d'AME est obtenu en déposant, par pulvérisation, enduction ou sérigraphie, la couche catalytique sur la couche de diffusion des gaz. Cette différence pourrait expliquer la différence de la tension délivrée au cours du fonctionnement. Pour pouvoir comparer les résultats avec ceux des REF1 et la REF2, la même membrane Nafion est utilisée avec une composition de 0,4 mg Pt/Co et 0,2 mg Pt à la cathode et à l'anode, respectivement.

3.5.1 Evolution des tensions moyenne- minimale et maximale

Au cours du cyclage, la tension moyenne de la pile diminue de $88,3 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$. La tension à courant nul diminue de $100 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ après 500 heures de fonctionnement tandis que la tension minimale à $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ diminue seulement de $21,1 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$. Contrairement aux REF1 et REF2, la diminution de la tension est plus prononcée à l'OCV. La moyenne de la tension minimale calculée est faible ceci pourrait être expliqué par une meilleure gestion en eau à forte densité de courant en présence de la partie hydrophobe, 27 % en PTFE par comparaison au lieu de 18 % (cas de la REF1 et REF2) à la sortie.

3.5.2 Courbes de polarisation

3.5.2.1 Conditions automobiles

La Figure 3-27.a montre les courbes de polarisation de l'AME avec GDL à gradient à $t=0$, 126, 261, 417 et 503 h dans les conditions automobiles. Ces tracés montrent que la performance diminue progressivement au cours du temps à des densités de courant faibles, moyennes et fortes. Pour comparer l'effet du gradient sur la performance de la pile avec le temps, la différence de la tension calculée entre $t=0$ h et $t= 500$ h pour les REF1, REF2 et l'AME est indiquée dans la Figure 3-27.b. Ces résultats montrent que, quel que soit l'AME testé, la déviation de la tension augmente linéairement quand $i < 0,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dans le cas des REF1 et REF2, cette perte continue à augmenter pour $0,8 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2} < i < 1,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, en particulier pour la REF1. Par contre, l'AME avec la GDL à gradient indique une différence de tension stagnante, aux alentours de 80 mV.

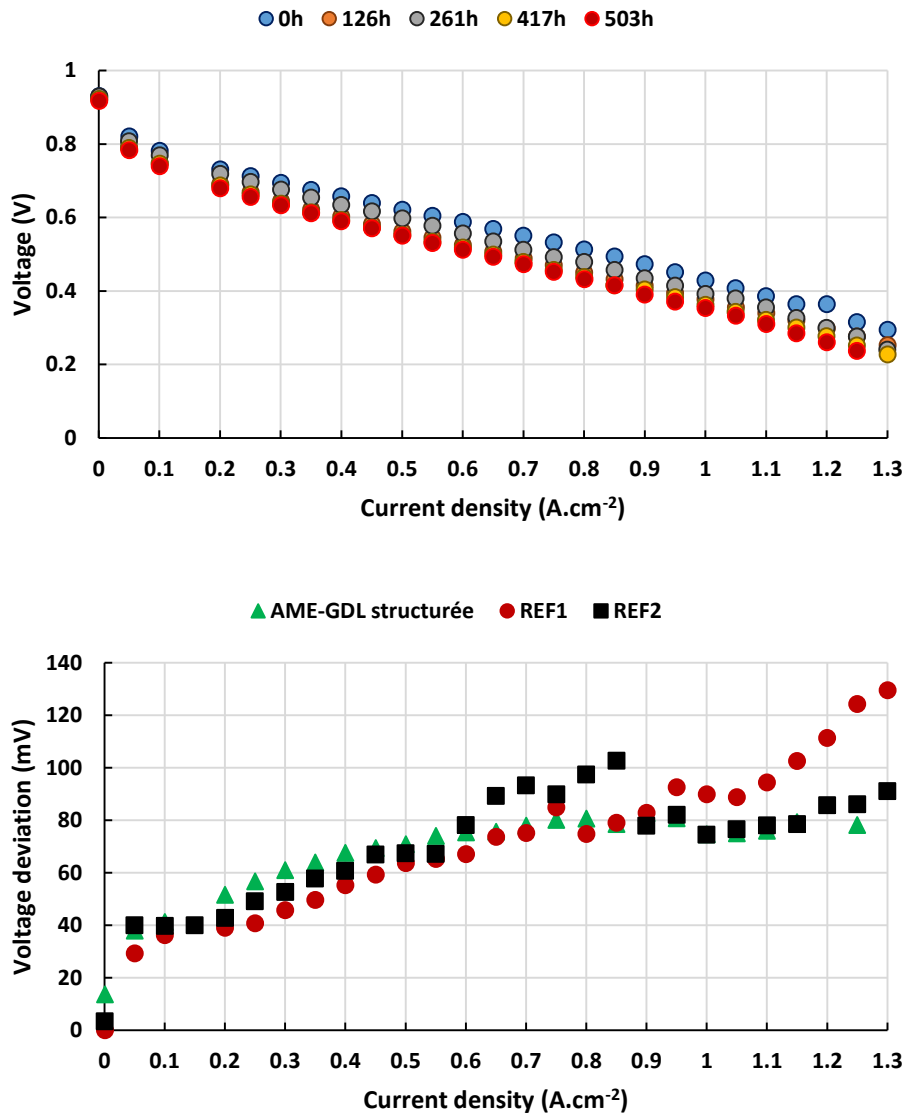


Figure 3- 27. (a) Courbes de polarisation de l'AME avec GDL modifiée dans les conditions automobiles, (b) écart de la tension de la pile entre $t=0$ et $t= 500$ heures pour la REF1, la REF2 et l'AME-GDL modifiée

3.5.2.2 Conditions humides

La Figure 3-28 montre les courbes de polarisation de l'AME avec GDL à gradient à $t=0$, 126, 261, 417 et 503 h dans les conditions humides ainsi que la différence de la tension entre $t=0$ et $t= 500$ h des REF1, REF2 et de l'AME avec la GDL cathodique à gradient. Les tracés V-i dans les conditions humides indiquent une diminution de la performance de la pile au cours du temps (Figure 3-28.a) principalement prononcée à fortes densités de courant. Contrairement aux conditions automobiles, en présence des gaz fortement humides, la Figure 3-28.b montre que la perte de tension de la pile, pour les trois AME testés n'augmente pas d'une manière significative à des densités de courant faibles et moyennes. De plus, la tension de la pile en présence de la GDL à gradient dévie plus que les autres dans cette région. Par contre, à $i > 0,75$ A.cm⁻², l'écart de la tension entre $t= 0$ et $t= 500$ h de la pile en présence de l'AME avec la GDL structurée est plus faible par rapport aux autres (REF 1 et REF2). Cette diminution de la perte à forte densité de courant pourrait être expliquée par une meilleure gestion de l'eau en présence des conditions

fortement humides. Pour la GDL structurée utilisée, la teneur plus élevée en PTFE à la sortie permet d'évacuer davantage l'eau. Dans ce cas, par comparaison à une GDL standard, la structure poreuse de la GDL et l'électrode est moins remplie d'eau, par conséquent le transfert des gaz réactifs vers les sites actifs est meilleur.

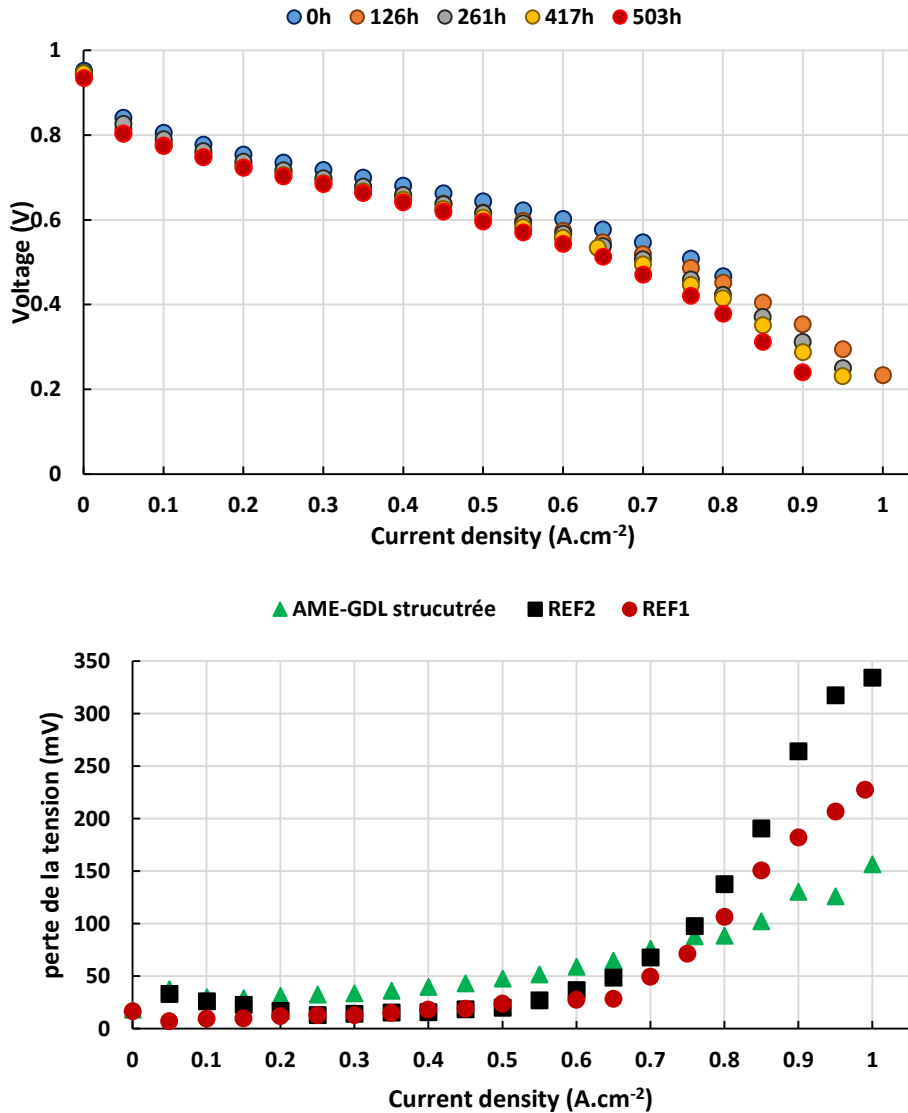


Figure 3- 28. (a) Courbes de polarisation de l'AME avec GDL structurée dans les conditions humides, (b) déviation de la tension de la pile entre $t=0$ et $t= 500$ heures pour la REF1, la REF2 et l'AME-GDL modifiée

3.5.2.3 Conditions sèches

La Figure 3-29 indique les courbes de polarisation de l'AME avec GDL à gradient à $t=0$, 126, 261, 417 et 503 h dans les conditions sèches ainsi que la perte de tension de la pile entre $t=0$ et $t= 500$ h des REF1, REF2 et de l'AME avec la GDL cathodique à gradient.

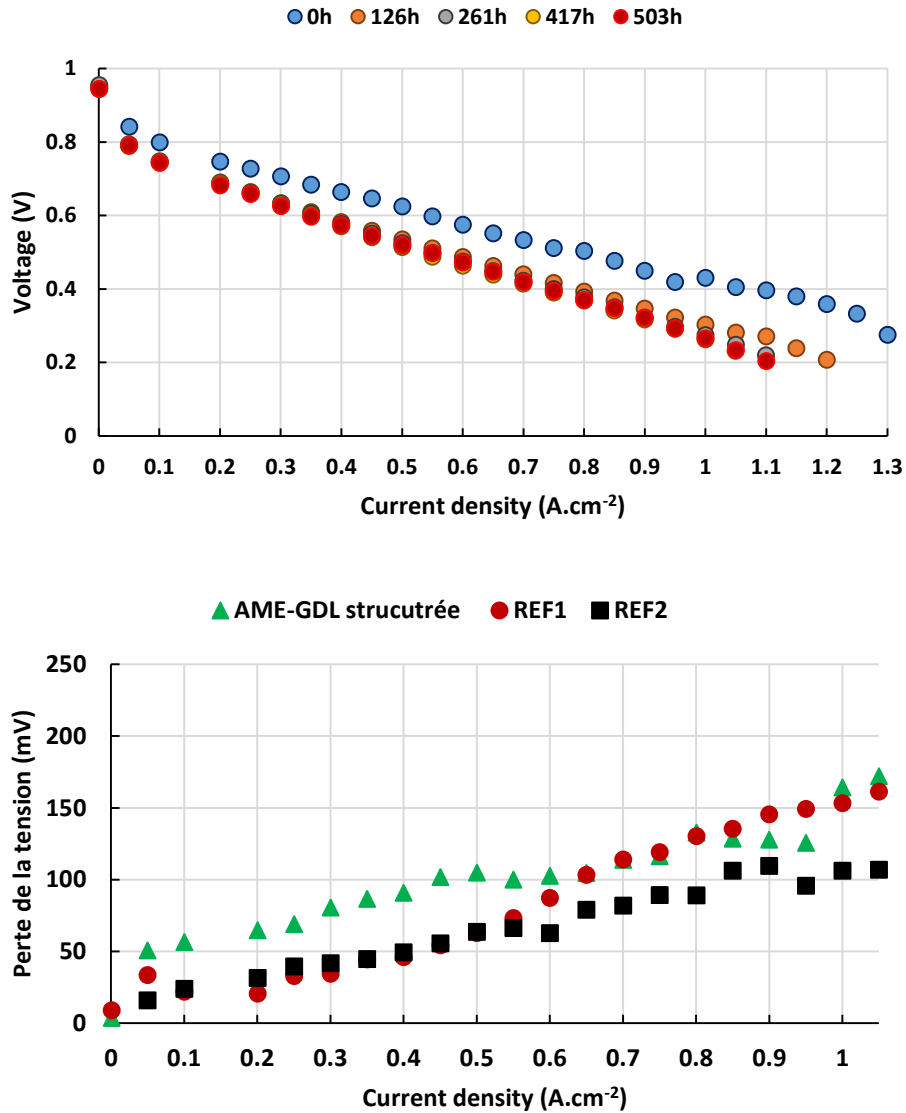


Figure 3- 29. (a) Courbes de polarisation de l'AME avec GDL structurée dans les conditions sèches, (b) déviation de la tension de la pile entre $t=0$ et $t= 500$ heures pour la REF1, la REF2 et l'AME-GDL modifiée

Par comparaison aux conditions automobiles et aux conditions humides, la performance de la pile dans les conditions sèches diminue de manière significative pendant les 100 premières heures ($t=126$ h) tandis qu'après 126 h la performance a faiblement décliné (Figure 3-29.a). De plus, la perte de tension de la pile, entre $t=0$ et $t= 500$ heures, pour les trois assemblages testés (Figure 3-29.b) est beaucoup plus élevée dans le cas de l'AME avec la GDL structurée à des densités de courant inférieures à $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$. Cette chute de la tension notée dans les conditions sèches peut être en particulier liée à la configuration de la GDL. La GDL structurée contient 9% de PTFE en plus à la sortie de la pile par rapport à une GDL standard. Avec cette GDL à gradient d'hydrophobicité, la teneur en eau au sein de la pile diminue au cours du temps par rapport aux GDL standards (sans gradient).

3.5.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Contrairement aux courbes V-I, les résistances R_{ohm} , $R_{c,ct}$, R_{diff} et $R_{diff}+R_{c,ct}$ n'ont pas évolué au cours du temps de cyclage (Figure 3-30 et 3-31).

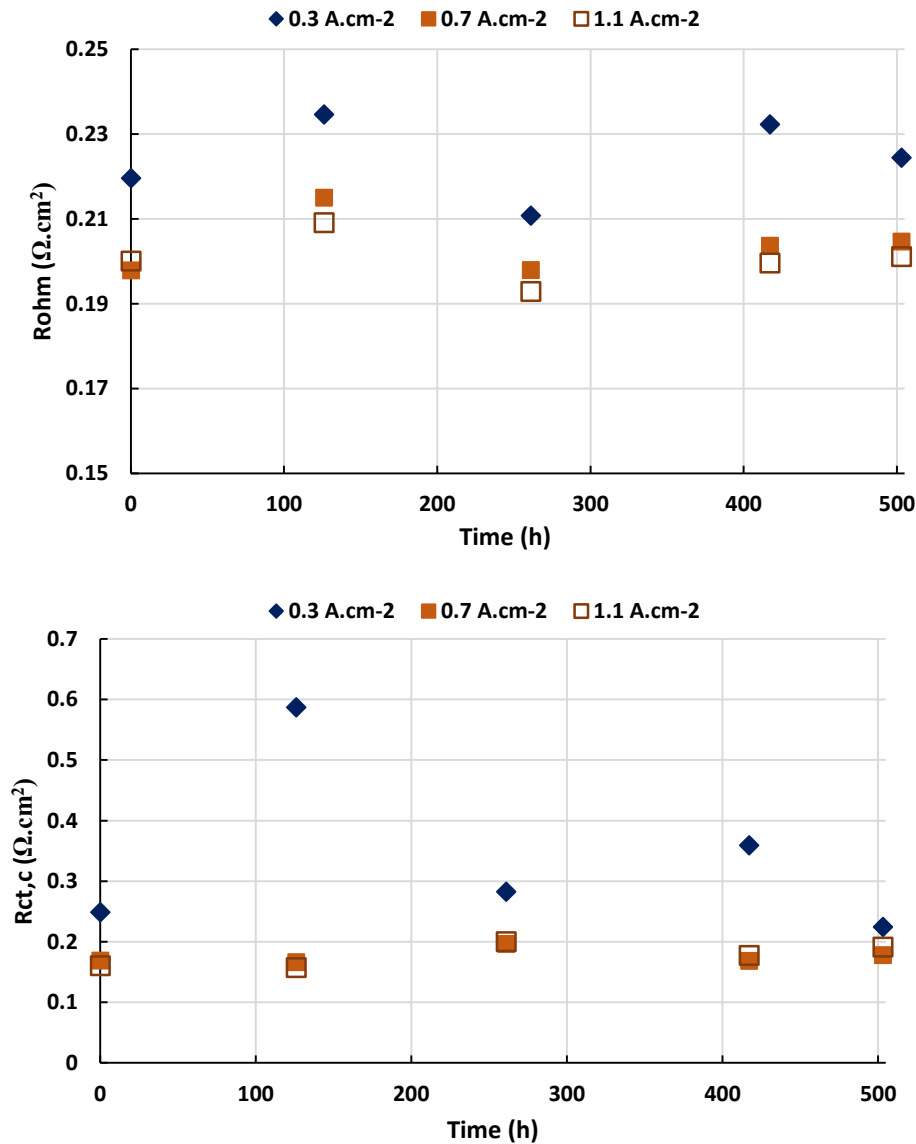


Figure 3- 30. Variation de la résistance ohmique R_{ohm} et résistance de transfert à la cathode $R_{ct,c}$ de l'AME avec la GDL structurée à 0,3 A.cm⁻², 0,7 A.cm⁻² et 1,1 A.cm⁻²

Les fluctuations au niveau des résistances notées au cours des caractérisations pourraient être dues à la gestion d'eau au sein de la pile. Durant le cyclage, les résistances n'ont pas beaucoup évolué, en particulier R_{ohm} et $R_{ct,c}$. La $R_{c,ct}$ reste inchangée à 0,7 et 1 A.cm⁻² ($0,16 \Omega \cdot cm^2 < R_{c,ct} < 0,19 \Omega \cdot cm^2$). Pareillement, les valeurs de la résistance de diffusion et de la polarisation déterminées varient faiblement à 0,3, 0,7 et 1,1 A.cm⁻². Les résultats de la caractérisation électrochimique montrent que le cyclage FCDLC n'a pas d'effet sur la variation des résistances. Les valeurs des résistances de transfert de charges à la cathode, de diffusion et de polarisation de l'AME ayant la GDL structurée sont de même ordre de grandeur que celles de la REF2 à 0,3, 0,7 et 1 A.cm⁻² tandis que la résistance ohmique est deux fois plus élevée après 500 heures ($0,2 \Omega \cdot cm^2$).

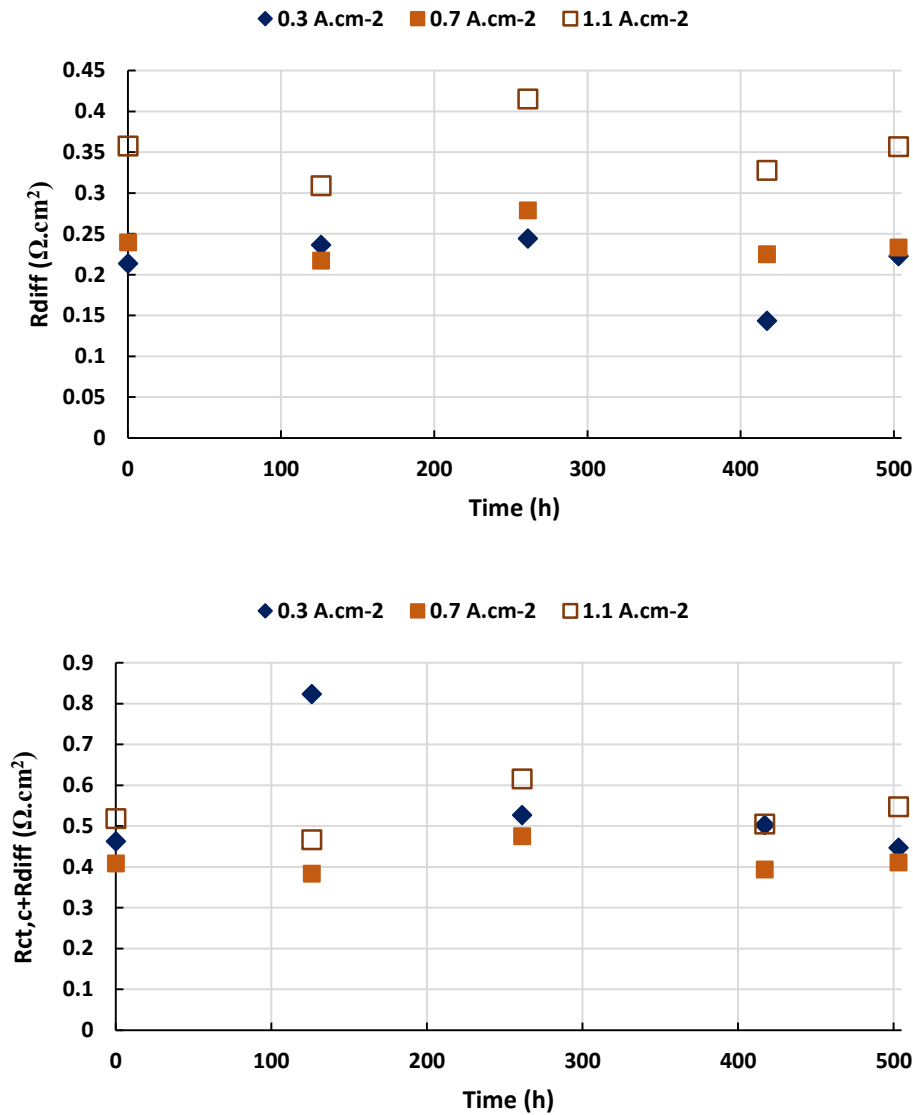


Figure 3- 31. Variation de la résistance de diffusion R_{diff} et résistance de polarisation $R_{ct,c} + R_{diff}$ de l'AME avec la GDL structurée à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, $0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ et $1,1 \text{ A.cm}^{-2}$

3.5.4 Voltammétries cyclique et linéaire

La variation de la surface électroactive normalisée et de la quantité d'hydrogène perméant à travers la membrane est présentée Figure 3-32. Pour l'AME avec la GDL structurée la densité de courant de fuite a faiblement augmenté de $6,9$ à $7,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1}$ ce qui correspond à des densités de fuite de $1,34$ et $1,52 \text{ mA.cm}^{-2}$ respectivement. Ces résultats indiquent que le crossover au sein de la pile n'a pas évolué de manière significative pendant 500 heures de cyclage. Ceci confirme les observations faites pour la REF1 et la REF2. Quant à la surface électroactive, après 500 heures de cyclage, la surface calculée a diminué de 22 %. D'après ces résultats, la surface électroactive de l'électrode est plus susceptible à la dégradation sous l'effet du cyclage.

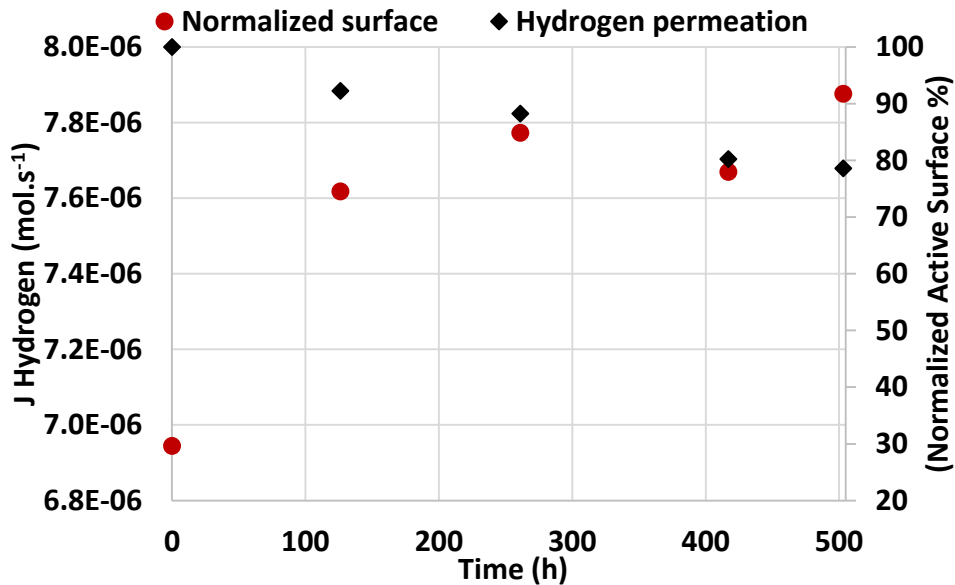


Figure 3- 32. Variation de la surface active et de la quantité d'hydrogène perméant au cours du cyclage

Bien qu'il s'agisse de trois AME différents, le comportement de la pile est comparable. Les résultats des tracés V-I montrent qu'en présence de la GDL à gradient d'hydrophobicité la performance électrique est améliorée à fortes densités de courant indépendamment des conditions opératoires utilisées. De plus, l'effet du cyclage sur les différentes résistances du système étudié et sur la valeur du crossover pendant les 500 heures de fonctionnement n'est pas significatif tandis que la surface électroactive de l'électrode a diminué. Cette diminution a été discutée auparavant dans le cas de la REF1 et la REF2.

Dans cette partie, des essais préliminaires ont permis d'évaluer l'influence du gradient d'hydrophobicité de la GDL sur la performance de la pile au cours du temps. Les résultats obtenus, après caractérisation électrochimique de l'AME au cours du temps, montrent que ces GDL sont plutôt intéressantes qu'on utilise des gaz fortement humides à l'entrée (100 %). Dans ce cas, la gestion en eau au sein de la pile pourrait être améliorée en utilisant les GDL à gradient. Dans ce contexte, d'autres conceptions sont envisageables. Par contre, il faut tout d'abord chercher à améliorer la procédure de fabrication de ces couches.

3.6 Conclusions

Bien que la quantité du PTFE à la surface de la couche macroporeuse de la GDL ait diminué après cyclage, la structure physique et chimique de la GDL, observée par techniques microscopiques et spectroscopiques, n'a pas beaucoup changé en comparaison avec la porosité de la membrane et la surface active de la pile, suivies régulièrement par techniques électrochimiques. En revanche, les pertes de performances attribuées à des cinétiques de transfert de matière plus faibles en fin de cyclage ne semblent pas être exclusivement dues à la dégradation de la GDL : il est probable que le support carboné de la couche catalytique et de la fine couche d'ionomère au niveau des clusters de catalyseurs aient subi un vieillissement plus important que les deux couches constituant la GDL. La diminution de la teneur en PTFE notée

côté MPS est probablement due à la circulation des gaz l'intérieur de la pile et non pas au caractère cyclique du régime imposé par le FCDLC.

Le cyclage dynamique de conduite FCDLC a été conçu comme un test d'accélération de vieillissement afin de mimer les conditions opératoires réelles d'un véhicule. Après un fonctionnement de 1000 heures en pile, les résultats des tests électrochimiques obtenus montrent une dégradation significative des composants de la pile et par conséquent de la performance électrique de la pile. D'après les courbes tension-courant enregistrées dans les conditions automobiles, la réponse de la pile a diminué de 120 mV à 1 A.cm⁻² à la fin du cyclage pour les deux références étudiées. Cette baisse de performance, principalement visible à densités de courant fortes ou moyennes, est liée à l'augmentation des résistances liées au transfert de matière. De plus, la surface électroactive diminue de 60 et 80 % pour la REF1 et la REF2 : la perte de performance est probablement également causée par la diminution de cette surface active. La perméation de l'hydrogène a aussi évolué au cours du cyclage principalement pour la REF2, avec une densité de courant de fuite environ 5 fois plus élevée en fin de test que la valeur initiale.

En ce qui concerne la GDL avec gradient d'hydrophobicité entre l'entrée (18% en PTFE) et la sortie (27 % en PTFE), les résultats montrent que les limitations relatives au transport de matière dans les conditions fortement humides sont améliorées. Par contre, cette étude nécessite l'amélioration de la procédure de fabrication de la MPL afin de pouvoir étudier plusieurs cas (plusieurs gradients) et garantir une meilleure reproductibilité.

CONCLUSION GENERALE

Suite aux avancées scientifiques concernant l'utilisation des piles à combustibles dans le secteur automobile afin de réduire les émissions de CO₂, cette thèse avait comme objectif d'étudier le vieillissement de la pile à combustible en utilisant le cyclage dynamique FCDLC ainsi que de comprendre les phénomènes de dégradation de la couche de diffusion des gaz par dégradation accélérée en ex-situ. L'approche de ce travail repose sur la compréhension de la dégradation de ce composant. Les piles à combustibles pour les applications automobiles sont en cours de développement. Pour améliorer la durée de vie de la pile et augmenter sa commercialisation, Il s'est avéré que les mécanismes de vieillissement de la GDL n'ont pas été beaucoup développés au niveau de la littérature.

L'étude des phénomènes du vieillissement de la GDL a été réalisée à partir des travaux de recherche cités dans la littérature. Des tests de dégradation ex-situ sont conduits au laboratoire, soit par immersion dans une solution acide (1 M) ou aqueuse, soit par oxydation électrochimique à 1V, 1,2 V et 1,4 V vs. ECS. Après dégradation, les surfaces des GDL testées sont observées par microscopie électronique à balayage. La variation des teneurs en C, O et F présentes et la composition chimique à la surface sont analysées par EDX et XPS respectivement. Au cours de cette caractérisation, la variation de la teneur de ces trois éléments en épaisseur à travers la couche a été observée par imagerie EDX. Pour les GDL dégradées par immersion, les résultats montrent que les caractéristiques de la couche (morphologie, structure composition) n'ont pas été affectées par la dégradation, en particulier pour l'immersion dans l'eau. En contrepartie, la structure des GDL dégradées par voie électrochimique montre des endommagements dus aux conditions agressives des tests. Ces endommagements sont liés à la corrosion du support carbone de la GDL. Pour confirmer cela, une dégradation par immersion pendant 1000 heures dans une solution acide d'un film de PTFE (même PTFE que celui de la MPL) est envisagée. La caractérisation physico-chimique (MEB, ATG, etc.) du film après dégradation est envisageable.

Le vieillissement in-situ de la pile a été conduit en utilisant un cyclage dynamique. Deux essais de vieillissement sont conduits pendant 1000 heures selon la norme européenne standard à 1,5 bar, $RH_{\text{gaz}} = 50\%$ et $T_{\text{pile}} = 80^\circ\text{C}$ dans une cellule UBzM de 100 cm². L'influence de la variation de la tension au cours du cyclage a été étudiée par caractérisation électrochimique. Les résultats de cette caractérisation montrent la densité de fuite ainsi que la quantité d'hydrogène perméant augmentent après 700 heures de cyclage tandis que la surface électroactive diminue d'une façon linéaire tout au long du test. Par conséquent, le cyclage en potentiel accélère davantage la dégradation de la membrane et des couches actives. Cette dégradation affecte la performance de la pile ainsi que sa durée de vie ce qui aussi justifie la diminution de la tension de la pile à courant nul au cours du temps. Au cours de cette étude, l'influence des conditions opératoires, T_{pile} et humidité des gaz à l'entrée, est étudiée par les tracés V vs i réalisés au cours du cyclage. Cette expérience montre que les limitations liées au transport de matière augmentent en

présence des gaz fortement humides. Due à ces pertes, la perte de tension de la pile diminue en particulier à fortes densités de courant. Cette diminution est principalement liée à l'importante qu'en présence des gaz fortement humides, de plus de la production de l'eau en particulier à fortes densités de courant, la teneur en eau au sein de la pile est très importante. Cette quantité d'eau sera peut-être piégée à l'intérieur de la structure poreuse. Cette augmentation est liée aux limitations de transport de masse. Pour limiter ces pertes relatives à la diffusion des gaz, une GDL avec gradient d'hydrophobicité entre l'entrée et la sortie de la pile a été conçue au CEA-Liten. Le cyclage de l'AME ayant une GDL avec gradient pendant 500 heures montre que la perte de la tension à la fin du cyclage est moins prononcée dans les conditions humides avec cette nouvelle conception.

En perspectives, pour ce qui concerne les nouveaux assemblages avec des GDL à gradients d'hydrophobicité dans le microporeux, le procédé de fabrication de ces couches devrait être amélioré en utilisant peut être des encres plus denses ou en augmentant l'adhésion avec l'ajout des additifs. Le traitement de la surface de la GDL (24 Ba) pourrait être une deuxième voie à prendre en considération afin de pouvoir ensuite déposer facilement la suspension de la MPL. Dans ce cas, il faudrait prendre en considération les fonctions hydrophobes/hydrophiles de la GDL (étude de l'affinité, fonctionnalisation de la surface par greffage, etc.). Pour ce qui est des masques en téflon, il faut impérativement chercher une alternative afin de garantir une meilleure reproductibilité dans la préparation des couches et éviter l'inhomogénéité des zones.

Concernant les phénomènes de dégradation de la GDL sans gradient, étudiés par voie chimique, ou par voie électrochimique ou par cyclage dynamique, les résultats des analyses post-mortem indiquent que les AST ex-situ ne sont pas en corrélation avec ceux de la dégradation en pile par FCDLC. Ceci prouve que les conditions expérimentales utilisées pour la dégradation de la GDL en ex-situ ne sont pas directement transposables à celles d'un fonctionnement normal en pile pendant une longue période. Ces conditions sont très agressives comparativement à un mode de fonctionnement réel. Dans ce cas, il est préférable de chercher et tester de nouveaux protocoles expérimentaux afin de pouvoir progresser dans la compréhension des phénomènes et la conception optimale des assemblages selon l'utilisation envisagée de la pile.

Références bibliographiques

1. L'industrie automobile européenne: surcapacités, compétitivité - CCFA: Comité des Constructeurs Français d'Automobiles. <http://www.ccfa.fr/L-industrie-automobile-europeenne>
2. <https://www.itf-oecd.org/sites/default/files/docs/11outlook.pdf>
3. Templier S. Voiture à hydrogène: le rêve... et la réalité | Sébastien Templier | Auto écolo. La Presse. <http://auto.lapresse.ca/auto-ecolo/201502/17/01-4844947-voiture-a-hydrogene-le-reve-et-la-realite.php>
4. http://www.afhypac.org/documents/publications/rapports/AFHYPAC_RA_bd.pdf.
5. http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/guidevp_2016_interactif.pdf.
6. http://www.afhypac.org/documentation/mobilite-h2-france/H2_Mobilite_France_Presentation_AVERE_04-2016.pdf.
7. Othman R, Dicks AL, Zhu Z. Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode. *Int J Hydrog Energy*. 2012;37(1):357-72.
8. Heitner-Wirguin C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. *J Membr Sci*. 1996;120(1):1-33.
9. Morgan JM, Datta R. Understanding the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. I. How its structural characteristics affect diffusion and performance. *J Power Sources*. 2014;251:269-78.
10. Park S, Lee J-W, Popov BN. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *Int J Hydrog Energy*. 2012;37(7):5850-65.
11. Latorrata S, Gallo Stampino P, Cristiani C, Dotelli G. Novel superhydrophobic microporous layers for enhanced performance and efficient water management in PEM fuel cells. *Int J Hydrog Energy*. 2014;39(10):5350-7.
12. Velayutham G. Effect of micro-layer PTFE on the performance of PEM fuel cell electrodes. *Int J Hydrog Energy*. nov 2011;36(22):14845-50.
13. Watanabe M, Tomikawa M, Motoo S. Preparation of a high performance gas diffusion electrode. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*. 1985;182(1):193-6.
14. Passalacqua E, Lufano F, Squadrito G, Patti A, Giorgi L. Influence of the structure in low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*. 1998;43(24):3665-73.
15. Kitahara T, Konomi T, Nakajima H. Microporous layer coated gas diffusion layers for enhanced performance of polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources*. 2010;195(8):2202-11.
16. Yan WM, Hsueh CY, Soong CY, Chen F, Cheng CH, Mei SC. Effects of fabrication processes and material parameters of GDL on cell performance of PEM fuel cell. *Int J Hydrog Energy*. 2007;32(17):4452-8.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

17. Kitahara T, Nakajima H, Mori K. Hydrophilic and hydrophobic double microporous layer coated gas diffusion layer for enhancing performance of polymer electrolyte fuel cells under non-humidification at the cathode. *J Power Sources*. 2012;199:29-36.
18. El-Kharouf A. Understanding GDL properties and performance in polymer electrolyte fuel cells? Thèse, University of Birmingham (2014)
19. Mathias MF, Roth J, Fleming J, Lehnert W. Fuel Cell Technology and Applications Diffusion media materials and characterisation. *Handbook of fuel cells* (2010).
20. El-kharouf A, Pollet BG. Gas Diffusion Media and their Degradation. *Polym Electrolyte Fuel Cell Degrad.* :215-47.
21. Mehta V, Cooper JS. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *J Power Sources*. 2003;114(1):32-53.
22. https://www.academia.edu/2475477/Gas_Diffusion_Media_and_their_Degradation
23. Cindrella L, Kannan AM, Lin JF, Saminathan K, Ho Y, Lin CW, et al. Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells—A review. *J Power Sources*. 2009;194(1):146-60.
24. Mench MM, Kumbur EC, Veziroglu TN. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*. Academic Press; 2011. 474 p.
25. Oh H, Park J, Min K, Lee E, Jyoung J-Y. Effects of pore size gradient in the substrate of a gas diffusion layer on the performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Appl Energy*. 2015;149:186-93.
26. H Su , C Sita, S Pasupathi. The Effect of Gas Diffusion Layer PTFE Content on The Performance of High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 2919 - 2926
27. C Tseng, S KunL. Effects of microstructure characteristics of gas diffusion layer and microporous layer on the performance of PEMFC. *Energy Conversion and Management* 2010; 51(4) : 677-84
28. Wang Y, Wang C-Y, Chen KS. Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2007;52(12):3965-75.
29. John Felix Kumar R, Radhakrishnan V, Haridoss P. Enhanced mechanical and electrochemical durability of multistage PTFE treated gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrog Energy*. 2012;37(14):10830-5.
30. Park S, Popov BN. Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance. *Fuel*. 2011;90(1):436-40.
31. Radhakrishnan V, Haridoss P. Effect of cyclic compression on structure and properties of a Gas Diffusion Layer used in PEM fuel cells. *Int J Hydrog Energy*. 2010;35(20):11107-18.
32. Rofaiel A, Ellis JS, Challa PR, Bazylak A. Heterogeneous through-plane distributions of polytetrafluoroethylene in polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers. *J Power Sources*. 2012;201:219-25.
33. El-kharouf A, Steinberger-Wilckens R. The Effect of Clamping Pressure on Gas Diffusion Layer Performance in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cells*. 2015;15(6):802-12.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

34. Paganin VA, Ticianelli EA, Gonzalez ER. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *J Appl Electrochem.* 1996;26(3):297-304.
35. Giorgi L, Antolini E, Pozio A, Passalacqua E. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta.* 1998;43(24):3675-80.
36. Kim T, Lee S, Park H. A study of water transport as a function of the micro-porous layer arrangement in PEMFCs. *Int J Hydrog Energy.* 2010;35(16):8631-43.
37. Weber AZ, Newman J. Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J Electrochem Soc.* 2005;152(4):A677-88.
38. Ha T, Cho J, Park J, Min K, Kim H-S, Lee E, et al. Experimental study of the effect of dissolution on the gas diffusion layer in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hydrog Energy.* 2011;36(19):12427-35.
39. Zhang S, Yuan X, Wang H, Mérida W, Zhu H, Shen J, et al. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *Int J Hydrog Energy.* 2009;34(1):388-404.
40. Schweiss R. Benefits of Membrane Electrode Assemblies with Asymmetrical GDL Configurations for PEM Fuel Cells. *Fuel Cells.* 2016;16(1):100-6.
41. Hiramitsu Y, Sato H, Kobayashi K, Hori M. Controlling gas diffusion layer oxidation by homogeneous hydrophobic coating for polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources.* 2011;196(13):5453-69.
42. Lopicque F, Belhadj M, Bonnet C, Pauchet J, Thomas Y. A critical review on gas diffusion micro and macroporous layers degradations for improved membrane fuel cell durability. *J Power Sources.* 2016;336:40-53.
43. Park J, Oh H, Ha T, Lee YI, Min K. A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation. *Appl Energy.* 2015;155:866-80.
44. Tang Z, Poh CK, Tian Z, Lin J, Ng HY, Chua DHC. In situ grown carbon nanotubes on carbon paper as integrated gas diffusion and catalyst layer for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta.* 2011;56(11):4327-34.
45. Duan Q, Wang B, Wang J, Wang H, Lu Y. Fabrication of a carbon nanofiber sheet as a micro-porous layer for proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources.* 2010;195(24):8189-93.
46. Park SB, Kim S, Park Y, Oh M-H. Fabrication of GDL microporous layer using PVDF for PEMFCs. *J Phys Conf Ser.* 2009;165(1):012046.
47. Cabasso I, Yuan Y, Xu X. Gas diffusion electrodes based on poly(vinylidene fluoride) carbon blends. US Patent 5,783,325, 1998.
48. Nishiyama E, Murahashi T. Water transport characteristics in the gas diffusion media of proton exchange membrane fuel cell – Role of the microporous layer. *Journal of Power Sources* 2011; 196 (4):1847-54
49. Burheim OS, Su H, Pasupathi S, Pharoah JG, Pollet BG. Thermal conductivity and temperature profiles of the micro porous layers used for the polymer electrolyte membrane fuel cell. *Int J Hydrog Energy.* 2013;38(20):8437-47.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

50. Thomas A, Maranzana G, Didierjean S, Dillet J, Lottin O. Thermal and water transfer in PEMFCs: Investigating the role of the microporous layer. *Int J Hydrog Energy*. 2014;39(6):2649-58.
51. Antolini E, Passos RR, Ticianelli EA. Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources*. 2002;109(2):477-82.
52. Qi Z, Kaufman A. Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells. *J Power Sources*. 2002;109(1):38-46.
53. Jordan LR, Shukla AK, Behrsing T, Avery NR, Muddle BC, Forsyth M. Effect of diffusion-layer morphology on the performance of polymer electrolyte fuel cells operating at atmospheric pressure. *J Appl Electrochem*. 2000;30(6):641-6.
54. Jordan LR, Shukla AK, Behrsing T, Avery NR, Muddle BC, Forsyth M. Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance. *J Power Sources*. 2000;86(1-2):250-4.
55. Passalacqua E, Squadrito G, Lufrano F, Patti A, Giorgi L. Effects of the Diffusion Layer Characteristics on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cell Electrodes. *ResearchGate*. 2001;31(4):449-54.
56. Ong AL, Bottino A, Capannelli G, Comite A. Effect of preparative parameters on the characteristic of poly(vinylidene fluoride)-based microporous layer for proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*. 2008;183(1):62-8.
57. Spornjak D, Fairweather J, Mukundan R, Rockward T, Borup RL. Influence of the microporous layer on carbon corrosion in the catalyst layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Power Sources*. 2012;214:386-98.
58. Louh R-F, Chang ACC, Chen V, Wong D. Design of electrophoretically deposited microporous layer/catalysts layer composite structure for power generation of fuel cells. *Int J Hydrog Energy*. 2008;33(19):5199-204.
59. Lee H-K, Park J-H, Kim D-Y, Lee T-H. A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC. *J Power Sources*. 2004;131(1-2):200-6.
60. Yan W-M, Wu D-K, Wang X-D, Ong A-L, Lee D-J, Su A. Optimal microporous layer for proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*. 2010;195(17):5731-4.
61. Kannan AM, Sadananda S, Parker D, Munukutla L, Wertz J, Thommes M. Wire rod coating process of gas diffusion layers fabrication for proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*. 2008;178(1):231-7.
62. Pauchet J, Prat M, Schott P, Kuttanikkad SP. Performance loss of proton exchange membrane fuel cell due to hydrophobicity loss in gas diffusion layer: Analysis by multiscale approach combining pore network and performance modelling. *Int J Hydrog Energy*. 2012;37(2):1628-41.
63. Gurau V, Bluemle MJ, De Castro ES, Tsou Y-M, Mann Jr. JA, Zawodzinski Jr. TA. Characterization of transport properties in gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells: 1. Wettability (internal contact angle to water and surface energy of GDL fibers). *J Power Sources*. 2006;160(2):1156-62.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

64. Kong CS, 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. *J Power Sources*. 2002;108(1-2):185-91.
65. Selvarani G, Sahu AK, Sridhar P, Pitchumani S, Shukla AK. Effect of diffusion-layer porosity on the performance of polymer electrolyte fuel cells. *J Appl Electrochem*. 2008;38(3):357-62.
66. Prasanna M, Ha H., Cho E., Hong S-A, Oh I-H. Influence of cathode gas diffusion media on the performance of the PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 2004; 31 (1-2): 147-51
67. Kitahara T, Nakajima H, Inamoto M, Shinto K. Triple microporous layer coated gas diffusion layer for performance enhancement of polymer electrolyte fuel cells under both low and high humidity conditions. *J Power Sources*. 2014;248:1256-63.
68. Weng F-B, Hsu C-Y, Su M-C. Experimental study of micro-porous layers for PEMFC with gradient hydrophobicity under various humidity conditions. *Int J Hydrog Energy*. 2011;36(21):13708-14.
69. Sansotera M, Navarrini W, Gola M, Dotelli G, Stampino PG, Bianchi CL. Conductivity and superhydrophobic effect on PFPE-modified porous carbonaceous materials. *Int J Hydrog Energy*. 2012;37(7):6277-84.
70. Arlt T, Klages M, Manke I, Messerschmidt M, Riesemeier H, Hilger A, et al. Influence of Artificial Ageing of Gas Diffusion Layers on the Water Management of PEM Fuel Cells. *ECS Trans*. 2013;53(30):21-8.
71. Mukundan R. Accelerated Testing Validation. Fall 2011 Electrochem Soc Meet Boston.
72. Houchins C, Kleen GJ, Spendelow JS, Kopasz J, Peterson D, Garland NL, et al. U.S. DOE Progress Towards Developing Low-Cost, High Performance, Durable Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications. *Membranes*. 2012;2(4):855-78.
73. Cho J, Park J, Oh H, Min K, Lee E, Jyoung J-Y. Analysis of the transient response and durability characteristics of a proton exchange membrane fuel cell with different micro-porous layer penetration thicknesses. *Appl Energy*. 2013;111:300-9.
74. Aoki T, Matsunaga A, Ogami Y, Maekawa A, Mitsushima S, Ota K, et al. The influence of polymer electrolyte fuel cell cathode degradation on the electrode polarization. *J Power Sources*. 2010;195(8):2182-8.
75. Yu S, Li X, Li J, Liu S, Lu W, Shao Z, et al. Study on hydrophobicity degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. *Energy Convers Manag*. 2013;76:301-6.
76. Schulze M, Wagner N, Kaz T, Friedrich KA. Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2007;52(6):2328-36.
77. Borup R, Meyers J, Pivovar B, Kim YS, Mukundan R, Garland N, et al. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chem Rev*. 2007;107(10):3904-51.
78. Cho J, Ha T, Park J, Kim H-S, Min K, Lee E, et al. Analysis of transient response of a unit proton-exchange membrane fuel cell with a degraded gas diffusion layer. *Int J Hydrog Energy*. 2011;36(10):6090-8.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

79. John Felix Kumar R, Radhakrishnan V, Haridoss P. Effect of electrochemical aging on the interaction between gas diffusion layers and the flow field in a proton exchange membrane fuel cell. *Int J Hydrog Energy*. 2011;36(12):7207-11.
80. Yuan XZ, Zhang S, Sun JC, Wang H. A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2011;196(22):9097-06
81. Kandlikar SG, Lu Z, Lin TY, Cooke D, Daino M. Uneven gas diffusion layer intrusion in gas channel arrays of proton exchange membrane fuel cell and its effects on flow distribution. *J Power Sources*. 2009;194(1):328-37.
82. Baik KD, Kim SI, Hong BK, Han K, Kim MS. Effects of gas diffusion layer structure on the open circuit voltage and hydrogen crossover of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hydrog Energy*. 2011;36(16):9916-25.
83. Chun jeong H, Jo D-H, Park SH. Improvement of the mechanical durability of micro porous layer in a proton exchange membrane fuel cell by elimination of surface cracks. *Renewable energy*, 2012;48:35-41.
84. Novel Superhydrophobic Gas Diffusion Media for PEM Fuel Cells: Evaluation of Performance and Durability
85. de Bruijn FA, Dam V a. T, Janssen GJM. Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. *Fuel Cells*. 2008;8(1):3-22.
86. Chen G, Zhang H, Ma H, Zhong H. Electrochemical durability of gas diffusion layer under simulated proton exchange membrane fuel cell conditions. *Int J Hydrog Energy*. 2009;34(19):8185-92.
87. Yu S, Li X, Liu S, Hao J, Shao Z, Yi B. Study on hydrophobicity loss of the gas diffusion layer in PEMFCs by electrochemical oxidation. *RSC Adv*. 2013;4(8):3852-6.
88. Ha T, Cho J, Park J, Min K, Kim H-S, Lee E, et al. Experimental study on carbon corrosion of the gas diffusion layer in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int J Hydrog Energy*. 2011;36(19):12436-43.
89. Lopicque F, Bonnet C, Huang BT, Chatillon Y. Chapter 5 - Analysis and Evaluation of Aging Phenomena in PEMFCs. In: Sundmacher K, éditeur. *Advances in Chemical Engineering* [I. p. 265-330. (Fuel Cell Engineering; vol. 41).
90. Dubau L, Castanheira L, Maillard F, Chatenet M, Lottin O, Maranzana G, et al. A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *Wiley Interdiscip Rev Energy Environ*. 2014;3(6):540-60.
91. Bernard M, Busnot F. *Usuel de chimie générale et minérale*. Dunod; 1996. 560 p.
92. Mathias M, Roth J, Fleming J, Lehnert W. Chapter 46 Diffusion media materials and characterisation.
93. Giguère P., Savoie. LES SPECTRES INFRAROUGES DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DES OLÉUMS. *Canadian Journal of Chemistry*, 1960; 38(12): 2467-76
94. Hao Z, Herwig H, Jingwei H, Sumit K, Mike D, Carmen C. The Impact of Potential Cycling on PEMFC Durability. *J. Electrochem. Soc*. 2013; 160(8) :840-47

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

95. Yu Y, Li H, Wang H, Yuan X-Z, Wang G, Pan M. A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: Causes, consequences, and mitigation strategies. *J Power Sources*. 2012;205:10-23.
96. Lin R, Xiong F, Tang WC, Técher L, Zhang JM, Ma JX. Investigation of dynamic driving cycle effect on the degradation of proton exchange membrane fuel cell by segmented cell technology. *J Power Sources*. 2014;260:150-8.
97. <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC99115/Idna27632enn.pdf>
98. Boillet C. Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.
99. Botao H. Mécanismes de vieillissement de l'Assemblage-Membrane-Électrodes dans une pile à combustible de type PEM par approche expérimentale, thèse, université de Lorraine, 2012.
100. Larminie J, Dicks A, McDonald MS. *Fuel Cell Systems Explained* Second Edition. 2003
101. Chaparro AM, Martín AJ, Folgado MA, Gallardo B, Daza L. Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption. *Int J Hydrog Energy*. 2009;34(11):4838-46.
102. Bonnet C, Franck-Lacaze L, Ronasi S, Besse S, Lopicque F. PEM fuel cell Pt anode inhibition by carbon monoxide: Non-uniform behaviour of the cell caused by the finite hydrogen excess. *Chem Eng Sci*. 2010;65(10):3050-8.
103. Lin R, Li B, Hou YP, Ma JM. Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell. *Int J Hydrog Energy*. 2009;34(5):2369-76.
104. Zhang S, Yuan X-Z, Hin JNC, Wang H, Friedrich KA, Schulze M. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*. 2009;194(2):588-600.
105. Yuan X-Z, Li H, Zhang S, Martin J, Wang H. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols. *J Power Sources*. 2011;196(22):9107-16.
106. Shan J, Lin R, Xia S, Liu D, Zhang Q. Local resolved investigation of PEMFC performance degradation mechanism during dynamic driving cycle. *Int J Hydrog Energy*. 2016;41(7):4239-50.

RESUME

Impact et optimisation des microporeux sur le vieillissement et la gestion en eau en pile à combustible

L'objectif de ce travail de thèse porte sur l'étude et la compréhension des phénomènes de la dégradation de la couche de diffusion des gaz. Ce composant de la PEMFC n'a pas été beaucoup discuté dans la littérature d'où le manque d'informations sur ses mécanismes de vieillissement. La dégradation physico-chimique en ex-situ de la GDL est tout d'abord étudiée par immersion et par voie électrochimique à fort potentiel. Plusieurs techniques d'analyses spectroscopiques, microscopiques et électrochimiques ont été utilisées dans le but de comprendre l'origine de cette dégradation. Les résultats de ces techniques montrent que les propriétés physico-chimiques de la GDL dépendent fortement des conditions opératoires des AST réalisés. La structure de la GDL a été gravement dégradée par voie électrochimique en particulier à 1,2 et 1,4 V vs. ECS. Cependant, l'immersion dans l'acide ou dans l'eau n'a pas réellement montré de changement au niveau de la morphologie et la structure par rapport à son état initial. Par contre, les résultats trouvés indiquent qu'indépendamment des conditions opératoires utilisées et contrairement à ce qui a été mentionné dans certaines publications, le PTFE des couches macro et microporeuse est relativement stable à la dégradation par comparaison aux composés carbonés. De plus, l'impact du vieillissement de la GDL sur la réponse de la pile étudiée par chronopotentiométrie, courbes tension vs. courant et spectroscopie d'impédance montrent une dégradation de la performance électrique de la pile à fortes densités de courant en particulier dans le cas des GDL dégradées à 1,2 et 1,4 V vs. ECS. Enfin, pour comparer les résultats des AST ex-situ à ceux d'un vieillissement in-situ, un cyclage dynamique de conduite, FCDLC, qui consiste en une variation du courant et de la tension de la pile sur un cycle de 1200 secondes, a été conduit pendant 1000 heures. Les résultats de ce cyclage montrent une dégradation de la surface active et une augmentation de la densité de courant de fuite. En contrepartie, ce FCDLC n'a pas beaucoup d'impact sur le vieillissement de la GDL par comparaison aux résultats trouvés des AST ex-situ.

Mots clés : PEMFC, GDL, AST, FCDLC, dégradation, mécanismes de vieillissement

ABSTRACT

Impact and optimization of microporous ageing water management in fuel cells

The aim of this work is to understand the mechanism of gas diffusion layer degradation. Comparing to other PEMFC components, these layer has not been much discussed in the literature. First, in order to study ageing phenomena, ex-situ physico-chemical degradation of the GDL is carried out using acid and water immersion or electrochemical degradation at high potential. Several spectroscopic, microscopic and electrochemical techniques have been used to identify GDL degradation properties. The results of these experiments show that physicochemical properties of GDL depend strongly on the operating conditions of the ASTs produced. The structure of the GDL aged at 1.2 and 1.4 V vs. ECS has been severely changed. However, immersed GDL in acid or water did not actually show any change in morphology and structure compared to its initial state. On the other hand, the results obtained indicate that, independently of the operating conditions, and contrary to what has been mentioned in certain publications, the PTFE of the macro and microporous layers is relatively stable during AST compared to the carbon compounds. Moreover, the impact of aging of the GDL on the fuel cell response determined by chronopotentiometry, polarization curves and impedance spectroscopy show a degradation of the electrical performance of the cell, at high current density, in particular in the case aged GDL at 1.2 and 1.4 V vs. ECS. Finally, to compare ex-situ ASTs and in-situ aging impact, dynamic driving cycling, FCDLC, which consists of a variation of the current and the voltage of the fuel cell over a cycle of 1200 seconds, was conducted for 1000 hours. The result of the electrochemical characterization during cycling show that the active surface is degraded and the leakage current density is increased. However, this FCDLC does not affect the GDL properties compared to the results obtained with the ex-situ degradation experiments.

Keywords: PEMFC, GDL, AST, FCDLC, degradation, ageing phenomena

