



HAL
open science

Apparition, détection et propagation des défauts à l'anode des piles à combustible à membrane échangeuse de protons

Salah Touhami

► **To cite this version:**

Salah Touhami. Apparition, détection et propagation des défauts à l'anode des piles à combustible à membrane échangeuse de protons. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0151 . tel-04060706

HAL Id: tel-04060706

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04060706v1>

Submitted on 6 Apr 2023

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

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



**UNIVERSITÉ
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES
UNIVERSITAIRES**

AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

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

THÈSE

En vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité Énergie et Mécanique

Apparition, détection et propagation des défauts à l'anode des piles à
combustible à membrane échangeuse de protons

Appearance, detection and propagation of defects at the anode of Proton
Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

Présentée par

Salah TOUHAMI

Soutenue publiquement le 16 mai 2022

Composition du jury :

Rapporteurs :	M. Christophe Turpin Mme Elena Savinova	Directeur de Recherche CNRS, LAPLACE, Toulouse Professeur, Université de Strasbourg, ICPEES, Strasbourg
Président du jury :	M. Bruno Auvity	Professeur, Université de Nantes, LTEN, Nantes
Examineurs :	M. Sofyane Abbou Mme Lætitia Dubau M. François Lopicque	Docteur - Ingénieur de Recherche, Safran, Toulouse Directrice de Recherche CNRS, LEPMI, Grenoble Directeur de Recherche CNRS, LRGP, Nancy
Encadrants :	M. Olivier Lottin (directeur de thèse) Mme Julia Mainka (co-directrice de thèse)	Professeur, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy Maître de Conférences, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy
Invité :	M. Jérôme Dillet	Docteur-Ingénieur de Recherche CNRS, LEMTA, Nancy

À mes parents

À mes frères et À mes sœurs

Remerciements

Tout ce qui a un commencement a une fin, et cette page marque la fin d'une aventure marquante dans ma vie. Ici, je souhaiterais remercier et exprimer ma gratitude à toutes les personnes qui ont fait de ma thèse une expérience riche et unique et qui ont contribué de près ou de loin à accomplir ce travail.

J'exprime tout d'abord ma profonde gratitude à mes encadrants de thèse Olivier LOTTIN, Julia MAAINKA et Jérôme DILLET, qui m'ont fait confiance depuis mon stage de Master 2 et qui m'ont accompagné durant les trois années de la thèse. Votre soutien, vos conseils, vos qualités humaines et scientifiques et en un mot, votre présence ont fait de ces années une des périodes les plus enrichissantes de ma vie, tant sur le plan professionnel que personnel. Les mots ne pourront jamais décrire ma reconnaissance, merci pour tout !

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur Bruno AUVITY, pour avoir accepté la présidence de mon jury de thèse, ainsi que les autres membres pour leurs conseils, leurs corrections judicieuses et leurs discussions constructives, à savoir Monsieur Christophe TURPIN et Madame Elena SAVINOVA, et les examinateurs Madame Laetitia DUBAU, Monsieur François LAPICQUE et Monsieur Sofyane ABBOU.

J'aimerais remercier également, l'ensemble des chercheurs des laboratoires LEMTA, LEPMI, CEA, LITEN et G2ELAB impliqués dans le projet ANR LOCALI dans lequel cette thèse s'inscrit. Sans leur collaboration et les multiples échanges, ces travaux n'auraient pu aboutir.

Je souhaite remercier Monsieur Pascal BOULET, le directeur de LEMTA, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et aussi tout le personnel administratif et technique pour leur engagement quotidien afin de permettre aux doctorants/stagiaires de travailler dans les meilleures conditions.

Je remercie tous les autres membres de l'équipe hydrogène et systèmes électrochimiques pour leur soutien, leur sympathie et leur partage de connaissances scientifiques. Merci donc à Gaël MARANZANA, Sophie DIDIERJEAN, Assma EL KADDOURI, Kevin MOZET, Jean-Christophe PERRIN et Feina XU.

Merci à mes collègues de bureau 16V : Meriem, William et Christine pour les discussions, les fous rires, la bonne ambiance permanente nécessaire durant les longues journées de travail et surtout de rédaction. Je suis sûr que vous réaliserez une thèse de bonne qualité. William, si mon théorème marche, n'oublie pas d'inviter Meriem et moi au restau comme promis ! Je ne doute pas que ça vas marcher ;). Meriem, merci infiniment pour ton aide durant la rédaction et la préparation de ma soutenance. Ça va me manquer de t'embêter quotidiennement, mais sûrement William prendra le relais !. Merci également au anciens collègues de bureau 16V, Mylène, Julien et Milade de m'avoir accueilli dans le meilleur bureau de LEMTA, ce fut un réel plaisir de partager le bureau avec vous. Mylène, la coquette du bureau, merci pour les discussions sympa et diverses ainsi que pour tes nombreux et délicieux gâteaux fait maison que tu as partagé avec nous. Merci à Julien pour les échanges culturels et les conversations sur le monde des affaires, j'espère qu'un jour tu réaliseras ce que tu souhaites (devenir riche bien évidemment !). Milad, merci pour ta gentillesse et merci de m'avoir fait découvrir ta culture magnifique. Merci également à Mehdi, Romain et Guiseppa de m'avoir accueilli comme il faut dans leur bureau les premiers mois de ma thèse. Guiseppa, le parrain des doctorants et le

beaugoss de LEMTA, reste comme tu es et continue d'illuminer les couloirs de LEMTA avec ton sourire et ta bonne humeur, j'espère que tu seras un grand professeur à l'avenir, comme tu le désires.

Un grand merci à l'ensemble des stagiaires, thésards et chercheurs que j'ai croisé ou côtoyé, je leur souhaite tous une bonne continuation. Un merci particulier à Aninda, Léa, Zarina, Shirin, Axel, Dat, Rémi, Abderrahmane, Nicolas, Feryal, Arthur, Toni, Anas, Apinya et Mariam avec qui j'ai eu le plaisir de partager de bons moments durant les pauses café, les repas de midi ou les sorties restaurants.

J'aimerais remercier Othmane, Hamza, Maëla, Pierre, Bassma, Benoît et Oussama pour leur soutien et leur aide inconditionnel et les moments passés ensemble.

Enfin, je voudrais exprimer ma profonde gratitude à mes parents, mes frères, mes sœurs dont le soutien a été sans faille. Maman, Papa, je vous remercie de n'avoir pas douté de ma réussite. Je vous dois la vie, ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain.

Table des matières

Préambule.....	1
Chapitre 1. Piles à combustible à membrane échangeuse de protons : principes fondamentaux et durabilité.....	5
1.1. Introduction	5
1.2. Introduction aux piles à combustible.....	6
1.2.1. Perspective historique	6
1.2.2. Principe de fonctionnement	7
1.2.3. Aspects thermodynamiques et électrochimiques	8
1.2.4. Performances et rendements réels de pile à combustible.....	12
1.2.5. Mécanismes réactionnels	15
1.2.6. Cinétiques électrochimiques	17
1.3. Composants des piles à combustible et leurs principaux mécanismes de dégradation .	20
1.3.1. Électrodes.....	20
1.3.2. Membrane	32
1.3.3. Couche de diffusion des gaz	42
1.3.4. Plaques de distribution	45
1.4. Conclusion.....	48
1.5. Références	49
Chapitre 2. Techniques de caractérisation et dispositif expérimental.....	69
2.1. Introduction	69
2.2. Outils de diagnostic <i>in situ</i>	70
2.2.1. Courbe de polarisation	70
2.2.2. Courant de perméation	71
2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	74
2.2.4. Voltamétrie cyclique et surface active électrochimique	83
2.3. Dispositif expérimental	88
2.3.1. Cellule instrumentée et segmentée linéaire.....	88
2.3.2. Assemblages membrane-électrodes, GDL et joints	90
2.3.3. Mesure des courants locaux	90
2.3.4. Électrodes de référence et mesure des potentiels d'électrode.....	91
2.3.5. Lignes de gaz	103
2.3.6. Contrôle et acquisition des données.....	105
2.4. Conclusion.....	106
2.5. Références	108

Chapitre 3. Modèles d'impédance de type ligne de transmission tenant compte du transport d'oxygène dans les PEMFC.....	117
3.1. Commentaires sur l'article et conclusions	117
3.2. Article.....	119
Chapitre 4. Vieillessement de l'anode dans les PEMFC : mise en évidence avec la cellule segmentée.....	129
4.1. Commentaires sur l'article	129
4.2. Commentaires complémentaires	130
4.3. Conclusions	138
4.4. Article.....	139
Chapitre 5. Propagation des défauts anodiques dans les PEMFC.....	149
5.1. Commentaires sur l'article	149
5.2. Commentaires complémentaires	151
5.3. Conclusions	157
5.4. Article.....	159
Conclusions et perspectives.....	173

Préambule

L'humanité est confrontée à une diminution des réserves de combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon), une demande énergétique accrue et un impact environnemental. Il est désormais impératif que les émissions de gaz à effet de serre (GES) associées à la production et à l'utilisation de l'énergie soient considérablement réduites afin de limiter les effets du changement climatique et de la pollution environnementale. Plusieurs accords ont été établis à cette fin depuis la conférence des Nations unies sur l'environnement humain (CNUEH) en 1972 à Stockholm (Suède) qui a pour la première fois placé des questions écologiques au rang des préoccupations mondiales. Au cours de cette conférence les participants se sont engagés à lutter contre la pollution à travers l'adoption d'une déclaration de 26 principes et un plan d'action de 109 recommandations, ainsi qu'à la création du programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) [1]. De surcroît, cette conférence est la première d'une série de rencontres décennales connues sous le nom de "Sommet de la Terre" auxquels tous les États membres de l'Organisation des Nations Unies sont invités à évaluer l'état de la planète et les actions à mettre en œuvre.

Le troisième sommet de Terre, à Rio de Janeiro (Brésil) en 1992 a été une étape supplémentaire dans les négociations internationales sur le climat avec la signature de la Convention-Cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC). Celle-ci a reconnu formellement l'existence du dérèglement climatique et la responsabilité humaine à cet égard et a donné naissance à une rencontre annuelle sur les changements climatiques appelé Conférence des Parties (COP). Parmi les accords qui ont été signés dans le cadre des COP, nous pouvons citer le Protocole de Kyoto en 1997 qui est rentré en vigueur en 2005 et qui engage les pays industriels à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre de 5 % par rapport aux niveaux de 1990 [2]. Autrement, l'accord historique de Paris de 2015 qui s'applique à tous les pays, entériné par tous les pays participants, fixe comme objectif une limitation du réchauffement de la planète en deçà de 2°C d'ici 2100, ainsi que l'accélération et l'intensification des actions et des investissements nécessaires pour une transition vers un avenir durable et sobre en carbone [3].

Plus récemment, la Commission de l'Union Européenne (UE) a proposé une loi sur le climat, qui engagerait l'UE à réduire les émissions de CO₂ de 55 % par rapport aux niveaux de 1990 d'ici 2030 et atteindre la neutralité carbone d'ici 2050 [4]. La Chine a annoncé qu'elle atteindrait la neutralité carbone d'ici 2060 et améliorerait sensiblement ses émissions pour 2030. Le Japon, la Corée du Sud et le Royaume-Uni se sont également engagés à atteindre la neutralité carbone d'ici 2050 : grâce aux efforts de l'UE, du Royaume-Uni et d'autres pays, il y a maintenant plus de 120 pays qui se sont engagés, élaborent des plans ou font avancer les consultations sur des objectifs à long terme en matière de climat ou de neutralité carbone [5,6].

Pour atteindre ces objectifs, plusieurs défis doivent être relevés, tels que la promotion de l'intégration des énergies renouvelables (solaire, hydraulique, éolien, biomasse, etc.) dans le mix énergétique et la mise en œuvre de nouvelles technologies dans les secteurs les plus polluants. L'utilisation de l'hydrogène est l'une de ces solutions. En quelques années, l'hydrogène a pu rentrer dans l'agenda politique mondial, notamment en Europe, comme un

outil décisif pour atteindre la neutralité climatique et décarboner l'économie tout en développant une nouvelle industrie [7]. L'hydrogène offre de multiples options de décarbonation économique : il peut être utilisé comme vecteur d'énergie propre pour favoriser l'intégration des énergies renouvelables et bas carbone dans le système énergétique ; il peut offrir des possibilités de stockage d'énergie ; il peut être une solution pour des applications finales dans plusieurs secteurs polluants. Plus explicitement, l'hydrogène peut être généré à partir de ressources renouvelables intermittentes à travers la technologie de l'électrolyse. Il peut ensuite être stocké pour une utilisation future et transformé en énergie propre selon la demande grâce à l'utilisation d'une pile à combustible, c'est ce qu'on appelle "*Power-to-H₂-to-Power*" [8].

Pour répondre aux besoins en énergie issue de l'hydrogène, il faut donc développer le déploiement de piles à combustibles à grande échelle. Parmi les différentes technologies de pile à combustible celle à membrane échangeuse de protons (PEMFC) présente un grand potentiel pour les applications transport (en particulier lourd : camions, trains, bateaux, voire avions). Toutefois, la durabilité et la fiabilité insuffisantes restent les deux principaux freins à leur déploiement à grande échelle. Les défauts des matériaux sont bien connus pour contribuer à la limitation de la durée de vie des PEMFC. En raison des procédés de fabrication ou du vieillissement durant le fonctionnement, les défauts peuvent apparaître sur les différents composants de la pile à combustible et sous différentes formes. Bien que les liens entre les défauts des matériaux et les performances des piles à combustible soient maintenant évident, leur propagation à d'autres endroits ou à d'autres matériaux, n'a encore jamais été clairement mise en évidence.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse concerne l'étude de l'apparition, la détection et la propagation de défauts dans les assemblages membrane-électrodes (AME) de PEMFC, et plus spécifiquement à l'anode. À cet effet, un protocole de vieillissement accéléré (Accelerated Stress Test, AST) a été développé et appliqué à des AME standards ou avec défauts initiaux. En outre, des caractérisations électrochimiques sont réalisées à l'aide d'une cellule linéaire instrumentée et segmentée fabriquée au LEMTA, permettant de suivre les paramètres de la pile à combustible pendant les tests de vieillissement, avec une résolution spatiale le long des canaux.

Ce document est composé de 5 chapitres.

Le chapitre 1 est une synthèse bibliographique sur les piles à combustible et plus particulièrement les PEMFC. On y présente le principe de fonctionnement et les différents composants d'une PEMFC avec les principaux mécanismes de leurs dégradations.

Le chapitre 2 présente les principales techniques de caractérisation électrochimiques mises en œuvre et les caractéristiques des assemblages membrane-électrode utilisées, ainsi que la cellule segmentée qui permet de réaliser ces études à l'échelle locale.

Le chapitre 3 est consacré à la méthode de caractérisation de spectroscopie d'impédance électrochimique, et plus spécifiquement sur l'interprétation des spectres d'impédance à l'aide de circuits électriques équivalents, notamment aux hautes fréquences.

Le chapitre 4 est consacré à aux dégradations des différents composants de la pile à combustible, en particulier à l'anode. Pour cela, un test de vieillissement accéléré multicritère est mis au point pour favoriser la dégradation des électrodes et de la membrane.

Enfin, le chapitre 5 étudie l'impact et la propagation éventuelle de défauts à l'anode sous forme d'un manque de couche active. On y exploite les tests de vieillissement accéléré conçus au chapitre précédent, conçus pour solliciter les électrodes et la membrane. Les résultats des analyses *in situ* sur la propagation des défauts y sont complétés par des analyses *ex situ*.

Cette thèse, réalisée au LEMTA (Laboratoire Énergies et Mécanique Théorique et Appliquée) s'inscrit entre-autres dans le cadre du projet ANR LOCALI (2018-2022) qui est porté par le LEPMI (Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces) et dont le G2ELAB (Laboratoire de Génie Électrique de Grenoble), le LITEN (Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Énergies nouvelles et les Nanomatériaux) et le LEMTA sont partenaires. Elle a été cofinancée par l'ADEME.

Chapitre 1

Piles à combustible à membrane échangeuse de protons : principes fondamentaux et durabilité

Sommaire

1.1.	Introduction	5
1.2.	Introduction aux piles à combustible.....	6
1.2.1.	Perspective historique	6
1.2.2.	Principe de fonctionnement	7
1.2.3.	Aspects thermodynamiques et électrochimiques	8
1.2.4.	Performances et rendements réels de pile à combustible.....	12
1.2.5.	Mécanismes réactionnels	15
1.2.6.	Cinétiques électrochimiques	17
1.3.	Composants des piles à combustible et leurs principaux mécanismes de dégradation.	20
1.3.1.	Électrodes.....	20
1.3.2.	Membrane	32
1.3.3.	Couche de diffusion des gaz	42
1.3.4.	Plaques de distribution	45
1.4.	Conclusion.....	48
1.5.	Références	49

1.1. Introduction

Ce chapitre est une introduction aux technologies de pile à combustible, plus précisément les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC). Essentiellement, une pile à combustible peut être définie comme un dispositif qui transforme l'énergie chimique d'un combustible directement en énergie électrique via un processus électrochimique sans émettre ni polluant ni gaz à effet de serre ; en tout cas lorsque le carburant provient d'une filière décarbonée. Le fonctionnement d'une pile à combustible est similaire à certains égards celui d'une batterie conventionnelle, sauf que les réactifs sont stockés à l'extérieur de la cellule, ce qui fait que les performances de la pile à combustible ne sont limitées que par la disponibilité de l'alimentation en réactifs et non par sa conception. En conséquence, les piles à combustible sont évaluées par leur puissance de sortie plutôt que par leur capacité. Pour ces raisons, les PEMFC sont notamment appelés à remplacer les moteurs à combustion interne dans le domaine des transports.

Dans ce premier chapitre, après une brève introduction historique sur le développement et l'évolution des PEMFC, nous allons présenter leur principe de fonctionnement sous l'angle de la thermodynamique et de l'électrochimie. Bien que le principe de fonctionnement soit relativement simple, les PEMFC sont des systèmes complexes composés de plusieurs matériaux, dont chacun remplit une fonction spécifique : électrodes, électrolyte, couches poreuses et plaques de distribution. Ces matériaux, parfois coûteux, notamment les électrodes qui contiennent du platine, peuvent être gravement endommagés dans certaines conditions de fonctionnement, limitant ainsi leur durée de vie. Dans la suite de ce chapitre, nous passons en revue les différents composants des PEMFC et les principales dégradations qu'ils peuvent subir.

1.2. Introduction aux piles à combustible

1.2.1. Perspective historique

Au début du 19^e siècle, il a été découvert qu'une cellule électrochimique (aujourd'hui communément appelée batterie) pouvait être fabriquée en plaçant deux métaux différents dans une solution saline aqueuse. Cette découverte a été faite par Alessandro Volta, qui a construit une pile de disques alternés de cuivre (ou argent) et de zinc qui étaient séparés par des disques de carton imbibés de saumure. Lorsque les deux pôles de la cellule étaient reliés par un fil, l'ensemble délivrait, pour la première fois de l'histoire, un flux d'électricité plus ou moins régulier. Volta a introduit les termes courant électrique et force électromotrice. Cette découverte est connue sous le nom de pile Volta (ou Voltaïque), il s'agit de la première source d'alimentation électrique non rechargeable. Sir Humphry Davy a rapidement reconnu que la pile Volta produit de l'électricité via des réactions chimiques aux interfaces métal/solution, où l'hydrogène se dégage sur le disque de cuivre –positif- et le zinc est consommé au disque –négatif-. En effet, cette reconnaissance de la relation entre les effets chimiques et électriques a incité Davy à inventer le mot électrochimique, d'où est née la science de l'électrochimie.

Pour faire part de ses découvertes, Volta a envoyé sa lettre à Joseph Banks, président de la Royal Society, en deux parties. En attendant l'arrivée de la deuxième partie, Joseph Banks a montré les premières pages datées le 20 mars 1800 à Anthony Carlisle qui, à son tour, avec l'aide de William Nicholson, ont assemblé la première pile. Le 2 mai 1800, les deux scientifiques ont découvert que le courant de leur appareil, lorsqu'il passe à travers une solution saline diluée via deux fils de platine, est capable de décomposer l'eau en hydrogène sur un fil et en oxygène sur l'autre. Ainsi, la nouvelle technique de séparation moléculaire - qui sera nommée électrolyse par Michael Faraday beaucoup plus tard en 1834 et dérivée du grec *lyse* = séparation - a été démontrée avant que le propre récit de Volta sur la pile ne soit rendu public en septembre 1800.

La démonstration de la toute première pile à combustible a été réalisée par Sir William Robert Grove, lorsqu'il a montré que la dissociation électrochimique de l'eau était presque réversible à l'aide d'électrodes de platine (Pt) dans de l'acide sulfurique dilué. Grove a mené ensuite de nombreuses expériences qui ont démontré le principe de la pile à combustible. Il a été désigné comme le "père de la pile à combustible". Historiquement, ce titre n'est pas entièrement justifié. Plus exactement, c'est au scientifique Christian Friedrich Schönbein qu'il

faut attribuer la découverte de l'effet de la pile à combustible en 1838 et à Grove l'invention du premier prototype fonctionnel en 1842.

Malheureusement, l'invention du premier moteur à combustion interne par Jean Joseph Étienne Lenoir en 1859, qui a connu un succès commercial, associée à la découverte antérieure de la force électromagnétique par Faraday, a détourné la production d'électricité des méthodes électrochimiques vers les méthodes électromagnétiques. En conséquence, la pile à combustible est devenue un simple objet de curiosité scientifique pendant la majeure partie du demi-siècle suivant.

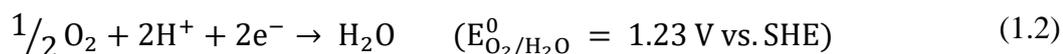
Une autre étape importante a été la première pile à combustible pratique de type membrane échangeuse de protons développée par General Electric Company (GE) en 1962 pour la mission spatiale Gemini. Le système de pile à combustible Gemini de 1 kW avait une charge en Pt de 35 mg/cm^2 . Des améliorations considérables ont été apportées depuis la mission Gemini. Cependant, la recherche et le développement dans les PEMFC n'ont pas reçu beaucoup d'attention et de financement de la part du gouvernement et de l'industrie jusqu'à il y a quelques décennies environ, lorsque des méthodes efficaces pour réduire la charge en Pt requis pour les PEMFC ont été développées puis, améliorées. Ces développements ont permis de réduire considérablement la charge de catalyseur en platine requises par un facteur de plus de 20 tout en améliorant simultanément les performances.

Ces dernières années, les PEMFC ont présenté un grand potentiel pour les applications transport : routières, ferroviaires, maritimes et aériens. À titre d'exemple, en 2015, Toyota a lancé son premier véhicule commercial à pile à combustible, Mirai, à un prix inférieur à 59 000 \$ avec une charge totale de platine de $0,365 \text{ mg/cm}^2$. Bien que de nombreuses percées techniques et fondamentales ont été réalisées au cours des deux dernières décennies, plusieurs défis tels que la réduction des coûts et l'amélioration de la durabilité demeurent à surmonter avant le déploiement à grande échelle des PEMFC.

1.2.2. Principe de fonctionnement

Le cœur d'une PEMFC est composé de deux électrodes, une anode et une cathode, électriquement isolées l'une de l'autre par une membrane électrolyte qui assure le transport des protons. Les deux électrodes de la pile à combustible sont recouvertes par des couches de diffusion de gaz (gaz diffusion layer, GDL), qui homogénéisent le flux des gaz vers les sites de réaction à l'interface membrane/électrodes. Enfin, l'ensemble membrane-électrodes (AME) et les GDL sont insérées entre deux plaques dites de distribution, qui collectent le courant électrique et assurent l'alimentation des gaz au système. La Figure 1.1 illustre la structure et le principe de fonctionnement d'une PEMFC alimentée en hydrogène (H_2) et en oxygène (O_2).

Dans les PEMFC, l'hydrogène est utilisé comme combustible côté anode et l'oxygène comme oxydant côté cathode. À l'anode, l'hydrogène s'oxyde en libérant des électrons (e^-) et des ions hydrogène (H^+) selon la réaction (1.1). Les protons traversent la membrane vers la cathode et réagissent avec l'oxygène et les électrons qui ont transité par le circuit électrique, pour produire de l'eau (H_2O) à travers la réaction de réduction de l'oxygène (1.2).



La réaction électrochimique globale entre l'hydrogène et l'oxygène (1.3), composé de deux demi-réactions (1.1) et (1.2) correspond à la réaction de combustion de l'hydrogène. Cette réaction s'accompagne d'une production d'eau, de chaleur et d'électricité.

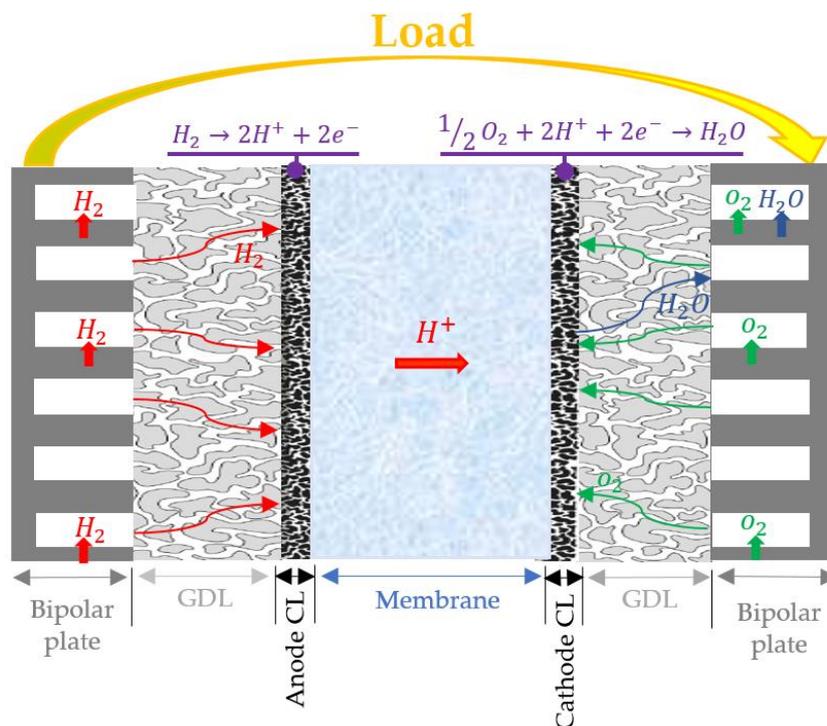


Figure 1.1: Schéma d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

1.2.3. Aspects thermodynamiques et électrochimiques

Une pile à combustible est un convertisseur d'énergie électrochimique : elle convertit directement l'énergie chimique d'un couple combustible/oxydant en énergie électrique. En tant que tel, elle doit obéir aux premier et second principes de la thermodynamique. Dans cette partie, la thermodynamique nous permettra de déterminer le potentiel théorique maximal d'une PEMFC dans les conditions d'équilibre.

Tension réversible

Selon le premier principe de la thermodynamique, l'énergie d'un système se conserve lors de toute transformation, c'est-à-dire que l'énergie n'est ni perdue ni générée, mais elle est convertie d'une forme à une autre. Dans le cas de la pile à combustible, considérée comme un

¹ L'électrode standard à hydrogène (Standard Hydrogen Electrode, SHE) est l'électrode de référence absolue, utilisée pour mesurer le potentiel d'une électrode donnée (voir chapitre 2).

système ouvert (échange d'énergie et de matière), le premier principe peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\Delta H = Q + W_{\text{ele}} \quad (1.4)$$

L'énergie libérée par le système ΔH correspond à des échanges d'énergie sous forme de travail électrique W_{ele} et/ou de chaleur Q .

Dans une PEMFC, la quantité totale d'énergie chimique libérée correspond à l'enthalpie de la réaction globale, donnée par la différence entre les enthalpies de formation $\Delta_f H$ des produits et des réactifs, multipliées par les coefficients stœchiométriques :

$$\Delta H = \Delta_f H_{\text{produits}} - \Delta_f H_{\text{réactifs}} \quad (1.5)$$

D'après le deuxième principe de la thermodynamique, même dans des conditions réversibles, une partie de l'énergie chimique sera inévitablement convertie en chaleur, réduisant ainsi le travail électrique généré pendant la réaction. La quantité de chaleur produite par le système est exprimée par le produit de la température et la variation d'entropie ΔS , à température et pression constantes :

$$Q = T \Delta S \quad (1.6)$$

avec :

$$\Delta S = \Delta_f S_{\text{produits}} - \Delta_f S_{\text{réactifs}} \quad (1.7)$$

La partie de l'enthalpie de la réaction qui peut être convertie en électricité dans une pile à combustible correspond à l'enthalpie libre (ou l'énergie de Gibbs, ΔG) et est donnée en fonction des variations de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS par l'expression suivante :

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

Ceci permet de définir le travail électrique maximal W_{elec} (nombre positif) pouvant être obtenu dans une pile à combustible :

$$W_{\text{elec}} = -\Delta G \quad (1.9)$$

En général, le travail électrique fourni par la circulation de charges d'électrons q (en Coulombs, C) à travers une différence de potentiel électrique E (en Volts, V) est donné par :

$$W_{\text{elec}} = qE \quad (1.10)$$

La charge électrique dans une pile à combustible est donnée par le produit du nombre de moles transférés ($n = 2$ pour la réaction (1.3)) et de la constante de Faraday ($F = 96485$ C/mol):

$$q = nF \quad (1.11)$$

En combinant les équations (1.9), (1.10) et (1.11), nous trouvons la tension réversible de la cellule, également désigné tension d'équilibre E_{eq} (en absence de courant) :

$$E_{\text{eq}} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.12)$$

Dans la suite, nous allons déterminer le potentiel réversible d'une PEMFC dans les conditions standards et non standards, sur lequel les conditions de fonctionnement (température et concentration des réactifs) peuvent avoir une influence.

Conditions standards ($T^0 = 298 \text{ K}$ et $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$) :

En conditions standards, l'enthalpie de formation des espèces H_2 et O_2 est par convention égale à zéro, et par conséquent l'enthalpie de la réaction (1.3) est égale à l'enthalpie de formation de l'eau, qui dépend de l'état considéré (liquide ou vapeur) [9] :

$$\Delta H_{\text{liq}}^0 = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2}^{-1} \quad (1.13)$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^0 = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2}^{-1} \quad (1.14)$$

L'écart entre ces enthalpies de réaction est dû à la chaleur latente de vaporisation de l'eau² ($L_v = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et 1 atm). Pour distinguer entre ces deux enthalpies, le terme pouvoir calorifique supérieur (PCS) est utilisé si l'eau est produite sous forme liquide et pouvoir calorifique inférieur (PCI) si elle est produite sous forme vapeur.

De même, l'entropie de la réaction dépend des conditions de fonctionnement et de l'état de l'eau. Notons que la production de vapeur n'est possible qu'à une pression partielle égale à la pression de vapeur saturante. En dessous de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ la vapeur ne peut pas exister à la pression standard. Et donc, on obtient pour de l'eau liquide ou vapeur [9] :

$$\Delta S_{\text{liq}}^0 = -163,3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2}^{-1} \quad (1.15)$$

$$\Delta S_{\text{vap}}^0(T^0, P_{\text{sat}}(T^0)) = -16 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2}^{-1} \quad (1.16)$$

Pourtant, l'enthalpie libre de Gibbs a la même valeur que l'eau soit produite liquide ou sous forme de vapeur, à condition que la pression de vapeur saturante soit atteinte :

$$\Delta G^0 = -237,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2}^{-1} \quad (1.17)$$

Ce qui signifie que la quantité d'énergie électrique disponible est la même dans les deux cas.

Par conséquent, le potentiel réversible (à l'équilibre) dans les conditions standards est :

$$E_{\text{eq}}^0 = -\frac{\Delta G^0}{2F} = 1,229 \text{ V} \approx 1,23 \text{ V} \quad (1.18)$$

Conditions non standards (T et P) :

En conditions de fonctionnement réel des PEMFC, la température, et parfois les pressions des réactifs, sont généralement plus élevées que celles des conditions standards.

² La chaleur latente de vaporisation de l'eau (L_v) est la chaleur nécessaire par unité de masse (kg) ou de quantité de matière (mole) d'un corps pour qu'il passe entre états liquide et gazeux sans qu'il y ait changement de température.

En supposant que H_2 , O_2 et H_2O se comportent comme des gaz parfaits, $\Delta G(T, P_i)$ peut être obtenu par [10] :

$$\Delta G(T, P_i) = \Delta G^0 - \int_{298\text{K}}^T \Delta S(T, P^0) dT + RT \ln\left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}\right) \quad (1.19)$$

où P_i représente la pression partielle de chaque espèce i ($i = H_2, O_2$ ou H_2O), a_i l'activité de l'espèce i et R la constante des gaz parfaits ($\approx 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). L'activité de l'eau liquide est considérée égale à 1.

Pour un gaz parfait, l'activité peut être exprimée en fonction de sa pression partielle P_i :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} \quad (1.20)$$

où la pression partielle des gaz est liée à la concentration molaire (mol. m^{-3}) par :

$$c_i = \frac{P_i}{RT} \quad (1.21)$$

En approchant ΔS par sa valeur à la température standard $\Delta S(T, P^0) \approx \Delta S^0(T^0, P^0)$ et en remplaçant l'équation (1.19) dans (1.12), nous trouvons l'équation (1.22) connue sous le nom de **relation de Nernst** qui permet de calculer la valeur de potentiel thermodynamique réversible (ou potentiel d'équilibre, E_{eq}) en fonction de la pression (concentration/activité) des réactifs et de la température [10]:

$$E_{eq}(T, P_i) = E(T, P^0) - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}\right) \quad (1.22)$$

Cette relation est valable à des températures proches des conditions standards et l'eau est produite sous forme liquide. Si l'eau est produite sous forme vapeur, la relation de Nernst est donnée par l'équation (1.23) [9] :

$$E_{eq}(T, P_i) = 1,229 - 85 \cdot 10^{-5} (T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln(a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}) \quad (1.23)$$

$$E_{eq}(T, P_i) = 1,184 - 23 \cdot 10^{-5} (T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}}\right) \quad (1.24)$$

Les deux expressions (1.23) et (1.24) valables au voisinage de 289 K donnent le même résultat lorsque la pression de vapeur d'eau est égale à la pression de la vapeur saturante. Indépendamment de l'écart de température par rapport aux conditions standards, les équations (1.23) et (1.24) expriment la tension de la cellule à l'équilibre corrigée par la perte induite par l'influence des concentrations des gaz :

$$E_{eq}(T, P_i) = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}\right) \quad (1.25)$$

La relation de Nernst représente la pierre angulaire de la thermodynamique des piles à combustible.

Rendement réversible

Le rendement électrique réversible η_{rev} d'une PEMFC est défini comme le rapport entre la quantité d'énergie utile produite (le travail électrique maximum, c'est-à-dire la variation de l'énergie de Gibbs, ΔG) par rapport à la quantité totale d'énergie convertie (c'est-à-dire la variation d'enthalpie, ΔH) :

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{\text{Énergie utile}}{\text{Énergie convertie}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1.26)$$

Dans les conditions standards, on obtient $\eta_{\text{rév}}^{\text{PCI}} = 0,98$ en utilisant le pouvoir calorifique inférieur et $\eta_{\text{rév}}^{\text{PCS}} = 0,83$ dans le cas du pouvoir calorifique supérieur.

1.2.4. Performances et rendements réels de pile à combustible

En pratique, la tension réelle d'une PEMFC en circuit ouvert (U_{ocv}), est inférieure à la valeur réversible E_{eq} donnée par l'équation de Nernst (1.22). En conditions de fonctionnement normales de PEMFC, c'est-à-dire environnant $T^0 = 80 \text{ °C}$ et $P^0 = 1,5 \text{ bar}$, la tension de cellule à l'OCV est d'environ 1 V contre 1,182 V dans le cas théorique dans les mêmes conditions de fonctionnement [11] ou 1,23 V dans les conditions standards (1.18). Les principaux phénomènes à l'origine de l'écart η_{loss} entre U_{ocv} et E_{eq} sont :

- La perméation (ou *crossover*) des gaz (H_2 et O_2) d'un côté à l'autre de la membrane et le passage d'électrons de l'anode à la cathode à travers la membrane (nommée courant interne ou courant de court-circuit) [10,12-15].
- Les réactions d'oxydation réversible de platine (Pt/PtO) et de carbone (C) à la cathode [14].
- Les réactions liées aux impuretés présentes dans les gaz (comme le monoxyde de carbone CO) et les matériaux de la pile à combustible [16].

En fait, les différentes réactions secondaires possibles impliquant H_2 , O_2 , support carboné, impuretés et platine affectent les potentiels d'électrode de la pile à combustible et engendrent un potentiel mixte inférieur au potentiel thermodynamique du couple H_2/O_2 [12]. Toutefois, la perméation d'hydrogène et le courant de court-circuit ont des conséquences plus importantes sur la tension de cellule à vide [10,12,15,17]. En utilisant l'équation de Tafel (1.55), la chute de tension η_{loss} causée par la perméation d' H_2 et les courants de court-circuit est donnée comme suit [10,17] :

$$\eta_{\text{loss}} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{j_{\text{loss}}}{j_0}\right) \quad (1.27)$$

avec :

$$j_{\text{loss}} = j_{\text{crossover}} + j_{\text{cc}} \quad (1.28)$$

où α est le coefficient de transfert de charge variant entre 0 et 1, j_0 est la densité de courant d'échange par rapport à la surface active de la pile à combustible ($\text{A}/\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$), $j_{\text{crossover}}$ est la densité de courant de perméation d' H_2 et j_{cc} est la densité de courant de court-circuit électronique.

Lorsque la pile fournit du courant la tension de la pile à combustible qu'on note U_{cell} diminue du fait de diverses chutes de tension (surtensions), notamment : la surtension de transfert de charge (η_{act}), la surtension ohmique (η_{ohm}) et la surtension de concentration (η_{conc}). La combinaison de ces différentes surtensions est à l'origine de la forme de la courbe de polarisation (c'est-à-dire l'évolution de la tension en fonction de la densité de courant ou de courant) de la pile à combustible, cependant chacune a une zone de prééminence différente selon la densité de courant. Ces différentes surtensions sont définies comme suit :

- Les **pertes d'activation** η_{act} correspondent à la tension de cellule nécessaire pour déclencher les demi-réactions électrochimiques et surmonter les barrières de potentiel d'activation. C'est ce qu'on appelle la polarisation d'activation et elle est associée à la cinétique de réactions sur le catalyseur. À l'anode, les pertes dues à la réaction d'oxydation d'hydrogène (1.1) sont comptées positivement $\eta_{\text{act}}^a \geq 0$, alors qu'à la cathode, les pertes dues à la réaction de réduction d'oxygène (1.2) sont comptées négativement $\eta_{\text{act}}^c \leq 0$. Ceci fait que le potentiel de l'anode E_a est augmenté de $\eta_{\text{act},a}$ et le potentiel de la cathode E_c est abaissé de $\eta_{\text{act},c}$. Cela diminue la tension de la cellule U_{cell} , définie par la différence des potentiels de la cathode et l'anode ($U_{\text{cell}} = E_c - E_a$). Finalement, les surtensions totales d'activation η_{act} sont données par :

$$\eta_{\text{act}} = \eta_{\text{act}}^a - \eta_{\text{act}}^c \quad (1.29)$$

Aux faibles densités de courant, les pertes d'activation sont plus importantes par rapport à celles d'autres contributions. De plus, la majorité de ces pertes sont dues à la surtension à la cathode en raison de la réaction de réduction d'oxygène qui est beaucoup plus lente que la réaction d'oxydation de l'hydrogène, d'au moins six ordres de grandeur [18]. En général, les surtensions d'activation à l'anode sont négligeables. Les surtensions η_{act} peuvent être exprimées en fonction de la densité de courant i par l'expression (1.30), dérivée de l'équation de Butler-Volmer (1.49) [19-21] :

$$\eta_{\text{act}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (1.30)$$

L'augmentation de la concentration des réactifs, la température de fonctionnement, la surface spécifique des électrodes et l'activité du catalyseur réduit les surtensions d'activation [22].

- Les **pertes ohmiques** η_{ohm} sont associées au transport des charges (protons et électrons) dans la cellule. Elles se produisent en raison de la résistance au flux d'ions R_{ion} dans l'électrolyte (membrane et couche catalytique), de la résistance au flux d'électrons R_{elec} à travers les composants conducteurs électriques (électrodes, GDL et plaques de distribution) et de la résistance de contact R_{con} entre les différents composants de la pile à combustible. Elles varient linéairement avec la densité de courant. Ces pertes sont généralement exprimées par la loi d'Ohm :

$$\eta_{\text{ohm}} = Rj \quad (1.31)$$

La somme de ces résistances $R = R_{\text{ion}} + R_{\text{elec}} + R_{\text{con}}$ est accessible à travers la méthode de spectroscopie d'impédance à haute fréquence, comme nous allons le voir dans la section 2.2.3. En général, pour une pile à combustible bien conçue et bien construite, la perte ohmique dominante provient de la résistance protonique de la membrane. La conductivité protonique de la membrane dépend de son état d'hydratation, la valeur de R dépend donc des conditions opératoires.

- Les **pertes de concentration** η_{conc} se produisent à des fortes densités de courant, en raison des limitations du transfert de masse. Aux densités de courant élevées, la concentration de réactifs dans la couche catalytique diminue de sorte que des gradients de concentration et de pression partielle sont établis entre la couche catalytique et la plaque bipolaire, ce qui entraîne des chutes de tension, données par l'expression (1.32), dérivée de l'équation de Nernst (1.25) et l'équation de Tafel (1.55) [10,17,19,23] :

$$\eta_{\text{conc}} = \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{j}{j_{\text{lim}}}\right) \quad (1.32)$$

où j_{lim} est la densité de courant limite. En outre, ces pertes de tension augmentent lorsque de l'eau liquide est présente dans les canaux d'écoulement de gaz dans la plaque bipolaire ou dans les pores de la GDL et de la couche active, ce qui limite l'approvisionnement en gaz.

Notons que certains auteurs ne font pas de distinction entre les surtensions d'activation et de concentration. De plus, plusieurs approches de natures théoriques, empiriques et semi-empiriques sont admises pour estimer les surtensions d'activation et de concentration [24-30].

La Figure 1.2 représente une courbe de polarisation typique de PEMFC alimentée en H_2 et O_2/air et les principales surtensions. La tension réelle de la cellule est donnée par la différence entre le potentiel à l'équilibre et la somme des différentes surtensions :

$$U_{\text{cell}} = E_{\text{eq}} - \eta_{\text{loss}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{con}} \quad (1.33)$$

Finalement, le rendement réel η_{real} d'une pile à combustible fonctionnant à une tension E_{cell} , est donné par :

$$\begin{aligned} \eta_{\text{real}} &= -\frac{2FU_{\text{cell}}}{\Delta H} \\ &= \eta_{\text{rev}} \frac{U_{\text{cell}}}{E_{\text{eq}}} \end{aligned} \quad (1.34)$$

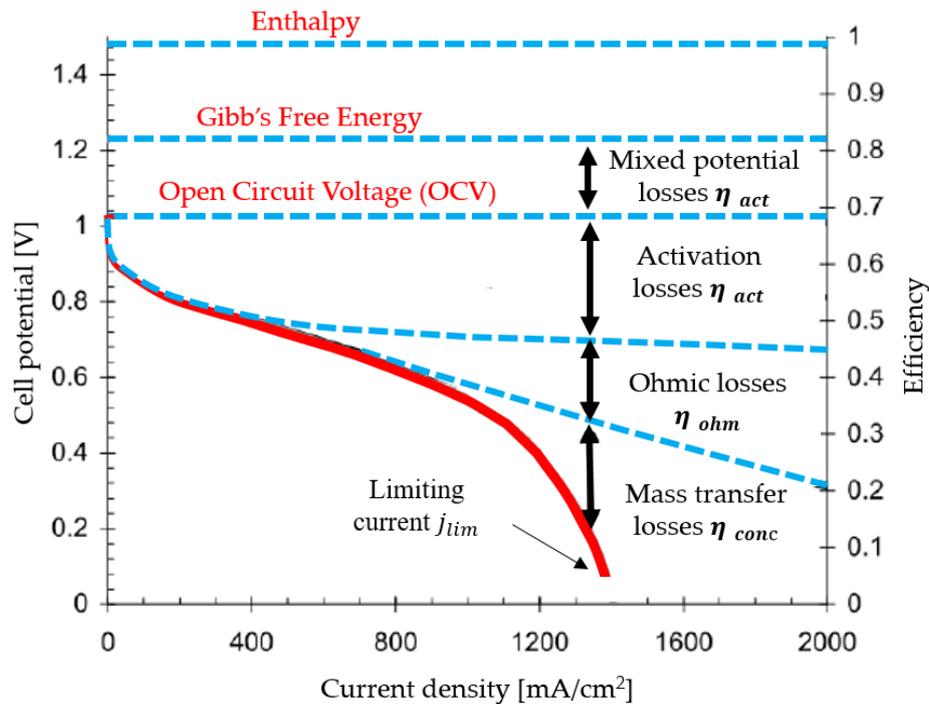


Figure 1.2 : Schéma d'une courbe de polarisation typique (variation de la tension en fonction de la densité de courant, en rouge) d'une pile à combustible de type PEMFC alimentée en hydrogène/air et les différentes surtensions. L'efficacité de la cellule est également présentée sur l'axe des ordonnées à droite. La figure est adaptée à partir de [31].

1.2.5. Mécanismes réactionnels

Les mécanismes des réactions d'oxydation de l'hydrogène à l'anode (1.1) et de réduction de l'oxygène à la cathode (1.2) impliquent plusieurs étapes réactionnelles qui peuvent être décomposées en cinq étapes principales :

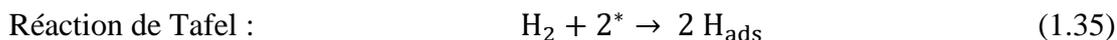
- (i) Transport des gaz à travers le milieu de diffusion vers les sites de réaction.
- (ii) Adsorption physique sur la surface du catalyseur.
- (iii) Dissociation de la molécule adsorbée (chimisorption).
- (iv) Transfert de charge entre les espèces adsorbées et la surface du catalyseur.
- (v) Recombinaison de l'atome ionisé avec d'autres réactifs pour former la molécule du produit.

Réaction d'oxydation de l'hydrogène :

À l'anode, la réaction d'oxydation d'hydrogène sur le platine peut être décrite en deux étapes [32] :

- La première étape correspond à l'adsorption de la molécule d'hydrogène sur le catalyseur qui peut résulter de deux réactions : réaction de Tafel (1.35) et réaction de Heyrovsky (1.36). Dans la réaction de Tafel (1.35) les atomes de la molécule d'hydrogène sont adsorbés simultanément sur les sites du catalyseur (astérisque *). Tandis que, dans la réaction de Heyrovsky (1.36) la molécule d'hydrogène est divisée de sorte qu'un atome est adsorbé sur une particule de catalyseur alors que l'autre est

libéré sous forme de proton.



- La deuxième étape consiste à oxyder les atomes d'hydrogène adsorbés H_{ads} selon la réaction de Volmer (1.37).



L'ensemble des réactions (1.35) et (1.37) est connu sous le nom de mécanisme de Tafel-Volmer tandis que les réactions (1.36) et (1.37) correspondent au mécanisme de Heyrovsky-Volmer. Toutefois, la contribution de chacun de ces deux mécanismes reste discutée [32-35].

Réaction réduction de l'oxygène :

À l'instar de la réaction d'oxydation d'hydrogène, la réaction de réduction de l'oxygène se produit en plusieurs étapes avec différentes espèces intermédiaires et mécanismes de réaction [36] résumées dans la Figure 1.3.

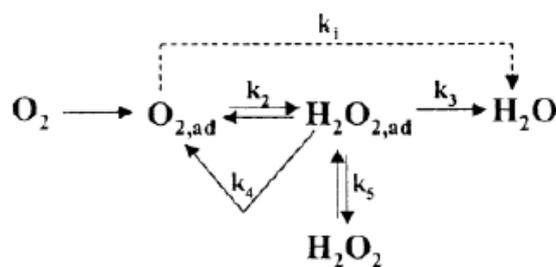
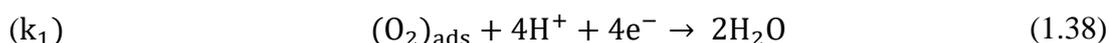


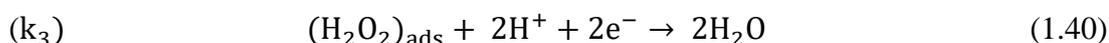
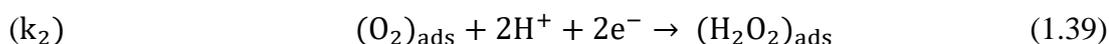
Figure 1.3 : Mécanisme de réaction de réduction de l'oxygène sur le platine en milieu acide [37].

La réaction de réduction d'oxygène sur le platine peut conduire à la production de deux espèces : l'eau et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). La formation de l'eau peut se produire selon deux mécanismes :

- Un mécanisme direct à quatre électrons après l'adsorption chimique de l'oxygène sur les sites du platine selon la voie (k_1) (1.38) :



- Un mécanisme indirect à deux électrons selon les voies (k_2) et (k_3), impliquant la formation de $(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{ads}}$ comme intermédiaire :



Le peroxyde d'hydrogène adsorbé et formé entre les étapes (k_2) (1.39) et (k_3) (1.40) peut être décomposé sur le platine selon la voie (k_4) ou désorbé dans la solution selon la voie (k_5) (Figure 1.3). La production de peroxyde d'hydrogène, même en faible quantité, est à prendre en compte car il peut être à l'origine de la dégradation du ionomère dans la membrane ou du carbone dans le support carboné et/ou les GDL, comme discuté dans la section 1.3.

La réaction de réduction de l'oxygène à la cathode a été l'objet de nombreux travaux, en raison de sa faible cinétique qui crée des surpotentiels importants [18,27,38]. De plus, la diffusion relativement lente de l'oxygène dans la GDL -surtout lorsque la pile est alimentée par de l'air- constitue un facteur aggravant [27,38-41].

1.2.6. Cinétiques électrochimiques

Les réactions aux électrodes (interface entre un milieu conducteur électronique³ et un autre conducteur ionique⁴) impliquent un transfert de charges électriques et un changement de l'énergie de Gibbs. La vitesse de la réaction électrochimique est déterminée par une barrière d'énergie d'activation. En outre, la vitesse de la réaction dépend de différents facteurs tels que les conditions opératoires (pression, humidité, température), l'activité catalytique, mais aussi de la différence entre les potentiels de la phase métallique (ϕ_m) et de l'électrolyte (ϕ_e). Le sens de la réaction ou son équilibre éventuel dépendent de la valeur de $E = \phi_m - \phi_e$. Dans la suite nous introduisons l'équation de Butler-Volmer reliant la vitesse de réaction (la densité de courant faradique j_f) au potentiel d'électrode E .

La forme générale des réactions électrochimiques impliquant un couple oxydant/réducteur (Ox/Red) est :



Dans la réaction (1.41), le réactif "Red" perd n électrons en subissant une oxydation et devient "Ox" en suivant le sens direct (\rightarrow). Tandis qu'en sens inverse (\leftarrow), le réactif "Ox" gagne n électrons en subissant une réduction pour former "Red".

Les réactions d'oxydation et de réduction se produisent toutes les deux sur une électrode, même si une direction est dominante. Dans l'équation (1.41), la densité de courant nette dite faradique j_f est définie par la différence entre la densité de courant de la réaction d'oxydation j_{Ox} et celle de la réaction de réduction j_{Red} :

$$j_f = j_{\text{Ox}} - j_{\text{Red}} \quad (1.42)$$

Les densités de courant j_{Ox} et j_{Red} sont proportionnelles aux vitesses des demi-réactions v_{Ox} et v_{Red} ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), qui s'écrivent en fonction des constantes cinétiques k_{Ox} et k_{Red} , et des concentrations des réactifs aux interfaces c_{Ox} et c_{Red} :

³ Le milieu conducteur électronique désigne la phase métallique de l'électrode.

⁴ Le milieu conducteur ionique désigne l'électrolyte qui est en contact avec la phase métallique.

$$j_{Ox} = nFv_{Ox} = nFk_{Ox}c_{Ox} \quad (1.43)$$

$$j_{Red} = nFv_{Red} = nFk_{Red}c_{Red} \quad (1.44)$$

À l'état d'équilibre, les deux processus se produisent à des vitesses identiques et les densités de courant des sens direct et inverse s'équilibrent, ce qui implique une densité de courant faradique nulle. On note j_0 ce courant d'équilibre et on le désigne densité de courant d'échange :

$$j_{Ox} = j_{Red} = j_0 \quad (1.45)$$

Produire un courant faradique nécessite d'activer la réaction, ce qui a un coût en termes d'énergie. Il en résulte l'apparition de potentiels d'activation η_{act} définis par la différence entre le potentiel de l'électrode E et le potentiel réversible du couple redox $E_{Ox/Red}$:

$$\eta_{act} = E - E_{Ox/Red} \quad (1.46)$$

À l'aide de la théorie des complexes activés (présentée plus en détails dans [20,42-44]) nous pouvons réécrire les équations (1.43) et (1.44) en fonction de j_0 et η_{act} :

$$j_{Ox} = j_0 \frac{c_{Ox}}{c_{Ox}^0} e^{-\frac{\alpha_{Ox}nF}{RT} \eta_{act}} \quad (1.47)$$

$$j_{Red} = j_0 \frac{c_{Red}}{c_{Red}^0} e^{\frac{\alpha_{Red}nF}{RT} \eta_{act}} \quad (1.48)$$

avec c_{Ox}^0 et c_{Red}^0 sont les concentrations d'oxydant et de réducteur lorsque le potentiel de l'électrode est à l'équilibre. Les coefficients de transfert de charge α_{Ox} et α_{Red} caractérisent la réversibilité de la réaction. Si l'oxydation est favorisée, c'est au détriment de la réduction et vice versa. Leurs valeurs varient entre 0 et 1 : $0 \leq (\alpha_{Ox}, \alpha_{Red}) \leq 1$ avec $\alpha_{Ox} = 1 - \alpha_{Red}$. Si $\alpha_{Ox} = \alpha_{Red} = 0,5$ les réactions sont parfaitement symétriques. Lorsque $\alpha_{Ox} \neq 0,5$, une des réactions partielles se déroule plus rapidement que l'autre à une surtension donnée : pour un α_{Ox} proche de 1, la réaction d'oxydation est prédominante et pour un α_{Ox} proche de 0, la réaction de réduction est prédominante.

En introduisant les expressions de j_{Ox} et j_{Red} qui viennent d'être obtenues dans l'équation (1.42), nous obtenons l'expression liant j_f à η_{act} (1.49) :

$$j_f = j_0 \left[\frac{c_{Red}}{c_{Red}^0} e^{\frac{\alpha_{Red}nF}{RT} \eta_{act}} - \frac{c_{Ox}}{c_{Ox}^0} e^{-\frac{\alpha_{Ox}nF}{RT} \eta_{act}} \right] \quad (1.49)$$

Cette expression plus connue sous le nom d'équation de **Butler-Volmer** représente la pierre angulaire de la cinétique des réactions électrochimiques. Elle indique que les potentiels d'activation augmentent -en valeur absolue- avec le courant faradique.

En absence de limitations de transport de matière ($c_{Ox/Red} = c_{Ox/Red}^0$), l'équation de Butler-Volmer se réduit à :

$$j_f = j_0 \left[e^{\frac{\alpha_{Red}nF}{RT} \eta_{act}} - e^{-\frac{\alpha_{Ox}nF}{RT} \eta_{act}} \right] \quad (1.50)$$

Il est important de remarquer que l'équation de Butler-Volmer (1.49) peut être simplifiée pour les faibles et grandes valeurs de $|\eta_{act}|$:

- Pour des **faibles valeurs de $|\eta_{act}|$** , l'exponentielle peut être approchée par $e^x = 1 + x$. En supposant en outre que les limitations de transport de matière sont négligeables ($c_{ox/red} = c_{ox/red}^0$), la densité de courant faradique (j_f) peut finalement être exprimée par :

$$j_f = j_0 \frac{nF}{RT} \eta_{act} \quad (1.51)$$

Dans ce cas on peut définir les surpotentiels d'activation η_{act} par :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{nF} \frac{j_f}{j_0} \quad (1.52)$$

- Pour des **grandes valeurs de $|\eta_{act}|$** , l'une des exponentielles peut être négligée par rapport à l'autre. Dans le cas des PEMFC, il existe deux cas à considérer selon le signe de η_{act} . Par convention, le surpotentiel d'activation est positif à l'anode $\eta_{act}^a \geq 0$ et négatif à la cathode $\eta_{act}^c \leq 0$. L'équation (1.49) peut donc être réécrites de manière simplifiée pour le couple (ox/red = H⁺/H₂) à l'anode (1.53) et pour le couple (ox/red = O₂/H₂O) à la cathode (1.54) :

$$j_f^a = j_0 \frac{c_{H_2}}{c_{H_2}^0} e^{\frac{\alpha_{H_2} nF}{RT} \eta_{act}^a} \quad (1.53)$$

$$j_f^c = -j_0 \frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^0} e^{-\frac{\alpha_{O_2} nF}{RT} \eta_{act}^c} \quad (1.54)$$

Ainsi, les équations (1.53) et (1.54) peuvent être réécrites sous la forme :

$$\eta_{act} = a + b \ln(j_f) \quad (1.55)$$

L'équation (1.55) est connue sous le nom de loi de **Tafel**. Les coefficients a et b sont des paramètres caractérisant la cinétique de réaction, ils sont reliés à α_{O_2/H_2} et j_0 . b représente la pente de Tafel.

La pente de Tafel s'exprime pour les réactions d'oxydation de l'hydrogène b_{H_2} et de réduction de l'oxygène b_{O_2} par :

$$b_{H_2} = \frac{RT}{\alpha_{H_2} nF} ; b_{O_2} = \frac{RT}{\alpha_{O_2} nF} \quad (1.56)$$

Et a_i ($i = H_2, O_2$) est donné par :

$$a_i = -b_i \ln\left(j_0 \frac{c_i}{c_i^0}\right) \quad (1.57)$$

Les paramètres a et b sont généralement déterminés par spectroscopie d'impédance électrochimique ou à partir de la courbe de polarisation [27,39,42,45,46].

Dans une PEMFC, la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode est beaucoup plus lente que celle d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et par conséquent, $|\eta_{act}^c|$ est généralement significativement supérieur à $|\eta_{act}^a|$. Étant donné que l'extraction d'un courant de cellule net nécessite le même transfert d'électrons à l'anode qu'à la cathode, la valeur absolue de la densité de courant faradique en régime permanent est la même pour les deux électrodes $|j_f^c| = |j_f^a|$. En outre, on trouve une dispersion importante des paramètres cinétiques des réactions électrochimiques aux électrodes dans la littérature [27,39,42,45-47] du fait de la grande diversité des conditions expérimentales. Pour illustrer cette dispersion, les plages des valeurs généralement fournies sont résumées dans le Tableau 1.1.

Paramètres	Anode	Cathode
b (mV/dec)	3-30	20-120
j_0 (A/cm _{Pt} ⁻²)	$10^{-1} - 10^{-3}$	$10^{-5} - 10^{-10}$
α (-)	0,5	0,2-1

Tableau 1.1 : Plages de valeurs des paramètres cinétiques à l'anode et la cathode typiquement données dans la littérature [19,27,39,42,45-48]. Ces valeurs sont obtenues par des mesures de courbes de polarisation et par spectroscopie d'impédance électrochimique.

1.3. Composants des piles à combustible et leurs principaux mécanismes de dégradation

Le fonctionnement d'une pile à combustible dépend des différents éléments qui la composent, tels que la membrane, les couches catalytiques, les couches de diffusion de gaz et les plaques de distribution. Chaque composant assure plusieurs fonctions. La défaillance d'un ou plusieurs de ces composants est possible, à cause des mécanismes de dégradations de nature mécanique, chimique et/ou électrochimique. Ces dégradations peuvent se produire durant le fonctionnement ordinaire d'une PEMFC et s'accélérer sous certaines conditions. C'est pourquoi une compréhension aussi bonne que possible des mécanismes de dégradation est nécessaire pour une amélioration de la durée de vie des PEMFC. Dans cette partie, nous allons passer en revue les différents composants des PEMFC et leurs principaux mécanismes de dégradation.

1.3.1. Électrodes

Les électrodes des PEMFC, appelées également couches catalytiques ou couches actives, sont des couches fines (généralement entre 5 et 15 μm d'épaisseur), dans lesquelles le transport de fluides, de protons, d'électrons et de chaleur se produit simultanément aux réactions électrochimiques. Les couches catalytiques conventionnelles sont fabriquées à partir d'une encre obtenue par mélange d'un catalyseur (généralement du Pt), d'un support conducteur électrique (généralement du carbone C), d'un ionomère et d'un solvant liquide. En séchant, cette encre forme une structure poreuse composée de nanoparticules de platine supportées par des nano- ou microparticules de carbone et des films minces d'ionomère (Figure 1.4). Chaque composant a un rôle spécifique dans la structure de l'électrode :

- Les nanoparticules de **platine** (de taille comprise entre 2 et 5 nm) permettent de catalyser les réactions électrochimiques dans les électrodes.
- Les particules du **support en carbone** (de taille comprise entre 20 et 70 nm) doivent être connectées entre elles pour former un chemin de transfert électronique entre la couche catalytique et la GDL.
- L'**ionomère** joue un rôle clé dans le transport des protons entre la couche catalytique et la membrane. En même et temps, il doit permettre aux gaz réactifs à diffuser vers la surface du catalyseur et l'eau produite à quitter les sites actifs de la réaction.
- Les **pores** jouent un rôle primordial pour la diffusion des gaz réactifs vers les sites réactionnels et l'introduction/évacuation de l'eau dans la couche catalytique.

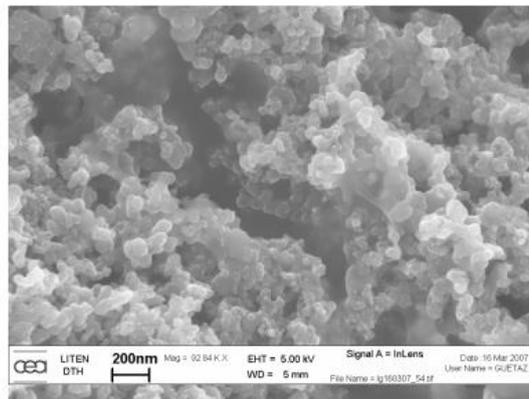


Figure 1.4 : Image d'une couche catalytique Pt/C réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) [49].

Il existe deux méthodes courantes pour fabriquer des assemblages membrane-électrodes pour les PEMFC [50,51] : (1) la méthode de *Catalyst Coated Membrane* (CCM) et (2) la méthode de *Catalyst Coated Backing* (CCB). La méthode CCM consiste à former les couches catalytiques des deux côtés de la membrane en appliquant ou en transférant directement l'encre catalytique. La couche catalytique préparée par la méthode CCM se caractérise par un bon contact avec la membrane et une faible résistance interne améliorant ainsi l'utilisation du catalyseur et les propriétés de transport. En revanche, la méthode CCB consiste à déposer la couche active sur les GDL par pulvérisation ou sérigraphie pour former la GDE (Gaz Diffusion Electrode : Gaz Diffusion Layer + Catalyst Layer), puis la membrane est prise en sandwich entre deux GDE pour préparer l'AME après pressage à chaud. Comparativement à la méthode CCM, la couche catalytique préparée par la méthode CCB a souvent un moins bon contact avec la membrane ce qui peut conduire à des performances moins élevées et réduire la durabilité de l'électrode [52-54]. Notons que la couche catalytique de la cathode a une épaisseur plus importante que celle de l'anode (Figure 1.5). Cela s'explique par la cinétique plus lente de la réaction de réduction d'oxygène à la cathode (1.2) comparée à celle d'oxydation d'hydrogène à l'anode (1.1) ce qui nécessite une quantité plus importante de platine pour assurer une performance satisfaisante. Les chargements typiques en platine de la couche catalytique anodique et cathodique sont 0,05 – 0,2 et 0,1 – 0,5 mg_{Pt}/cm², respectivement.

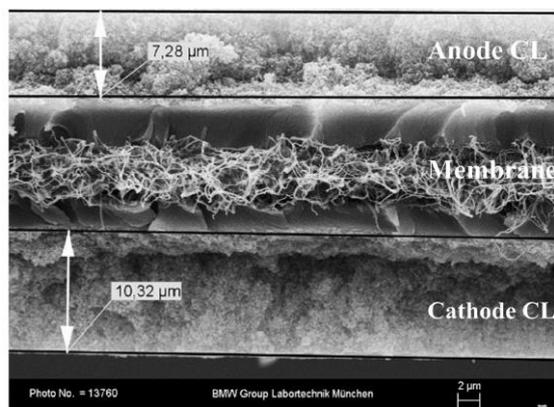


Figure 1.5 : Coupe d'un AME obtenu par la méthode de CCM, réalisée au MEB [55].

Étant donné que les réactions électrochimiques dans l'électrode se produisent à l'interface entre le catalyseur, le support carboné et l'électrolyte dans une zone dite de triple contact (Triple Phase Boundary, TPB), il est nécessaire de mieux comprendre et améliorer l'interaction entre ces différents composants, afin d'optimiser le fonctionnement des électrodes. La figure 1.6- à gauche représente un schéma de la couche active cathodique Pt/C et le concept du TPB dans le cas de la réaction de réduction d'oxygène, où la molécule d'oxygène est réduite en molécule d'eau après avoir atteint la surface du platine qui est connecté électriquement au circuit externe via un réseau conducteur électrique en carbone et connecté également à la membrane via un milieu conducteur de protons en ionomère. Toutefois, le TPB reste un concept théorique, introduit pour faciliter la compréhension des mécanismes réactionnels. En réalité, ces mécanismes sont plus complexes à cause de leur couplage avec d'autres processus notamment de transport de matière ce qui est dû à la dispersion stochastique des nanoparticules de platine, des particules du support carboné et d'ionomère dans la couche catalytique [56-62]. La figure 1.6- à droite montre une image de la couche catalytique obtenue à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET), dans laquelle les nanoparticules de platine sont supportées par du carbone est entouré par l'ionomère. Ainsi, une meilleure compréhension non seulement des interactions catalyseur-support et catalyseur-ionomère, mais également des interactions gaz-liquide et gaz-ionomère, est nécessaire.

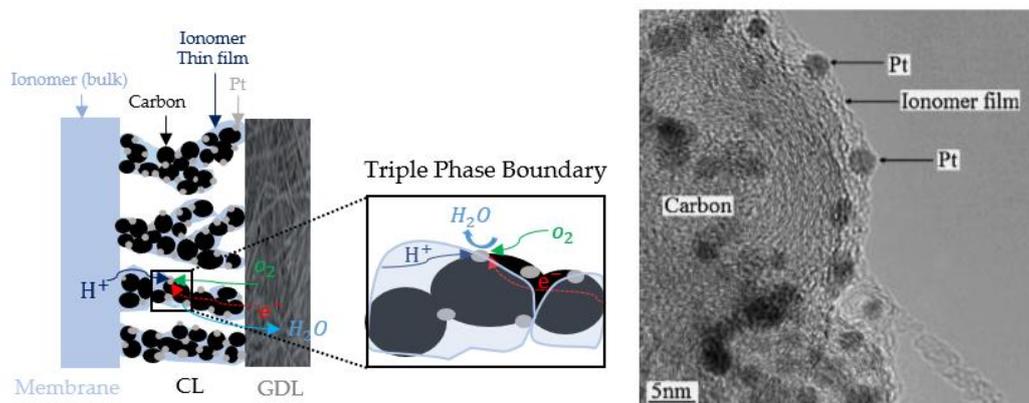


Figure 1.6 : À gauche : Schéma représentatif de la couche catalytique cathodique et du point triple contact. À droite : Image de microscopie électronique en transmission (MET) montrant une structure modèle d'un catalyseur Pt/C entouré d'un film mince d'ionomère [63].

Catalyseur

Les électrocatalyseurs à base de platine sont généralement les plus utilisés dans les PEMFC, en raison de leur activité élevée et de leur stabilité en environnement acide et oxydant [64]. L'efficacité d'un métal comme catalyseur est déterminée par son activité électrochimique qui se traduit par la densité de courant d'échange j_0 , en référence à l'enthalpie d'adsorption de l'hydrogène, c'est-à-dire, la force de la liaison métal-H. L'évolution de l'activité électrochimique en fonction de l'enthalpie d'adsorption d'hydrogène sur différents métaux, présenté sur la courbe dite de Volcan (Figure 1.7), montre clairement que les métaux de la famille du platine (tels que : Pt, Re, Rh et Ir) sont plus efficaces que les autres, car ils présentent une enthalpie d'adsorption modérée et la densité de courant d'échange la plus élevée [65]. Le platine offre de loin la meilleure activité. Toutefois, ce métal noble est très onéreux et les ressources sont limitées, d'où l'intérêt des nombreuses recherches visant à le remplacer par d'autres catalyseurs moins chers et plus abondants, ou tout du moins à réduire la quantité utilisée dans les électrodes, idéalement sans diminuer les performances et la durabilité.

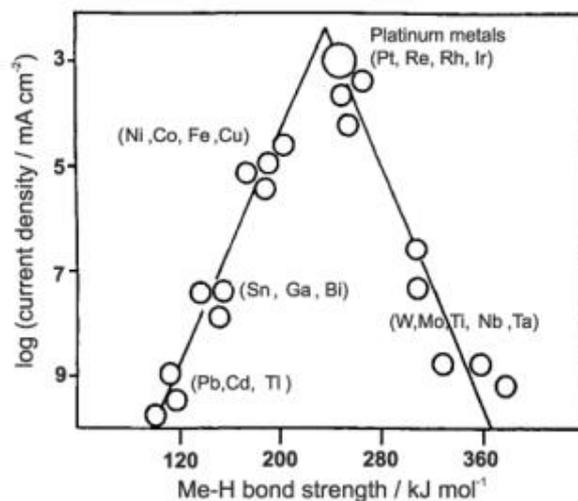


Figure 1.7 : Courbe de Volcan représentant la densité de courant d'échange de la réaction d'oxydation de l'hydrogène en fonction de l'enthalpie d'adsorption sur différents métaux en solution aqueuse 1N H_2SO_4 à température ambiante [65].

Les efforts portent principalement sur la cathode qui nécessite plus de platine à cause de la cinétique lente de la réaction de réduction d'oxygène : plus de 40 % du coût actuel des PEMFC (40 USD kW⁻¹) provient des catalyseurs au platine utilisés pour la cathode [66]. Les nanostructures d'alliage Pt-M ont été largement étudiées, où le platine peut être allié à un ou plusieurs métaux moins nobles ce qui permet de réduire sa quantité tout en ayant une activité catalytique équivalente, voire meilleure [62,66-68]. On peut mentionner les alliages binaires de type Pt-Ru, Pt-Co, Pt-Ni ou Pt-Cr [69,70] et les alliages ternaires de type Pt-Ru-(Mo, Ni, Co ou Cr) ou Pt-Co-Cr [37,71,72]. Toutefois, ces alliages souffrent encore d'instabilité durant le fonctionnement conduisant à la formation des particules creuses due à la disparition de l'un des éléments [73]. D'autre part, la dissolution de métaux moins nobles, comme le cobalt, peut entraîner des problèmes de pollution dans la membrane et aux électrodes [74]. Notons qu'une thèse menée sur la réduction de la quantité de platine à la cathode (< 0,3 mg_{Pt}/cm²) pour les

applications de transport est en cours de réalisation au LEMTA par William Aït-Idir (2020-2023) dans le cadre de projet ALPE (Advanced Low-Platinum hierarchical Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells). En outre, des catalyseurs sans métaux du groupe du platine ont également été développés. Parmi ces catalyseurs, on trouve les carbones co-dopés aux métaux de transition et à l'azote (représenté par M-N-C, avec M=Fe, Co, ou/et Mn) qui présentent l'activité et la stabilité les plus prometteuses pour la réaction de réduction d'oxygène en milieu acide [66,75-78]. Cependant, la faible densité de sites actifs, la stabilité insuffisante et les interfaces triphasées médiocres au sein de la cathode restent des grands défis pour ces catalyseurs M-N-C.

Malgré les progrès réalisés jusqu'à aujourd'hui, les électrocatalyseurs de Pt restent imbattables en raison de leur meilleure activité et durée de vie pour les électrodes de PEMFC comparé aux autres types d'électrocatalyseurs. Toutefois, la perte de la surface active dans les électrodes Pt/C est une des principales causes des chutes de performances durant le fonctionnement. Ce phénomène a été largement étudié dans la littérature, avec en général, quatre mécanismes prépondérants de dégradation [79-84] :

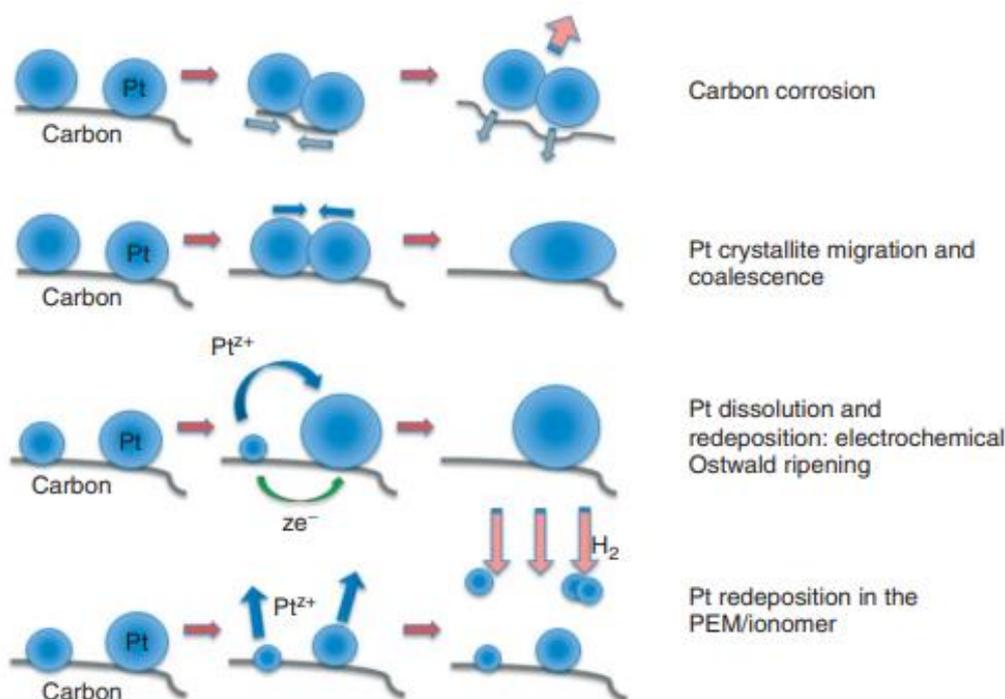


Figure 1.8 : Présentation schématique des principaux mécanismes proposés pour expliquer l'instabilité des nanoparticules de Pt dans les électrodes de PEMFC [82].

- Le **détachement des nanoparticules de Pt** résulte généralement de la corrosion du support carboné (Figure 1.8). Une fois détachées du carbone, les particules de platine sont susceptibles de se retrouver sans interactions avec le support de carbone et/ou l'ionomère. Il en résulte une perte de surface active électrochimique.
- La **migration et coalescence des cristaux de Pt** se traduit par le déplacement d'une particule de platine et sa coalescence avec une autre, tout en restant au contact du support de carbone, pour donner naissance à une seule particule plus grosse avec un moins bon

rapport surface/volume (Figure 1.8). Ce processus permet la formation des particules plus stables en minimisant leurs énergies de surface mais au détriment de la surface active. Il a été suggéré que ce processus soit responsable de la perte de surface active dans la cathode lorsque la tension est au-dessous de 0,8 V, car la solubilité des nanoparticules de Pt est considérée comme négligeable au-dessous de à 0,7 V [79].

- La **maturation d'Ostwald** implique la dissolution des petites particules de platine et leur précipitation sur des particules plus grosses. Les ions Pt^{z+} produites par la dissolution de platine diffusent dans la phase ionomère, à de courtes distances (échelle du nanomètre), et précipitent sur des grandes particules préexistantes (Figure 1.8), conduisant la croissance de grosses particules aux dépens des plus petites, gouvernée par la diminution de leur énergie de surface [79,83,84]. Ce mécanisme peut être en grande partie responsable de la perte de surface active cathodique lorsque la cathode est exposée à des potentiels supérieurs à 0,8 V vs. RHE.
- La **dissolution et redéposition de Pt dans la membrane** par réduction chimique des ions de Pt solubles avec des molécules de dihydrogène (Figure 1.8). En fait, l'hydrogène qui diffuse dans la membrane depuis l'anode joue un rôle important dans le dépôt de Pt en favorisant la réduction des ions de platine qui se dissolvent à haut potentiel à la cathode et diffusent sur de longues distances dans l'électrolyte (échelle du micromètre). Ce mécanisme conduisant à une perte de Pt et d'activité de l'électrode, se traduit par la présence d'une bande de platine dans la membrane (Figure 1.9- à gauche) souvent observée lors des tests de vieillissement impliquant des pics de potentiels locaux [83,85]. Le profil et la distance à laquelle se forme la bande de Pt dans la membrane dépendent des conditions opératoires de la pile à combustible (pression partielle des réactifs aux deux électrodes, la perméabilité aux gaz de la membrane, température et potentiel...) [83,85-91], comme schématisé sur la Figure 1.9- à droite.

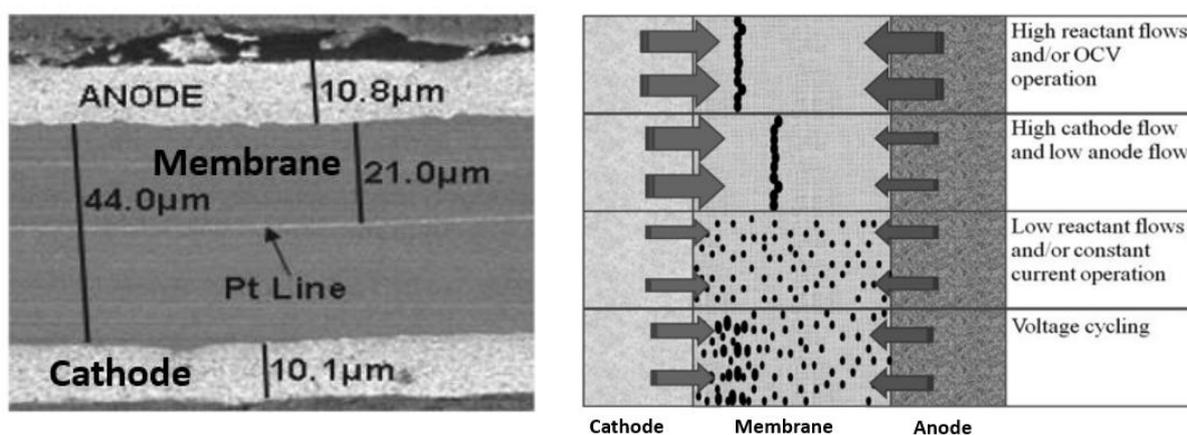


Figure 1.9 : à gauche : Coupe transversales réalisée au MEB d'un AME après avoir fonctionné pendant 700 h à l'OCV sous H_2/O_2 dans les conditions de suivant : 95 °C, 100% HR et 300 kPaabs [91]. À droite : Représentation schématique des différentes morphologies de la bande de platine dans la membrane en fonction des conditions de fonctionnement [92].

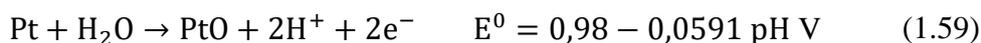
Le processus de dissolution du Pt, impliqué dans la maturation d'Ostwald et la redéposition de Pt dans la membrane, dépend fortement de deux paramètres : le potentiel et le

pH à la cathode. Les diagrammes de Pourbaix ou les diagrammes de potentiel-pH (Figure 1.10) mettent en évidence une plage étroite proche de 1 V où le Pt est thermodynamiquement susceptible de se dissoudre [93]. Toutefois, le chemin réactionnel pour la dissolution du platine dans les conditions de fonctionnement des PEMFC reste controversé. Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature [83,84] :

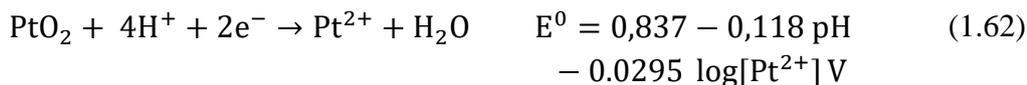
- Une dissolution électrochimique directe du platine métallique (1.58) :



- Le Pt forme également des oxydes de surface PtO (1.59) et PtO₂ (1.60) selon :



Ces oxydes peuvent se dissoudre chimiquement (1.61) ou électrochimiquement (1.62) selon :



En outre, le cyclage en potentiel entre les régions d'oxydation et de réduction du catalyseur présente des séquences successives de passivation-dépassivation de la couche d'oxydes, ce qui accélère la dissolution de Pt comparé à des conditions de fonctionnement en continu [83,94]. De plus, d'autres paramètres de fonctionnement comme l'humidité et la température accélèrent la dissolution du platine [95,96].

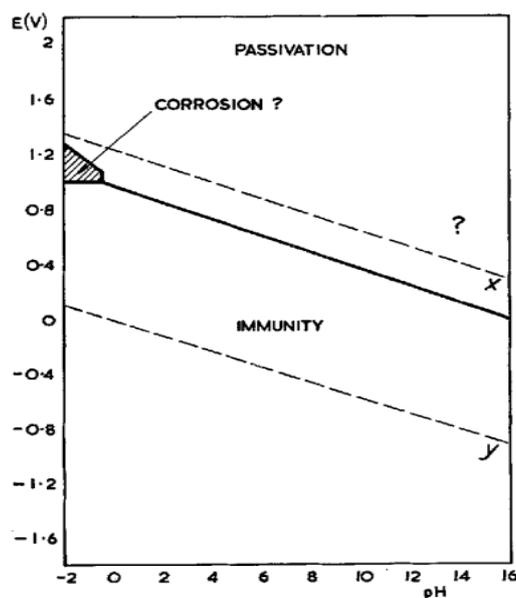
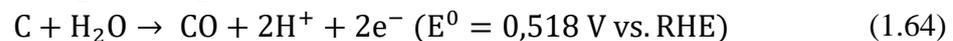
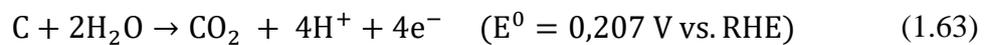


Figure 1.10 : Diagramme de Pourbaix (potentiel-pH) du platine représentant les domaines correspondant à la passivation, à la corrosion et à l'immunité à 25 °C [97].

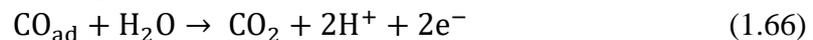
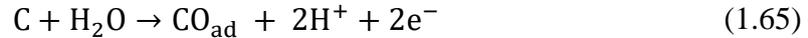
Support carboné

Dans l'électrode, les particules de platine extrêmement petites sont dispersées uniformément sur le support en carbone, ce qui augmente considérablement la surface spécifique du catalyseur. Le carbone est un matériau disponible en abondance et peu coûteux. De plus, il garantit la conductivité électronique et la stabilité mécanique de l'électrode. Cependant, comme le carbone devient thermodynamiquement instable à relativement faible potentiel, son oxydation est essentiellement gouvernée par le potentiel de la cathode.

En fait, la réaction d'oxydation du carbone est susceptible de se produire dès que le potentiel de l'électrode devient supérieur à 0,207 V vs. RHE. Cette valeur correspond au potentiel thermodynamique réversible de la réaction d'oxydation du carbone [98,99] par l'eau. Lors du fonctionnement des PEMFC, l'oxydation du carbone se produit donc principalement à la cathode, plutôt qu'à l'anode -où le potentiel est plus bas- pour former du CO₂ (1.63) et du CO (1.64), aux potentiels standards 0,207 et 0,518 V vs. RHE, respectivement.



Il est admis dans la littérature que la réaction de formation du CO₂ (1.63) se déroule suivant un processus en deux étapes [98]. La première étape consiste en formation d'oxydes de surface (1.65) sur le carbone (CO_{ad}). Pendant la deuxième étape, les oxydes de surface sont oxydés en CO₂ par extraction des atomes d'oxygène de l'eau (1.66).



L'oxydation du support carboné de la cathode peut entraîner une dégradation des performances des PEMFC due à la perte de la surface active du catalyseur [100], la réduction de la connectivité électrique [101], la diminution de l'hydrophobicité de la couche catalytique [82,102-104], et/ou l'altération de la morphologie et de la surface des pores [82,103,105,106]. De plus, il existe des conditions dans lesquelles la corrosion du carbone dans la cathode est accélérée, telles qu'une teneur élevée en eau qui favorise les réactions (1.63) et (1.64) [98,107-109], une température élevée, qui augmente la cinétique de corrosion du carbone [108,110,111], un potentiel élevé [98,110] et un chargement élevé en Pt [104,112-114]. Maass et al [98] ont évalué la corrosion du carbone en fonction du temps dans des électrodes de type Pt/C soumises à des valeurs de potentiels comprises entre 0,3 et 1,2 V (Figure 1.11- à gauche). D'après leurs résultats, la cinétique de corrosion du carbone augmente fortement quand le potentiel dépasse 1 V. En outre, Stevens et al. [112] ont étudié l'effet de chargement en Pt sur le taux de corrosion du carbone en régime permanent (la cellule a été maintenue à 1,2 V), et ont constaté que l'augmentation de la charge en Pt accélère la vitesse de réaction de la corrosion du carbone (Figure 1.11- à droite). Par ailleurs, Maass et al [98] ont proposé un mécanisme où les oxydes de carbone en surface dans l'équation (1.65) se transforment en CO₂ au contact des oxydes de platine (Pt – OH_{ad}) selon les réactions (1.67) et (1.68), ce qui peut expliquer l'accélération de taux de corrosion du carbone avec l'augmentation de chargement en Pt. D'autre part, la réaction de formation du CO₂ prévaut sur celle de la formation de CO à cause de sa cinétique élevée [98,115].

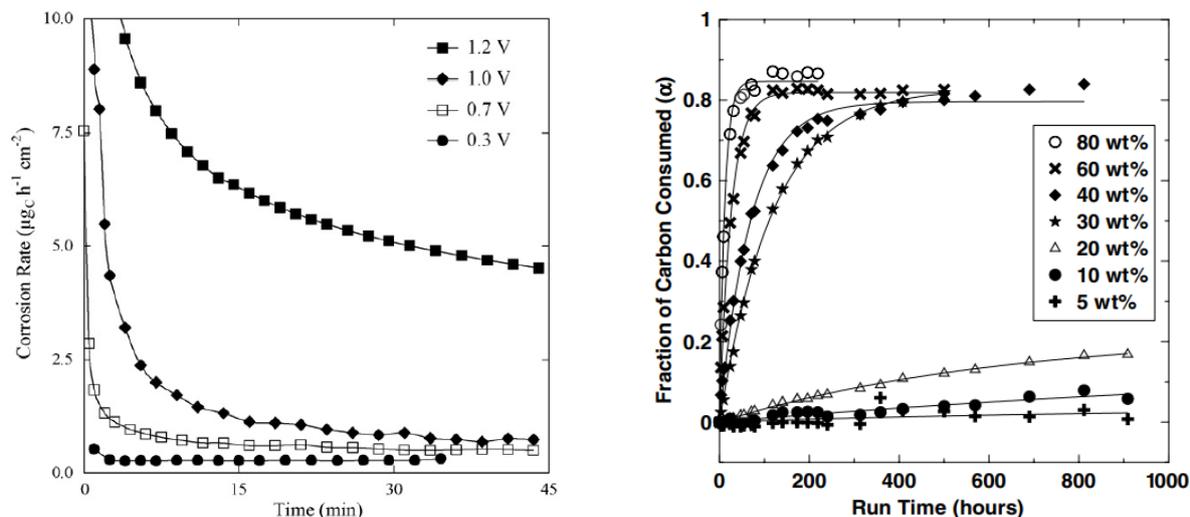
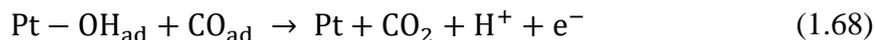
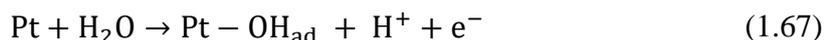


Figure 1.11: À gauche : Taux de corrosion du carbone à potentiel constant en fonction du temps, pour des valeurs de potentiels comprises entre 0,3 et 1,2 V. À droite : Fraction de masse de carbone consommée en fonction du temps ($\alpha(t)$) à une potentiel constant 1.2 V pour des échantillons avec différentes charges de platine (5-80% en poids de platine), pour une température maintenue à 195 °C. Les figures sont adaptées des références [98,112].

La corrosion du carbone ne conduit pas seulement à la modification de la structure des pores et l'amincissement de l'électrode, mais également à la destruction de la connectivité du support carboné et le détachement et l'agglomération des particules de Pt [82,102,104,116], ce qui engendre une baisse de la surface active électrochimique, et donc des performances. Macauley et al. [106] ont observé une réduction de l'épaisseur de la couche catalytique cathodique de type Pt/Vulcan (Figure 1.12-I) avec une diminution concomitante de sa porosité (Figure 1.12-II), lors d'un test de vieillissement basé sur le cyclage en potentiel en conditions humides, ce qui a entraîné des pertes de performance associées à des limitations accrues de transport de matière. En outre, Dubau et al. [117] ont mis en évidence le lien direct entre la défaillance de la membrane (micro-trous) et la perte de porosité du carbone dans la couche catalytique cathodique, à travers leurs travaux sur un stack de PEMFC composé de 110 cellules en fonctionnement longue durée (12 860 h, soit 1,5 ans). Les résultats montrent que la perméation d'hydrogène à travers les trous générés dans la membrane provoque la formation de radicaux qui participent à la corrosion irréversible du support de carbone à haute surface spécifique (High Surface Area Carbon, HSAC) dans la région cathodique voisine des trous. La dégradation du support carboné à son tour empêche l'accès efficace des gaz réactifs et la bonne élimination des produits de réaction, de plus, provoque le détachement et l'agglomération des nanoparticules de Pt.

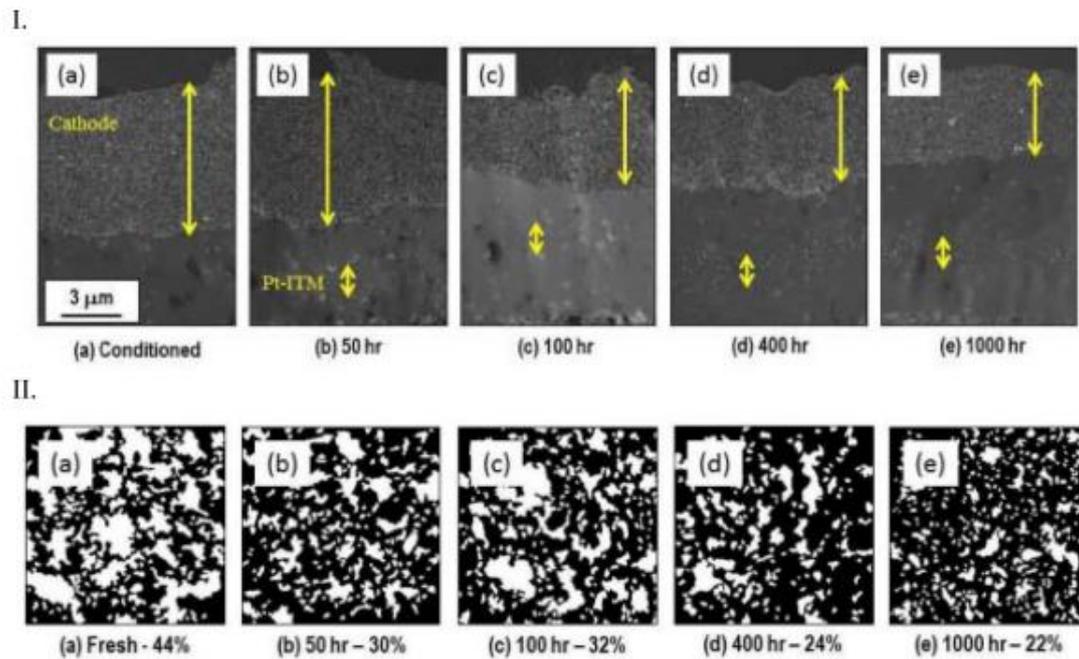


Figure 1.12 : I : Série d'images HAADF-STEM en coupe transversale des couches catalytiques cathodiques de type Pt/Vulcan (épaisseur indiquée par des flèches jaunes). II : Série d'images MET binaires (le noir représente la structure du carbone et le blanc représente la porosité) des couches catalytiques cathodiques. (a) après conditionnement (BOL), (b) après 50 h, (c) après 100 h, (d) après 400 h et (e) après 1000 h de test de vieillissement qui est basé sur le cyclage en potentiel en conditions humides. On observe, durant le vieillissement, une réduction de l'épaisseur de la couche de catalyseur avec une diminution concomitante de la porosité [106].

Au-delà des conditions citées précédemment (température et humidité élevées), il est généralement admis qu'il existe trois autres types de conditions qui accélèrent la corrosion du carbone des catalyseurs de PEMFC, qui sont :

- La répétition de **cycles de démarrage/arrêt** [82,95,118-121], qui conduit à la formation de deux zones, une zone active (hydrogène/air) et une zone passive (air/air) entre l'entrée et la sortie de la cellule à cause l'infiltration ou la présence de l'air dans les canaux de gaz de l'anode. Des courants internes sont générés dans la région passive provoquant une augmentation du potentiel dans la cathode à 1,44 V conduisant à une corrosion accélérée du carbone (Figure 1.13).

Contrairement à ce qui est décrit dans le paragraphe précédent, l'augmentation du chargement en Pt de la couche catalytique semble atténuer la corrosion du carbone durant les conditions de démarrage/arrêt. Dillet et al. [122] et Babu et al. [116] ont observé une dégradation plus faible pendant les cycles de démarrage/arrêt pour une charge de platine plus élevée dans la cathode tout en réduisant la charge de platine de l'anode. D'après eux, une charge de platine plus faible dans l'anode réduit le courant inverse en limitant la réaction de réduction de l'oxygène à l'anode et réduit donc la corrosion du carbone (Figure 1.13). De plus, étant donné que le courant sur l'anode doit être équilibré par un courant opposé sur la cathode, le fait de maintenir le rapport entre la charge de platine à la cathode et celle à l'anode élevé permet de limiter les dégradations dus à la corrosion du carbone de la cathode lors du démarrage ou de l'arrêt.

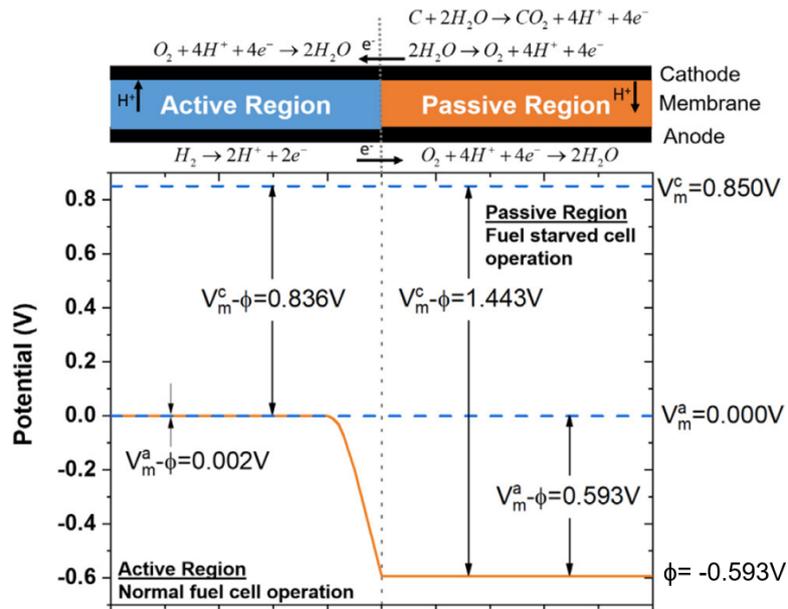


Figure 1.13 : Distribution des potentiels le long de la cellule pendant le démarrage ou l'arrêt. Le potentiel d'électrolyte ϕ varie le long du canal entre la partie où l'hydrogène (région active) est disponible et la partie en manque (région passive). V_m^c et V_m^a font référence aux potentiels métalliques à l'anode et à la cathode, respectivement. La figure est adaptée des références [116,121].

- Le *fuel starvation* signifie à une alimentation insuffisante en hydrogène à l'anode. Si l'hydrogène n'est plus disponible en quantités suffisantes pour que le courant demandé puisse être maintenu, le potentiel de l'anode augmente à des niveaux où l'électrolyse de l'eau est possible ($E^0 = 1,23 V$ vs. SHE) [95,121,123-125] alors que le potentiel cathodique diminue, réduisant la tension de la cellule jusqu'à pouvoir l'inverser (Figure 1.14). L'augmentation du potentiel anodique à des valeurs élevées conduit en outre à la corrosion du carbone.

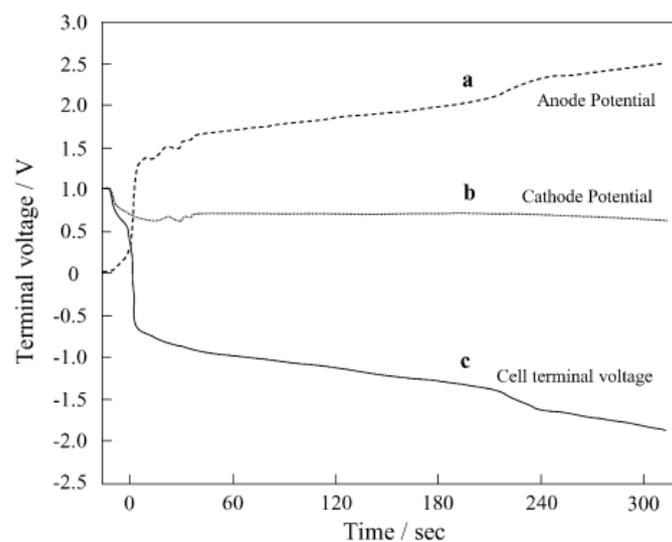


Figure 1.14 : Évolution des potentiels de l'anode et de la cathode en fonction du temps par rapport à RHE en cas d'une inversion de la tension de la cellule causée par le manque d'hydrogène à l'anode [126].

- **Le cyclage en potentiel** [95,102,103,106,127-129]. Plusieurs travaux ont montré que des paramètres, comme le profil de cycle de tension (carré, triangle, etc.), l'amplitude des cycles, les valeurs inférieurs et supérieurs de potentiel et la fréquence impactent le taux de dégradation de la couche catalytique [106,127,130-132].

La nature du catalyseur et l'état chimique du carbone jouent aussi un rôle important sur la corrosion du carbone. Roen et al. [113] ont observé que les électrodes au carbone uniquement (0% Pt) ont un taux d'émission de CO₂ significativement plus faible que celles avec des catalyseurs de type Pt/C ou Pt-Ru/C. De plus, un pic d'émissions de CO₂ apparaît à faible potentiel (0,4-0,6 V vs. RHE) dépendant du type de catalyseur. Le pic a été observé à environ 0,55 V vs. RHE pour Pt/C et 0,45 V vs. RHE pour Pt-Ru/C. D'autre part, il a été montré par plusieurs études que la graphitisation du carbone joue un rôle important sur la stabilité thermique et électrochimique du support carboné [82,133]. La graphitisation peut être obtenue en chauffant des matériaux carbonés dans un gaz protecteur à une température élevée (1600 °C ou plus). Plus la température est élevée, plus le degré de graphitisation dans les matériaux carbonés résultants et ainsi la résistance à l'oxydation du carbone sont élevés [104,134-136]. Le carbone hautement graphitisé présente une cinétique de corrosion nettement inférieure en raison de sa plus faible surface spécifique, avec peu de défauts structuraux où peut s'amorcer l'oxydation. Il présente également une forte interaction entre les liaisons π sur le carbone et le Pt, [135]. En revanche, les carbones graphitisés ne favorisent pas la dispersion du platine à cause de l'absence de défauts de surface auxquels il peut se lier, ce qui entraîne donc une baisse de performance [82,104,106,109,135,137-144]. A contrario, le carbone à haute surface spécifique qui est largement utilisé dans les électrodes des PEMFC, permet d'optimiser les performances, au détriment de la durabilité [82,106,109,135,140-143].

Il a été rapporté également dans la littérature que l'oxydation du carbone peut avoir lieu par voie chimique, en présence de H₂O₂, à des potentiels inférieurs à 0,3 V [98]. En plus des dégradations de nature chimique et électrochimique du support du carbone, des contraintes de nature mécanique sous l'effet de cyclage en humidité peuvent également conduire à des dégradations de la microstructure de la couche catalytique [145-149]. À ce propos, la dégradation de l'anode observée et décrite au chapitre 4 [150] est probablement induite par la déstabilisation de la microstructure de la couche catalytique, durant le test de vieillissement accéléré combinant cyclage en humidité, cyclage en potentiel, et OCV.

Une synthèse a été proposée par Bruijn et al. [95] (Figure 1.15), des principaux conditions, mécanismes et effets mesurable de dégradation des électrodes (Pt/C) dans les PEMFC.

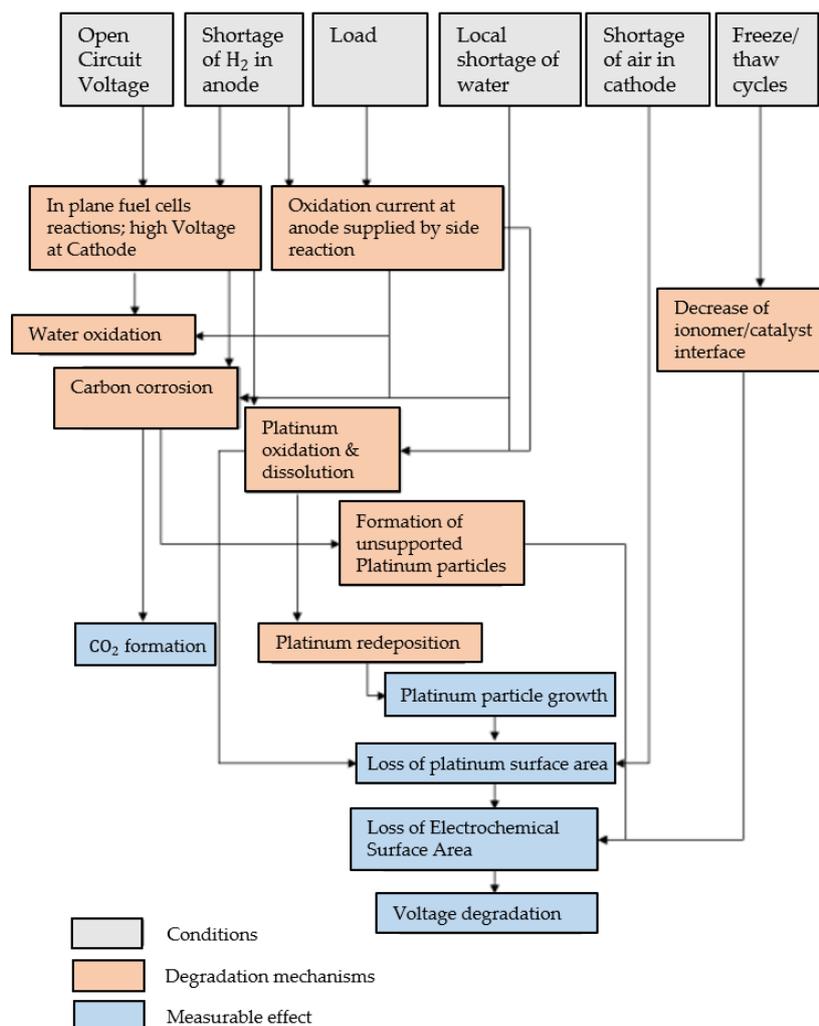


Figure 1.15 : Synthèse des principaux conditions, mécanismes et effets mesurable de dégradation des électrodes (Pt/C) dans les PEMFC tel que proposé par Bruijn et al.[⁹⁵].

1.3.2. Membrane

La membrane d'une pile à combustible est un élément clé de ce système électrochimique : elle est utilisée pour transporter les protons de l'anode à la cathode, pour séparer les réactifs (c'est-à-dire l'hydrogène et l'oxygène) et pour isoler électriquement les deux électrodes. Par conséquent, la membrane doit être un bon conducteur pour les protons, un bon isolant pour les électrons et doit avoir une bonne stabilité thermique, mécanique, chimique et électrochimique afin d'assurer une durabilité suffisante.

Les membranes les plus couramment utilisées dans les PEMFC sont des membranes d'acide perfluorosulfonique (Perfluorosulfonic Acid, PFSA) avec de longues chaînes latérales, telles que Nafion[®], Flemion[®], Aciplex[®] et Gore-Select[®] [^{114,151}]. Parmi ces membranes, le Nafion[®], un polymère développé par la société DuPont[™] au début des années 1970, est le matériau le plus commercialisé en raison de sa stabilité chimique et thermique élevée, son relatif faible coût et sa facilité de fabrication [¹⁵²].

La structure polymère des membranes PFSA, comme représentée sur la Figure 1.16- à gauche, comprend une chaîne principale avec des chaînes latérales plus ou moins longues (Long Side Chain, LSC ou Short Side Chain, SSC). La chaîne principale est composée de polytetrafluoroéthylène (Polytetrafluoroethylene, PTFE) hydrophobe qui détermine les propriétés mécaniques de la membrane. Alors que la chaîne latérale, composée principalement de fluor, détermine la conductivité ionique de la membrane par l'intermédiaire d'un groupe acide sulfonique ($-\text{SO}_3^- \text{H}^+$) hydrophile placé au bout de cette chaîne [153]. Le Nafion® est un ionomère de type LCS mais certaines membranes PSFA de type SSC, ont été activement étudiées dans la littérature, notamment Hyflon®, Dow® et Aquivion® [154-157]. Un autre type de membranes PFSA, qui possèdent des chaînes latérales intermédiaires a également été développé par la société 3M. Les formules chimiques des membranes PFSA avec différentes longueurs de chaînes latérales sont présentées dans la Figure 1.16- à droite.

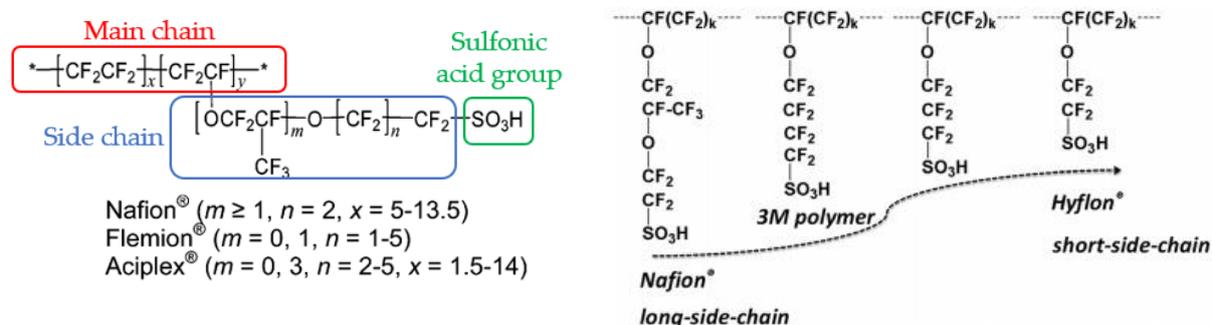


Figure 1.16 : À gauche : Structures chimiques des membranes à électrolyte polymère ayant des chaînes latérales longues (ex. : Nafion®, Flemion® et Aciplex®). À droite : Diverses structures de ionomères PFSA. Les figures sont adaptées des références [114,157].

Les membranes polymères sont généralement classées par leur poids équivalent (Equivalent Weight, EW) et leur épaisseur. L'EW des membranes ionomères a un impact important sur leurs propriétés et peut avoir un effet sur les performances et la durabilité des piles à combustibles [156]. Ce paramètre, donné par le rapport entre la masse de polymère à sec et le nombre de moles de groupements SO_3^- des chaînes latérales, dépend de la longueur des chaînes latérales et de leur localisation sur la chaîne principale. En outre, il est inversement lié à la capacité d'échange ionique (Ion Exchange Capacity, IEC), comme l'indique la relation suivante :

$$\text{EW}(\text{g/mol}) = \frac{1000}{\text{IEC}} = \frac{\text{masse de polymère à sec (g)}}{\text{nombre de moles de } \text{SO}_3^- \text{ (mol)}} \quad (1.69)$$

L'épaisseur de la membrane varie considérablement d'un produit à un. Par exemple, les épaisseurs des membranes Nafion® les plus couramment utilisées pour les PEMFC varient de 25,4 μm (Nafion™ 211) à 254 μm (Nafion™ 1110) [158]. En général, une membrane ionomère plus épaisse donne une meilleure isolation électrique et une meilleure stabilité chimique et mécanique, mais une résistance protonique plus élevée, et vice versa. Par conséquent, en pratique, l'épaisseur de la membrane doit être optimisée pour trouver un équilibre entre les exigences de performance et de durabilité.

Plusieurs propriétés sont utilisées pour caractériser la membrane dans les PEMFC, notamment la conductivité protonique [159–162], l'adsorption d'eau [161,163,164], la capacité d'échange d'ions [165] et la perméabilité hydraulique [159]. La conductivité protonique représente la capacité de la membrane à transporter les protons, tandis que l'adsorption d'eau indique la capacité d'une membrane à adsorber l'eau. En général, une valeur d'adsorption d'eau plus élevée indique une résistance protonique plus faible. L'humidité de l'environnement et la teneur en eau des membranes ont un effet direct sur leur conductivités [161,162,166]. La perméabilité hydraulique correspond au mouvement des molécules d'eau provoqué par un gradient de pression dans la membrane.

Durant le fonctionnement des PEMFC, les membranes subissent des fortes contraintes de nature mécanique et/ou chimique, ce qui conduit à leur dégradation et donc à une perte de performance qui peut aboutir jusqu'à une défaillance complète.

Dégradation des membranes

Malgré les progrès importants réalisés dans le développement des membranes échangeuses de protons pour les piles à combustible au cours des dernières décennies, la durabilité et la fiabilité restent un grand défi pour répondre aux objectifs, notamment pour les applications transport [161,167–171]. Cependant, plusieurs travaux ont également été réalisés visant la compréhension des origines de la dégradation des membranes PFSA de nature chimique ou/et mécanique [167–171], afin d'améliorer leur durabilité.

Dégradation chimique :

La dégradation chimique de la membrane PFSA résulte principalement de l'attaque de radicaux libres hautement réactifs, telles que les radicaux hydroxyle (OH •), hydrogène (H •) et hydroperoxyde (OOH •), sur la structure chimique du ionomère. Des études utilisant des techniques expérimentales telles que la résonance magnétique nucléaire [172–174], la résonance paramagnétique électronique [173,175], la spectroscopie de masse [176,177] et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [178,179] ont mis en évidence la formation de radicaux libres, leur réactivité ainsi que les produits de dégradation pendant le fonctionnement de la pile à combustible.

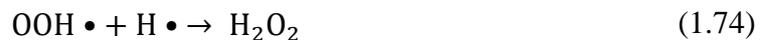
Il est communément admis que ces radicaux sont générés principalement par la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), mais il y a eu quelques controverses concernant l'origine du H₂O₂ qui peut apparaître soit du côté de la cathode, soit du côté de l'anode et résulter d'une réaction électrochimique ou chimique [92,180–188]. Parmi les mécanismes de formation de H₂O₂ proposés on trouve la génération directe à l'anode pendant la réaction de réduction de l'oxygène (qui passe de la cathode vers l'anode) à un potentiel inférieur à 0,696 V vs. SHE, suivant la réaction [180,189] :



Rodgers et al. [92] pensent qu'en plus de la réaction électrochimique à l'anode, l' H_2O_2 peut également être formé par la réaction chimique directe à l'anode et à la cathode, selon la réaction suivante:

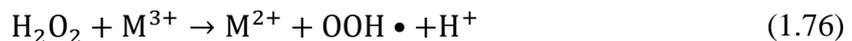


La formation de H_2O_2 du côté de l'anode a été décrite aussi par LaConti et al. [190] qui ont proposé que l'oxygène qui traverse la membrane peut réagir avec l'hydrogène chimisorbé sur le catalyseur de platine comme indiqué dans les équations (1.72), (1.73) et (1.74) :



Le peroxyde d'hydrogène est caractérisé par sa durée de vie relativement longue au sein de la pile à combustible et sa incapacité à attaquer directement l'ionomère.

En présence des cations métalliques (tel que M^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} ou Co^{2+}), le peroxyde d'hydrogène peut être décomposé en radicaux d'oxygène ($OH \bullet$ et $OOH \bullet$) et d'hydrogène ($H \bullet$) via une série de réactions. Les cations métalliques peuvent être introduits lors des processus de fabrication de l'AME ou d'assemblage de la cellule, provenir d'impuretés dans les réactifs, ou encore de la corrosion des plaques de distribution métalliques [16,191-194]. Les peroxydes d'hydrogène formés et les ions métalliques diffusent ensuite dans la cellule et produisent des radicaux par les réactions de Fenton [16,195-197] :



Il existe d'autres interactions avec les couches catalytiques qui peuvent avoir un impact sur le taux de dégradation de la membrane. Par exemple, le rôle de la bande de Pt qui se forme à l'intérieur de la membrane [80,92] en raison de la maturation d'Ostwald fait l'objet d'intenses discussions : d'une part, elle pourrait favoriser la formation de radicaux en raison d'une éventuelle réaction de type Fenton, accélérant ainsi la dégradation de la membrane [86,180,198,199], mais d'autre part, il a également été suggéré que la bande de Pt pourrait améliorer sa durabilité en décomposant le peroxyde d'hydrogène en oxygène et en eau [200-203]. En outre, il est bien connu que le dépôt de Pt dans la membrane est affecté par la perméation d'hydrogène. D'après Yasuda et al. [85], l'hydrogène qui diffuse dans la membrane joue un rôle important dans le dépôt de Pt en favorisant la réduction des ions platine qui se dissolvent à haut potentiel à la cathode et diffusent dans l'électrolyte. De plus, l'emplacement de la bande Pt dans la membrane

pourrait être principalement déterminé par les conditions opératoires de la pile à combustible (cf. la section 1.3.1) [85-89].

Les radicaux libres attaquent alors la structure moléculaire de la membrane PFSA et conduisent à sa dégradation chimique suivant les principaux mécanismes illustrés dans la Figure 1.17. La structure chimique de membrane PFSA ayant une chaîne principale et des chaînes latérales longues, présenté en Figure 1.17-a, est utilisée comme exemple typique ici. La chaîne principale et les chaînes latérales sont attaquées aux points les plus faibles par les radicaux, ce qui s'accompagne de la libération de fluor. La Figure 1.17-b décrit comment la chaîne principale est attaquée par les radicaux d'hydroxyle $\text{OH}\cdot$ au niveau du groupe carboxyle terminal, entraînant une rupture et une dépolymérisation de la chaîne principale, nommée, *unzipping mechanism* [92,180,204]. En outre, les radicaux d'hydroxyle peuvent attaquer directement les liaisons C-S de la chaîne latérale (Figure 1.17-c) ce qui conduit au détachement du groupe acide sulfonique terminal [171,180]. La liaison C-O qui est présentée dans les liaisons $\alpha - \text{OCF}_2$ et $\beta - \text{OCF}_2$ de la chaîne latérale, est également vulnérable à l'attaque d' $\text{OH}\cdot$, bien que des différences existent entre $\alpha - \text{OCF}_2$ et $\beta - \text{OCF}_2$ [174,205]. La Figure 1.17-d montre que $\alpha - \text{OCF}_2$ est attaqué avant $\beta - \text{OCF}_2$ ce qui conduit au clivage de la chaîne principale au point de ramification. Finalement, le radical d'hydrogène $\text{H}\cdot$ attaque principalement le point de branchement du carbone tertiaire C-F dans la chaîne principale [180] comme illustré sur la Figure 1.17-e. Le carbone tertiaire de la chaîne latérale est également facilement attaqué par les radicaux $\text{H}\cdot$ [205]. Toutes les réactions de décomposition du ionomère décrites ici produisent de l'acide fluorhydrique (HF), ce qui fait du taux d'émission de fluor l'indicateur principal de la dégradation chimique des membranes [86,187,206,207].

L'attaque des radicaux libres conduit à des changements morphologiques, tels que l'amincissement de la membrane, l'apparition d'une rugosité de surface, de fissures ou de *pinholes* affectant la conductivité protonique, la perméation des gaz et la stabilité chimique et mécanique [208-210].

Dans le cas des PEMFC, il est bien connu que certaines conditions de fonctionnement favorisent et accélèrent la dégradation chimique de la membrane : le fonctionnement à circuit ouvert qui favorise la perméation des gaz, une faible humidité des gaz et/ou une température élevée [86,188,198,211,212].

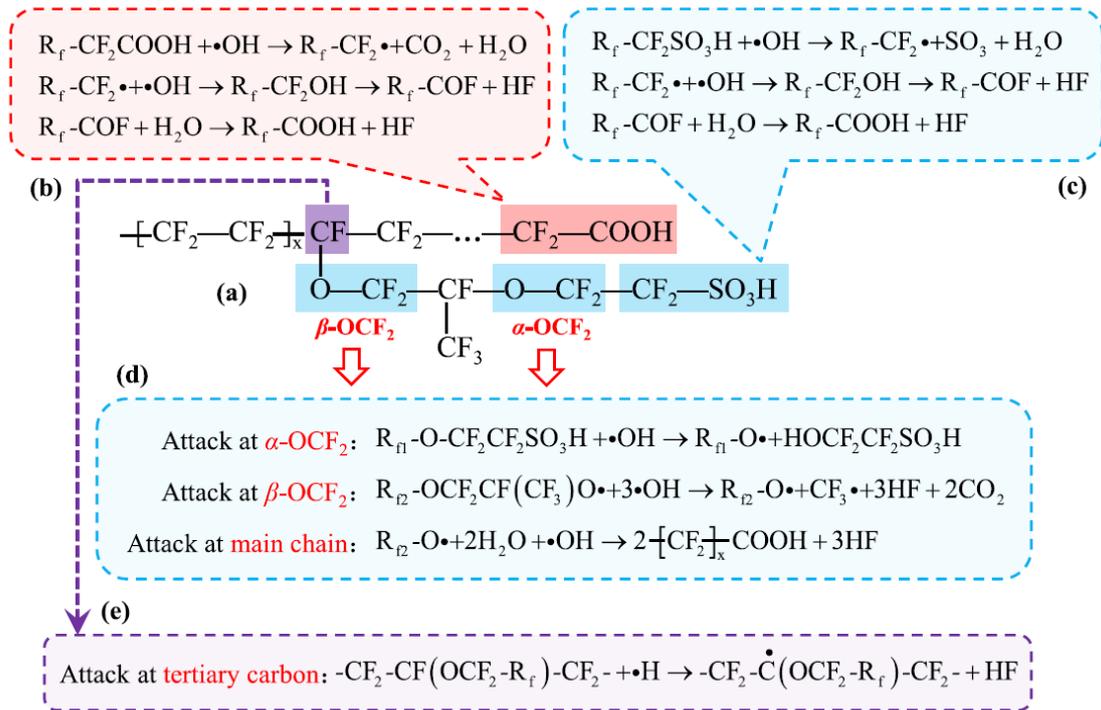


Figure 1.17 : (a) Structure chimique d'une membrane PFSA avec de longues chaînes latérales. Mécanismes de dégradation chimique de la membrane PFSA par attaque radicalaire au niveau du groupe carboxyle en bout de chaîne principale (b), de la liaison C – S en bout de chaîne latérale (c), $\alpha - OCF_2$ et $\beta - OCF_2$ dans la chaîne latérale (d) et le point de ramification du carbone tertiaire entre la chaîne principale et la chaîne latérale (e) [17].

Dégradation mécanique :

La dégradation mécanique de la membrane peut entraîner une défaillance prématurée, due à la formation des micro-fissures, des déchirures et/ou des trous résultant du processus de fabrication des AME, de l'assemblage de la cellule ou encore durant le fonctionnement à des conditions sévères pour la membrane.

Le processus d'assemblage des piles à combustible provoque des contraintes mécaniques (cisaillement/compression) non-uniformes sur la membrane dans des zones souvent situées à la périphérie des AME ainsi qu'à l'interface entre les GDL et les canaux [160,213]. En outre, lors du fonctionnement de la pile à combustible, la membrane est soumise à des contraintes mécaniques dues aux variations d'humidité et de température, ainsi éventuellement au gel et dégel de l'eau liquide [214]. La variation d'humidité provoque le gonflement et le rétrécissement de la membrane suite aux variations de sa teneur en eau, ce qui introduit des contraintes récurrentes pouvant produire des défauts comme les trous et/ou les microfissures (Figure 1.18-a) [215-217]. En présence de défauts dans les électrodes, comme un manque ou une délamination de la couche catalytique ou une liaison inappropriée entre la couche catalytique et la GDL, les contraintes mécaniques résultant de la variation d'humidité peuvent produire une déformation par flambage de la membrane (Figure 1.18-b) provoquant une dégradation locale accélérée [218-222]. L'augmentation de la température est généralement considérée comme un facteur aggravant. Des courants hétérogènes entraînent probablement des températures localement plus élevées et

ainsi des assèchements. En outre, les cycles de gel-dégel génèrent d'autres types de contraintes dues à la différence de la densité de l'eau et de la glace à 0 °C qui sont respectivement, 999,8 kg/m³ et 916,8 kg/m³. Lorsque l'eau gèle, il y a donc une expansion de son volume d'environ 9 %. Lorsque la glace fond, le volume diminue puis les contraintes disparaissent [223]. Ces contraintes peuvent générer de la fatigue mécanique et conduire à la formation et/ou à la croissance de fissures, de déchirures ou de délamination de l'interface membrane/couche catalytique (Figure 1.18-c).

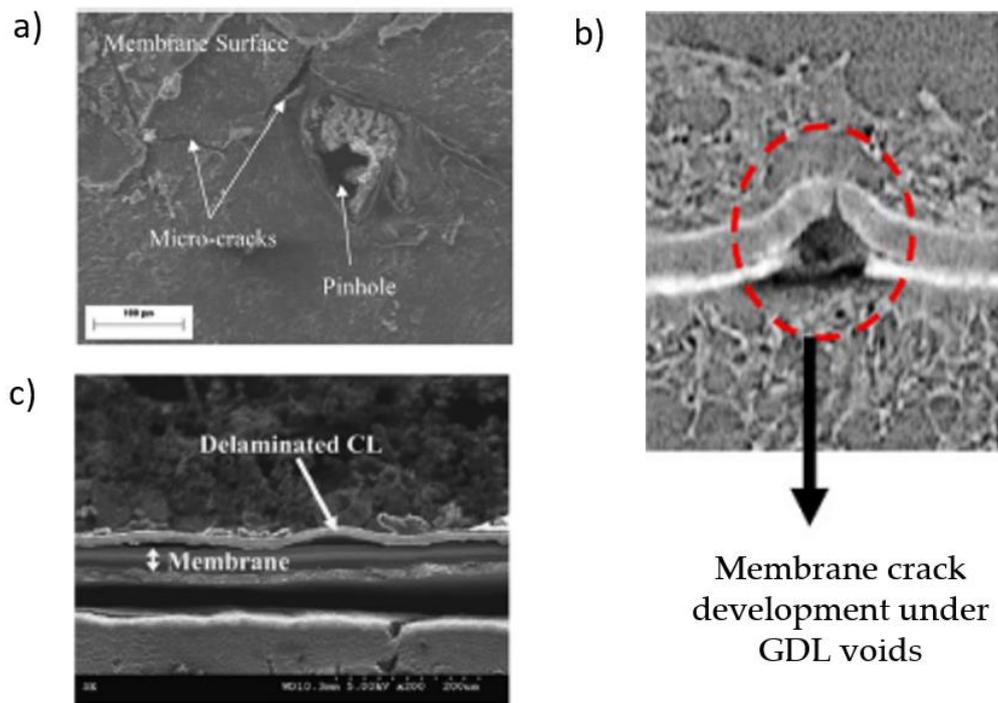


Figure 1.18 : Modes de dégradation mécanique de la membrane : a) formation de trous et des microfissures [208], b) flambage de la membrane [219] et c) délamination à l'interface membrane/électrode [224].

La température de fonctionnement des PEMFC est comprise entre 25 et 100 °C. Cependant, une température élevée impacte la résistance mécanique de la membrane. D'après Tang et al. [225], l'augmentation de la température entraîne une diminution du module de Young (nommé aussi module d'élasticité) comme on peut observer sur la Figure 1.19 qui représente les courbes de contrainte-déformation des essais de traction pour du Nafion 212 à différentes températures et à 50 % d'humidité relative. En outre, la température de transition vitreuse de la membrane PFSA est comprise entre 100 et 150°C [226].

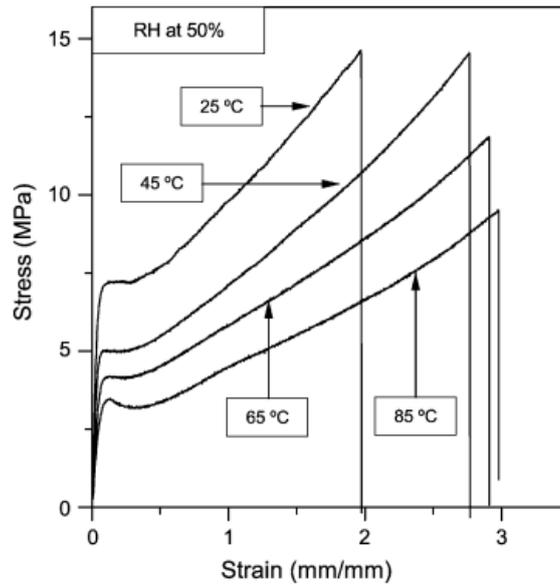


Figure 1.19 : Courbes de contrainte-déformation des essais de traction à différentes températures et à 50 % d'humidité relative pour du Nafion 212 [225].

Dégradations chimiques et mécaniques conjointes :

Même si cela reste parfois difficile à montrer clairement, la plupart des auteurs supposent que les mécanismes de dégradations mécaniques et chimiques des membranes sont couplés : les attaques chimiques accélèrent la dégradation mécanique et vice-versa [92,227,228].

D'après Kusoglu et al. [227] lorsque les dégradations chimiques et mécaniques coexistent, leurs interactions peuvent conduire à la défaillance de la membrane, comme illustré sur la Figure 1.20. La dégradation chimique altère les propriétés mécaniques de la membrane conduisant à son amincissement et à l'apparition de défauts. En outre, la réaction d'oxydation directe entre H_2 et O_2 , hautement exothermique, peut créer des points chauds qui conduisent à une décomposition thermique supplémentaire de la membrane. Les contraintes mécaniques dues aux changements d'humidité durant le fonctionnement de la pile à combustible entraînent des contraintes additionnelles qui peuvent conduire à la croissance des défauts et leur propagation au cours du temps. La croissance de défauts sous des contraintes cycliques mécaniques peuvent conduire à des taux de perméation de gaz plus élevés accélérant davantage tous les processus de dégradation ultérieurs.

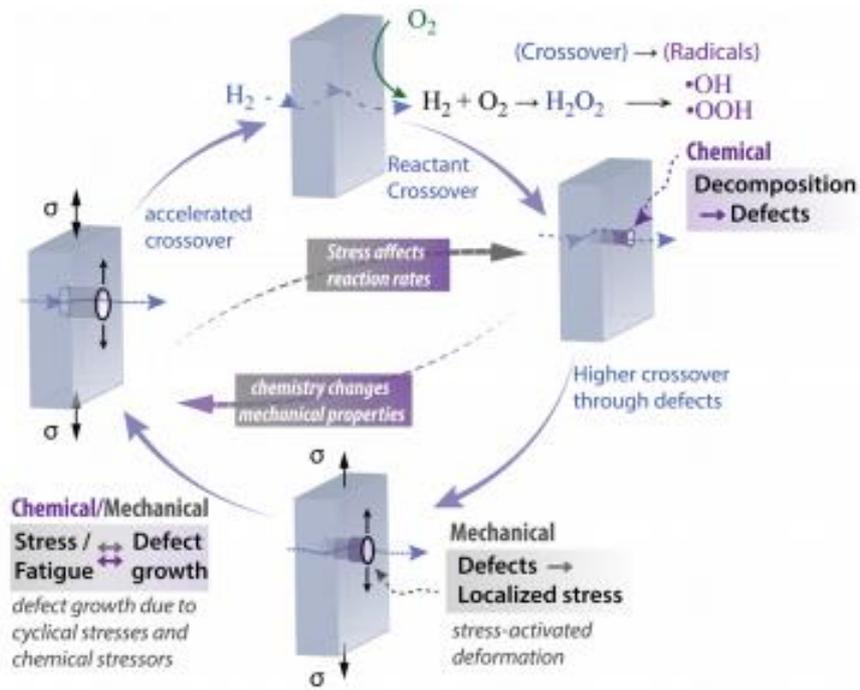


Figure 1.20 : Illustration des mécanismes de dégradation de la membrane PFSA [227].

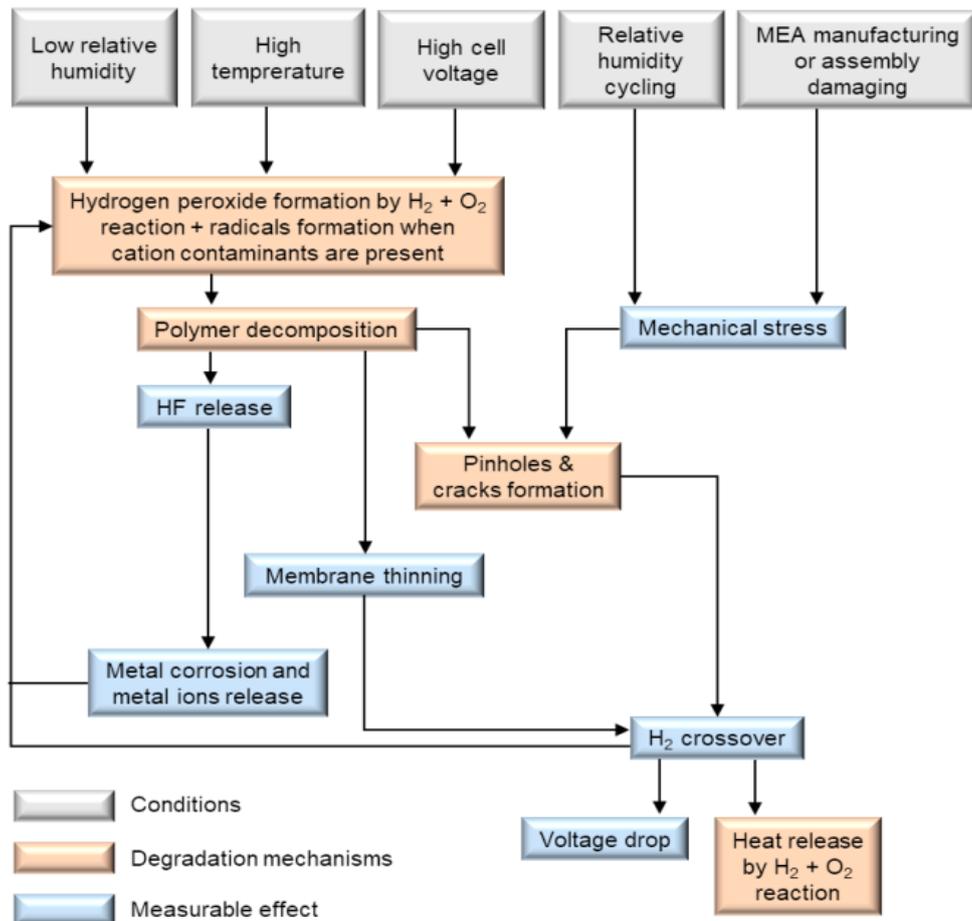


Figure 1.21 : Synthèse des principaux conditions, mécanismes et effets mesurables de dégradation des membranes PFSA dans les PEMFC tel que proposée par Bruijn et al. [95].

De nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des membranes impliqués et les conditions qui les favorisent sous des contraintes chimiques, mécaniques, et chimiques/mécaniques combinées dans des expériences in-situ [90,168,169,183,229] et ex-situ [170,228,230-232]. La Figure 1.21 représente une synthèse des principaux mécanismes de dégradation des membranes PFSA dans les PEMFC proposée par Bruijn et al. [95].

Stratégies d'atténuation de la dégradation des membranes :

Au cours de ces dernières années, un nombre croissant de stratégies de modification des membranes PFSA ont été adoptées pour atténuer les problèmes des dégradations chimiques et mécaniques tout en assurant une bonne conductivité protonique. Parmi les stratégies les plus répandues, il y a l'imprégnation/dopage de l'ionomère avec des capteurs de radicaux libres (radical scavengers) tels que les oxydes métalliques comme CeO₂, TiO₂, ZrO₂, MnO₂ ou SnO₂ ainsi que des particules métalliques comme Ce, Mn, Pt, Pd, Au ou Ag et les ions du cérium Ce³⁺ et du manganèse Mn²⁺ qui sont les plus couramment utilisés dans les PEMFC. Ces composants inorganiques ont comme objectif de désactiver les radicaux [171,233-239]. D'autre part, l'incorporation d'une couche microporeuse plus résistante mécaniquement, hydrophobe et chimiquement inerte tel qu'un treillis en PTFE peut améliorer les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle de la membrane en réponse aux changements d'humidité [233,240].

Par exemple, une membrane PFSA renforcée par une matrice microporeuse en PTFE-expansé (expanded-PTFE, e-PTFE) commercialisée sous le nom de Gore-SELECT® a été développée par le fabricant W.L. Gore & Associates [241]. Le ionomère est à la fois dispersé en surface ainsi que dans les pores de la couche en e-PTFE afin d'assurer le transport des protons dans l'épaisseur de la membrane. La Figure 1.22 représente une image en coupe transversale d'un AME qui utilise une membrane renforcée de type Gore 735.18 et qui est composée de trois couches : deux couches de PFSA, une de côté anode (PFSA-A) et l'autre de côté cathode (PFSA-C), et une couche en mélange de PTFE et PFSA entre les PFSA-A et PFSA-C. Notons que ce type de membrane contient des nanoparticules de platine dans le PFSA (coté cathode) qui jouent le rôle des capteurs des radicaux. Il existe d'autres types de membranes renforcées, comme le Nafion™ XL fabriqué par DuPont de Nemours™ [179,242]. Les membranes Nafion™ XL peuvent contenir également des capteurs de radicaux.

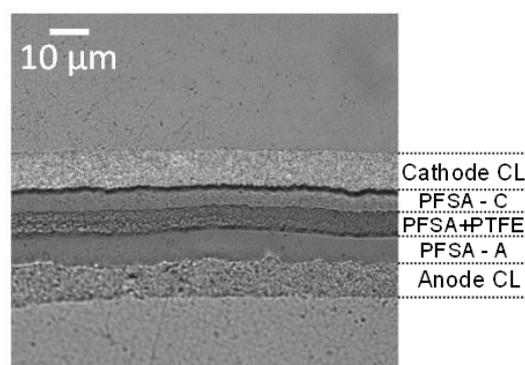


Figure 1.22 : Image en coupe transversale d'AME qui utilise une membrane renforcée de type Gore 735.18 avec identification des différentes couches. L'image est réalisée par le laboratoire LEPMI dans le cadre du projet ANR LOCALI.

Les membranes renforcées en e-PTFE de type Gore ont montré une durée de vie d'un ordre de grandeur plus longue que les membranes non-renforcées d'épaisseur similaire comme le montre la Figure 1.23. Des résultats similaires pour une résistance mécanique améliorée de la membrane ont été rapportés dans la littérature [151,233].

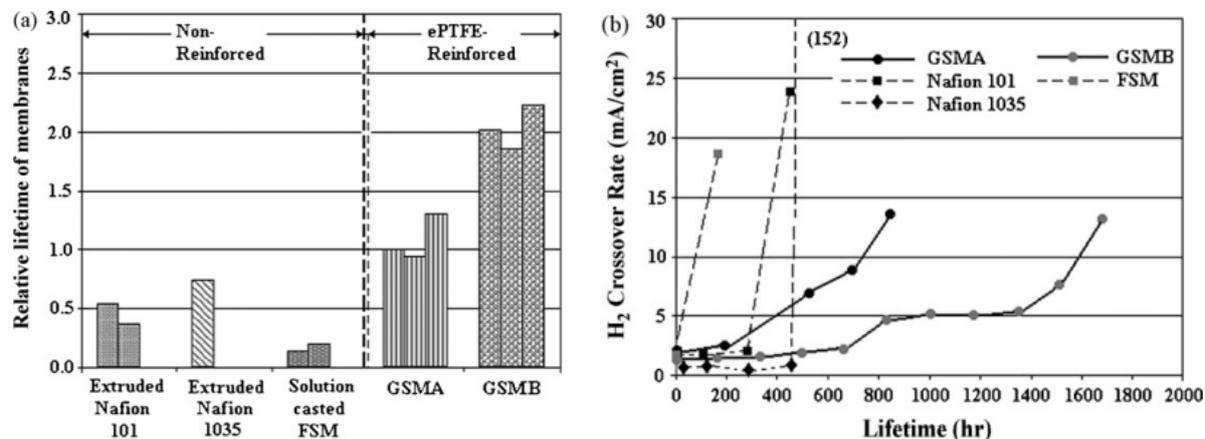


Figure 1.23 : Comparaison des membranes Gore renforcées et des membranes non-renforcées. a) : Durée de vie de diverses membranes dans des conditions de vieillissement accéléré ; b) : Taux de perméation d'hydrogène en fonction du temps [243].

1.3.3. Couche de diffusion des gaz

Les GDL sont placées entre les plaques distributrices des gaz d'une part et les couches catalytiques d'autre part. Elles se composent généralement de deux couches (Figure 1.24-a) : un substrat macroporeux, composé généralement de matériaux carbonés de type papier (Figure 1.24-b), tissu (Figure 1.24-c) ou feutre (Figure 1.24-d) avec ou sans agent hydrophobe, et une couche microporeuse (Microporous Layer, MPL) plus mince (Figure 1.24-e), composée de noir de carbone et d'un agent hydrophobe (PTFE ou autres) pour augmenter la capacité à expulser l'eau des couches catalytiques vers les canaux de gaz [244-246]. La GDL assure cinq fonctions : (1) la répartition homogène des gaz réactifs sur les sites catalytiques ; (2) l'évacuation de l'eau liquide ou vapeur de la couche catalytique vers les canaux ; (3) l'élimination de la chaleur ; (4) la conductivité électronique ; et (5) le support mécanique de l'AME [244,247,248]. Plusieurs paramètres influent sur les performances de la GDL : son épaisseur, la taille des pores, la porosité, l'énergie de surface, le teneur en carbone, la perméabilité aux gaz réactifs, la résistance électrique, la conductivité thermique ainsi que le caractère hydrophobe/hydrophile des matériaux utilisés [102,247,249-251]. Il a été rapporté que l'utilisation d'une MPL améliore le taux d'utilisation du catalyseur, la gestion de l'eau, tout en réduisant la résistance électronique de contact et en protégeant également la couche catalytique des dommages physiques causés par le substrat de carbone macroporeux [248,250,252-257]. Les GDL les plus courantes sont fournies par Sigracet[®], Freudenberg[™], Toray[®], AvCarb[®], ELAT[®] et Spectracarb[™].

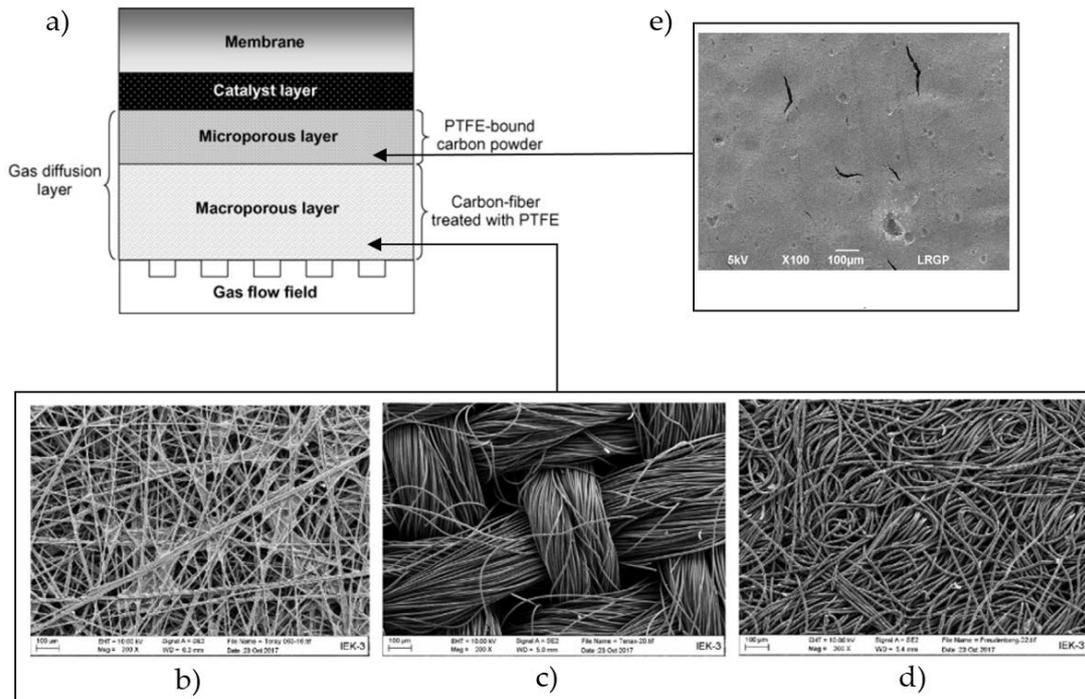


Figure 1.24 : a) Schéma d'une GDL pour PEMFC, composée d'un substrat macroporeux et d'une couche microporeuse [245]. Morphologies de surface observées au SEM du substrat macroporeux en carbone b) papier (Toray) [258], c) tissu (Tenax) [259] et d) feutre (Freudenberg) [259] et e) de la couche microporeuse en noir de carbone (Sigracet 24 BC) [260].

De même que les couches catalytiques, les GDL subissent également des dégradations de natures électrochimique, chimique et mécanique. Les six modes de dégradation des GDL les plus courants sont :

- **Oxydation chimique** de la GDL, notamment du fait de la présence de peroxyde d'hydrogène généré par voie chimique et/ou électrochimique à l'anode et/ou la cathode, ainsi qu'éventuellement de radicaux formés en présence de cations de métaux de transition (cf. section 1.3.2). Les pertes des performances des GDL observées en présence de H_2O_2 peuvent être attribuées à deux phénomènes : la corrosion chimique du carbone et la perte de PTFE [261–265]. La corrosion chimique du carbone peut entraîner la formation d'oxydes de surface, plus hydrophiles, et/ou des pertes de matière. Éventuellement combinée à la dégradation du PTFE, il en résulte une détérioration plus ou moins importante de la capacité de la GDL à empêcher l'engorgement des électrodes.
- **Corrosion électrochimique** du carbone : les réactions d'oxydation du carbone (1.63) et (1.64) sont connues pour avoir une cinétique de réaction lente, et sont donc généralement négligeables dans des conditions de fonctionnement ordinaires. Cependant, dans des conditions de fonctionnement plus contraignantes comme les cycles de démarrage/arrêt, la corrosion du carbone des GDL peut se produire de manière impactante [266–268].
- **Dissolution des matériaux** par l'eau : la dissolution des matériaux de la GDL peut être provoquée par des conditions acides ou dans l'eau en présence d'oxygène, même en

l'absence de H_2O_2 . Ceci conduit à la perte d'hydrophobicité due à des modifications de la surface et la dissolution du PTFE [269,270]. La dissolution est généralement testée en immergeant une GDL dans une solution chaude d'acide sulfurique [270,271] ou d'eau désionisée [272,273].

- **Dégradation mécanique** sous compression statique et cyclique : la force de compression statique appliquée lors de l'assemblage de la cellule est connue pour avoir un effet important sur les propriétés de la GDL et les performances globales de la cellule sous plusieurs aspects. Premièrement, la pression de serrage provoque un amincissement des GDL, entraînant une réduction de la porosité et de la capacité de transport de matière [274-277]. Deuxièmement, une pression de compression élevée pourrait également conduire à une dégradation permanente de la GDL allant jusqu'à la rupture ou le délaminage des fibres de carbone dans la couche macroporeuse [278-281], le détachement du revêtement PTFE [279,280] et la rupture de la MPL [282]. En revanche, la compression cyclique causée par le rétrécissement/gonflement de la membrane sous une charge dynamique et les vibrations/chocs externes durant le fonctionnement de la PEMFC, peut induire une dégradation mécanique similaire à la compression en régime permanent [283,284].
- **Cycles de gel/dégel** : en cas de démarrage à des températures négatives, toute eau résiduelle -ou générée par le fonctionnement- peut subir un cycle de gel/dégel, bloquant la structure poreuse et générant des dilatations volumétriques de la GDL [285,286]. Par conséquent, la GDL subit des dommages physiques, tels que la formation de fissures dans la couche macroporeuse et microporeuse [287-289], la perte de PTFE [290,291] et la délamination entre la GDL et la couche catalytique [224].
- **Érosion** par le flux de gaz : l'air et l'hydrogène entrant dans la GDL à travers les canaux de distribution pouvant atteindre des vitesses élevées, les frottements entre le gaz et la surface de la GDL peuvent provoquer à long terme une dégradation mécanique parfois importante [271,292-294]. Cet effet est plus prononcé côté cathode que coté anode en raison de débits d'air et d'hydrogène très différents dans des conditions normales. L'étude de ce phénomène de dégradation est généralement effectuée en utilisant une cellule fictive sans couches catalytiques, mais avec la membrane insérée entre les deux GDL étudiés, afin d'éviter toute dégradation électrochimique. Latorrata et al. [271] ont observé une érosion de la surface de GDL après 1000 h de fonctionnement, en alimentant chaque côté de la cellule avec de l'air à un débit de 2 NL/min, considérablement plus élevé que ceux utilisés pendant le fonctionnement standard (0,3 et 1,0 NL/min pour l'hydrogène et l'air, respectivement, pour une densité de courant de 1 A/cm²) pour accélérer la dégradation mécanique.

Ces différents modes de dégradation conduisent à des conséquences qui peuvent être résumées en deux catégories :

- (i) Des changements structurels causés par la compression hétérogène, la rupture des fibres et la corrosion mécanique/chimique du carbone.
- (ii) Des modifications des propriétés de surface liés à l'oxydation du carbone et à la perte de PTFE.

1.3. Composants des piles à combustible et leurs principaux mécanismes de dégradation

Une synthèse des différentes conditions et mécanismes de dégradation est présentée sur la Figure 1.25. Plus de détails sur la dégradation de la GDL sont donnés dans les articles de Pan et al. [160] et Lapique et al. [267].

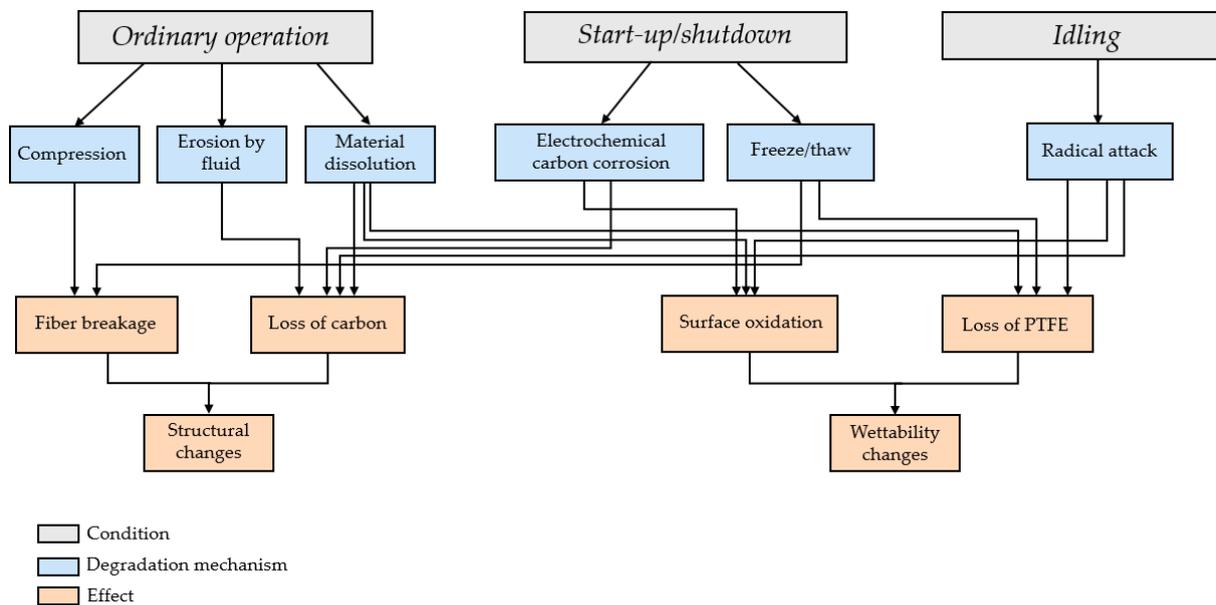


Figure 1.25 : Synthèse des principaux conditions, mécanismes et conséquences de dégradation d'une GDL. La figure est adaptée de la référence [160].

1.3.4. Plaques de distribution

Les plaques de distribution assurent plusieurs rôles dans une PEMFC : la distribution uniforme du combustible et de l'oxydant sur la surface de l'anode et la cathode, respectivement, l'évacuation de l'eau et de la chaleur, la conduction des électrons produits à l'anode, le maintien (mécanique) de l'AME et également la séparation des gaz entre les demi-cellules et les cellules voisines dans un empilement (stack). Afin d'accomplir leur fonction avec succès, les plaques de distribution doivent avoir d'excellentes propriétés mécaniques et chimiques, une haute conductivité électrique et thermique, une faible résistance de contact -électrique et thermique- avec la GDL et une faible perméabilité au gaz [295,296]. Selon le département américain de l'énergie (DoE), les plaques de distribution représentent 20 à 30 % du coût total et 60 à 80 % du poids et du volume global des piles à combustible [297,298]. Le Tableau 1.2 énumère les critères de commercialisation fixés par le DoE pour 2020 pour les plaques de distribution. Les exigences relatives aux plaques de distribution sont dictées par le type d'application et les conditions de fonctionnement. Ainsi, les exigences relatives aux applications transport sont très différentes des applications stationnaires. Dans le premier cas, les plaques doivent être légères, minces et capables de résister à des environnements difficiles et changeants, où la température, l'humidité et les charges varient constamment pour répondre aux demandes. Dans le second cas, la taille et le volume des plaques, et finalement de la pile à combustible, sont moins critiques.

Propriétés	Valeurs	Unités
Conductivité électrique	> 100	S/cm
Perméabilité à l'hydrogène	< $2 \cdot 10^{-6}$	$\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$
Taux de corrosion	< 1	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Résistance de contact interfaciale	< 20	$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$
Conductivité thermique	> 10	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
Résistance à la traction	> 41	MPa
Résistance à la flexion	> 25	MPa
Masse	< 0,4	kg/kW

Tableau 1.2 : Critères de commercialisation pour 2020 fixés par le département américain de l'Énergie (DoE) pour les matériaux de plaques de distribution [299].

La conception de canaux est un facteur clé affectant les performances d'une PEMFC. La géométrie des canaux permet dans l'idéal de distribuer uniformément le gaz sur la surface de l'électrode et d'évacuer l'eau produite. Si le gaz est distribué de manière inégale dans l'électrode, cela peut provoquer une surchauffe locale, et si l'eau produite ne peut pas être éliminée rapidement, l'électrode sera noyée, ce qui réduira la durée de vie de la PEMFC. Il existe deux principaux indices d'évaluation de la distribution des gaz par les canaux : l'uniformité et la convection. Cette dernière favorise la distribution de gaz et élimine l'eau accumulée dans la GDL au niveau des régions sous les dents [300,301]. À cet effet, plusieurs architectures ont été développées afin de répondre aux exigences des PEMFC, tout en (1) réalisant une perte de charge minimale à travers les canaux, (2) empêchant tout blocage par l'eau liquide, et (3) en maintenant un contact suffisant avec la GDL pour obtenir une conduction électrique satisfaisante [302]. Les géométries les plus courantes sont les canaux parallèles, les canaux en serpentin et les canaux interdigités (Figure 1.26) [300,302-305]. Les canaux en serpentin permettent de couvrir une surface maximale permettant une distribution relativement uniforme du gaz. Les canaux interdigités ont une structure discontinue, ce qui peut provoquer une convection forcée du gaz, favorisant le transport d'oxygène et renforçant l'élimination de l'eau liquide. Cependant, les canaux interdigités et en serpentin engendrent des pertes de charge élevées, ce qui produit une perte de puissance importante. Au contraire, les canaux en parallèle présentent les avantages d'un flux court, d'une faible perte de charge et d'une faible consommation d'énergie auxiliaire par le compresseur. Cependant, les canaux parallèles présentent très souvent des problèmes de distribution non-uniforme des gaz et de la température, ce qui peut causer un fonctionnement hétérogène, provoquer des noyages locaux et in fine accélérer le vieillissement des composants. D'autre part, de nombreuses études ont démontré l'influence des paramètres géométriques des plaques de distribution, c'est-à-dire le nombre, la forme et les dimensions de la section transversale des canaux, ainsi que le rapport hauteur/largeur de leur section et le rapport entre leur largeur et celle des dents, sur le comportement global des PEMFC. Ceci a été revu dans la littérature par Manso et al. [302].

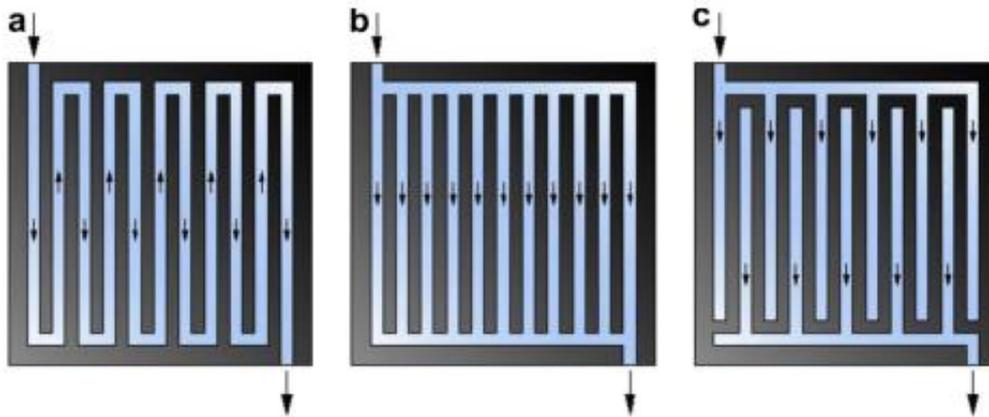


Figure 1.26 : Différentes configurations géométriques du champ d'écoulement de gaz : a) en serpentin ; b) en parallèle ; c) interdigité [302].

Les plaques de distribution sont généralement fabriquées à partir de matériaux conducteurs comme le graphite, des composites à base de graphite et des métaux [295,306,307]. Traditionnellement, les plaques en graphite à haute densité sont utilisées en raison de leur stabilité électrochimique dans l'environnement des piles à combustible et de leur compatibilité avec les autres composants [19,295,307]. Cependant, les propriétés mécaniques du graphite présentent certaines limites telles que la difficulté de fabrication, la fragilité mécanique et la perméabilité au gaz [19,307]. Les difficultés de fabrication des plaques en graphite ne permettent pas de les utiliser pour une production de masse ou de réduire le prix pour atteindre les objectifs des applications transport. De plus, le manque de résistance mécanique limite l'épaisseur minimale possible et crée un risque de rupture face aux chocs et aux vibrations. Considérant la structure poreuse du graphite, un prétraitement ou des plaques plus épaisses sont nécessaires pour empêcher ou limiter la perméation des réactifs, ce qui entraîne une faible densité de puissance volumétrique. Cela représente une limitation majeure, en particulier dans les applications de transport et portables où l'espace et le poids tolérés sont limités.

En outre, les matériaux composites carbone-polymère ont été étudiés pour résoudre certains des problèmes posés par le graphite [308-310]. Dans ce composite, le polymère joue le rôle de liant pour le matériau en carbone. En effet, le liant renforce la structure et la résistance, tandis que le matériau métallique fournit la conductivité électrique nécessaire. Le matériau carboné le plus couramment utilisé est le graphite en raison de sa très haute conductivité et de son adéquation avec l'environnement des piles à combustible, mais d'autres matériaux, tels que le graphite expansé, les fibres de carbone, le noir de carbone et nanotubes de carbone ont également été étudiés [311-313]. Néanmoins, les métaux métalliques, tels que les alliages de titane, d'aluminium, de nickel et plus particulièrement les aciers inoxydables [314] ont fait l'objet d'une attention considérable pour la fabrication de plaques de distribution en raison de leur résistance mécanique relativement élevée, de leurs excellentes conductivités électriques et thermiques, de leur imperméabilité aux gaz et de leur usinage relativement simple et bon marché [295,307,314,315]. Cependant, les plaques métalliques présentent un certain nombre d'inconvénients tels que l'instabilité chimique dans les environnements corrosifs des PEMFC, entraînant la corrosion et la formation d'une couche d'oxyde à leur surface [315,316]. La corrosion peut contaminer les membranes ainsi que les couches de catalyseur en libérant des cations (Fe^{3+} ,

Cr³⁺, Ni²⁺, etc.) limitant la durée de vie de la pile à combustible (cf. paragraphe 1.3.2), tandis que la formation d'une couche d'oxyde à la surface peut augmenter significativement la résistance de contact interfaciale entre les plaques métalliques et les GDL, ce qui se traduit par des chutes de performances. Pour y remédier, un certain nombre de procédés ont été proposés : ceux-ci incluent l'application d'une fine couche protectrice et conductrice sur la surface des plaques métalliques ainsi que d'autres techniques de modification de surface [^{295,315,317}].

1.4. Conclusion

Les PEMFC permettent une réduction massive de la pollution et sont des sources d'énergie électrique qui peuvent être un bon complément ou remplacement aux combustibles fossiles, notamment pour les applications transport à cause de leur bonne densité de puissance, leur faible température de fonctionnement, leur autonomie élevée...Cependant, les PEMFC sont trop chères et présentent une faible durabilité et stabilité en tant que source d'énergie conventionnelle.

Parmi les différents composants des PEMFC, la membrane et les électrodes sont en grande partie les responsables majeurs de leur défaillance, due à des dégradations de nature électrochimique, chimique et/ou mécanique. En outre, la longévité et les performances des différents composants varient considérablement selon les applications. Il est généralement admis que la durée de vie et la fiabilité des composants dépendent de la conception des composants, de la sélection des matériaux et de l'application.

Une solide compréhension des mécanismes de vieillissement des différents matériaux a permis de développer des méthodes pour contrer la dégradation et améliorer la durée de vie de ces matériaux très complexes dont la structure et les interactions physico-chimiques étaient inimaginables au milieu du siècle dernier. Cependant, il est toujours difficile d'imaginer un mécanisme unique et cohérent pour la dégradation des matériaux, compte tenu des interactions électrochimiques et de la diversité des durées de vie potentielles des composants de la pile à combustible.

Dans le chapitre suivant, différentes techniques de caractérisation sont présentées. Ces techniques seront utilisées ensuite dans les chapitre 4 et 5 pour suivre l'évolution des dégradations des différents composants de l'AME.

1.5. Références

1. Nations unies. *Rapport de la conférence des Nations Unies sur l'Environnement*. (1973).
2. Nations unies. *PROTOCOLE DE KYOTO À LA CONVENTION-CADRE DES NATIONS UNIES SUR LES CHANGEMENTS CLIMATIQUES*. (1998).
3. Nations unies. *Accord de Paris. 21ème Conférence des Parties* (2015).
4. European Commission. Regulation (EU) 2021/1119 of the European Parliament and of the Council of 30 June 2021 establishing the framework for achieving climate neutrality and amending Regulations (EC) No 401/2009 and (EU) 2018/1999 ('European Climate Law'). *Off. J. Eur. Union* **2021**, 17 (2021).
5. COP25. Climate Ambition Alliance Press Release. Available at: <https://cop25.mma.gob.cl/en/climate-ambition-alliance/>.
6. HM Government. *ENERGY WHITE PAPER: Powering our Net Zero Future*. (2020).
7. Hydrogen Europe Research. *FOR A LONG PERSPECTIVE IMPACT OF EUROPEAN RESEARCH AND INDUSTRIAL SECTORS*. (2020). doi:10.7748/ns.18.36.8.s20
8. ADEME. *RENDEMENT DE LA CHAÎNE HYDROGENE CAS DU « POWER-TO-H2-TO-POWER »*. (2020).
9. Ramousse, J. Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère. *PhD thesis, INPL-LEMMA, Nancy* (2005).
10. Revankar, S. T. & Majumdar, P. Fuel cells: Principles, design, and analysis. *Fuel Cells Princ. Des. Anal.* 1–748 (2016).
11. Gaumont, T. Résistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations. (Université de Lorraine, 2017).
12. Zhang, J., Zhang, H., Wu, J. & Zhang, J. Fuel Cell Open Circuit Voltage. in *Pem Fuel Cell Testing and Diagnosis* (ed. Amsterdam: Elsevier;) 187–200 (2013). doi:10.1016/b978-0-444-53688-4.00007-3
13. Vilekar, S. A. & Datta, R. The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Power Sources* **195**, 2241–2247 (2010).
14. Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Zhang, J. & Wang, H. PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C. *J. Power Sources* **163**, 532–537 (2006).
15. Francia, C., Ijeri, V. S., Specchia, S. & Spinelli, P. Estimation of hydrogen crossover through Nafion® membranes in PEMFCs. *J. Power Sources* **196**, 1833–1839 (2011).
16. Cheng, X. *et al.* A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *J. Power Sources* **165**, 739–756 (2007).
17. Ren, P. *et al.* Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions. *Prog. Energy Combust. Sci.* **80**, 100859 (2020).
18. Debe, M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. *Nature* **486**, 43–51 (2012).
19. Barbir, F. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. (Academic Press, 2005).
20. Zhang, J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers : Fundamentals and Applications*. (Springer-Verlag London, 2008).
21. Yi, P. *et al.* A lifetime prediction model for coated metallic bipolar plates in proton

- exchange membrane fuel cells. *Energy Convers. Manag.* **183**, 65–72 (2019).
22. Dicks, A. L. & Rand, D. A. J. *Fuel Cell Systems Explained. Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952. **13**, (2018).
 23. Jouin, M., Gouriveau, R., Hissel, D., Péra, M. C. & Zerhouni, N. Degradations analysis and aging modeling for health assessment and prognostics of PEMFC. *Reliab. Eng. Syst. Saf.* **148**, 78–95 (2016).
 24. Kulikovskiy, A. A. A Physically–Based Analytical Polarization Curve of a PEM Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.* **161**, F263–F270 (2014).
 25. Thosar, A. U., Agarwal, H., Govarthan, S. & Lele, A. K. Comprehensive analytical model for polarization curve of a PEM fuel cell and experimental validation. *Chem. Eng. Sci.* **206**, 96–117 (2019).
 26. Sharaf, O. Z. & Orhan, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **32**, 810–853 (2014).
 27. Kim, J., Lee, S., Srinivasan, S. & Chamberlin, C. E. Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2670–2674 (1995).
 28. Neyerlin, K. C., Gasteiger, H. A., Mittelstaedt, C. K., Jorne, J. & Gu, W. Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1073 (2005).
 29. Schwämmlein, J. N., Rheinländer, P. J., Chen, Y., Freyer, K. T. & Gasteiger, H. A. Anode Aging during PEMFC Start-Up and Shut-Down: H₂-Air Fronts vs Voltage Cycles. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F1312–F1322 (2018).
 30. Jouin, M., Gouriveau, R., Hissel, D., Péra, M. C. & Zerhouni, N. Degradations analysis and aging modeling for health assessment and prognostics of PEMFC. *Reliab. Eng. Syst. Saf.* **148**, 78–95 (2016).
 31. Lamibrac, A. Etude des dégradations dans les piles à combustible PEMFC pendant les phases de démarrage/arrêt. (Université de Lorraine, 2013).
 32. Sheng, W., Gasteiger, H. A. & Shao-Horn, Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B1529 (2010).
 33. Barber, J., Morin, S. & Conway, B. E. Specificity of the kinetics of H₂ evolution to the structure of single-crystal Pt surfaces, and the relation between opd and upd H. *J. Electroanal. Chem.* **446**, 125–138 (1998).
 34. Mello, R. M. Q., Ticianelli, E. A., Sho, D. Q. De & Usp, C. Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion covered platinum electrodes. *Science (80-)*. **42**, 1031–1039 (1997).
 35. Vilekar, S., Fishtik, I. & Datta, R. Kinetics of the Hydrogen Electrode Reaction. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B1040–B1050 (2010).
 36. Antoine, O., Bultel, Y. & Durand, R. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®. *J. Electroanal. Chem.* **499**, 85–94 (2001).
 37. N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. S. and P. N. R. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review. *Fuel Cells* 105–116 (2001). doi:10.1080/00150198908216783
 38. Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Wilson, M. S. & Gottesfeld, S. Characterization of

- Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 587–599 (1996).
39. Herrera, O. E., Wilkinson, D. P. & Mérida, W. Anode and cathode overpotentials and temperature profiles in a PEMFC. *J. Power Sources* **198**, 132–142 (2012).
 40. Xiong, Z. *et al.* Enhanced water management in the cathode of an air-breathing PEMFC using a dual catalyst layer and optimizing the gas diffusion and microporous layers. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 3961–3967 (2015).
 41. Eikerling, M. & Kornyshev, A. A. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electroanal. Chem.* **475**, 107–123 (1999).
 42. Mainka, J. Local impedance in H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and experimental investigations. *PhD thesis, Mécanique énergétique, Univ. Henri Poincaré Nancy 1* (2011).
 43. Gregor Hoogers. *FUEL CELL TECHNOLOGY HANDBOOK*. New York (2003).
 44. Atkins, P. & Paula, J. D. E. *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*. (2006).
 45. Bultel, Y., Wiezell, K., Jaouen, F., Ozil, P. & Lindbergh, G. Investigation of mass transport in gas diffusion layer at the air cathode of a PEMFC. *Electrochim. Acta* **51**, 474–488 (2005).
 46. Ciureanu, M. & Roberge, R. Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostics and modeling of air cathodes. *J. Phys. Chem. B* **105**, 3531–3539 (2002).
 47. Boillot, M. Validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible de type PEM. (Université de Lorraine, 2006).
 48. Neyerlin, K. C., Gu, W., Jorne, J. & Gasteiger, H. A. Determination of Catalyst Unique Parameters for the Oxygen Reduction Reaction in a PEMFC. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A1955 (2006).
 49. Vion-Dury, B. Mécanismes de vieillissement des électrocatalyseurs de pile à combustible de type PEMFC. (Université De Grenoble, 2013).
 50. Maiyalagan, T. Components for PEM Fuel cells: An Overview. *Mater. Sci. Forum* **657**, 143–189 (2010).
 51. Shahgaldi, S., Alaefour, I. & Li, X. Impact of manufacturing processes on proton exchange membrane fuel cell performance. *Appl. Energy* **225**, 1022–1032 (2018).
 52. Vierrath, S. *et al.* The reasons for the high power density of fuel cells fabricated with directly deposited membranes. *J. Power Sources* **326**, 170–175 (2016).
 53. Prasanna, M., Cho, E. A., Lim, T. & Oh, I. Electrochimica Acta Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells. **53**, 5434–5441 (2008).
 54. Mauger, S. A. *et al.* Fabrication of high-performance gas-diffusion-electrode based membrane-electrode assemblies. *J. Power Sources* **450**, 227581 (2020).
 55. Obermaier, M., Bandarenka, A. S. & Lohri-Tymozhynsky, C. A Comprehensive Physical Impedance Model of Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes in Oxygen-free Atmosphere. *Sci. Rep.* **8**, 1–10 (2018).
 56. Ryan O'Hayre, D. M. B. and F. B. P. The Triple Phase Boundary: A Mathematical Model and Experimental Investigations for Fuel Cells. *Electrochem. Soc.* **152**, A439–A444 (2005).

57. Inoue, G. & Kawase, M. Understanding formation mechanism of heterogeneous porous structure of catalyst layer in polymer electrolyte fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 21352–21365 (2016).
58. Park, J. H., Shin, M. S. & Park, J. S. Effect of dispersing solvents for ionomers on the performance and durability of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta* **391**, 138971 (2021).
59. Dao, D. Van, Adilbish, G., Le, T. D., Lee, I. H. & Yu, Y. T. Triple phase boundary and power density enhancement in PEMFCs of a Pt/C electrode with double catalyst layers. *RSC Adv.* **9**, 15635–15641 (2019).
60. Weber, A. Z. & Kusoglu, A. Unexplained transport resistances for low-loaded fuel-cell catalyst layers. *J. Mater. Chem. A* **2**, 17207–17211 (2014).
61. Nonoyama, N., Okazaki, S., Weber, A. Z., Ikogi, Y. & Yoshida, T. Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **158**, B416 (2011).
62. Kongkanand, A. & Mathias, M. F. The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1127–1137 (2016).
63. More, K., Borup, R. & Reeves, K. Identifying Contributing Degradation Phenomena in PEM Fuel Cell Membrane Electride Assemblies Via Electron Microscopy. *ECS Trans.* **3**, 717–733 (2006).
64. Wang, X. X., Swihart, M. T. & Wu, G. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation. *Nat. Catal.* **2**, 578–589 (2019).
65. Estevam V. Spinacé, A. O. N. e M. L. ELECTROCATALYSIS AND ELECTROCATALYSTS FOR LOW TEMPERATURE FUEL CELLS: FUNDAMENTALS, STATE OF THE ART, RESEARCH AND DEVELOPMENT. **28**, 1066–1075 (2005).
66. Wang, X. X., Swihart, M. T. & Wu, G. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation. *Nat. Catal.* **2**, 578–589 (2019).
67. Adzic, R. R. Platinum Monolayer Electrocatalysts: Tunable Activity, Stability, and Self-Healing Properties. *Electrocatalysis* **3**, 163–169 (2012).
68. Sasaki, K. *et al.* Core-protected platinum monolayer shell high-stability electrocatalysts for fuel-cell cathodes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 8602–8607 (2010).
69. Stamenkovic, V. R. *et al.* Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nat. Mater.* **6**, 241–247 (2007).
70. Mukerjee, S. & Srinivasan, S. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. *J. Electroanal. Chem.* **357**, 201–224 (1993).
71. Mehta, V. & Cooper, J. S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *J. Power Sources* **114**, 32–53 (2003).
72. Moreno, B., Jurado, J. R. & Chinarro, E. Pt-Ru-Co catalysts for PEMFC synthesized by combustion. *Catal. Commun.* **11**, 123–126 (2009).
73. Laetitia Dubau, Tristan Asset, R. C. and F. M. Improving Activity and Stability of ORR

- Electrocatalysts with Pt-Rich Hollow Nanostructures. *ECS Meet. Abstr.* **MA2015-01**, (2015).
74. Dubau, L. *et al.* Heterogeneities of aging within a PEMFC MEA. *Fuel Cells* **12**, 188–198 (2012).
75. Chung, H. T. *et al.* Direct atomic-level insight into the active sites of a high-performance PGM-free ORR catalyst. *Science (80-.)*. **357**, 479–484 (2017).
76. Zhang, H. *et al.* Single Atomic Iron Catalysts for Oxygen Reduction in Acidic Media: Particle Size Control and Thermal Activation. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 14143–14149 (2017).
77. Miao, Z. *et al.* Atomically Dispersed Fe-Nx/C Electrocatalyst Boosts Oxygen Catalysis via a New Metal-Organic Polymer Supramolecule Strategy. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–8 (2018).
78. Osmieri, L., Cullen, D. A., Chung, H. T., Ahluwalia, R. K. & Neyerlin, K. C. Durability evaluation of a Fe–N–C catalyst in polymer electrolyte fuel cell environment via accelerated stress tests. *Nano Energy* **78**, (2020).
79. Shao-Horn, Y. *et al.* Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. *Top. Catal.* **46**, 285–305 (2007).
80. Ferreira, P. J. *et al.* Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2256 (2005).
81. Vion-Dury, B., Chatenet, M., Guétaz, L. & Maillard, F. Determination of Aging Markers and their Use as a Tool to Characterize Pt/C Nanoparticles Degradation Mechanism in Model PEMFC Cathode Environment. *ECS Trans.* **41**, 697–708 (2019).
82. Dubau, L. *et al.* A review of PEM fuel cell durability: Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **3**, 540–560 (2014).
83. Mench, M., Kumbur, E. C. & Veziroglu, T. N. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*. (2011). doi:10.1016/C2010-0-67819-9
84. Guilminot, E. *et al.* Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation. *J. Electrochem. Soc.* **154**, B1106 (2007).
85. Yasuda, K., Taniguchi, A., Akita, T., Ioroi, T. & Siroma, Z. Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 746–752 (2006).
86. Ohma, A., Suga, S., Yamamoto, S. & Shinohara, K. Membrane Degradation Behavior during Open-Circuit Voltage Hold Test. *J. Electrochem. Soc.* **154**, B757 (2007).
87. Bi, W., Gray, G. E. & Fuller, T. F. PEM fuel cell Pt/C dissolution and deposition in nafion electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, 101–104 (2007).
88. Burlatsky, S. F. *et al.* The Dynamics of Platinum Precipitation in an Ion Exchange Membrane. *J. Electrochem. Soc.* **158**, B322 (2011).
89. Cheng, T. T. H. *et al.* Effects of crossover hydrogen on platinum dissolution and agglomeration. *J. Power Sources* **196**, 7985–7988 (2011).
90. Yoon, W. & Huang, X. Study of Polymer Electrolyte Membrane Degradation under OCV Hold Using Bilayer MEAs. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B599 (2010).
91. Zhang, J., Litterer, B. A., Gu, W., Liu, H. & Gasteiger, H. A. Effect of Hydrogen and Oxygen Partial Pressure on Pt Precipitation within the Membrane of PEMFCs. *J.*

- Electrochem. Soc.* **154**, B1006 (2007).
92. Rodgers, M. P., Bonville, L. J., Kunz, H. R., Slattery, D. K. & Fenton, J. M. Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime. *Chem. Rev.* **112**, 6075–6103 (2012).
 93. M. Pourbaix. Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions. *1st ed.*, Pergamon Press. New York (1966).
 94. K. KINOSHITA, J. T. L. and P. S. POTENTIAL CYCLING EFFECTS ON PLATINUM ELECTROCATALYST SURFACES. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **48**, 157–166 (1973).
 95. De Bruijn, F. A., Dam, V. A. T. & Janssen, G. J. M. Review: Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. *Fuel Cells* **8**, 3–22 (2008).
 96. Xie, J. *et al.* Durability of PEFCs at High Humidity Conditions. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A104 (2005).
 97. M. J. N. Pourbaix, J. V. M. and N. de Z. Electrochemical Properties of the Platinum Metals. *Platin. Met. Rev.* **3**, 100–106 (1959).
 98. Maass, S., Finsterwalder, F., Frank, G., Hartmann, R. & Merten, C. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *J. Power Sources* **176**, 444–451 (2008).
 99. Zhao, J., Tu, Z. & Chan, S. H. Carbon corrosion mechanism and mitigation strategies in a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): A review. *J. Power Sources* **488**, 229434 (2021).
 100. E. Antolini. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. *J. Mater. Sci.* **38**, 2995–3005 (2003).
 101. Tang, H., Qi, Z., Ramani, M. & Elter, J. F. PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode. *J. Power Sources* **158**, 1306–1312 (2006).
 102. Park, Y. C. *et al.* Investigation of the corrosion of carbon supports in polymer electrolyte fuel cells using simulated start-up/shutdown cycling. *Electrochim. Acta* **91**, 195–207 (2013).
 103. Hegge, F. *et al.* Impact of Carbon Support Corrosion on Performance Losses in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **166**, F956–F962 (2019).
 104. Shao, Y., Yin, G. & Gao, Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *J. Power Sources* **171**, 558–566 (2007).
 105. Kangasniemi, K. H., Condit, D. A. & Jarvi, T. D. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. *J. Electrochem. Soc.* **151**, E125 (2004).
 106. Macauley, N. *et al.* Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F3148–F3160 (2018).
 107. Borup, R. L., Davey, J. R., Garzon, F. H., Wood, D. L. & Inbody, M. A. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *J. Power Sources* **163**, 76–81 (2006).
 108. Lim, K. H. *et al.* Effect of operating conditions on carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Power Sources* **193**, 575–579 (2009).
 109. Stevens, D. A., Hicks, M. T., Haugen, G. M. & Dahn, J. R. Ex Situ and In Situ Stability Studies of PEMFC Catalysts. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2309 (2005).
 110. Yu, X. & Ye, S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic

- cathode in PEMFC. Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst. *J. Power Sources* **172**, 145–154 (2007).
111. Bi, W. & Fuller, T. F. Temperature Effects on PEM Fuel Cells Pt/C Catalyst Degradation. *J. Electrochem. Soc.* **155**, B215 (2008).
 112. Stevens, D. A. & Dahn, J. R. Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells. *Carbon N. Y.* **43**, 179–188 (2005).
 113. L. M. Roen, C. H. Paik, and T. D. J. Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A19–A22 (2004).
 114. Borup, R. *et al.* Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chem. Rev.* **107**, 3904–3951 (2007).
 115. W. R. Baumgartner, E. Wallnöfer, T. & Schaffer, V. Hacker, V. Peinecke, and P. P. Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC at Fuel Starvation. *ECS Trans.* **MA2006-02**, 811–825 (2006).
 116. Komini Babu, S. *et al.* Spatially resolved degradation during startup and shutdown in polymer electrolyte membrane fuel cell operation. *Appl. Energy* **254**, 113659 (2019).
 117. Dubau, L. *et al.* Carbon corrosion induced by membrane failure: The weak link of PEMFC long-term performance. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 21902–21914 (2014).
 118. Ishigami, Y. *et al.* Corrosion of carbon supports at cathode during hydrogen/air replacement at anode studied by visualization of oxygen partial pressures in a PEFC - Start-up/shut-down simulation. *J. Power Sources* **196**, 3003–3008 (2011).
 119. Durst, J. *et al.* Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: Inlet vs. outlet and channel vs. land. *Appl. Catal. B Environ.* **138–139**, 416–426 (2013).
 120. Wang, C. *et al.* Improved Carbon Corrosion and Platinum Dissolution Durability in Automotive Fuel Cell Startup and Shutdown Operation. *J. Electrochem. Soc.* **168**, 034503 (2021).
 121. Reiser, C. A. *et al.* A reverse-current decay mechanism for fuel cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, 273–276 (2005).
 122. Dillet, J. *et al.* Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane fuel cells. *J. Power Sources* **250**, 68–79 (2014).
 123. Kim, J., Lee, J., Lee, G. & Tak, Y. Direct Relationship between Carbon Corrosion and Cathode Potential during Fuel Starvation in PEMFC. *ECS Trans.* **16**, 961–968 (2008).
 124. Chen, H., Zhao, X., Zhang, T. & Pei, P. The reactant starvation of the proton exchange membrane fuel cells for vehicular applications: A review. *Energy Convers. Manag.* **182**, 282–298 (2019).
 125. Qin, C., Wang, J., Yang, D., Li, B. & Zhang, C. Proton exchange membrane fuel cell reversal: A review. *Catalysts* **6**, 1–21 (2016).
 126. Taniguchi, A., Akita, T., Yasuda, K. & Miyazaki, Y. Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. *J. Power Sources* **130**, 42–49 (2004).
 127. Pandey, A. *et al.* A Carbon Corrosion Model to Evaluate the Effect of Steady State and Transient Operation of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.* **160**, F972–F979 (2013).

128. Gaumont, T. *et al.* Measurement of protonic resistance of catalyst layers as a tool for degradation monitoring. *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 1800–1812 (2017).
129. Meng, K., Zhou, H., Chen, B. & Tu, Z. Dynamic current cycles effect on the degradation characteristic of a H₂/O₂ proton exchange membrane fuel cell. *Energy* **224**, 120168 (2021).
130. Masanobu Uchimura and Shyam S. Kocha. The Impact of Cycle Profile on PEMFC Durability. in *ECS Transactions* 11:1215–26 (2007).
131. Hitchcock, A. P. *et al.* Carbon corrosion of proton exchange membrane fuel cell catalyst layers studied by scanning transmission X-ray microscopy. *J. Power Sources* **266**, 66–78 (2014).
132. Zhao, J. & Li, X. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications : Degradation modes and experimental techniques DP AGDL : Anode gas diffusion layer ACL : Anode catalyst layer PEM : polymer electrolyte membrane CGDL : Cathode gas d. *Energy Convers. Manag.* **199**, 112022 (2020).
133. Gan, L., Du, H., Li, B. & Kang, F. Surface-reconstructed graphite nanofibers as a support for cathode catalysts of fuel cells. *Chem. Commun.* **47**, 3900–3902 (2011).
134. Xue, Q., Huang, J., Yang, D. & Li, B. RSC Advances Enhanced PEMFC durability with graphitized carbon black cathode catalyst supports under accelerated stress testing. 19417–19425 (2021). doi:10.1039/d1ra01468d
135. Jung, W. S. Study on durability of Pt supported on graphitized carbon under simulated start-up/shut-down conditions for polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Energy Chem.* **27**, 326–334 (2018).
136. Zhao, X. *et al.* Evaluation of change in nanostructure through the heat treatment of carbon materials and their durability for the start/stop operation of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta* **97**, 33–41 (2013).
137. Oh, H. S., Lim, K. H., Roh, B., Hwang, I. & Kim, H. Corrosion resistance and sintering effect of carbon supports in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochim. Acta* **54**, 6515–6521 (2009).
138. Shanahan, P. V. *et al.* Graphitic mesoporous carbon as a durable fuel cell catalyst support. *J. Power Sources* **185**, 423–427 (2008).
139. Hara, M. *et al.* Electrochemical and Raman spectroscopic evaluation of Pt/graphitized carbon black catalyst durability for the start/stop operating condition of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta* **70**, 171–181 (2012).
140. Sneed, B. T. *et al.* 3D Analysis of Fuel Cell Electrocatalyst Degradation on Alternate Carbon Supports. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 29839–29848 (2017).
141. Mohanta, P. K. & Regnet, F. Graphitized Carbon : A Promising Stable Cathode Catalyst Support Material for Long Term PEMFC Applications. (2018). doi:10.3390/ma11060907
142. Wang, C., Ricketts, M., Soleymani, A. P., Waldecker, J. & Chen, J. Effect of Carbon Support Characteristics on Fuel Cell Durability in Accelerated Stress Testing. (2021). doi:10.1149/1945-7111/abf265
143. Lottin, O. *et al.* Experimental Results with Fuel Cell Start-up and Shut-down. Impact of Type of Carbon for Cathode Catalyst Support. *ECS Trans.* **69**, 1065–1074 (2015).
144. Zhao, Z. *et al.* Carbon corrosion and platinum nanoparticles ripening under open circuit

- potential conditions. *J. Power Sources* **230**, 236–243 (2013).
145. Liu, J. *et al.* Mechanical degradation of catalyst layer under accelerated relative humidity cycling in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Power Sources* **512**, 230487 (2021).
146. Chang, Y. *et al.* Effect of humidity and thermal cycling on the catalyst layer structural changes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Energy Convers. Manag.* **189**, 24–32 (2019).
147. Zhao, J., Shahgaldi, S., Li, X. & Liu, Z. (Simon). Experimental Observations of Microstructure Changes in the Catalyst Layers of Proton Exchange Membrane Fuel Cells under Wet-Dry Cycles. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F3337–F3345 (2018).
148. Vengatesan, S., Fowler, M. W., Yuan, X. Z. & Wang, H. Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling. *J. Power Sources* **196**, 5045–5052 (2011).
149. Jao, T. C., Ke, S. T., Chi, P. H., Jung, G. Bin & Chan, S. H. Degradation on a PTFE/Nafion membrane electrode assembly with accelerating degradation technique. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 6941–6949 (2010).
150. Touhami, S. *et al.* Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel Cells I: Anode monitoring by ElectroChemical impedance spectroscopy. *J. Power Sources* **481**, (2021).
151. Wu, J. *et al.* A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *J. Power Sources* **184**, 104–119 (2008).
152. Zhang J. *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: fundamentals and applications*. (London: Springer, 2008).
153. Mauritz, K. A. & Moore, R. B. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.* **104**, 4535–4585 (2004).
154. Ghielmi, A., Vaccarone, P., Troglia, C. & Arcella, V. Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer. **145**, 108–115 (2005).
155. Kreuer, K. D. *et al.* Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers : Why they perform better in PEM fuel cells &. **178**, 499–509 (2008).
156. Rodgers, M. P., Pearman, B. P., Mohajeri, N., Bonville, L. J. & Slattery, D. K. Effect of perfluorosulfonic acid membrane equivalent weight on degradation under accelerated stress conditions. *Electrochim. Acta* **100**, 180–187 (2013).
157. Li, J. & Tang, H. Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. 3944–3965 (2014). doi:10.1039/c3ra43735c
158. Fuel Cell Store ©. Nafion™ Membranes n.d. (2021). Available at: <https://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/membranes/nafion>.
159. Ito, H., Maeda, T., Nakano, A. & Takenaka, H. Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 10527–10540 (2011).
160. Pan, M., Pan, C., Li, C. & Zhao, J. A review of membranes in proton exchange membrane fuel cells: Transport phenomena, performance and durability. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **141**, 110771 (2021).
161. Kusoglu, A. & Weber, A. Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chem. Rev.* **117**, 987–1104 (2017).
162. Kornyshev, A. A., Kuznetsov, A. M., Spohr, E. & Ulstrup, J. Kinetics of proton transport in water. *J. Phys. Chem. B* **107**, 3351–3366 (2003).

163. Hwang, G. S. *et al.* Role of water states on water uptake and proton transport in Nafion using molecular simulations and bimodal network. *Polymer (Guildf)*. **52**, 2584–2593 (2011).
164. Zawodzinski, T. A. *et al.* Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1041–1047 (1993).
165. Dutta, K., Das, S. & Kundu, P. P. Partially sulfonated polyaniline induced high ion-exchange capacity and selectivity of Nafion membrane for application in direct methanol fuel cells. *J. Memb. Sci.* **473**, 94–101 (2015).
166. Shi, S., Weber, A. Z. & Kusoglu, A. Structure-Transport Relationship of Perfluorosulfonic-Acid Membranes in Different Cationic Forms. *Electrochim. Acta* **220**, 517–528 (2016).
167. Subianto, S. *et al.* Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells. *J. Power Sources* **233**, 216–230 (2013).
168. Lai, Y.-H. *et al.* Accelerated Stress Testing of Fuel Cell Membranes Subjected to Combined Mechanical/Chemical Stressors and Cerium Migration. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F3217–F3229 (2018).
169. Mukundan, R. *et al.* Membrane Accelerated Stress Test Development for Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability Validated Using Field and Drive Cycle Testing. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F3085–F3093 (2018).
170. Robert, M. *et al.* The impact of chemical-mechanical ex situ aging on PFSA membranes for fuel cells. *Membranes (Basel)*. **11**, (2021).
171. Zatoń, M., Rozière, J. & Jones, D. J. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: A review. *Sustain. Energy Fuels* **1**, 409–438 (2017).
172. Danilczuk, M., Corns, F. D. & Schlick, S. Visualizing chemical reactions and crossover processes in a fuel cell inserted in the esr resonator: Detection by spin trapping of oxygen radicals, nafion-derived fragments, and hydrogen and deuterium atoms. *J. Phys. Chem. B* **113**, 8031–8042 (2009).
173. Panchenko, A. *et al.* In-situ spin trap electron paramagnetic resonance study of fuel cell processes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2891–2894 (2004).
174. Ghassemzadeh, L. & Holdcroft, S. Quantifying the structural changes of perfluorosulfonated acid ionomer upon reaction with hydroxyl radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 8181–8184 (2013).
175. Bosnjakovic, A., Kadirov, M. K. & Schlick, S. Using ESR spectroscopy to study radical intermediates in proton-exchange membranes exposed to oxygen radicals. *Res. Chem. Intermed.* **33**, 677–687 (2007).
176. Healy, J. *et al.* Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells. *Fuel Cells* **5**, 302–308 (2005).
177. Zhou, C., Guerra, M. A., Qiu, Z. M., Zawodzinski, T. A. & Schiraldi, D. A. Chemical durability studies of perfluorinated sulfonic acid polymers and model compounds under mimic fuel cell conditions. *Macromolecules* **40**, 8695–8707 (2007).
178. Danilczuk, M., Lancucki, L., Schlick, S., Hamrock, S. J. & Haugen, G. M. In-depth profiling of degradation processes in a fuel cell: 2D spectral-spatial FTIR spectra of

- nafion membranes. *ACS Macro Lett.* **1**, 280–285 (2012).
179. Robert, M., Kaddouri, A. El, Perrin, J.-C., Leclerc, S. & Lottin, O. Towards a NMR-Based Method for Characterizing the Degradation of Nafion XL Membranes for PEMFC. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F3209–F3216 (2018).
180. Ghassemzadeh, L., Kreuer, K. D., Maier, J. & Müller, K. Chemical degradation of Nafion membranes under mimic fuel cell conditions as investigated by solid-state NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **114**, 14635–14645 (2010).
181. Gubler, L., Dockheer, S. M. & Koppenol, W. H. Radical (HO●, H● and HOO●) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **158**, B755 (2011).
182. Frühwirt, P., Kregar, A., Törring, J. T., Katrašnik, T. & Gescheidt, G. Holistic approach to chemical degradation of Nafion membranes in fuel cells: Modelling and predictions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 5647–5666 (2020).
183. Felix N. Büchi, Minoru Inaba, Thomas J. Schmidt. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability.* **210**, (2009).
184. Kitazawa, M., Nosaka, A. Y. & Nosaka, Y. Radical formation in polymer electrolyte fuel cell components as studied by ESR spectroscopy. *J. Appl. Electrochem.* **38**, 491–496 (2008).
185. Nosaka, Y., Ohtaka, K., Kitazawa, M., Kishioka, S. & Nosaka, A. Y. Spin-Trapping ESR Detection of OH Radicals Generated in the Electrode Reactions for PEFCs. *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, B14 (2009).
186. Ohguri, N., Nosaka, A. Y. & Nosaka, Y. Detection of OH radicals formed at PEFC electrodes by means of a fluorescence probe. *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, 94–96 (2009).
187. Fenton, J. M. *et al.* Membrane Degradation Mechanisms and Accelerated Durability Testing of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *ECS Trans.* **25**, 233–247 (2009).
188. Felix N. Büchi, Minoru Inaba, T. J. S. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability.* (2009). doi:10.1007/978-0-387-85536-3
189. Paulus, U. A., Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A. & Behm, R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study. *J. Electroanal. Chem.* **495**, 134–145 (2001).
190. LaConti, A. B., Hamdan, M. & McDonald, R. C. Mechanisms of membrane degradation. *Handb. Fuel Cells* (2010). doi:10.1002/9780470974001.f303055
191. Pozio, A., Silva, R. F., De Francesco, M. & Giorgi, L. Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination. *Electrochim. Acta* **48**, 1543–1549 (2003).
192. Futter, G. A., Latz, A. & Jahnke, T. Physical modeling of chemical membrane degradation in polymer electrolyte membrane fuel cells: Influence of pressure, relative humidity and cell voltage. *J. Power Sources* **410–411**, 78–90 (2019).
193. Wilberforce, T. *et al.* Technical evaluation of proton exchange membrane (PEM) fuel cell performance – A review of the effects of bipolar plates coating. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **113**, 109286 (2019).
194. Yang, Y., Ning, X., Tang, H., Guo, L. & Liu, H. Effects of potential on corrosion behavior of uncoated SS316L bipolar plate in simulated PEM fuel cell cathode environment. *Fuel Cells* **14**, 868–875 (2014).

195. Zamel, N. & Li, X. Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells. *Prog. Energy Combust. Sci.* **37**, 292–329 (2011).
196. Sugawara, T., Kawashima, N. & Murakami, T. N. Kinetic study of Nafion degradation by Fenton reaction. *J. Power Sources* **196**, 2615–2620 (2011).
197. Li, H. *et al.* Durability of PEM fuel cell cathode in the presence of Fe³⁺ and Al³⁺. *J. Power Sources* **195**, 8089–8093 (2010).
198. Ohma, A., Yamamoto, S. & Shinohara, K. Membrane degradation mechanism during open-circuit voltage hold test. *J. Power Sources* **182**, 39–47 (2008).
199. Zhao, D., Yi, B. L., Zhang, H. M. & Liu, M. The effect of platinum in a Nafion membrane on the durability of the membrane under fuel cell conditions. *J. Power Sources* **195**, 4606–4612 (2010).
200. Macauley, N. *et al.* Pt Band formation enhances the stability of fuel cell membranes. *ECS Electrochem. Lett.* **2**, 2013–2016 (2013).
201. Aoki, M., Uchida, H. & Watanabe, M. Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochem. commun.* **8**, 1509–1513 (2006).
202. Aoki, M., Uchida, H. & Watanabe, M. Novel evaluation method for degradation rate of polymer electrolytes in fuel cells. *Electrochem. commun.* **7**, 1434–1438 (2005).
203. Bodner, M., Cermenek, B., Rami, M. & Hacker, V. The effect of platinum electrocatalyst on membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Membranes (Basel)*. **5**, 888–902 (2015).
204. Curtin, D. E., Lousenberg, R. D., Henry, T. J., Tangeman, P. C. & Tisack, M. E. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *J. Power Sources* **131**, 41–48 (2004).
205. Ghassemzadeh, L., Peckham, T. J., Weissbach, T., Luo, X. & Holdcroft, S. Selective formation of hydrogen and hydroxyl radicals by electron beam irradiation and their reactivity with perfluorosulfonated acid ionomer. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 15923–15932 (2013).
206. Inaba, M., Yamada, H., Umabayashi, R., Sugishita, M. & Tasaka, A. Membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells under low humidification conditions. *Electrochemistry* **75**, 207–212 (2007).
207. Zhao, M. *et al.* Influence of membrane thickness on membrane degradation and platinum agglomeration under long-term open circuit voltage conditions. *Electrochim. Acta* **153**, 254–262 (2015).
208. Lim, C. *et al.* Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources* **257**, 102–110 (2014).
209. Kundu, S., Simon, L. C. & Fowler, M. W. Comparison of two accelerated Nafion™ degradation experiments. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 214–224 (2008).
210. Zheng, W. *et al.* Dynamic modeling of chemical membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells: Effect of pinhole formation. *J. Power Sources* **487**, 229367 (2021).
211. Zhao, N. *et al.* Effects of Fuel Cell Operating Conditions on Proton Exchange Membrane Durability at Open-Circuit Voltage. *Fuel Cells* **20**, 176–184 (2020).
212. Zhang, S. *et al.* Effects of open-circuit operation on membrane and catalyst layer

- degradation in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **195**, 1142–1148 (2010).
213. Lee, S. J., Hsu, C. De & Huang, C. H. Analyses of the fuel cell stack assembly pressure. *J. Power Sources* **145**, 353–361 (2005).
214. Dafalla, A. M. & Jiang, F. Stresses and their impacts on proton exchange membrane fuel cells: A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 2327–2348 (2018).
215. Marrony, M. *et al.* Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange membrane fuel cell under severe operating conditions. *J. Power Sources* **182**, 469–475 (2008).
216. Aindow, T. T. & O'Neill, J. Use of mechanical tests to predict durability of polymer fuel cell membranes under humidity cycling. *J. Power Sources* **196**, 3851–3854 (2011).
217. Bauer, F., Denneler, S. & Willert-Porada, M. Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion® 117 polymer electrolyte membrane. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **43**, 786–795 (2005).
218. Chen, Y. *et al.* 4D imaging of chemo-mechanical membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells - Part 2 : Unraveling the coupled degradation mechanisms within the active area. *J. Power Sources* 230673 (2021). doi:10.1016/j.jpowsour.2021.230673
219. Ramani, D. *et al.* Mitigation of mechanical membrane degradation in fuel cells – Part 1 : Gas diffusion layers with low surface roughness. *J. Power Sources* 230446 (2021). doi:10.1016/j.jpowsour.2021.230446
220. Ramani, D. *et al.* Mitigation of mechanical membrane degradation in fuel cells – Part 2 : Bonded membrane electrode assembly. *J. Power Sources* **512**, 230431 (2021).
221. Uchiyama, T., Kato, M. & Yoshida, T. Buckling deformation of polymer electrolyte membrane and membrane electrode assembly under humidity cycles. *J. Power Sources* **206**, 37–46 (2012).
222. Uchiyama, T., Kumei, H. & Yoshida, T. Catalyst layer cracks by buckling deformation of membrane electrode assemblies under humidity cycles and mitigation methods. *J. Power Sources* **238**, 403–412 (2013).
223. Wan, Z., Chang, H., Shu, S., Wang, Y. & Tang, H. A review on cold start of proton exchange membrane fuel cells. *Energies* **7**, 3179–3203 (2014).
224. Kim, S., Ahn, B. K. & Mench, M. M. Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Diffusion media effects. *J. Power Sources* **179**, 140–146 (2008).
225. Tang, Y. *et al.* An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane. *Mater. Sci. Eng. A* **425**, 297–304 (2006).
226. Yeo, S. C. & Eisenberg, A. Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 875–898 (1977).
227. Kusoglu, A. & Weber, A. Z. Electrochemical/Mechanical Coupling in Ion-Conducting Soft Matter. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4547–4552 (2015).
228. Kusoglu, A., Calabrese, M. & Weber, A. Z. Effect of mechanical compression on chemical degradation of Nafion membranes. *ECS Electrochem. Lett.* **3**, 33–36 (2014).
229. Lai, Y. H., Mittelsteadt, C. K., Gittleman, C. S. & Dillard, D. A. Viscoelastic stress

- analysis of constrained proton exchange membranes under humidity cycling. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **6**, 0210021–02100213 (2009).
230. Robert, M. *et al.* Effects of conjoint mechanical and chemical stress on perfluorosulfonic-acid membranes for fuel cells. *J. Power Sources* **476**, (2020).
231. Luo, X., Ghassemzadeh, L. & Holdcroft, S. Effect of free radical-induced degradation on water permeation through PFSA ionomer membranes. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 16714–16723 (2015).
232. Ghassemzadeh, L., Kreuer, K. D., Maier, J. & Müller, K. Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state ¹⁹F NMR spectroscopy. *J. Power Sources* **196**, 2490–2497 (2011).
233. Gittleman, C. S., Coms, F. D. & Lai, Y. H. *Membrane Durability: Physical and Chemical Degradation. Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation* (Elsevier Inc., 2011). doi:10.1016/B978-0-12-386936-4.10002-8
234. Zatoń, M., Prélot, B., Donzel, N., Rozière, J. & Jones, D. J. Migration of Ce and Mn Ions in PEMFC and Its Impact on PFSA Membrane Degradation. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F3281–F3289 (2018).
235. Danilczuk, M., Schlick, S. & Coms, F. D. Cerium(III) as a stabilizer of perfluorinated membranes used in fuel cells: In situ detection of early events in the ESR resonator. *Macromolecules* **42**, 8943–8949 (2009).
236. Trogadas, P., Parrondo, J. & Ramani, V. Degradation mitigation in polymer electrolyte membranes using cerium oxide as a regenerative free-radical scavenger. *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, 113–116 (2008).
237. Trogadas, P., Parrondo, J. & Ramani, V. CeO₂ surface oxygen vacancy concentration governs in situ free radical scavenging efficacy in polymer electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 5098–5102 (2012).
238. Akrouf, A. *et al.* Immobilisation and release of radical scavengers on nanoclays for chemical reinforcement of proton exchange membranes. *Membranes (Basel)*. **10**, 1–18 (2020).
239. Lim, C. *et al.* Fuel cell durability enhancement with cerium oxide under combined chemical and mechanical membrane degradation. *ECS Electrochem. Lett.* **4**, F29–F31 (2015).
240. H. L. Tang, M. Pan, F. W. A Mechanical Durability Comparison of Various Perfluorocarbon Proton Exchange Membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 2671–2678 (2008). doi:10.1002/app.28343
241. Tang, Y. *et al.* Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrolyte membrane and its simulated performance in PEM fuel cells. *J. Power Sources* **175**, 817–825 (2008).
242. Shi, S., Weber, A. Z. & Kusoglu, A. Structure/property relationship of Nafion XL composite membranes. *J. Memb. Sci.* **516**, 123–134 (2016).
243. Liu, W.; Ruth, K.; Rusch, G. Membrane durability in PEM fuel cells. *J. New Mater. Electrochem. Syst* **4**, 227–231 (2001).
244. Majlan, E. H., Rohendi, D., Daud, W. R. W., Husaini, T. & Haque, M. A. Electrode for proton exchange membrane fuel cells : A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **89**, 117–134 (2018).

-
245. Park, S., Lee, J. & Popov, B. N. Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance. **163**, 357–363 (2006).
246. Ozden, A., Shahgaldi, S., Zhao, J., Li, X. & Hamdullahpur, F. Assessment of graphene as an alternative microporous layer material for proton exchange membrane fuel cells. *Fuel* **215**, 726–734 (2018).
247. Arvay, A. *et al.* Characterization techniques for gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells e A review. *J. Power Sources* **213**, 317–337 (2012).
248. Jordan, L. R. *et al.* Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance. 250–254 (2000).
249. Kitahara, T., Konomi, T. & Nakajima, H. Microporous layer coated gas diffusion layers for enhanced performance of polymer electrolyte fuel cells. **195**, 2202–2211 (2010).
250. 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 no-humidification at the cathode. *J. Power Sources* **199**, 29–36 (2012).
251. Park, S., Lee, J. W. & Popov, B. N. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 5850–5865 (2012).
252. Qi, Z. & Kaufman, A. Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells. **109**, 1–9 (2002).
253. Weber, A. Z., Newman, J., Soc, J. E., Weber, A. Z. & Newman, J. Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells Effects of Microporous Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells. (2005). doi:10.1149/1.1861194
254. Leonardo, P. Effect of Micro Porous Layer (MPL) on Water Management Investigated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) on a Running PEM-FC G. Dotelli. **33**, 1115–1122 (2010).
255. Chen, J., Matsuura, T. & Hori, M. Novel gas diffusion layer with water management function for PEMFC. **131**, 155–161 (2004).
256. Kong, C. S., Kim, D., Lee, H., Shul, Y. & Lee, T. Influence of pore-size distribution of diffusion layer on mass-transport problems of proton exchange membrane fuel cells. **108**, 185–191 (2002).
257. Park, S., Lee, J. W. & Popov, B. N. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 5850–5865 (2012).
258. Qiu, D. *et al.* Electrical resistance and microstructure of typical gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cell under compression. *Appl. Energy* **231**, 127–137 (2018).
259. Qiu, D. *et al.* Electrical resistance and microstructure of typical gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cell under compression. *Appl. Energy* **231**, 127–137 (2018).
260. Belhadj, M. Impact et optimisation des microporeux sur le vieillissement et la gestion en eau en pile à combustible. (Université de Lorraine, 2017). doi:tel-01906134
261. Arlt, T., Klages, M., Messerschmidt, M. & Scholta, J. Influence of artificially aged gas diffusion layers on the water management of polymer electrolyte membrane fuel cells analyzed with in-operando synchrotron imaging. *Energy* (2016). doi:10.1016/j.energy.2016.10.061
262. George, M. G. *et al.* Accelerated Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel
-

- Cell Gas Diffusion Layers III . Mass Transport Resistance and Liquid Water Accumulation at Limiting Current Density with in Operando Synchrotron X-ray Radiography. **164**, 714–721 (2017).
263. Liu, H. *et al.* Microporous Layer Degradation in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. **165**, (2018).
264. Yu, S. *et al.* Study on hydrophobicity degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. *ENERGY Convers. Manag.* **76**, 301–306 (2013).
265. Liu, H. *et al.* Accelerated Degradation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers I . Methodology and Surface Characterization. **164**, 0–8 (2017).
266. Pan, Y., Wang, H. & Brandon, N. P. Gas diffusion layer degradation in proton exchange membrane fuel cells: Mechanisms, characterization techniques and modelling approaches. *J. Power Sources* **513**, 230560 (2021).
267. 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* **336**, 40–53 (2016).
268. Spornjak, D., Fairweather, J., Mukundan, R., Rockward, T. & Borup, R. L. Influence of the microporous layer on carbon corrosion in the catalyst layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Power Sources* **214**, 386–398 (2012).
269. Latorrata, S., Stampino, P. G., Cristiani, C. & Dotelli, G. Development of an optimal gas diffusion medium for polymer electrolyte membrane fuel cells and assessment of its degradation mechanisms. *Int. J. Hydrogen Energy* 1–13 (2015). doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.100
270. Yu, S. *et al.* Study on hydrophobicity degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. *ENERGY Convers. Manag.* **76**, 301–306 (2013).
271. Latorrata, S., Stampino, P. G., Cristiani, C. & Dotelli, G. Development of an optimal gas diffusion medium for polymer electrolyte membrane fuel cells and assessment of its degradation mechanisms. *Int. J. Hydrogen Energy* 1–13 (2015). doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.100
272. Ha, T. *et al.* Experimental study of the effect of dissolution on the gas diffusion layer in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 12427–12435 (2011).
273. Cho, J. *et al.* Analysis of transient response of a unit proton-exchange membrane fuel cell with a degraded gas diffusion layer. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 6090–6098 (2011).
274. Nitta, I., Hottinen, T., Himanen, O. & Mikkola, M. Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer Part I . Experimental. **171**, 26–36 (2007).
275. El Oualid, S., Lachat, R., Candusso, D. & Meyer, Y. Characterization process to measure the electrical contact resistance of Gas Diffusion Layers under mechanical static compressive loads. *Int. J. Hydrogen Energy* 1–12 (2017). doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.130
276. Mortazavi, M. *et al.* Effect of PEM fuel cell porous media compression on in-plane transport phenomena. **1**, (2020).
277. Chang, W. R., Hwang, J. J., Weng, F. B. & Chan, S. H. Effect of clamping pressure on the performance of a PEM fuel cell. **166**, 149–154 (2007).
278. Matsuura, T., Kato, M. & Hori, M. Study on metallic bipolar plate for proton exchange

- membrane fuel cell. **161**, 74–78 (2006).
279. Bazylak, A., Sinton, D., Liu, Z. & Djilali, N. Effect of compression on liquid water transport and microstructure of PEMFC gas diffusion layers. **163**, 784–792 (2007).
280. Poornesh, K. K., Cho, C. D., Lee, G. B. & Tak, Y. S. Gradation of mechanical properties in gas-diffusion electrode . Part 2 : Heterogeneous carbon fiber and damage evolution in cell layers. **195**, 2718–2730 (2010).
281. Carral, C. & Patrice, M. A constitutive law to predict the compression of gas diffusion layers. 1–9 (2018). doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.210
282. Don Baik, K., Il, S., Ki, B., Han, K. & Soo, M. Effects of gas diffusion layer structure on the open circuit voltage and hydrogen crossover of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 9916–9925 (2011).
283. Radhakrishnan, V. & Haridoss, P. Effect of cyclic compression on structure and properties of a Gas Diffusion Layer used in PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 11107–11118 (2010).
284. Sadeghi, E., Djilali, N. & Bahrami, M. Effective thermal conductivity and thermal contact resistance of gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells . Part 2 : Hysteresis effect under cyclic compressive load. *J. Power Sources* **195**, 8104–8109 (2010).
285. Xie, X. *et al.* Investigation of the effect of micro-porous layer on PEM fuel cell cold start operation. *Renew. Energy* (2017). doi:10.1016/j.renene.2017.10.039
286. Li, L., Wang, S., Yue, L. & Wang, G. Cold-start icing characteristics of proton-exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* (2019). doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.115
287. Lee, Y., Kim, B., Kim, Y. & Li, X. Degradation of gas diffusion layers through repetitive freezing. *Appl. Energy* **88**, 5111–5119 (2011).
288. Ozden, A., Shahgaldi, S., Zhao, J. & Li, X. Degradations in porous components of a proton exchange membrane fuel cell under freeze-thaw cycles : Morphology and microstructure effects. *Int. J. Hydrogen Energy* (2018). doi:10.1016/j.ijhydene.2018.10.209
289. Ko, D., Doh, S., Yu, D. I., Park, H. S. & Kim, M. H. The Change of Water Distribution in Porous Media of the Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell after Freeze / thaw Cycles. 1–9 (2018). doi:10.1002/fuce.201700121
290. Yanqin Chen, C. J. and C. C. Characterization of Effective In-Plane Electrical Resistivity of a Gas Diffusion Layer in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells through Freeze–Thaw Thermal Cycles. *Energies* **13**, (2020).
291. Chen, Y., Jiang, C. & Cho, C. Effects of Freeze – Thaw Thermal Cycles on the Mechanical Degradation of the Gas Diffusion Layer in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. (2019). doi:10.3390/polym11030428
292. Chun, J. H. *et al.* Improvement of the mechanical durability of micro porous layer in a proton exchange membrane fuel cell by elimination of surface cracks. *Renew. Energy* **48**, 35–41 (2012).
293. Wu, J. *et al.* In situ accelerated degradation of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cell Part I : Effect of elevated temperature and flow rate. **195**, 1888–1894 (2010).

294. Saverio Latorrata , Paola Gallo Stampino, C. C. and G. D. Performance Evaluation and Durability Enhancement of FEP-Based Gas Diffusion Media for PEM Fuel Cells. *Energies* **10**, 2063 (2017).
295. Karimi, S., Fraser, N., Roberts, B. & Foulkes, F. R. A Review of Metallic Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells : Materials and Fabrication Methods. **2012**, (2012).
296. Sauermoser, M., Kizilova, N., Pollet, B. G. & Kjelstrup, S. Flow Field Patterns for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **8**, 1–20 (2020).
297. Asri, N. F. *et al.* Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC : A review. *Int. J. Hydrogen Energy* 1–14 (2016). doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.241
298. Xu, Z., Qiu, D., Yi, P., Peng, L. & Lai, X. Towards mass applications : A review on the challenges and developments in metallic bipolar plates for PEMFC. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* (2020). doi:10.1016/j.pnsc.2020.10.015
299. Branco, C. M., El-kharouf, A., Du, S. & Kingdom, U. *Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Electrolyte Membrane, Gas Diffusion Layers, and Bipolar Plates. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier Ltd., 2017). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.09261-4
300. Wang, C. *et al.* The respective effect of under-rib convection and pressure drop of flow fields on the performance of PEM fuel cells. 1–9 (2017). doi:10.1038/srep43447
301. Manso, A. P., Marzo, F. F., Barranco, J., Garikano, X. & Mujika, M. G. Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell . A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 15256–15287 (2012).
302. Manso, A. P., Marzo, F. F., Barranco, J., Garikano, X. & Mujika, M. G. Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell . A review. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 15256–15287 (2012).
303. Catlin, G., Advani, S. G. & Prasad, A. K. Optimization of polymer electrolyte membrane fuel cell flow channels using a genetic algorithm. *J. Power Sources* **196**, 9407–9418 (2011).
304. Kloess, J. P., Wang, X., Liu, J., Shi, Z. & Guessous, L. Investigation of bio-inspired flow channel designs for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells. **188**, 132–140 (2009).
305. Chen, X. *et al.* Performance study on a stepped flow field design for bipolar plate in PEMFC. *Energy Reports* **7**, 336–347 (2021).
306. Tawfik, H., Hung, Y. & Mahajan, D. Metal bipolar plates for PEM fuel cell — A review. **163**, 755–767 (2007).
307. Branco, C. M., El-kharouf, A., Du, S. & Kingdom, U. *Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Electrolyte Membrane, Gas Diffusion Layers, and Bipolar Plates. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier Ltd., 2017). doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.09261-4
308. Huang, J., Baird, D. G. & Mcgrath, J. E. Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials. **150**, 110–119 (2005).
309. Hui, C., Hong-bo, L., Li, Y., Jian-xin, L. & Li, Y. Study on the preparation and properties of novolac epoxy / graphite composite bipolar plate for PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy*

- 35**, 3105–3109 (2010).
310. Maheshwari, P. H., Mathur, R. B. & Dhama, T. L. Fabrication of high strength and a low weight composite bipolar plate for fuel cell applications. **173**, 394–403 (2007).
311. Sulong, A. B. *et al.* Rheological and mechanical properties of carbon nanotube/Graphite/SS316L/poly- propylene nanocomposite for a conductive polymer composite. *Compos. Part B* **50**, 54–61 (2013).
312. Suherman, H., Bakar, A. & Sahari, J. Effect of the compression molding parameters on the in-plane and through-plane conductivity of carbon nanotubes / graphite / epoxy nanocomposites as bipolar plate material for a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Ceram. Int.* **39**, 1277–1284 (2013).
313. Taherian, R., Gholami, A., Karimi, G., Hadianfard, M. J. & Golikand, A. N. The effect of bipolar plate material and clamping pressure on the performance of proton exchange membrane fuel cell The effect of bipolar plate material and clamping pressure on the performance of proton exchange membrane fuel cell. in *7th International Chemical Engineering Congress & Exhibition* (2011).
314. Xu, Z., Qiu, D., Yi, P., Peng, L. & Lai, X. Towards mass applications : A review on the challenges and developments in metallic bipolar plates for PEMFC. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* (2020). doi:10.1016/j.pnsc.2020.10.015
315. Asri, N. F. *et al.* Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC : A review. *Int. J. Hydrogen Energy* 1–14 (2016). doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.241
316. Lee, S. H. *et al.* Corrosion and electrical properties of CrN- and TiN-coated 316L stainless steel used as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Thin Solid Films* **529**, 374–379 (2013).
317. Peng, L., Yi, P. & Lai, X. ScienceDirect Design and manufacturing of stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **34206785**, 1–27 (2014).

Chapitre 2

Techniques de caractérisation et dispositif expérimental

Sommaire

2.1.	Introduction	69
2.2.	Outils de diagnostic <i>in situ</i>	70
2.2.1.	Courbe de polarisation	70
2.2.2.	Courant de perméation	71
2.2.3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	74
2.2.4.	Voltamétrie cyclique et surface active électrochimique	83
2.3.	Dispositif expérimental	88
2.3.1.	Cellule instrumentée et segmentée linéaire.....	88
2.3.2.	Assemblages membrane-électrodes, GDL et joints	90
2.3.3.	Mesure des courants locaux	90
2.3.4.	Électrodes de référence et mesure des potentiels d'électrode.....	91
2.3.5.	Lignes de gaz	103
2.3.6.	Contrôle et acquisition des données.....	105
2.4.	Conclusion.....	106
2.5.	Références	108

2.1. Introduction

L'utilisation de techniques de caractérisation *in situ*⁵ sur une cellule segmentée permet de suivre localement l'évolution des performances et des dégradations. De plus, ces techniques peuvent être couplées avec d'autres outils d'analyse *ex situ*⁶, ce qui permet de lier l'évolution des performances locales et celle des propriétés physico-chimiques des matériaux, et donc une meilleure compréhension du fonctionnement de la cellule.

Dans la première partie de ce chapitre, nous introduisons les techniques de caractérisations *in situ* habituelles et que nous avons utilisées dans la cadre de ce travail pour caractériser l'évolution des dégradations au niveau de l'Assemblage Membrane-Électrodes (AME), comme : la courbe de polarisation, le courant de perméation d'hydrogène, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltammétrie cyclique.

⁵ L'ensemble des techniques de caractérisation réalisées sur la PEMFC en fonctionnement.

⁶ L'ensemble des analyses réalisées sur un ou plusieurs composants de la PEMFC hors fonctionnement.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous présentons le dispositif expérimental utilisé dans ce travail, et en particulier la cellule segmentée conçue et fabriquée dans notre laboratoire qui permet de mesurer localement le courant et la tension de la cellule. En plus, équipée d'électrodes de référence elle permet la mesure des potentiels d'électrode à l'anode et la cathode qui sont des paramètres cruciaux dans l'étude des PEMFC.

2.2. Outils de diagnostic *in situ*

Dans cette partie, nous présentons les diverses techniques de caractérisation électrochimiques *in situ* et décrivons le principe, la mise en œuvre expérimentale et le traitement des données de chaque technique. Les avantages et les faiblesses de ces techniques sont également discutés.

2.2.1. Courbe de polarisation

La courbe de polarisation représente principalement une mesure de la performance globale de la pile à combustible. Elle est représentée par la variation de la tension en fonction de la densité de courant. Cette technique *in situ* et non-invasive fournit des informations importantes sur le comportement électrique de la pile à combustible et permet de suivre les pertes de performance dues notamment aux surtensions d'activation, aux surtensions de concentration et aux pertes ohmiques (plus de détails sont donnés dans la section 1.2.4). Cependant, elle ne renseigne pas sur les mécanismes physiques sous-jacents qui se produisent à l'échelle des matériaux dans les différents composants de la pile à combustible.

En outre, les courbes de polarisation ont été largement utilisées pour la compréhension de fonctionnement des PEMFC dans différentes conditions. Par exemple, pour étudier l'effet des paramètres opératoires comme la température de fonctionnement et la stœchiométrie des gaz, leur humidité et leur pression d'alimentations [1]. Les conditions de fonctionnement (démarrage-arrêt, démarrage à froid, cyclage de charge) [2-4], la structure et les matériaux composant les éléments de la pile [5-7] interviennent également sur les performances électriques.

La mesure d'une courbe de polarisation se fait en balayant des plus petites vers les plus fortes densités de courant (balayage en aller) et en mesurant la tension correspondante, puis en sens inverse (balayage en retour). Le temps de mesure dans notre cas a été réglé à 60 secondes pour chaque palier de densité de courant (Figure 2.1– à gauche). Ensuite, seules les moyennes des valeurs mesurées au cours des 30 dernières secondes de chaque densité de courant sont conservées. Finalement, la courbe de polarisation globale est obtenue en moyennant les courbes obtenues dans les deux sens de balayage (Figure 2.1– à droite). Cependant, une différence entre les courbes de polarisation dans les deux sens de balayage est observée. Selon Thomas [8] cette différence est due à la formation d'oxydes de platine (PtO) à haut potentiel (dont l'activité est plus faible que celle de platine pour la réduction de l'oxygène) et l'état d'hydratation de la membrane qui est différent entre les deux sens de balayage.

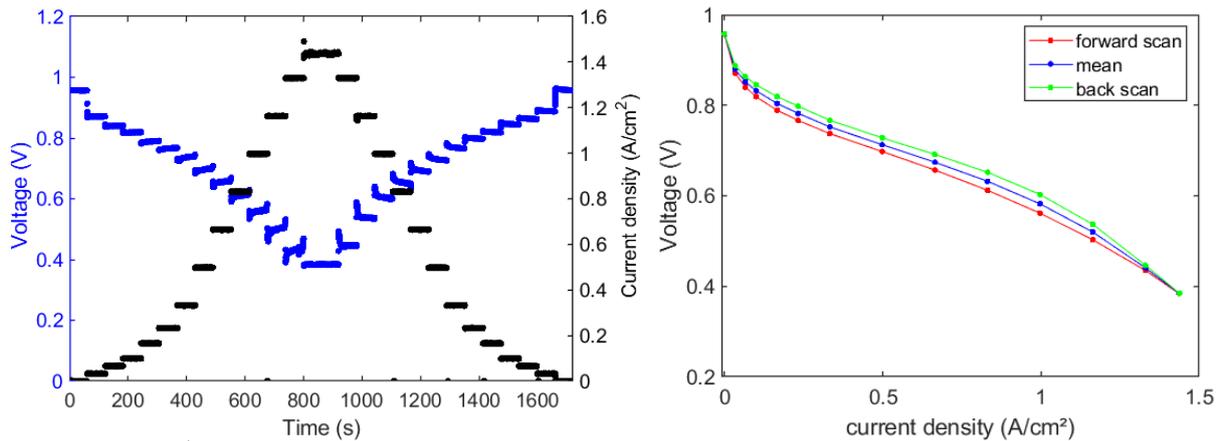


Figure 2.1 : À gauche : Profil de la tension et de la densité de courant en fonction du temps durant la mesure de la courbe de polarisation. À droite : Courbe de polarisation globale obtenue par la moyenne des courbes de polarisations mesurées par un balayage en aller et retour. Ces mesures ont été réalisées sur une cellule linéaire de $30 \times 1 \text{ cm}^2$ qui utilise un AME de type IRD avec un chargement de platine de 0.1 mg/cm^2 à l'anode et 0.3 mg/cm^2 à la cathode. La cellule fonctionne à 50% d'HR et une pression de 1.5 bar pour les deux gaz et une stœchiométrie de 1.5 et 2 pour l'hydrogène et l'air, respectivement.

2.2.2. Courant de perméation

Dans les PEMFC, la membrane électrolyte est considérée comme un composant clé. Son rôle principal est le transfert de protons de l'anode à la cathode tout en formant une barrière à la perméation des électrons et des gaz réactifs entre l'anode et la cathode. À l'heure actuelle, les membranes électrolytes sont conçues pour être les plus minces possible pour réduire la résistance ionique, optimiser la gestion de l'eau et améliorer les performances des piles à combustible. Néanmoins, la perméation d'une certaine quantité de réactifs est inévitable en fonction de l'épaisseur et de la qualité de la membrane. De plus, au fur et à mesure que la membrane vieillit, en raison de divers processus chimiques, mécaniques et/ou thermiques, elle est susceptible à développer des micro-fissures et des *pinholes*, ce qui entraîne des fuites croissantes de réactifs, avec des impacts négatifs sur les performances, l'efficacité et la durabilité des piles à combustible [9–12].

De nos jours, il existe de nombreuses techniques de mesure *in situ* pour déceler les défauts et la dégradation de la membrane, à l'image de la mesure de courant de perméation de l'hydrogène qui représente un indicateur fiable et rapide de l'état de santé de la membrane. Les autres techniques les plus courantes mentionnées dans la littérature, sont la méthode volumétrique [13], la chromatographie en phase gazeuse [14], la méthode de *lag time* [15,16], et les méthodes électrochimiques [17–19].

Pour mesurer la perméation de la membrane à l'hydrogène, nous avons choisi dans cette étude d'utiliser une méthode électrochimique nommée la chronoampérométrie ou chronocoulométrie en raison de sa simplicité et sa rapidité [20,21]. La mesure se fait en alimentant l'anode en hydrogène humide et la cathode en azote humide et en appliquant un potentiel supérieur au potentiel de la réaction d'oxydation de l'hydrogène $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ entre l'anode et la cathode. On utilise ainsi l'anode à la fois comme électrode de référence et comme contre-

électrode, et la cathode comme électrode de travail. Les molécules d'hydrogène qui traversent la membrane de l'anode vers la cathode sous l'effet du gradient de concentration d'hydrogène sont oxydées instantanément au niveau de la couche catalytique cathodique (Figure 2.2) et le courant résultant est mesuré. Les ions d'hydrogène et les électrons produits sont envoyés à l'anode via la membrane et le circuit externe, respectivement. Par conséquent, la réaction de réduction des ions d'hydrogène produit à nouveau des molécules d'hydrogène du côté anode, comme le montre la Figure 2.2.

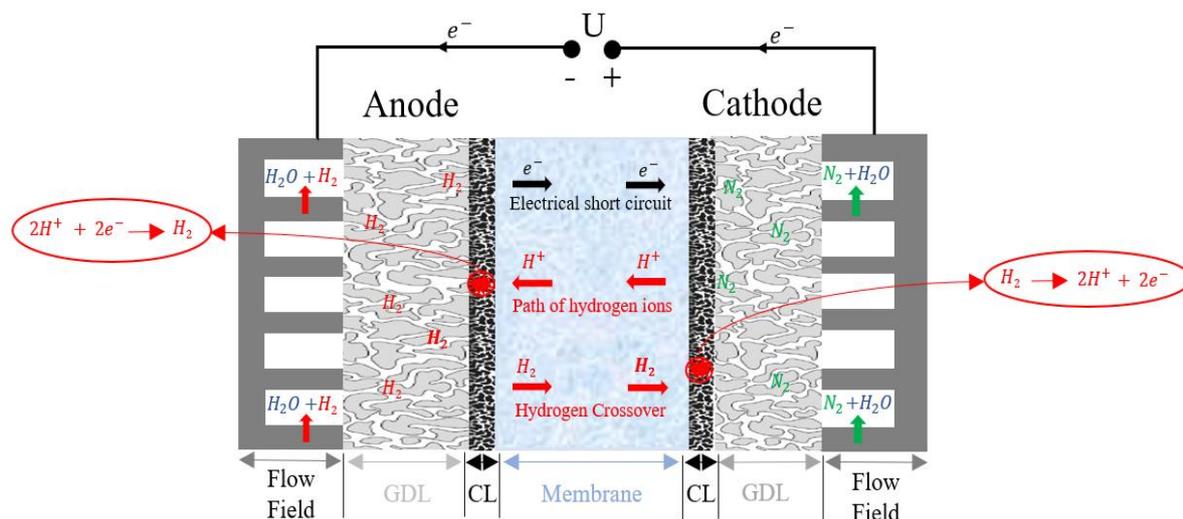


Figure 2.2 : Illustration schématique du principe de mesure du courant lié au court-circuit et à la perméation de l'hydrogène de l'anode vers la cathode à travers la membrane.

Le courant mesuré résulte des courts-circuits électroniques dans la membrane, de l'oxydation de l'hydrogène qui diffuse d'une électrode à l'autre et de celui qui traverse des micro-fissures et des *pinholes*. Ce courant de perméation, j^{perm} , est exprimé comme :

$$j^{perm} = j_{diff} + j_{conv} + j_{cc} \quad (2.1)$$

où j_{diff} correspond à la part diffusive du courant de perméation, j_{conv} à la part convective, et j_{cc} est le courant de court-circuit, c'est-à-dire la part électronique.

Le courant de perméation diffusif d'hydrogène à travers la membrane est exprimé par :

$$j_{diff} = \frac{FAkP_{H_2}}{e} \quad (2.2)$$

où F est la constante de Faraday égale à 96485 C/mol ; A est la surface de la membrane en cm^2 ; k est la perméabilité de la membrane en H_2 en $mol/(cm.Pa.s)$, fonction de la température et de l'humidité relative des gaz ; P_{H_2} est la pression partielle d'hydrogène à l'anode en Pa; et e est l'épaisseur de la membrane en cm. L'équation (2.2) montre que j_{diff} est inversement proportionnel à e et peut donc être utilisé comme indicateur de l'amincissement de la membrane.

Le courant de perméation convectif selon la loi de Faraday est donné par :

$$j_{conv} = \frac{2FN_{H_2}^{Conv}}{A} \quad (2.3)$$

où $N_{H_2}^{Conv}$ (mol/s) est le flux molaire d'hydrogène qui traverse les micro-fissures et les *pinholes* dans la membrane. Le flux molaire d'hydrogène est linéairement proportionnel à j_{conv} .

Enfin, la membrane n'est pas complètement imperméable aux électrons : sous l'effet du champ électrique, une petite quantité traverse la membrane pour produire un courant dit « de court-circuit », comme indiqué sur la Figure 2.2. Le courant de court-circuit est donné par la loi d'Ohm :

$$j_{CC} = \frac{U}{R_{cc}A} \quad (2.4)$$

où U est la tension de cellule en V ; et R_{cc} est la résistance de court-circuit en Ω .

Plusieurs études ont été réalisées sur l'impact de facteurs tels que l'humidité relative, la température de fonctionnement, la pression des gaz et l'épaisseur de la membrane sur la perméation de l'hydrogène à travers la membrane [18,22,23]. Afin d'obtenir des résultats réalistes et comparables, il est important d'effectuer les mesures dans des conditions aussi proches que possible d'un fonctionnement réel des PEMFC et de vérifier que ces conditions restent fixes pendant la caractérisation. Dans cette étude, la mesure du courant de perméation est réalisée en circuit ouvert à un potentiel de cellule d'environ 0,6 V pendant 20 secondes, en maintenant la température de la pile à 80°C, l'humidité des gaz à 50 % et leur débit (H_2 et N_2) à 10 Nl/h. À titre d'exemple, une valeur typique du courant de perméation d'hydrogène est de l'ordre de 2 mA/cm² dans le cas d'une membrane Nafion® XL100 neuve dans les conditions de fonctionnement décrites ci-dessus. Rappelons que ce courant de perméation correspond à la somme des trois composantes : $j_{diff} + j_{conv} + j_{cc}$. Si l'on peut supposer que j_{conv} est nul pour une membrane neuve, il est possible que j_{cc} ne le soit pas : par exemple, Pei et al. [24] donnent une valeur de 1,23 mA/cm². À noter que cette méthode ne permet pas de distinguer entre les courants convectif et diffusif d'hydrogène dans le cas d'une membrane vieillie. Cependant, on suppose en règle générale qu'une augmentation est essentiellement liée à la part convective j_{conv} [12].

Une méthode électrochimique de mesure de courant de perméation plus complète existe: la voltammétrie à balayage linéaire (Linear Sweep Voltammetry, LSV) [17,23,25,26]. Elle consiste à appliquer un potentiel croissant (entre 0,05 et 0,85 V) à une vitesse de balayage v habituellement, comprise entre 1 et 4 mV/s, et à mesurer la réponse en densité de courant. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de distinguer en une seule mesure les courants de perméation d'hydrogène proprement dit $j_{diff} + j_{conv}$ et le courant de court-circuit j_{cc} . Plus de détails sont donnés dans l'article de Pei et al [24]. De plus, il existe une autre technique pour déterminer séparément les courants diffusif, convectif et de court-circuit [21]. Cette technique reste compliquée à mettre en œuvre parce qu'elle est basée sur la variation de la pression et de la concentration de l'hydrogène à l'anode, alimentée par un mélange H_2/N_2 .

2.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) est une technique bien établie pour étudier et diagnostiquer le fonctionnement des PEMFC dans diverses conditions. Le principal avantage de cette technique est que les phénomènes physiques qui se produisent dans les PEMFC et qui ont des temps caractéristiques différents peuvent être étudiés séparément dans le domaine fréquentiel, ce qui fournit des informations supplémentaires par rapport aux méthodes de caractérisation temporelles. Trois facteurs rendent la spectroscopie d'impédance particulièrement attractive : premièrement, les données peuvent être utilisées pour obtenir des propriétés caractéristiques des composants du système à l'étude, telles que les coefficients de diffusion, les taux des réactions chimiques et les caractéristiques microstructurales [27,28] ; deuxièmement, non-intrusive, elle peut être appliquée en *in situ* ; troisièmement, elle est relativement simple à mettre en œuvre. La spectroscopie d'impédance est généralement utilisée pour comprendre l'effet des conditions de fonctionnement (température, pression, humidité relative, etc.) sur les performances de l'AME [29-32], pour optimiser la structure de l'électrode (rapport pondéral ionomère/carbone et charge en Pt) [33,34], ou pour analyser la dégradation des différents composants tels que la membrane, les électrodes et les couches de diffusion de gaz [4,35-38].

Principe de mesure

Le principe de la spectroscopie d'impédance consiste à appliquer une faible perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement stationnaire (U_0, I_0) et à mesurer la réponse dynamique associée sur une gamme de fréquences. Cela permet la détermination d'une fonction de transfert, l'impédance de la cellule, qui est interprétée en termes des propriétés physiques du système, très souvent au moyen de modèles sous forme d'un circuit électrique équivalent.

On distingue deux modes pour générer la perturbation sinusoïdale : galvanostatique et potentiostatique. Dans le mode galvanostatique, on impose une perturbation du courant autour d'un point de fonctionnement I_0 et on mesure la réponse en potentiel associée (Figure 2.3– à gauche). En mode potentiostatique, c'est la perturbation du potentiel qui est imposée.

Si l'on considère le mode galvanostatique, la perturbation sinusoïdale de courant $\tilde{i}(t)$ appliquée autour du point de fonctionnement I_0 est donnée par :

$$\tilde{i}(t) = I(t) - I_0 = i_0 \sin(\omega t) = i_0 e^{i\omega t} \quad (2.5)$$

avec i le nombre imaginaire défini par $i^2 = -1$ et ω la fréquence angulaire, liée à la fréquence f par $\omega = 2\pi f$.

La réponse résultante du système en tension $\tilde{u}(t)$, sous hypothèse d'un comportement linéaire est donnée par :

$$\tilde{u}(t) = U(t) - U_0 = u_0 \sin(\omega t + \varphi) = u_0 e^{i(\omega t + \varphi(\omega))} \quad (2.6)$$

où φ représente le déphasage entre le courant appliqué et la tension mesurée. φ est fonction de la fréquence et dépend également du composant électrique analysé.

Un exemple de réponse dynamique en tension d'une PEMFC induite par la perturbation sinusoïdale de courant est illustré sur la Figure 2.3- à droite.

La fonction de transfert nommée impédance Z du système est donnée par le rapport entre les perturbations de tension et de courant :

$$Z(\omega) = \frac{\tilde{u}(t)}{\tilde{i}(t)} = \frac{u_0 e^{i(\omega t + \varphi(\omega))}}{i_0 e^{i\omega t}} = \frac{u_0}{i_0} e^{i\varphi(\omega)} \quad (2.7)$$

Il s'agit d'un nombre complexe qui peut être représenté sous forme de ses parties réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = Re(Z(\omega)) + i Im(Z(\omega)) \quad (2.8)$$

Dans cette étude, nous avons utilisé le mode galvanostatique qui est en général recommandé dans le cas des PEMFC. Cela s'explique par le fait qu'une pile à combustible peut être vue comme un générateur de tension : il est donc plus facile de contrôler son courant que sa tension. D'autre part, des dégradations et des hétérogénéités de la distribution des réactifs dans une cellule peuvent conduire à des hétérogénéités de courant. Le mode galvanostatique permet ainsi de pallier les artéfacts de mesure associés.

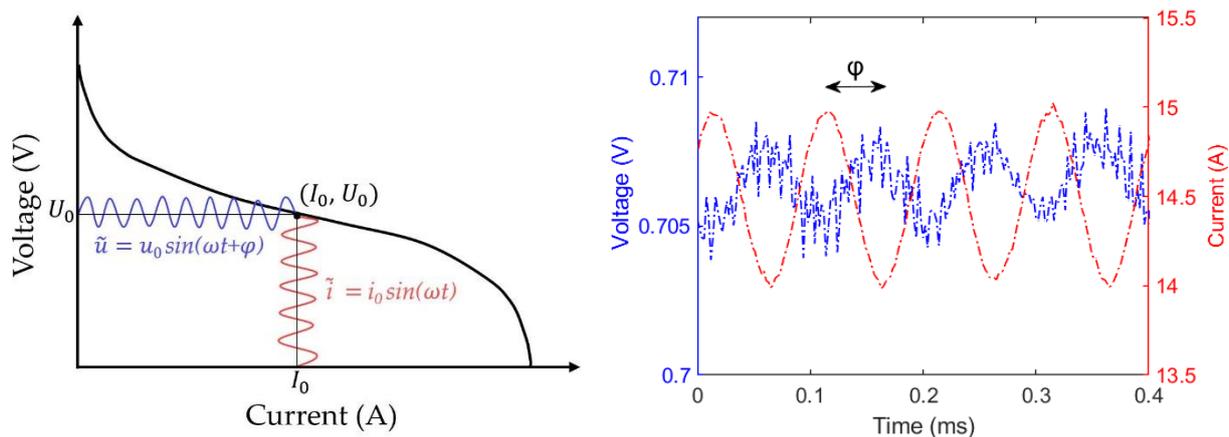


Figure 2.3 : À gauche : Illustration du principe de mesure par EIS sur une courbe de polarisation. Une faible perturbation sinusoïdale en potentiel ou en courant est appliquée autour d'un point de fonctionnement donné (I_0, U_0) , et la réponse dynamique associée est mesurée. À droite : Exemple de la réponse du système en tension induite par une perturbation sinusoïdale de courant à la fréquence de 10 kHz.

Trois conditions doivent être vérifiées lorsqu'on réalise une mesure de spectroscopie d'impédance :

- I. La linéarité entre l'excitation et la réponse dynamique du système. Une PEMFC est un système non-linéaire, le courant et la tension sont liés par diverses relations dont par exemple l'équation de Butler-Volmer (1.49). Par conséquent, il faut travailler avec une amplitude de perturbation suffisamment petite pour rester dans le régime quasi-linéaire et suffisamment grande pour obtenir une résolution du signal satisfaisante. En pratique, une amplitude de perturbation comprise entre 5% et 10% de la valeur du point de fonctionnement est largement adoptée dans la littérature [39,40], ce qui correspond à une

valeur comprise entre 10 et 30 mV ce qui est de l'ordre du potentiel thermique ($V_T = RT/F = 30 \text{ mV}$, à $T = 70^\circ\text{C}$ où R , et F sont respectivement la constante du gaz et la constante de Faraday) [41,42].

- II. La stabilité du système. Ce dernier doit rester invariant dans le temps [27].
- III. La causalité : le courant (ou la tension) mesuré doit être le résultat direct de la perturbation de tension (ou de courant) appliquée [27].

Représentation dans le diagramme de Nyquist

L'impédance est généralement représentée dans un plan complexe, dans le domaine fréquentiel, sous une forme connue sous le nom de diagramme de Nyquist, avec la partie réelle de l'impédance sur l'axe des abscisses et l'opposé de la partie imaginaire sur l'axe des ordonnées. On choisit de tracer $\text{Re}(Z(\omega))$ et $-\text{Im}(Z(\omega))$ pour des raisons de lisibilité, car la partie imaginaire de l'impédance d'une pile à combustible est négative, sauf éventuellement à très haute ou très basses fréquences. Il est recommandé d'utiliser la même échelle sur les axes horizontaux et verticaux des graphes pour faciliter leur interprétation.

Théoriquement, dans le cas idéal d'une PEMFC en fonctionnement sous H_2 et air, il est possible de distinguer trois demi-cercles sur le diagramme de Nyquist (Figure 2.4- en haut). Le demi-cercle aux basses fréquences (la fréquence croît en allant de la droite vers la gauche) est généralement associé au transport des espèces gazeuses, notamment de l'oxygène côté cathode. Les deux demi-cercles aux moyennes et hautes fréquences sont liés à la cinétique des demi-réactions électrochimiques aux électrodes (oxydation d'hydrogène et réduction d'oxygène), notamment au processus de transfert des charges et à la séparation des charges au niveau des sites de réaction. Le demi-cercle aux plus hautes fréquences est associé à l'oxydation de l'hydrogène à l'anode et le second -à des fréquences intermédiaires- est associé à la réduction de l'oxygène à la cathode. La différence de la largeur de ces deux demi-cercles est expliquée par le fait que la cinétique de réduction de l'oxygène est plus lente que celle de l'oxydation de l'hydrogène.

Selon le point de fonctionnement choisi, ces différents cercles pourront être plus ou moins visibles. En pratique, l'impédance d'une PEMFC est généralement caractérisée par la présence de deux demi-cercles (Figure 2.4- en bas) : un aux basses fréquences du fait des limitations du transport de l'oxygène (dans le cas où la cathode fonctionne avec de l'oxygène pur cette demi-boucle est absente ou très peu marquée) et un deuxième aux hautes fréquences qui représente majoritairement la cinétique de la réaction de réduction à la cathode [43]. Le demi-cercle anodique est souvent masqué par l'impédance cathodique dû à une superposition des temps caractéristiques des différents phénomènes, voire négligeable en raison de la faible cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène devant celle d'oxydation de l'hydrogène. Cependant, l'apparition d'un demi-cercle anodique aux hautes fréquences a été mise en évidence dans le chapitre 4, dans des conditions de fonctionnement particulières.

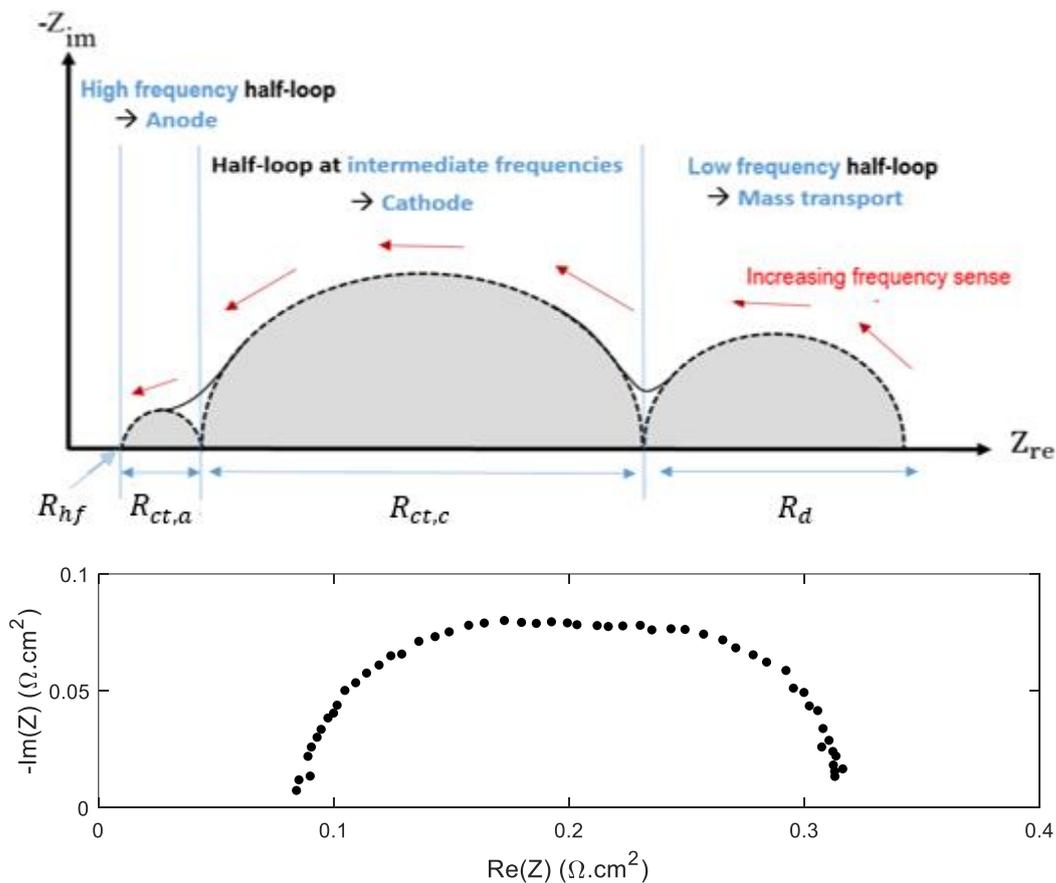


Figure 2.4 : représentation de l'impédance d'une PEMFC dans le diagramme de Nyquist. En haut : spectre d'impédance idéal (théorique). En bas : spectre d'impédance expérimental. Le spectre d'impédance expérimental est mesuré à une densité de courant de $0,5\text{A}/\text{cm}^2$ dans un domaine de fréquences variant entre 20 mHz et 10 KHz. L'humidité des gaz est de 70%, les stoechiométries sont de 3 et 1,2 pour l'air et H_2 , respectivement. La température de la cellule est de 60C° .

Il existe une deuxième forme de représentation de l'impédance : dans le diagramme de Bode, la norme de l'impédance $|Z| = \sqrt{\text{Re}(Z(\omega))^2 + \text{Im}(Z(\omega))^2}$ et le déphasage $\varphi(\omega)$ -avec $\varphi(\omega) = \tan^{-1}(\text{Im}(Z(\omega)) / \text{Re}(Z(\omega)))$ - sont tracés sur une échelle semi-logarithmique (Figure 2.5). Le diagramme de Bode montre explicitement les variations en fonction de la fréquence de l'impédance du système.

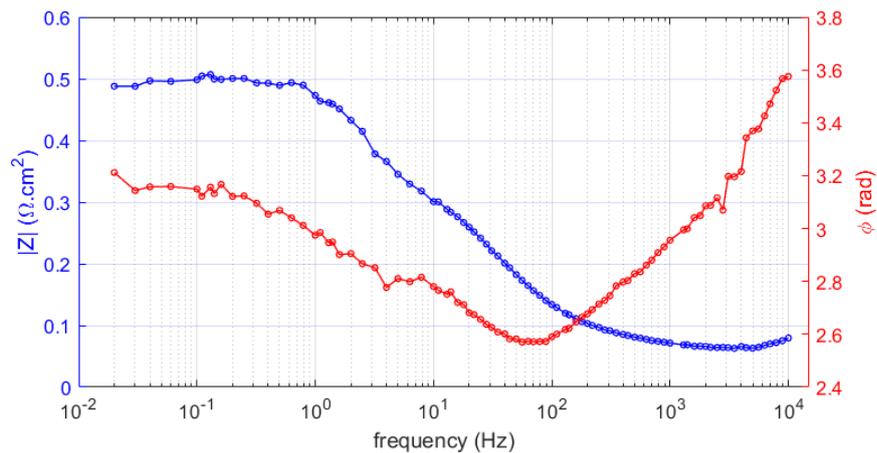


Figure 2.5 : Diagramme de Bode : représentation séparée du module $|Z|$ et du déphasage φ en fonction de la fréquence sur une échelle semi-logarithmique. Les mesures sont réalisées à une densité de courant de $0,5 \text{ A/cm}^2$ dans un domaine de fréquences variant entre 20 mHz et 10 KHz. La cellule fonctionne à 50% d'HR et une pression de 1.5 bar pour les deux gaz et des stœchiométries de 1,5 et 2 pour l'hydrogène et l'air, respectivement.

Interprétation par analogie électrique

Les spectres d'impédance des PEMFC peuvent être interprétés à l'aide de modèles physiques se basant sur la résolution analytique des équations qui décrivent les phénomènes physico-chimiques (transport de charges, transfert de matières, conduction ioniques et électroniques...) qui se produisent dans la cellule [44-47]. Dans d'autres cas, des analogies électriques dérivées des modèles physiques [48-51], visent à reproduire les propriétés électrique de système. Cette dernière approche reste la plus employée, à cause de sa simplicité, sa rapidité à interpréter les données expérimentales et sa capacité à s'adapter à plusieurs systèmes. L'impédance globale du système est alors représentée par un circuit électrique équivalent (Equivalent Electrical Circuit, EEC) constitué d'éléments simples connectés en série et/ou en parallèle tels que des résistances R , des capacités C , des inductances L et éventuellement des éléments à phase constante (Constant Phase Element, CPE). Chaque élément électrique décrit idéalement un phénomène spécifique qui se déroule dans le système électrochimique considéré. Ces analogies électriques peuvent être plus ou moins simples ou complexes selon le système étudié. Les paramètres des différents composants du circuit électrique équivalent sont obtenues en ajustant son impédance à l'impédance expérimentale.

Les composants électriques les plus utilisés dans les PEMFC sont décrits ci-dessous :

- Les **résistances** sont utilisées pour représenter les pertes ohmiques dans la cellule dues à divers phénomènes comme le transport de charges ioniques ou électroniques ainsi qu'aux interfaces entre les différents composants (plaques distributrices, couches de diffusion de gaz, couches catalytiques...) [52,53]. Les résistances sont des impédances réelles et ne dépendent pas de la gamme de fréquences appliquée.
- Les **capacités** sont utilisées pour représenter le stockage des charges (ions et électrons) dans l'espace poreux de l'électrode à l'interface de la phase conductrice d'électrons et l'électrolyte sous forme de double couche électrique.
- Les **inductances** sont parfois utilisées pour ajuster les modèles aux spectres

expérimentaux à très hautes et/ou très basses fréquences si la partie imaginaire de l'impédance devient positive (négative sur le diagramme de Nyquist). À hautes fréquences ($f > 1$ kHz), ce comportement peut être dû à l'inductance propre des conducteurs électriques du système de mesure [32,34,53-55] tandis qu'à basses fréquences ($f < 1$ Hz), ce comportement peut être attribué à plusieurs causes, comme les réactions chimiques secondaires avec les espèces intermédiaires [56-58], l'empoisonnement au monoxyde de carbone [59,60] et le transport de l'eau [30,61,62]. Pivac et Barbir [56] ont réalisé une revue de la littérature sur les causes possibles du comportement inductif dans les spectres d'impédance de PEMFC aux basses fréquences.

- Les **éléments à phase constante** (CPE) sont généralement utilisés comme substituts aux capacités pour mieux interpoler les spectres expérimentaux lorsque le demi-cercle relatif à la réaction faradique est incliné avec son centre en-dessous de l'axe des abscisses [63]. Cette allure du spectre a été expliquée par un ensemble de phénomènes reliés à la nature poreuse de électrodes comme la répartition des processus d'activation ou de relaxation [64], la non-homogénéité de la taille des pores, voire son caractère fractal [65], ou bien des non-homogénéité de courant dans les électrodes [66-70]. Récemment, Niya et al. ont présenté une nouvelle interprétation physique du CPE en utilisant le concept de diffusion anormale [71]. Le point commun de ces différentes interprétations du comportement des éléments à phase constante réside dans la non-homogénéité des propriétés du système ou d'autres paramètres physiques comme le courant. L'impédance des CPE est donnée dans le Tableau 2.1, où Q et α représentent l'amplitude (assimilable à une capacité) et l'exposant. L'amplitude Q du CPE a comme unité le $F \cdot s^{\alpha-1}$. L'exposant α est un nombre adimensionnel, généralement compris entre 0 et 1. Clairement, le CPE devient équivalent à une capacité lorsque $\alpha = 1$. Il se comporte comme une résistance simple si $\alpha = 0$, et son impédance devient alors indépendante de la fréquence. Enfin $\alpha = 1/2$ et $\alpha = -1$ correspondent respectivement à la limite à hautes fréquences de l'impédance de Warburg $\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_W$ donnée par l'équation (2.10) et à une inductance.

Le Tableau 2.1 représente le symbole et l'expression de l'impédance de ces différents composants.

Différents agencements de composants électriques, plus ou moins complexes, ont été proposés dans la littérature pour modéliser et caractériser les différents processus phénoménologiques dans les PEMFC. Le circuit équivalent le plus couramment utilisé est représenté sur la Figure 2.6-a : initialement introduit par J. E. B Randles en 1947 [73,74], ce circuit est composé d'une résistance dite de transfert de charge R_{ct} connectée en parallèle avec une capacité double couche C_{dl} pour décrire le processus réactionnel électrochimique à l'interface membrane/électrode. La résistance R_{ct} caractérise la cinétique de la réaction électrochimique, alors que la capacité C_{dl} assimilée à un condensateur plan est un indicateur de la capacité de séparation des charges de l'électrode. Ces deux composants sont connectés en série avec une résistance dite haute fréquence R_{hf} qui prend en compte la résistance ionique de la membrane, ainsi que les résistances ioniques et électroniques des différents composants de l'AME et des interfaces entre eux. Généralement, cette résistance reste dominée par la

résistance protonique de la membrane. Le spectre d'impédance correspondant à ce circuit est représenté sur la Figure 2.6-b dans le diagramme de Nyquist. Il se compose d'une demi-boucle de diamètre R_{ct} et de fréquence angulaire à son maximum $\omega_{max}=1/(C_{dl} R_{ct})$. L'intersection entre le spectre et l'axe des réels dans le domaine des hautes fréquences donne la résistance haute fréquence R_{hf} . L'impédance de ce circuit s'exprime de la manière suivante :

$$Z(\omega) = R_{hf} + \left(\frac{1}{R_{ct}} + i\omega C_{dl}\right)^{-1} \quad (2.9)$$

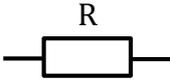
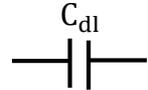
Élément	Expression de l'impédance	Symbole
Résistance	$Z_R(\omega) = R$	
Capacité	$Z_C(\omega) = \frac{1}{iC\omega}$	
Inductance	$Z_L(\omega) = iL\omega$	
Élément à phase constante	$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha}$	

Tableau 2.1 : Symbole et expression de l'impédance des différents composants électriques : résistance, capacité, inductance et élément de phase constante (CPE).

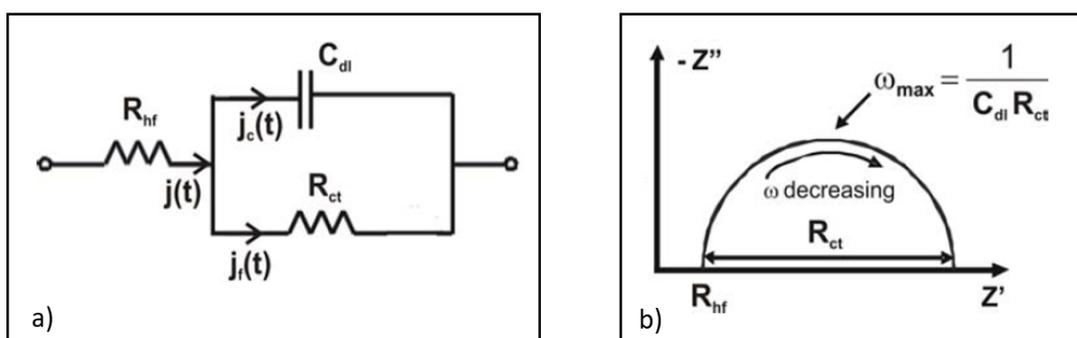


Figure 2.6 : a) : EEC d'une électrode, constitué d'une résistance de transfert de charge R_{ct} en parallèle avec une capacité double couche C_{dl} représentant une réaction faradique, les deux composants sont connectés en série avec une résistance haute fréquence R_{hf} englobant les divers pertes ohmiques. b) : Représentation du spectre d'impédance correspondant au EEC à gauche dans le diagramme de Nyquist [72].

Cependant, ce circuit équivalent ne prend pas en compte les limitations liées au transport de masse dans l'électrode qui se manifestent à basse fréquences. Ces limitations sont principalement liées au processus de transport de l'oxygène vers les sites catalytiques à la cathode. Plusieurs arrangements des composants électriques sont proposés en littérature pour

modéliser ce phénomène. Parmi ceux-ci, on trouve le circuit proposé par Ciureanu et al [75] où le transport d'oxygène est pris en compte à travers une connexion parallèle (Figure 2.7- à gauche) d'une résistance R_2 et d'une capacité C_2 ou bien un élément à phase constante T_2 (pour améliorer l'ajustement avec les données expérimentales) connectée en série au circuit de l'électrode. Cette combinaison n'est toutefois pas basée sur une description physique du transport de masse, contrairement à l'élément de Warburg Z_W (τ_d , R_d) donnée par l'équation (2.10) [76], dérivé à partir des lois de diffusion de Fick et de l'équation de Butler-Volmer. L'impédance de Warburg donne des résultats en bon accord avec les données expérimentales, comme montré dans la thèse de J. Mainka [77]. L'impédance de Warburg dépend de deux paramètres : le temps de diffusion τ_d et la résistance de diffusion R_d . L'élément de Warburg a été introduit pour la première fois dans le circuit de Randles (Figure 2.6.a) par Grahame [78], en série avec la résistance de transfert de charge R_{ct} (Figure 2.7- à droite) [73].

$$Z_W(\omega) = R_d \frac{\tanh\sqrt{i\omega\tau_d}}{\sqrt{i\omega\tau_d}} \quad (2.10)$$

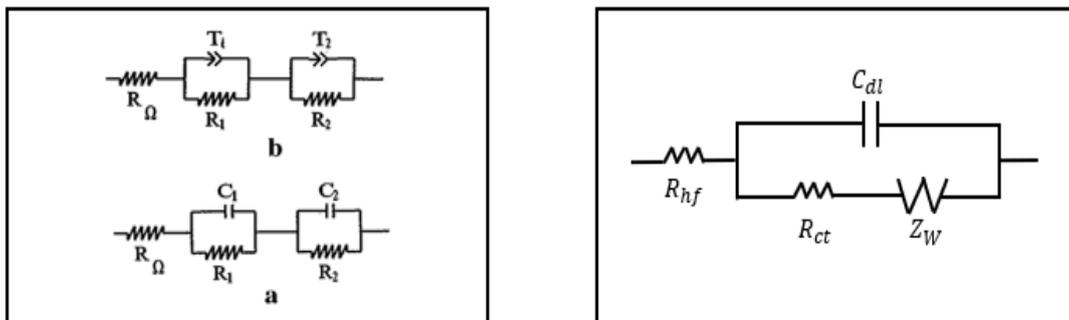


Figure 2.7 : À gauche : Circuits électriques équivalents constitués d'une résistance ohmique R_Ω en série avec une connexion parallèle d'une résistance de transfert de charges R_1 et une capacité double couche C_1 (circuit a) ou un élément à phase constante T_2 (circuit b), en série avec une deuxième connexion parallèle d'une résistance R_2 et une capacité C_2 (circuit a) ou élément à phase constant (circuit b), utilisés pour modéliser le transport de masse dans l'électrode [75]. À droite : Circuit équivalent de Randles [73] constitué d'une résistance de transfert de charge R_{ct} en parallèle avec une capacité double couche C_{dl} , les deux composants sont en série avec une résistance haute fréquence R_{hf} . Les limitations de diffusion de matière sont représentées par un élément de Warburg Z_W connecté en série avec la résistance de transfert de charges R_{ct} .

Néanmoins, l'impédance des PEMFC dépend sensiblement des conditions de fonctionnement et de la structure et la composition de ces composants. Par conséquent, le circuit équivalent doit être adapté, avec des paramètres supplémentaires afin de reproduire de manière satisfaisante certains spectres d'impédance expérimentaux. Par exemple, Wagner et Gülzow [59] ont proposé un circuit électrique pour l'évolution des spectres d'impédance lors de l'empoisonnement de l'anode au CO. Roy et al. [57] ont développé deux modèles d'impédance des mécanismes réactionnels cathodiques qui incluent la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou / et d'oxyde de platine (PtO), avec dissolution ultérieure du platine, comme intermédiaires dans les réactions de réduction d'oxygène à la cathode. Eikerling et Kornyshev [79] ont proposé un circuit équivalent de type Transmission Line Model (TLM), qui modélise le

transport ionique dans la couche catalytique qui se traduit par l'apparition d'une pente à 45° à hautes fréquences sur le diagramme de Nyquist. Plus de détails sont donnés sur ce circuit dans le chapitre 3.

Enfin, si les analogies électriques sont simples et efficaces pour interpréter les données d'impédance de systèmes électrochimique telles que les PEMFC, elles peuvent néanmoins être à l'origine d'ambiguïtés et d'incertitudes dans l'interprétation des données expérimentales.

Limitations de la spectroscopie d'impédance

L'interprétation des données de spectroscopie d'impédance à l'aide de circuits équivalents est attractive en raison de leur simplicité d'utilisation. Cependant, dans de nombreux cas pratiques, des modèles d'impédance différents peuvent être capables d'ajuster les mêmes données expérimentales [80]. Bien que la recherche de circuits équivalents analogues puisse être automatisée [81] en utilisant, par exemple, la programmation génétique [82] et l'expression génique [83], il reste difficile d'interpréter physiquement tous les circuits équivalents et de vérifier leur caractère unique. Il est donc difficile de déterminer a priori lequel de ces circuits doit être utilisé pour l'analyse et l'interprétation physico-chimique, sachant qu'un modèle inapproprié conduira nécessairement à des interprétations erronées. De plus, la détermination des paramètres du circuit est principalement réalisée par ajustement des spectres théorique et expérimental, généralement avec une procédure des moindres carrés non linéaires (Nonlinear Least-Squares Procedure, NLSQ). Cette étape n'est pas anodine en raison de la taille de l'espace de recherche et de l'existence de minima locaux qui peuvent être confondus avec le minimum global de la fonction, ce qui conduit à une estimation erronée des paramètres de circuit. Si les paramètres à identifier sont trop nombreux, il y a un risque de corrélations et ceux-ci ne peuvent pas être identifiés avec une précision suffisante.

D'autre part, il existe des artéfacts de mesure qui peuvent également affecter l'interprétation des spectres d'impédance dans la région des basses et hautes fréquences. Les oscillations de courant imposées durant la mesure de l'impédance entraînent des oscillations de concentration en oxygène le long des canaux, ce qui impacte l'allure du spectre aux basses fréquences. Ce phénomène a été abordé pour la première fois par Schneider et al [84,85] et ce comportement a été modélisé ensuite par Maranzana et al. [86].

Enfin, l'effet inductif des câbles électriques qui alimentent le système de mesure peut influencer la région à hautes fréquences et conduire à des interprétations erronées. Cruz-Manzo et al [54] ont montré par exemple que la droite à 45° qui apparaît à normalement à hautes fréquences dans le diagramme de Nyquist et qui est associée généralement à la résistance ionique de l'électrolyte dans la couche catalytique pouvait disparaître en présence d'une inductance en série. En outre, l'interprétation des boucles inductives dans le domaine à basses fréquences reste compliquée et nécessite des recherches plus approfondies : on trouve en effet différentes interprétations, telles que l'existence de réactions secondaires avec les espèces intermédiaires pendant la réduction de l'oxygène, l'intoxication au monoxyde de carbone et les oscillations de concentration en eau dans la membrane [87].

Finalement, l'hétérogénéité des matériaux employés dans l'AME et/ou les dégradations hétérogènes qui peuvent survenir se traduisent par une répartition hétérogène de la densité de courant, rendant difficile, voire impossible, l'interprétation de l'évolution des spectres locaux car l'impédance varie avec le point de fonctionnement. Une illustration de ce phénomène est présentée sur la Figure 2.8. Les spectres représentés à gauche sur la Figure 2.8 sont obtenus au début et la fin d'un test de vieillissement accéléré (cyclage en HR+ potentiel, plus de détails sur ce test de vieillissement sont donnés dans les chapitres 4 et 5) en utilisant une cellule segmentée composée de 20 segments. Si les spectres peuvent être facilement ajustés dans un premier temps, ceux obtenus à la fin du test de vieillissement et surtout ceux mesurés sur les segments les plus dégradés sont trop déformés. De plus, les densités de courant locales (Figure 2.8- à droite) sont plus faibles sur les segments #1-6 (à proximité de l'entrée de l'air et la sortie d'H₂) et le segment #20 (à l'entrée d'H₂ et la sortie d'air), et plus élevées dans les autres segments, ce qui complique toute comparaison des spectres. Par conséquent, les paramètres locaux estimés à partir de l'EIS doivent être considérés avec précaution, et plutôt d'un point de vue qualitatif.

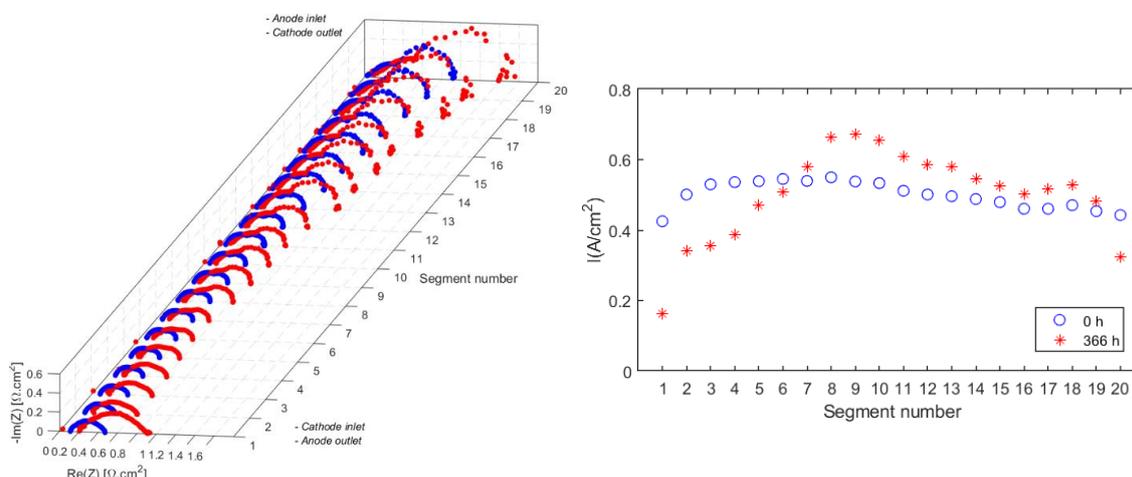


Figure 2.8 : À gauche : Spectres d'impédance des 20 segments d'une cellule segmentée avant (en bleu) et après 366 h (en rouge) de test de vieillissement (cyclage en HR + potentiel+ OCV). Le spectre d'impédance expérimental est mesuré à une densité de courant de $0,5A/cm^2$ dans un domaine de fréquences variant entre 20 mHz et 10 KHz et avec une amplitude de l'oscillation du courant (global) égale à 10% de la valeur de l'état d'équilibre. À droite : Densités de courant locales des 20 segments lorsqu'une densité de courant de $0,5A/cm^2$ est imposée à la cellule avant (en bleu) et après 366 h (en rouge) le test de vieillissement.

2.2.4. Voltamétrie cyclique et surface active électrochimique

La voltamétrie cyclique (Cyclic Voltammetry, CV) est un outil de mesure largement utilisé en électrochimie pour étudier qualitativement et quantitativement les réactions électrochimiques sur une interface électrode/électrolyte et pour diagnostiquer l'activité électrochimique de la couche catalytique. Celle-ci dépend fortement des quantités des différentes espèces -molécules, électrons et ions- présentes sur les sites actifs du catalyseur. La voltamétrie cyclique peut être réalisée en mode *in situ* et *ex situ*. La méthode utilisée dans cette étude, qui est *in situ*, permet d'estimer la surface active électrochimique (ElectroChemical

Surface Area, ECSA) d'une électrode. Celle-ci peut être déterminée selon deux méthodes : adsorption/désorption du CO (CO Stripping) ou de l'hydrogène (Hydrogen Underpotential Deposition : H_{UPD}) [88-90]. C'est cette dernière méthode qui a été retenue dans ce travail, comme l'utilisation de l'hydrogène dans une PEMFC présente des avantages pratiques par rapport à celle du CO.

Principe de mesure et réactions électrochimiques mises en jeux

Le principe de mesure de la voltamétrie cyclique en mode *in situ* est basé sur l'application d'une variation linéaire de potentiel à l'une des électrodes (l'électrode de travail) du système électrochimique à une vitesse de balayage constante v (mV/s) tout en mesurant le courant électrique résultant. Le potentiel métallique de l'électrode de travail V_m^w est contrôlé grâce à une électrode de référence, dont le potentiel métallique V_m^{ref} doit être stable. Une contre-électrode assure la circulation des charges électriques. La représentation graphique de la densité de courant résultante en fonction du potentiel métallique de l'électrode de travail est appelée voltamogramme. Celui-ci fournit des informations sur les réactions électrochimiques ayant lieu à différents potentiels ainsi que sur leur cinétique.

Dans les PEMFC, en utilisant la méthode d'adsorption/désorption d'hydrogène, une électrode (anode ou cathode) alimentée avec de l'hydrogène joue le rôle à la fois d'électrode de référence et de contre-électrode puisque les réactions d'oxydation de l'hydrogène qui s'y produisent induisent de faibles variations de potentiel ($V_m^{ref} = E_{H^+/H_2}^0 \approx 0$). L'autre électrode joue le rôle de l'électrode de travail, son potentiel peut être considéré comme égal à la tension de la cellule ($U = V_m^w - V_m^{ref} \approx V_m^w$). En général, c'est l'activité électrochimique de la cathode qui limite les performances d'une PMFC en raison de la cinétique lente de la réaction de réduction de l'oxygène. C'est pourquoi la cathode est généralement choisie comme électrode de travail et l'anode comme contre-électrode et électrode de référence. En outre, l'électrode de travail ne doit pas présenter d'impuretés durant la voltamétrie cyclique, ce qui nécessite de balayer suffisamment longtemps cette électrode avec de l'azote, avant de commencer la mesure (Figure 2.9), afin de s'assurer que seules les espèces habituellement présentes sur les sites de réaction ou traversant la membrane (depuis l'électrode de référence) peuvent réagir : platine, carbone, protons, hydrogène, eau. Lors de la mesure, le potentiel de l'électrode de travail est balayé entre deux valeurs V_1 et V_2 à une vitesse donnée, tandis que le courant est enregistré. Le cycle de balayage est terminé lorsque le potentiel revient à V_1 (Figure 2.10- à gauche). Deux cycles sont généralement réalisés pendant le scan et seuls les résultats du second cycle sont pris en compte : le rôle du premier scan est de saturer en hydrogène les sites catalytiques de l'électrode. Un voltamogramme, réalisé entre 0,1 et 1,2 V (vs. SHE) pour une expérience de voltamétrie cyclique utilisant l'adsorption/désorption d'hydrogène est présenté sur la Figure 2.10- à droite.

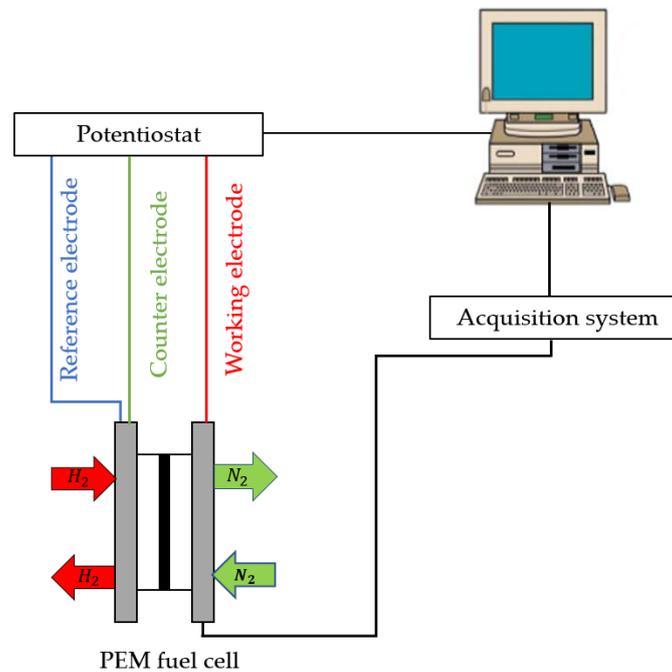


Figure 2.9 : Illustration du schéma du dispositif expérimental utilisée pour la voltamétrie cyclique sur un système de PEMFC.

Lorsque le potentiel métallique de l'électrode de travail augmente (balayage aller), un pic de courant positif est identifié sur le voltamogramme entre 0,1 et 0,4 V, associé à la désorption des protons (antérieurement adsorbés) sur la surface du catalyseur en platine [88,91]. Microscopiquement, l'adsorption/désorption de l'hydrogène implique différents types de sites sur les surfaces polycristallines de Pt, avec des énergies différentes, c'est la raison pour laquelle la formation/disparition d'une monocouche d'hydrogène ne se produit pas à un potentiel fixe, mais dans une gamme comprise entre 0,1 et 0,4 V. Ensuite, une région quasi-stable apparaît entre 0,4 et 0,8 V, due à la charge et la décharge de la capacité de double couche formée à l'interface électrode/électrolyte. Un deuxième pic de courant apparaît ensuite au-dessus de 0,75/0,8 V à cause de l'oxydation de Pt en PtO. Toutefois, d'autres espèces réagissent également (carbone ou eau) durant le balayage mais leur contribution est souvent très limitée. Lors du balayage retour, les espèces précédemment oxydées sont réduites et des pics négatifs de courant apparaissent. Concernant l'hydrogène, le retour en potentiel conduit à l'adsorption des protons sur le platine. En principe, les charges échangées durant les balayages aller et retour devraient être équivalentes compte tenu de la réversibilité des processus faradiques. Toutefois il est montré dans des nombreux travaux, qu'elles peuvent différer de manière significative. Cela peut s'expliquer par le fait que certaines réactions non réversibles peuvent avoir lieu, comme l'oxydation du carbone ou l'hydrolyse de l'eau, ainsi que par la perméation de l'hydrogène à travers la membrane. En pratique, la surface active de l'électrode peut être déterminée à partir des pics d'adsorption et/ou de désorption d'hydrogène [92-94]. Néanmoins, dans notre cas, le calcul de l'ECSA est effectué à partir du nombre de charges échangées (Q_H) lors de la phase de désorption.

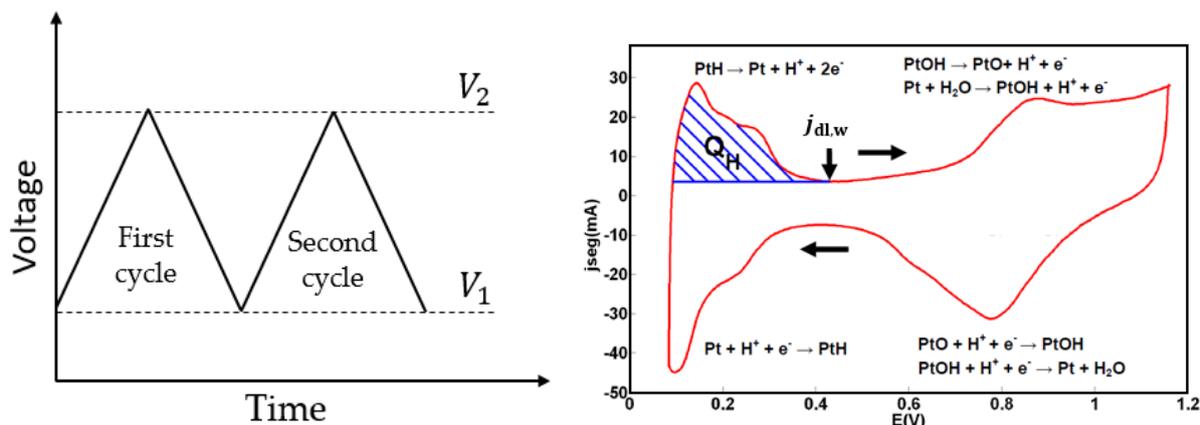


Figure 2.10 : À gauche : Représentation schématique d'un scan de voltamétrie cyclique composé de deux cycles de variation linéaire de potentiel de l'électrode de travail (entre V_1 et V_2) en fonction du temps. À droite : Voltamogramme réalisé entre 0,1 et 1,2 V pour une électrode Pt/C. La figure à droite est adaptée de Lamibrac [95].

Surface active du platine

La surface du catalyseur (généralement du platine) participant aux réactions électrochimiques dans une électrode, appelée surface active électrochimique (ECSA), est déduite de la quantité des charges échangées lors de la désorption de l'hydrogène. L'estimation de la surface active se fait en deux étapes :

- I. Cette première étape, consiste à soustraire le courant capacitif du courant global afin d'éviter la surestimation de la charge attribuée à l'activité du catalyseur. Le courant total traversant l'électrode de travail j_w est la somme d'une contribution faradique $j_{f,w}$ et d'une contribution capacitive $j_{dl,w}$:

$$j_w = j_{f,w} + j_{dl,w} \quad (2.11)$$

Le courant capacitif $j_{dl,w}$ dépend de la capacité double couche de l'électrode de travail $C_{dl,w}$ (F/cm^2) et de la variation du potentiel $E_w(t)$ appliqué :

$$j_{dl,w}(t) = C_{dl,w} \frac{dE_w(t)}{dt} \quad (2.12)$$

Pendant la voltamétrie cyclique, la vitesse de balayage du potentiel v est constante. En supposant que la capacité double couche ne dépend pas du potentiel, le courant capacitif est donc également constant :

$$j_{dl,w}(t) = vC_{dl,w} = j_{dl,w} \quad (2.13)$$

Le courant capacitif est donné par la valeur absolue la plus basse de la densité de courant enregistrée pendant le cycle, en supposant qu'aucune réaction faradique ne se produise à ce moment-là. Cette valeur est atteinte dans la région de transition entre les réactions de l'hydrogène et du platine, c'est-à-dire entre 0,4 et 0,6 V.

II. La deuxième étape est basée sur l'intégration du courant faradique $j_{f,w}$ dans le temps une fois que la contribution capacitive est déduite du courant global, ce qui permet de déduire la charge libérée (en $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) lors de l'oxydation de l'hydrogène Q_H , nécessaire pour estimer l'ECSA :

$$j_{f,w} = j_{0.1V \rightarrow 0.5V} - j_{dl,w} \quad (2.14)$$

$$Q_H = \int j_{f,w} \cdot dt \quad (2.15)$$

Finalement, la surface active de l'électrode, est déduite de son chargement en platine L_{Pt} (en $\text{mg}_{Pt}\cdot\text{cm}^{-2}$) et du nombre de charges Q_{Pt} qui peuvent réagir sur la surface du platine. $Q_{Pt} = 210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}_{Pt}^{-2}$ pour une surface de cristallite lisse [96,97] :

$$\text{ECSA} = \frac{Q_H}{Q_{Pt} L_{Pt}} \quad (2.16)$$

L'ECSA est exprimée en surface par unité de masse de platine ($\text{m}_{Pt}^2/\text{g}_{Pt}$). L'ECSA a tendance à augmenter en diminuant la taille des particules de platine en raison de leur meilleur rapport surface/volume [98]. Cependant, la structure de la couche active dépend de nombreux paramètres tels que la méthode de préparation des électrodes, l'épaisseur du film de catalyseur, la teneur en ionomère... etc. [99].

En résumé, la voltamétrie cyclique est une technique de mesure performante et pratique qui fournit une estimation de l'activité de la couche catalytique d'une électrode et permet de suivre sa dégradation en fonction de temps dans des différentes conditions de fonctionnement.

Limitations de la voltamétrie cyclique

Malgré les avantages de la voltamétrie cyclique pour estimer et suivre la surface active d'une électrode de pile à combustible, elle présente certaines limites qui peuvent être classées en deux grandes catégories :

I. Mesure et interprétation de la surface active

- La surface active de platine déterminée par voltamétrie cyclique à travers le pic de désorption de l'hydrogène est en fait la somme des surfaces actives de différents plans cristallographiques de platine poly-orientés ($\{100\}_{Pt}$, $\{110\}_{Pt}$ et $\{111\}_{Pt}$) [100,101]. Cependant, la voltamétrie cyclique et l'ECSA estimée ne fournissent pas d'information sur l'évolution de chacun de ces plans cristallographiques.
- Supposer, comme nous l'avons vu, que la capacité double couche est constante sur toute la plage de potentiel balayée est une hypothèse discutable. Le courant capacitif $j_{dl,w}$ dépend d'ailleurs du sens de balayage : $j_{dl,w,0.4V \rightarrow 0.6V} < j_{dl,w,0.6V \rightarrow 0.4V}$. En pratique, le courant capacitif est estimé en faisant la moyenne des courants mesurés dans les deux sens de balayage, dans le domaine potentiel dans lequel aucune réaction faradique ne devrait se produire.
- Imposant une valeur de $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}_{Pt}^{-2}$ pour le nombre de charges Q_{Pt} réagissant par unité de surface du platine est également discutable. Cette valeur déterminée par Biegler

et al [96] à partir d'une surface de cristallite lisse sans prendre en compte la distribution des particules de platine dans le volume d'une électrode poreuse.

- L'ECSA estimée à partir des pics d'adsorption/désorption d'hydrogène peut être surestimée, parce qu'elle prend en compte les charges associées aux particules de platine auxquelles l'oxygène n'a pas accès pendant le fonctionnement normal d'une pile à combustible à cause d'une diffusion et d'une cinétique de réaction lentes, contrairement à celles de l'hydrogène.
- La voltamétrie cyclique et l'ECSA sont sensibles à des paramètres tels que la température, l'humidité relative, le débit de gaz inerte utilisé pour purger l'électrode de travail et la vitesse de balayage [88,89,102]. Par conséquent, les conditions dans lesquelles la voltamétrie cyclique est réalisées doivent maintenues constantes, afin d'assurer un suivi rigoureux de l'évolution de la couche catalytique. Dans ce travail, les mesures de voltamétrie cyclique sont réalisées à une température de cellule de 80 °C, une humidité relative de 50%, une vitesse de balayage de 50 mV/s et un débit d'azote de 3 nL/h.

II. Caractère non-intrusif de la voltamétrie cyclique

- Durant la voltamétrie cyclique la pile à combustible est arrêtée afin de balayer l'électrode de travail avec de l'azote. Cette démarche qui engendre le démarrage/arrêt de la pile à combustible peut induire des dégradations au niveau de l'électrode causées par le *fuel starvation* [95,103–107].
- La voltamétrie cyclique implique des réactions non-réversibles à des hauts potentiels, comme l'oxydation du carbone. De plus, le platine oxydé ne peut pas toujours être réduit complètement. La voltamétrie cyclique ne peut donc pas être considérée comme totalement non-intrusive, surtout quand elle est répétée un grand nombre de fois à des plages de potentiel supérieur à 0,8 V, comme montré dans les travaux de thèse de Lamibrac [95]. Dans le cadre de ce travail, le potentiel est balayé entre 0,1 et 0,8 V, afin de limiter ces dégradations systémiques.

2.3. Dispositif expérimental

Dans cette partie, nous introduisons la cellule linéaire segmentée et instrumentée utilisée dans le cadre de ce travail. Cette cellule a été développée dans l'objectif de suivre le fonctionnement des PEMFC avec une résolution spatiale le long des électrodes à travers de mesures de densité de courant et/ou de potentiel d'électrodes locales. Le principe de mesure de courant et de potentiel est également présenté. Finalement, un aperçu du schéma fluidique et les principaux composants ainsi que de l'installation électrique du banc d'essai est donné.

2.3.1. Cellule instrumentée et segmentée linéaire

Ce travail de thèse a été réalisé en utilisant une cellule linéaire instrumentée et segmentée (Figure 2.11) d'une surface active de 30 cm² (30 × 1 cm²) avec 5 canaux de distribution de gaz droits et parallèles côtés anode et cathode. La largeur des canaux est de 1 mm, leur profondeur

2.3. Dispositif expérimental

est de 0,7 mm et ils sont espacés de 1 mm. La cellule est fabriquée en acier inoxydable 316L, recouvert d'une fine couche d'or pour abaisser la résistance de contact électrique avec les couches de diffusion de gaz. Des plaques de thermalisation dans lesquelles circulent l'eau de chauffage/refroidissement sont fixées sur les plaques bipolaires anodique et cathodique. La plaque cathodique est composée de 20 segments (1,5 cm × 1 cm chacun) isolés électriquement, ce qui permet la mesure du courant indépendamment sur chacun d'entre eux. Le côté anodique n'est pas segmenté. La cellule est également équipée d'un canal auxiliaire du côté cathodique. Ce canal est parallèle aux canaux d'air et alimente les électrodes de référence en hydrogène, permettant ainsi la mesure des potentiels anodiques et cathodiques locaux. Le canal auxiliaire est lui aussi divisé en 20 segments électriquement isolés les uns des autres. Plus de détails concernant l'architecture globale de la cellule sont disponibles dans les références [¹⁰⁸⁻¹¹¹]. Cette nouvelle génération de cellule (2016/2021) s'inscrit dans le développement des cellules segmentées au LEMTA depuis 2006. Cette nouvelle cellule a permis d'améliorer l'étanchéité aux gaz, pour permettre un fonctionnement jusqu'à 1,5 bar (pression absolue). Les segments sont maintenus ensemble grâce à une couche de résine Epoxy.

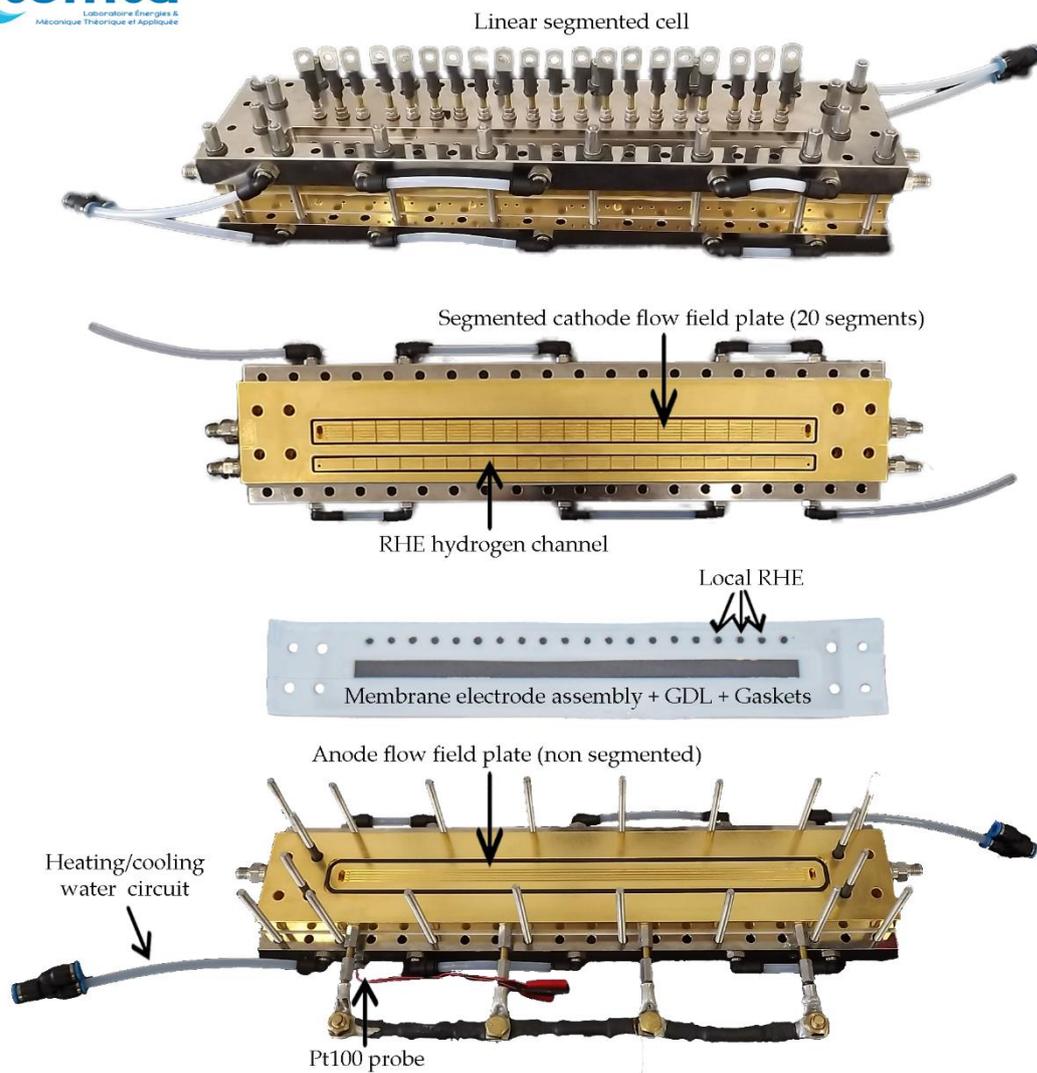


Figure 2.11 : Présentation de la cellule linéaire instrumentée et segmentée et l'AME.

2.3.2. Assemblages membrane-électrodes, GDL et joints

Deux types d'assemblages membrane électrodes ont été utilisés avec la cellule segmentée. Dans les deux cas, la surface active a une longueur de 30 cm et une largeur de 1cm, alors que la membrane est plus large (36 cm x 6 cm) pour permettre l'utilisation des électrodes de références :

- I. Dans le premier cas, les AME sont fabriqués selon nos spécifications par un fournisseur externe (IRD Fuel Cells) avec des membranes de type Nafion® XL100. Les charges en Pt sont de $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ pour l'anode et de $0,3 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ pour la cathode. Ces AME ont été réalisés avec un procédé CCM (*Catalyst Coated Membrane*), qui consiste à déposer la couche active directement sur la membrane. En outre, deux types de carbone sont utilisés comme support des nanoparticules de Pt à l'anode, du carbone à haute surface spécifique (HSAC, $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et du carbone graphitisé, alors seul du carbone HSA est utilisé à la cathode. Ce carbone à haute surface spécifique optimise les performances des cellules par rapport à un support graphitisé, mais au détriment de la durabilité. Les couches de diffusion de gaz sont des Sigracet 28 BC avec une épaisseur de $235 \mu\text{m}$, une largeur de 1,2 cm et une longueur de 30,4 cm. En utilisant des joints en PTFE, les couches de diffusion de gaz ont été comprimées de 26% à $175 \mu\text{m}$.
- II. Dans le deuxième cas, les AME sont fabriqués par le CEA de Grenoble, à partir de membranes renforcées de type Gore 735.18 (PFSA LSC, avec inclusion de nanoparticules de Pt en tant que capteurs de radicaux nocifs - radical scavengers) de $18 \mu\text{m}$ d'épaisseur, un mélange de 50% de Pt/C Vulcan XC-72 à la cathode, et de 30 % de Pt/C graphitisé HSA à l'anode. Les charges en Pt sont de $0,1 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ à l'anode et de $0,2 - 0,3 \text{ mg}_{\text{Pt}}.\text{cm}^{-2}$ à la cathode. Ces AME ont été élaborés avec un procédé CCM, avec cette fois-ci une technique d'enduction. Les couches de diffusion de gaz sont des Freudenberg H23C7 d'une longueur de 30,2 cm et une largeur de 1,2 cm avec une épaisseur de $220 \mu\text{m}$, comprimées de 30% à $155 \mu\text{m}$ en utilisant des joints en PTFE. Un renfort de $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur est collé sur la membrane autour de la couche active des deux côtés afin d'éviter sa rupture prématurée. Des AME sains et avec différents types de défauts pathologiques à l'anode (manque de couche active, sous-épaisseur de la couche active) ont été testés.

2.3.3. Mesure des courants locaux

La mesure des courants locaux est basée sur l'utilisation d'un ensemble de résistances de *shunt*, branchées en série avec les différents segments de la plaque cathodique. Ces résistances sont connectées entre-elles (en aval) à une même ligne de potentiel, si bien que les segments sont bien isolés électriquement les uns des autres. La couche active et la GDL ne sont pas segmentées, ce qui est un avantage dans ce type de cellule instrumentée, parce qu'il facilite la mise en place de la cellule en utilisant des AME standards. La Figure 2.12 montre une coupe longitudinale du montage ainsi que la connexion entre les résistances et les segments de la cellule.

2.3. Dispositif expérimental

Le courant sur chaque segment est déterminé par la mesure des pertes de tension aux bornes des résistances de *shunt* ($5\text{ m}\Omega$). Ces chutes de tension sont amplifiées avec un gain de 600 par le système d'acquisition pour une meilleure précision. Afin de garantir la précision de la mesure et de confirmer que la majeure partie du courant local détecté par la résistance de shunt ne se propage pas latéralement dans l'électrode. La résistance électrique de circuit externe entre deux segments (en vert), doit être nettement inférieure à la valeur de la résistance électrique de la GDL entre deux segments adjacents (en rouge). Ceci est bien vérifié dans notre cas : la résistance externe, composée de deux résistances de *shunt* ($2 \times 5\text{ m}\Omega$) et une résistance des fils et de contact ($\approx 10\text{ m}\Omega$), est de l'ordre de $20\text{ m}\Omega$, tandis que la résistance de la GDL est de l'ordre de $200\text{ m}\Omega$ pour une GDL de type Sigracet 24 BC.

Il existe cependant d'autres manières pour mesurer les courants locaux. Les techniques les plus courantes décrites dans la littérature sont : les circuits imprimés, les capteurs à effet Hall et les sondes de potentiel. Plus de détails sur ces différentes techniques ainsi que leurs avantages, inconvénients et exigences de mise en œuvre sont donnés dans la référence [112].

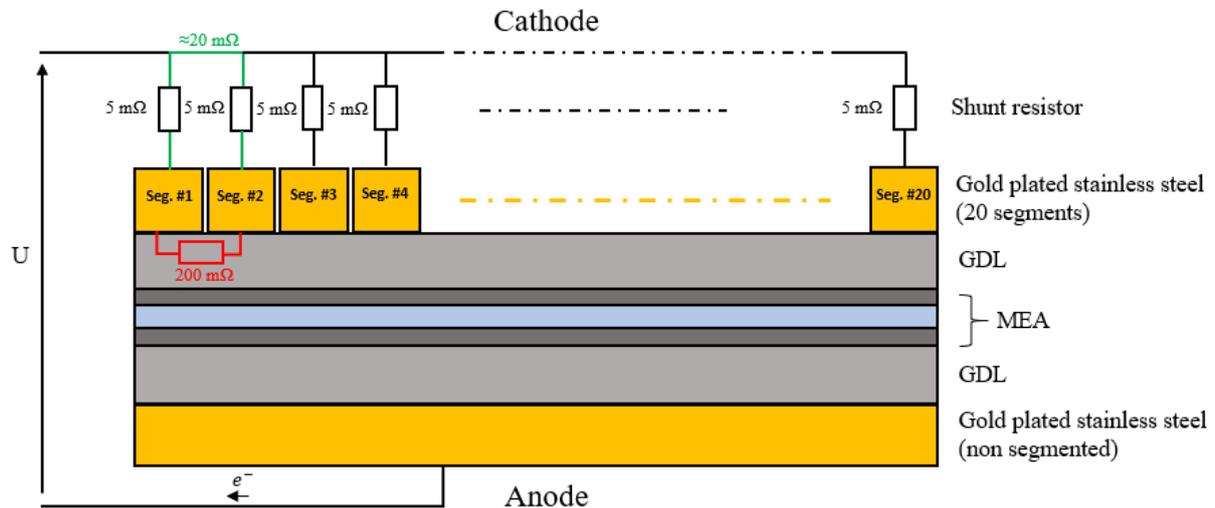


Figure 2.12 : Vue en coupe longitudinale de la cellule segmentée utilisée dans ce travail. La résistance externe entre deux segments (en vert), composée de deux résistances de shunt ($2 \times 5\text{ m}\Omega$) et des fils de connexion et de contact ($\approx 10\text{ m}\Omega$), est inférieure à la résistance interne (en rouge), qui est celle de la GDL ($200\text{ m}\Omega$ pour une GDL de type Sigracet 24BC). Schéma adapté de la référence [113].

2.3.4. Électrodes de référence et mesure des potentiels d'électrode

Les électrodes de référence permettent de mesurer les potentiels de l'anode et de la cathode. Dans ce travail, le potentiel des électrodes est utilisé comme un indicateur de leur dégradation. Dans ce qui suit, un aperçu est donné sur les différents types et configurations d'électrodes de référence que l'on peut trouver dans la littérature, suivi d'une description détaillée des électrodes de référence utilisées dans cette étude et du principe de mesure des potentiels locaux avec la cellule segmentée.

Électrodes de référence

La tension mesurée aux bornes d'une cellule de pile à combustible est la différence entre les potentiels métalliques de la cathode et de l'anode. Elle ne donne pas d'information sur le potentiel de chaque électrode. Afin d'étudier séparément les potentiels de chaque électrode, une électrode de référence avec un potentiel défini, stable dans le temps et reproductible doit être utilisée. De cette manière, le potentiel de l'électrolyte peut être mesuré par rapport au potentiel de l'électrode de référence ce qui permet de déterminer le potentiel des électrodes à partir de la différence entre leur potentiel métallique et le potentiel de l'électrolyte. En général, il existe deux stratégies pour mettre en œuvre une électrode de référence dans les PEMFC :

- I. **Électrode de référence externe** : l'électrode de référence est connectée indirectement avec la membrane en utilisant par exemple un pont d'électrolyte liquide [114,115]. Pour cette stratégie, toute sorte d'électrode de référence classique dans une solution acide avec un potentiel connu peut être utilisée. Un diagramme schématique d'une électrode de référence externe développé par Brightman et Hinds [114] est présenté sur la Figure 2.13. Cependant, la connexion doit être soigneusement établie pour éviter que le liquide interfère avec la cellule ou sèche, ce qui pourrait induire un gradient de concentration entre l'électrode de référence et la cellule. De plus, la différence de potentiel de jonction à l'interface liquide/membrane (effet Donnan) doit être également pris en compte.

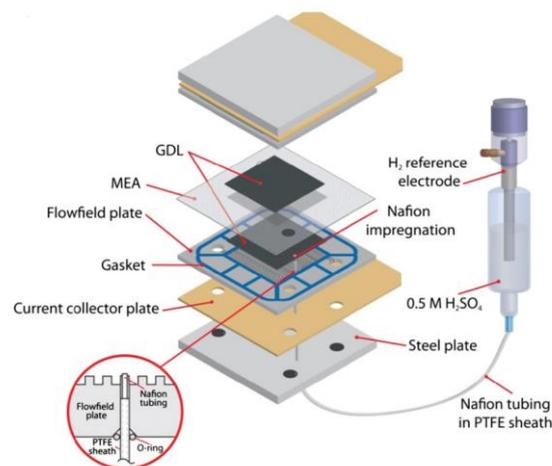


Figure 2.13 : Schéma d'une électrode de référence externe à la cellule développé par Brightman et Hinds [114].

- II. **Électrode de référence interne** : l'électrode de référence est connectée directement à la membrane. Plusieurs conceptions d'électrodes de référence de ce type ont été développées :
 - L'électrode dynamique à hydrogène (Dynamic Hydrogen Electrode, DHE) est composée de deux fils de platine en contact avec la membrane. Un faible courant électrique est imposé entre ces deux fils par une source de tension externe afin d'électrolyser les molécules d'eau [116-118]. L'électrode sur laquelle les molécules d'hydrogène sont formées constitue l'électrode de référence. La DHE est moins sensible à l'empoisonnement par des contaminants tels que le monoxyde de carbone car

l'hydrogène est généré à sa surface, et en inversant le sens du courant, ces espèces contaminantes sont oxydées et désorbées. Cela signifie que la DHE maintient un potentiel plutôt stable. D'ailleurs, deux configurations pour placer l'électrode dynamique à hydrogène dans la cellule sont possibles : la DHE peut être prise en sandwich entre deux membranes ou installée au bord de la membrane au voisinage d'une électrode, comme indiqué Figure 2.14. La première configuration entraîne des pertes résistives supplémentaires dues à une double épaisseur de membrane. Malgré ses avantages, la mise en œuvre et la manipulation des électrodes dynamiques à hydrogène restent complexe.

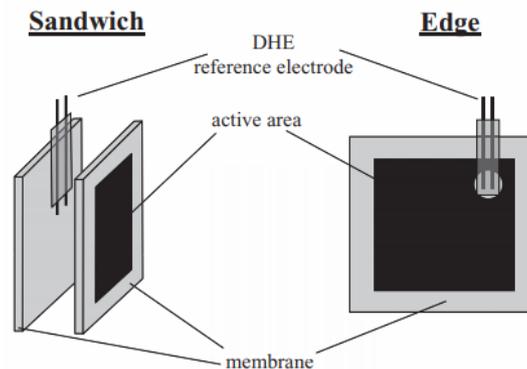


Figure 2.14 : Configurations des AME avec une électrode de référence de type DHE intégrée dans une cellule de pile à combustible. Dans la configuration à gauche la DHE est prise en sandwich entre deux membranes et dans la configuration à droite, elle est placée au bord de la membrane au voisinage d'une électrode [116].

- L'électrode réversible à hydrogène (Reversible Hydrogen Electrode, RHE) est obtenue en envoyant de l'hydrogène sur une électrode en contact avec la membrane, sans y faire circuler de courant [116,119-121]. Liang et al, [119] ont développé une cellule segmentée avec une RHE installée à l'entrée d'hydrogène à l'anode comme le montre la Figure 2.15. Cependant, le maintien d'un potentiel stable à la RHE nécessite une hydratation adéquate sur toute la membrane pour assurer une bonne conduction protonique. En outre, la RHE est sensible à la présence de contaminants dans le flux gazeux. De plus, la fluctuation de la concentration locale d'hydrogène rend le potentiel de la RHE imprévisible. Par conséquent, afin d'éviter ces limitations, la RHE est alimentée avec de l'hydrogène pur, par un canal indépendant du reste de la cellule.

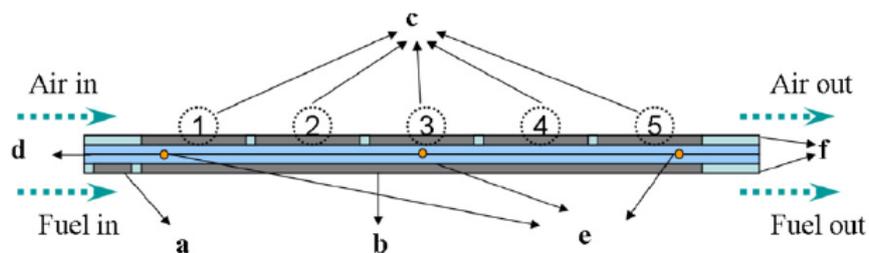


Figure 2.15 : structure d'un AME avec une électrode de référence de type RHE à l'entrée d'hydrogène à l'anode (a : électrode de référence à hydrogène; b : anode; c : cathode segmentée; d : membrane échangeuse de protons; e : capteur de tension; f : cadre en plastique). Adapté de la référence [119].

En pratique, l'électrode de référence à hydrogène de type RHE est la meilleure approche pour les PEMFC, en particulier dans le cas des cellules segmentées, en raison de sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre. En plus, il est possible de connaître le potentiel de l'électrode à hydrogène avec précision. À noter, qu'en solution aqueuse la réaction d'oxydation de l'hydrogène prend la forme :



Selon l'équation de Nernst, le potentiel du couple redox dépend de la concentration des ions hydrogène impliqués dans la réaction et donc du pH de la solution. Il s'exprime comme suit :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{SHE}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}{}^2}{P_{\text{H}_2}} \right) \quad (2.18)$$

où E_{SHE}^0 est le potentiel standard du couple redox $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$. Sa valeur est nulle par convention à toute température. P_{H_2} représente la pression partielle de $\text{H}_2(\text{g})$ en bar, a_{H^+} l'activité des ions d'hydrogène (avec $\text{pH} = -\ln(a_{\text{H}^+})$), R la constante des gaz parfaits, et F la constante de Faraday. La Figure 2.16 représente la variation de ce potentiel en fonction du pH pour le couple $\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})$ pour $P_{\text{H}_2} = 1$ bar et $T = 298,15$ K. Elle montre qu'à mesure que le pH augmente, la valeur de $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ diminue de 0,059 V par unité de pH :

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{SHE}}^0 - 0.059 \text{ pH} \quad (2.19)$$

Il est important de mentionner que la pente de la courbe $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ en fonction du pH est de 0,059 V par unité de pH uniquement à $T = 298,15$ K car sa valeur dépend de la température. Cependant, dans le cas des PEMFC la température de fonctionnement est comprise entre 333 et 353 K (60 et 80 °C). Par exemple, dans le cas de $T = 353$ K (80 °C), la pente de la courbe de $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ en fonction du pH est de 0,071 V par unité de pH [122]. On outre, d'après l'équation de Nernst (2.18), le potentiel de l'électrode réversible à hydrogène est strictement égal au potentiel de l'électrode standard à hydrogène (Standard Hydrogen Electrode, SHE), c'est à dire $E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{SHE}}^0 = 0$ V, si la pression partielle d'hydrogène et l'activité des H^+ sont toutes les deux égales à l'unité.

La cellule segmentée utilisée dans ce travail de thèse est équipée d'une série de 20 RHE, placées sur la membrane au bord de la surface active coté cathode, en face de chaque segment (Figure 2.11), ce qui donne accès aux potentiels locaux des 20 segments de la cellule. Les électrodes de référence utilisées sont des GDE de type SGL 29 BC découpées en cercles de 5 mm de diamètre. La couche catalytique de la GDE, chargée avec $0,3 \text{ mgPt.cm}^{-2}$, est mise en contact de la membrane, à environ 1,3 cm de la cathode. La Figure 2.17 présente une coupe transversale de la cellule segmentée et le principe de mesure de potentiels des deux électrodes dans un segment. Les RHE sont alimentées en hydrogène humide à travers un canal indépendant, afin de maintenir l'hydratation de la membrane à l'extérieur de la surface active durant le fonctionnement de la pile à combustible. Dans cette cellule, la pression d'hydrogène varie peu ($P_{\text{H}_2} \approx 1$ bar) et l'activité des ions d'hydrogène est élevée dans le ionomère $a_{\text{H}^+} \approx 1$,

2.3. Dispositif expérimental

ce qui permet de créer une électrode (approximativement) réversible à hydrogène avec un potentiel stable et connu, égal ou proche de celui de l'électrode standard à hydrogène.

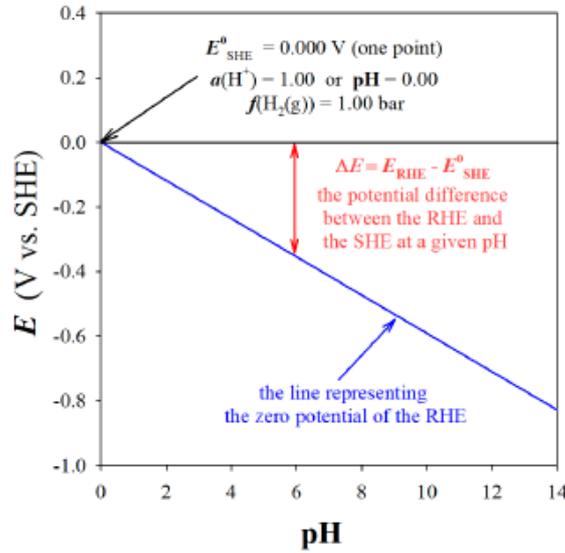


Figure 2.16 : Variation du potentiel redox E en fonction du pH pour le couple $H^+(aq)/H_2(g)$ pour $P_{H_2(g)} = 1 \text{ bar}$ et $T = 298,15 \text{ K}$. Adapté de la référence [122].

Potentiel d'électrodes et leur mesure

D'une manière générale, une électrode est une interface entre un milieu conducteur d'électrons (le métal, m) et un milieu conducteur d'ions (l'électrolyte, e). Le potentiel de l'électrode E est défini comme la différence entre le potentiel de la phase métallique ϕ_m et celui de l'électrolyte ϕ_e :

$$E = \phi_m - \phi_e \quad (2.20)$$

Dans le cas des PEMFC, dans lesquelles la membrane électrolyte est placée entre l'anode et la cathode, les potentiels cathodique E^c et anodique E^a sont donnés par :

$$E^{c/a} = \phi_m^{c/a} - \phi_e^{c/a} \quad (2.21)$$

En pratique, la tension de la cellule peut être exprimée à partir de la différence des potentiels de la phase métallique des électrodes :

$$U_{\text{cell}} = \phi_m^c - \phi_m^a \quad (2.22)$$

La tension de la cellule peut s'exprimer également à partir des potentiels des différentes phases de chaque électrode, en supposant que la résistance d'électronique des autres matériaux et des interfaces soit négligeable :

$$U_{\text{cell}} = E^c - E^a - E_m = (\phi_m^c - \phi_e^c) - (\phi_m^a - \phi_e^a) - R_m J \quad (2.23)$$

avec, $(\phi_e^a - \phi_e^c) = R_m J \quad (2.24)$

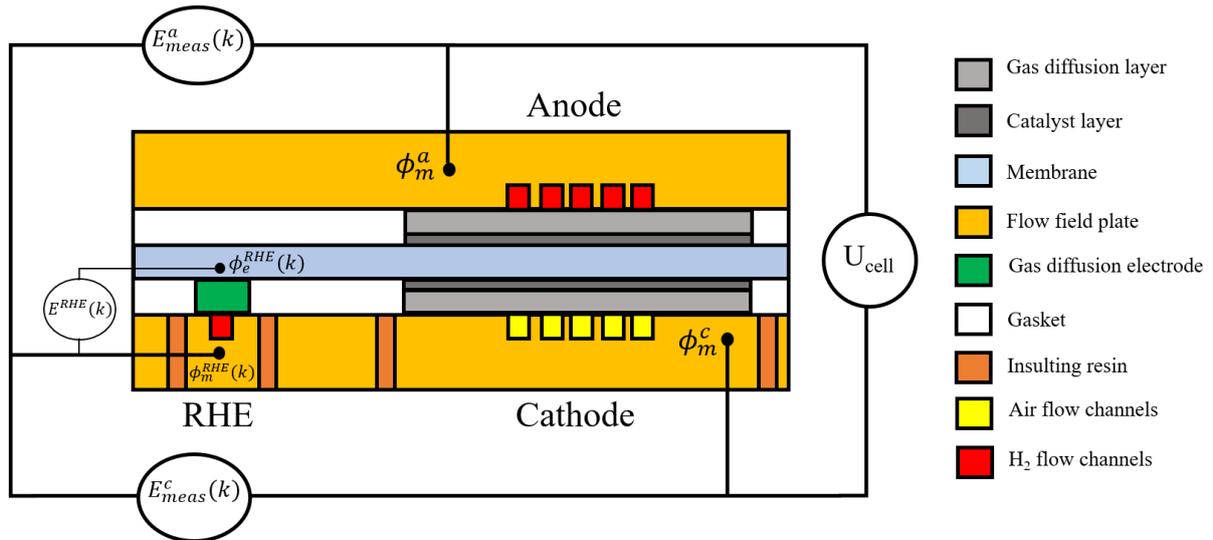


Figure 2.17 : Vue en coupe transversale de la cellule segmentée équipée d'électrodes de référence de type RHE alimentées en hydrogène à travers un canal indépendant. Pour chaque segment k , l'électrode de référence donne accès au potentiel local d'électrolyte $\phi_e^{\text{RHE}}(k)$ et donc aux potentiels anodique E^a et cathodique E^c . Adapté de la référence [113].

En pratique, il est possible de connaître sur chaque segment de la cellule la différence de potentiel entre les phases métalliques des électrodes ϕ_m^c ou ϕ_m^a - accessible au niveau des plaques bipolaires - et l'électrolyte de l'électrode de référence locale au niveau du segment k $\phi_e^{\text{RHE}}(k)$ (Figure 2.17). ϕ_m^c et ϕ_m^a sont supposés uniformes le long des canaux de gaz en raison de la conductivité électronique élevée des électrodes, des GDL et des plaques bipolaires. En revanche, ϕ_e^{RHE} est nécessairement variable le long des canaux de gaz en raison de la résistance ionique élevée de la membrane dans les directions du plan, même dans des conditions parfaitement humidifiées. Cependant, la variation de $\phi_e^{\text{RHE}}(k)$ sur un seul segment est supposée négligeable, ce qui est raisonnable compte tenu de leur petite surface : un vingtième de la surface totale de la cellule, soit $1,5 \text{ cm}^2$. Par conséquent, la différence de potentiel mesurée sur chaque segment $E_{\text{meas}}^{c/a}(k)$ s'exprime comme suit :

$$E_{\text{meas}}^{c/a}(k) = \phi_m^{c/a} - \phi_e^{\text{RHE}}(k) \quad (2.25)$$

En outre, le potentiel de l'électrode réversible à hydrogène E^{RHE} est proche de la valeur standard, égale à 0 V , par convention. Donc, pour chaque segment k , on a :

$$E^{\text{RHE}}(k) = \phi_m^{\text{RHE}}(k) - \phi_e^{\text{RHE}}(k) = 0 \text{ V} \quad (2.26)$$

Il en suit :

$$\phi_m^{\text{RHE}}(k) = \phi_e^{\text{RHE}}(k) \quad (2.27)$$

Et donc :

$$E_{\text{meas}}^{c/a}(k) = \phi_m^{c/a} - \phi_m^{\text{RHE}}(k) \quad (2.28)$$

Par conséquent, on peut exprimer la tension de la cellule par la différence des potentiels des phases métalliques, mesurées au niveau des plaques bipolaires, que l'on suppose équipotentielles :

$$U_{\text{cell}} = E_{\text{meas}}^c(k) - E_{\text{meas}}^a(k) = \phi_m^c - \phi_m^a \quad (2.29)$$

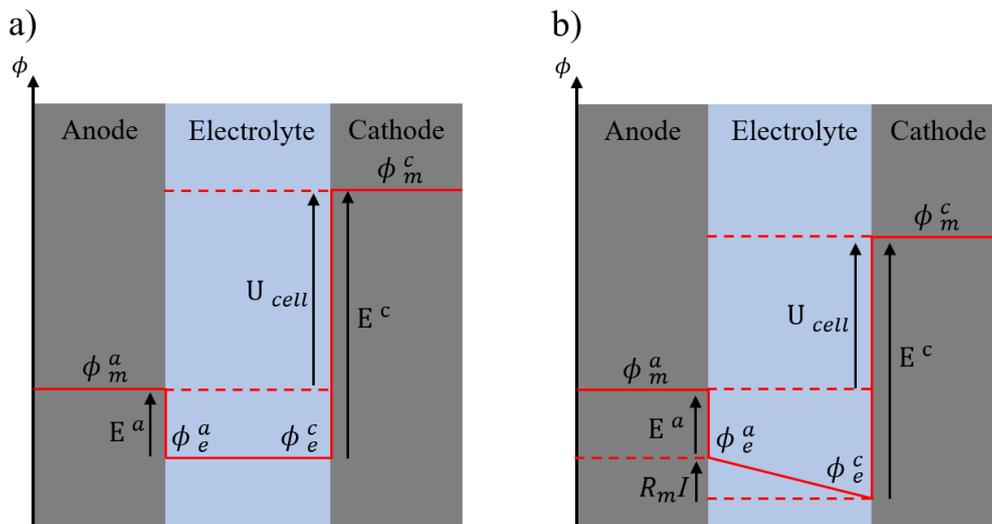


Figure 2.18 : Représentation des potentiels cathodique et anodique en fonction des potentiels de la phase métallique et de la phase ionique ; a) en absence et b) en présence de courant. Adapté de la référence [123].

Afin de déterminer l'expression explicite des potentiels des électrodes mesurés $E_{\text{meas}}^{c/a}(k)$ en fonction des potentiels réels des électrodes $E^{c/a}$, une simulation numérique de la distribution de potentiel dans la membrane électrolyte a été réalisée en utilisant un modèle stationnaire 2D via COMSOL Multiphysics®. L'électrode à hydrogène est installée sur la membrane au bord de la couche active cathodique en supposant un alignement parfait entre les deux électrodes de la cellule (Figure 2.19- en haut). Le domaine est supposé isotrope et la conductivité ionique σ égale à 1 S.m^{-1} ($0,01 \text{ S.cm}^{-1}$), ce qui est une valeur plutôt faible, susceptible de maximiser les gradients de potentiel dans la membrane. La densité de courant est liée au gradient de potentiel selon la loi d'Ohm (1.31). D'après la simulation illustrée sur la Figure 2.19- en bas, le potentiel de la membrane varie linéairement dans la région située entre les deux électrodes. De plus, on constate que de part et d'autre et à distance des électrodes, le potentiel est égal la valeur prise au centre de la membrane, à égale distance des deux électrodes. Cependant, près du bord des électrodes, la distribution de potentiel est fortement non linéaire, comme le montre les lignes isopotentielles représentées en noir. Par conséquent, les RHE doivent être suffisamment éloignées de l'anode et de la cathode pour se situer dans la région de potentiel constant. Selon Liu et al. [124] cette distance doit être supérieure à 1,5 fois l'épaisseur de la membrane pour les PEMFC. En outre, le côté sur lequel la RHE est placée n'affecte pas le signal si l'alignement entre les deux électrodes est parfait : ainsi, les potentiels au niveau des RHE $\phi_e^{\text{RHE}}(k)$ seraient égal à $\frac{\phi_e^c(k) + \phi_e^a(k)}{2}$, avec $\phi_e^c(k)$ et $\phi_e^a(k)$ désignant le potentiel électrolytique dans le segment k à l'interface de la cathode et de l'anode, respectivement. Et donc le potentiel mesuré de chaque côté de la membrane $E_{\text{meas}}^{c/a}(k)$ lorsqu'une RHE est positionnée dans la région de potentiel constant comprend en plus du potentiel de l'électrode, la variation de potentiel due aux chutes ohmiques dans la moitié de l'épaisseur de la membrane.

Dans la configuration réelle, seuls $E_{\text{meas}}^a(k)$ et U_{cell} sont enregistrés. $E_{\text{meas}}^c(k)$ est déduit par :

$$E_{\text{meas}}^c(k) = E_{\text{meas}}^a(k) + U_{\text{cell}} \quad (2.30)$$

Le potentiel mesuré localement à l'anode $E_{\text{meas}}^a(k)$ en présence d'un courant $J(k)$, peut être exprimé par la différence entre le potentiel de l'anode $E^a(k)$ et la variation de potentiel dû aux pertes ohmiques dans la moitié de l'épaisseur de la membrane $R_m I(k)/2$:

$$E_{\text{meas}}^a(k) = \phi_m^a - \phi_e^{\text{RHE}}(k) = \phi_m^a - \phi_e^a(k) + \phi_e^a(k) - \phi_e^{\text{RHE}}(k) \quad (2.31)$$

$$E_{\text{meas}}^a(k) = E^a(k) - \frac{R_m J(k)}{2} \quad (2.32)$$

Le même raisonnement côté cathode conduit à :

$$E_{\text{meas}}^c(k) = \phi_m^c - \phi_e^{\text{RHE}}(k) = E^c(k) + \frac{R_m J(k)}{2} \quad (2.33)$$

Une façon de déterminer les potentiels des électrodes $E^c(k)$ et $E^a(k)$ consiste à remplacer la résistance de la membrane R_m dans les équations (2.32) et (2.33) par la résistance haute fréquence R_{hf} (en supposant que la résistance de la membrane est inférieure à R_{hf}) qu'il est possible de déterminer à travers la spectroscopie d'impédance [116], comme montré dans la section 2.2.3. Toutefois, compte tenu des progrès réalisés sur les membranes, les résistances électriques et de contact des différents composants de la cellule ne sont plus négligeables devant la résistance de la membrane, si bien que R_{hf} est a priori supérieure à la résistance de la membrane.

Jusqu'à présent, seul le cas idéal a été traité en supposant un alignement parfait de l'anode et de la cathode. Toutefois, un léger désalignement peut avoir lieu entre ces deux électrodes durant le processus de fabrication des AME, comme montré sur la Figure 2.20- en haut. Ce désalignement entre les électrodes est représenté par δ , e est l'épaisseur de la membrane et ϵ est la distance entre la RHE et l'électrode qui dépasse, ici la cathode.

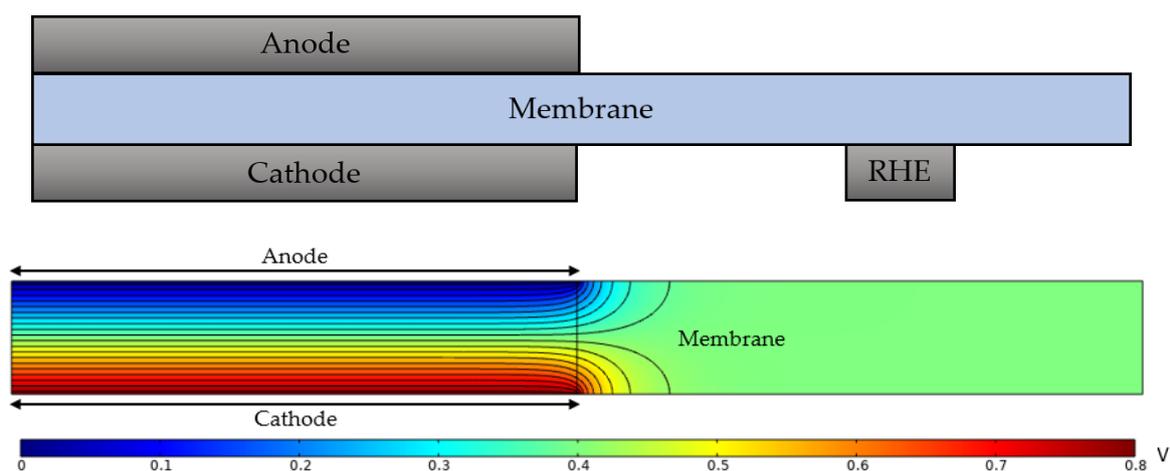


Figure 2.19 : En haut : Schéma de la structure de l'AME avec une électrode de référence placée au bord de la cathode dans le cas d'alignement parfait entre l'anode et la cathode. En bas : Résolution numérique de la distribution de potentiel dans la membrane dans la configuration du ci-dessus.

En outre, la Figure 2. 20- en bas représente la simulation de la distribution de potentiel dans la membrane (réalisée dans les conditions décrites précédemment) dans le cas d'un désalignement des électrodes, avec un facteur de désalignement δ/e égale 1,5. D'après la simulation, dans la région située entre les électrodes, loin du bord, le potentiel de la membrane varie linéairement, alors que près des bords, la distribution de potentiel est fortement non linéaire. De plus, on constate que le potentiel de la membrane est gouverné par celui de l'interface avec l'électrode la plus proche. Cela est d'ailleurs en accord avec de précédents travaux [124,125].

D'après Liu et al [124], dans le cas d'un faible désalignement, c.à.d. si $\delta/e < 0,2$, il n'y a pas de changement significatif par rapport au cas d'un alignement parfait. En revanche, si le facteur de désalignement δ/e est supérieur ou égal à 1,5, le potentiel mesuré de l'électrode de référence est très proche de celui de l'interface avec l'électrode la plus proche (anode ou cathode). De plus, le potentiel mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode la plus éloignée contient la totalité des chutes ohmique à travers la membrane. Par conséquent, pour obtenir les potentiels des électrodes, une électrode de référence doit être placée dans la région à potentiel constant, c.à.d. à la distance de $\epsilon \geq 1,5e$ de l'électrode la plus proche lorsque $\delta/e \geq 1,5$. Ces résultats sont confirmés par notre simulation présenté sur la Figure 2.20- en bas (la cathode dépasse l'anode). Dans ce cas, le potentiel de la cathode est donné par l'équation (2.34) et celui de l'anode par l'équation (2.35) :

$$E^c(k) = E_{meas}^c(k) \quad (2.34)$$

$$E^a(k) = E_{meas}^a(k) + R_m J(k) \quad (2.35)$$

En revanche, si l'anode dépasse la cathode, le potentiel de la cathode est donné par l'équation (2.36) et celui de l'anode par l'équation (2.37) :

$$E^c(k) = E_{meas}^c(k) - R_m J(k) \quad (2.36)$$

$$E^a(k) = E_{meas}^a(k) \quad (2.37)$$

Finalement, une transition existe entre les deux cas extrêmes discutés ci-dessus à des valeurs intermédiaires de δ/e , c'est-à-dire $0,2 < \delta/e < 1,5$. D'une manière générale, les potentiels des électrodes sont donnés par les équations (2.38) et (2.39) :

$$E^c(k) = E_{meas}^c(k) - (1-\alpha) R_m J(k) \quad (2.38)$$

$$E^a(k) = E_{meas}^a(k) + \alpha R_m J(k) \quad (2.39)$$

Avec : $0 \leq \alpha \leq 1$.

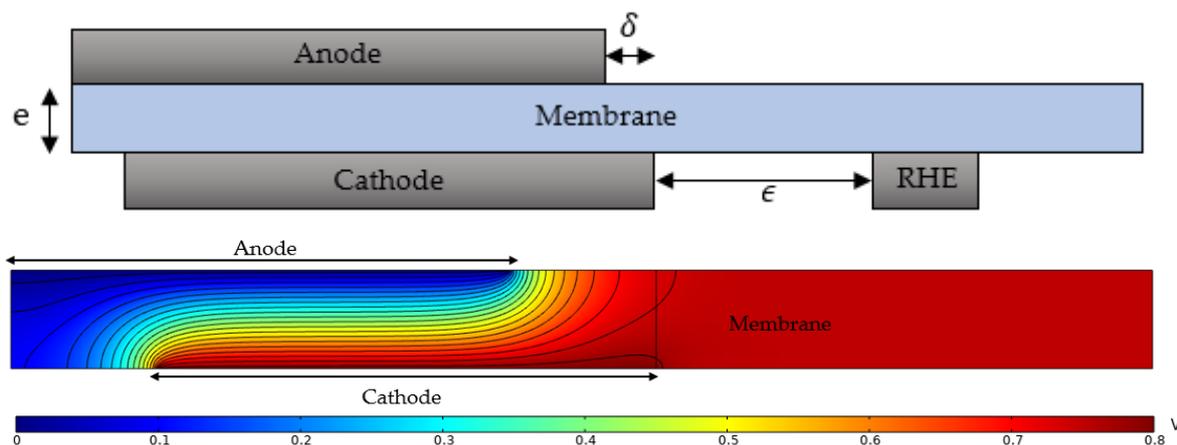


Figure 2.20 : En haut : Schéma de structure de l'AME dans le cas des électrodes désalignées (la cathode dépasse l'anode) avec une électrode de référence placée au bord de la cathode. En bas : Résolution numérique de la distribution de potentiel dans la membrane dans le cas de désalignement des deux électrodes de la cellule avec un facteur de désalignement δ/e égale à 1,5.

Dans la suite, une étude est présentée sur l'impact des chutes ohmiques dans la membrane sur les potentiels d'électrode dans les cas d'un alignement parfait et de désalignement des électrodes (lorsque $\delta/e \geq 1,5$). L'étude s'applique aux AME IRD et CEA présentées dans la section 2.3.2.

Dans le cas d'un alignement parfait des électrodes, le potentiel mesuré à la cathode et à l'anode $E_{\text{meas}}^{c/a}$ pour un segment donné k et le potentiel corrigé $E^{c/a}$ ont été comparé à différentes densités de courant, comprises entre 0,25 et 1,3 A/cm², en remplaçant E_{meas}^a et E_{meas}^c par leur valeur déterminée avec les équations (2.32) et (2.33), respectivement. R_m est remplacé soit par la résistance théorique R_{theo} de la membrane, soit par la résistance haute fréquence R_{hf} :

- La résistance théorique de la membrane, est déterminée à partir de l'équation (2.40). σ représente la conductivité ionique de la membrane, e son épaisseur et A sa section transversale. On suppose que la membrane Gore 735.18 de 18 μm d'épaisseur de l'AME CEA et la membrane Nafion XL100 de 27 μm d'épaisseur de l'AME IRD sont bien hydratées (c.à.d. de conductivité ionique égale à 0,1 S.cm⁻¹ pour les deux types de membrane).

$$R_m = \frac{e}{\sigma A} \quad (2.40)$$

- La résistance haute fréquence est déterminée à partir des spectres d'impédance mesurés à différentes densités de courant, comprises entre 0,5 et 1,3 A/cm², à 80 °C et 50% d'HR.

Le Tableau 2.2 représente les valeurs de la résistance ionique dans l'épaisseur de la membrane dans le cas des AME CEA et IRD à la densité de courant de 0,5 A/cm². On constate que la résistance R_{hf} est plus grande que la résistance R_{theo} quel que soit l'AME utilisé. Comme

2.3. Dispositif expérimental

mentionné plus haut, cela s'explique par le fait que la résistance haute fréquence R_{hf} prend en compte non seulement la résistance de la membrane, mais également les résistances électriques et de contact des différents composants de la cellule. Ainsi, l'utilisation de la résistance R_{hf} conduit à une surestimation des pertes ohmiques dans la moitié de l'épaisseur de la membrane et donc à une majoration de l'écart entre $E_{meas}^{c/a}$ et $E^{c/a}$. De plus, on observe que la résistance R_m dans le cas de l'AME IRD est supérieure à celle de l'AME CEA. Cela peut être dû aux pertes ohmiques dans l'épaisseur la membrane Nafion XL100 (27 μm d'épaisseur) qui est environ 33% plus épaisse que la membrane Gore 735.18 (18 μm d'épaisseur). Par conséquent, afin de maximiser l'écart entre $E_{meas}^{c/a}$ et $E^{c/a}$ nous allons dans la suite étudier l'impact de chutes ohmiques de la membrane sur les potentiels d'électrode dans le cas de l'AME IRD en utilisant la résistance R_{hf} .

	R_m (m Ω)	
	AME CEA	R_{theo}
R_{hf}		40
AME IRD	R_{theo}	19
	R_{hf}	51

Tableau 2.2 : Résistance ionique de la membrane R_m et pertes ohmiques dans la moitié de son épaisseur dans le cas des AME CEA et IRD. La résistance R_{hf} est mesurée par spectroscopie d'impédance à $J = 0,5 \text{ A/cm}^2$.

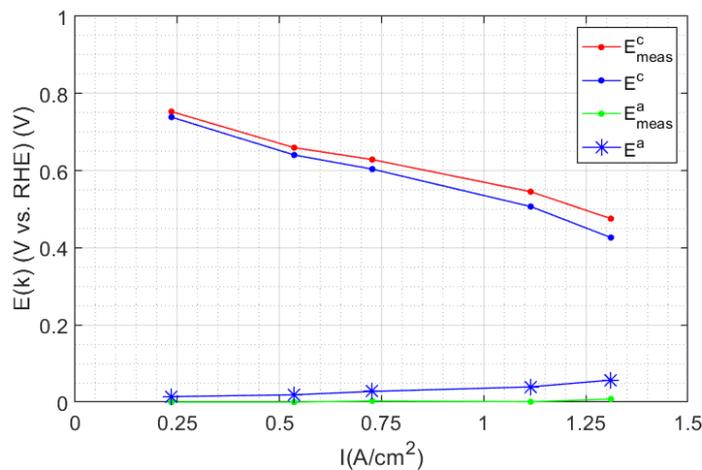


Figure 2.21 : Évolution des potentiels mesurés et corrigés à la cathode et à l'anode en fonction de la densité de courant, variant de 0,25 et 1,3 A/cm^2 dans le cas d'AME IRD, en supposant un alignement parfait des électrodes. Les potentiels corrigés sont estimés en utilisant la résistance R_{hf} identifiée à partir de spectres d'impédance aux différentes densités de courant.

La Figure 2.21, montre une augmentation de l'écart entre les courbes de potentiel mesurés $E_{meas}^{c/a}$ et corrigés $E^{c/a}$ avec la densité de courant dans le cas de l'AME IRD. L'écart entre E_{meas}^c et E^c passe de 1,9 % à 0,25 A/cm^2 à environ 10% à 1,3 A/cm^2 si la résistance de la membrane est remplacée par R_{hf} mesurée à la densité de courant correspondante. C'est écart peut être

considéré comme faible, d'autant plus que les pertes ohmiques sont surestimées en utilisant R_{hf} . De plus, les pertes ohmiques sont réparties d'une manière égale sur $E_{meas}^{c/a}$.

La Figure 2.22 montre une étude équivalente de l'évolution des potentiels d'électrode avec la densité de courant pour les AME IRD en supposant un désalignement entre anode et cathode. Afin d'estimer le potentiel corrigé des électrodes, on suppose un facteur de désalignement supérieur à 1,5 et que la RHE est positionnée dans la région de potentiel constant de la membrane.

La Figure 2.22 à gauche présente l'évolution des potentiels mesuré E_{meas}^c et corrigé E^c à la cathode et le potentiel mesuré à l'anode $E_{meas}^a = E^a$ dans le cas où l'anode dépasse la cathode, alors que la Figure 2.22 à droite présente l'évolution des potentiels mesuré E_{meas}^a et corrigé E^a à l'anode et le potentiel mesuré à la cathode $E_{meas}^c = E^c$ dans le cas où la cathode dépasse l'anode. Dans les deux cas, on constate une augmentation de l'écart entre le potentiel mesuré et le potentiel corrigé avec la densité de courant deux fois plus importante que dans le cas d'un alignement parfait. À la densité de courant de $1,3 \text{ A/cm}^2$ l'écart entre les deux courbes de potentiel éteint $0,1 \text{ V}$ vs. RHE dans les deux configurations. Notons que ces résultats sont donnés à titre d'exemple pour alerter sur la fiabilité des valeurs mesurées, vu la difficulté de connaître le désalignement réel entre les électrodes.

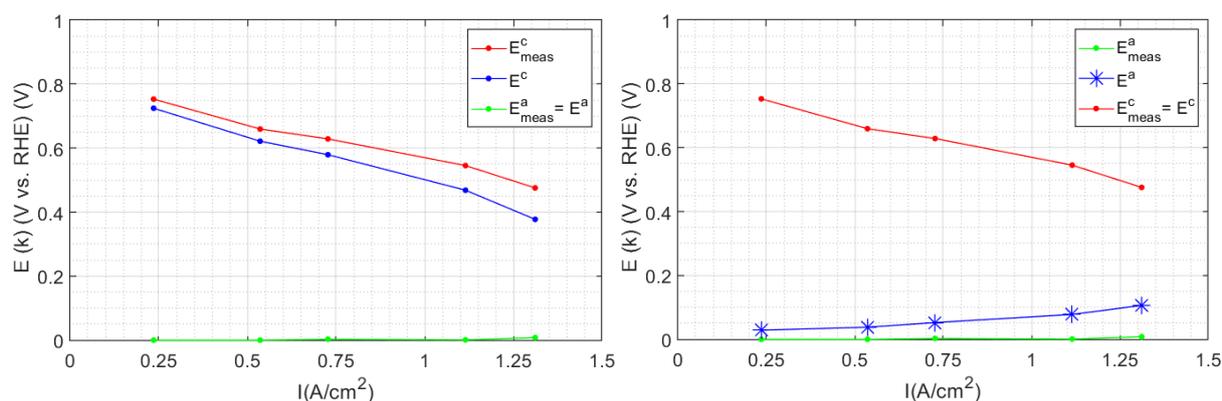


Figure 2.22 : Évolution des potentiels anodique et cathodique, mesurés et corrigés, en fonction de la densité de courant, variant de $0,25$ et $1,3 \text{ A/cm}^2$ dans le cas d'AME IRD. À gauche : l'anode est supposée plus proche de la RHE ; à droite : c'est le cas opposé. Le facteur de désalignement des électrodes est supposé supérieur à 1,5 et la RHE est positionnée sur la membrane dans la région de potentiel constant. Les potentiels corrigés sont estimés à l'aide de la résistance R_{hf} identifiée à partir de spectres d'impédance aux différentes densités de courant.

D'autre part, dans ce travail de thèse, un cyclage en potentiel est utilisé pour induire des dégradations dans des différents composants de la cellule. Les dégradations sont a priori les plus importantes à fortes valeurs de potentiel (\leftrightarrow à faible densité de courant), surtout à la cathode. L'écart entre les potentiels mesuré et réel des électrodes peut être considéré comme faible, voire négligeable dans ces conditions. Par conséquent, on peut supposer que l'impact de la résistance de la membrane sur les dégradations induites par le cyclage en potentiel est également négligeable.

Plusieurs conclusions peuvent être faites de ces analyses sur les électrodes de référence et la mesure des potentiels d'électrode :

- Le côté sur lequel la RHE est placée n'affecte pas le signal mesuré si celle-ci est posée dans la zone de potentiel constant, c'est à dire à une distance de l'électrode d'au moins 1,5 fois l'épaisseur de la membrane.
- En absence de courant produit par la cellule, les potentiels mesurés E_{meas}^a et E_{meas}^c sont égaux aux potentiels réels de l'anode et de la cathode E^a et E^c .
- Lorsque la cellule produit un courant, les pertes ohmiques dans la membrane impactent les potentiels mesurés des deux électrodes. Cet impact dépend de l'alignement entre les électrodes.
- Aux faibles densités de courant, l'écart entre les potentiels mesurés et réels est négligeable. À forte densité de courant (supérieure à 1 A/cm^2), il peut atteindre au plus 100 mV lorsque $\delta/e \geq 1,5$.

2.3.5. Lignes de gaz

La Figure 2.23 représente le schéma des connexions fluidiques du banc d'essai ainsi que les principaux composants. La cellule est alimentée en configuration contre-courant, de sorte que le segment #1 correspond à l'entrée d'air à la cathode et à la sortie d' H_2 à l'anode. De même, le segment #20 correspond à la sortie d'air à la cathode et à l'entrée d' H_2 à l'anode.

Les conditions de fonctionnement de la cellule se rapprochent autant que possible de celles utilisées dans le domaine de l'automobile. Sa température est maintenue à 80°C grâce à un système de thermorégulation externe de type JulaboTM et d'une sonde de platine Pt100 insérée dans la cellule côté anode. On utilise un circuit d'eau pour réguler la température de la cellule. Les débits de gaz sont contrôlés par 7 débitmètres Brook InstrumentsTM, adaptés aux différents gaz et différentes plages de débit. Les stœchiométries d'hydrogène et d'air sont de 1,5 et 2, respectivement. L'humidité relative des gaz (air, hydrogène et azote) à l'entrée de la pile est de 50%. Elle est imposée par des bulleurs dont la température est régulée à 64°C . Chaque bulleur est composé d'une enceinte cylindrique en verre fermée par deux brides en inox. Les bulleurs sont remplis aux $\frac{3}{4}$ d'eau déminéralisée. Un système automatique composé d'un capteur de niveau, d'une pompe et d'une électrovanne permet le remplissage autonome de chaque bulleur. L'eau est chauffée à l'aide d'une cartouche chauffante et sa température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K. La bride supérieure est elle aussi chauffée par une régulation avec un autre thermocouple K et un film résistif en Kapton. Afin d'éviter la condensation de l'eau dans les tuyaux à la sortie de l'humidificateur, les tuyaux de gaz sont maintenus en température par des cordons chauffants réglés à 7°C au-dessus de la température des bulleurs et recouverts d'une mousse isolante. Les pressions de sortie (anode & cathode) sont fixées à 1,5 bar absolu. Elles sont contrôlées par des contrôleurs Brook InstrumentsTM installés en aval des condenseurs et des sécheurs à membrane utilisés pour éliminer l'eau.

Les RHE sont alimentées par de l'hydrogène humide (à 50% RH) à un débit constant de 3 nL/h.

L'azote peut être introduit dans les compartiments anodique et cathodique via des électrovannes, de manière à réaliser des mesures de surface active -globale et locale- par voltamétrie cyclique, ainsi que des mesures de perméation d'hydrogène.

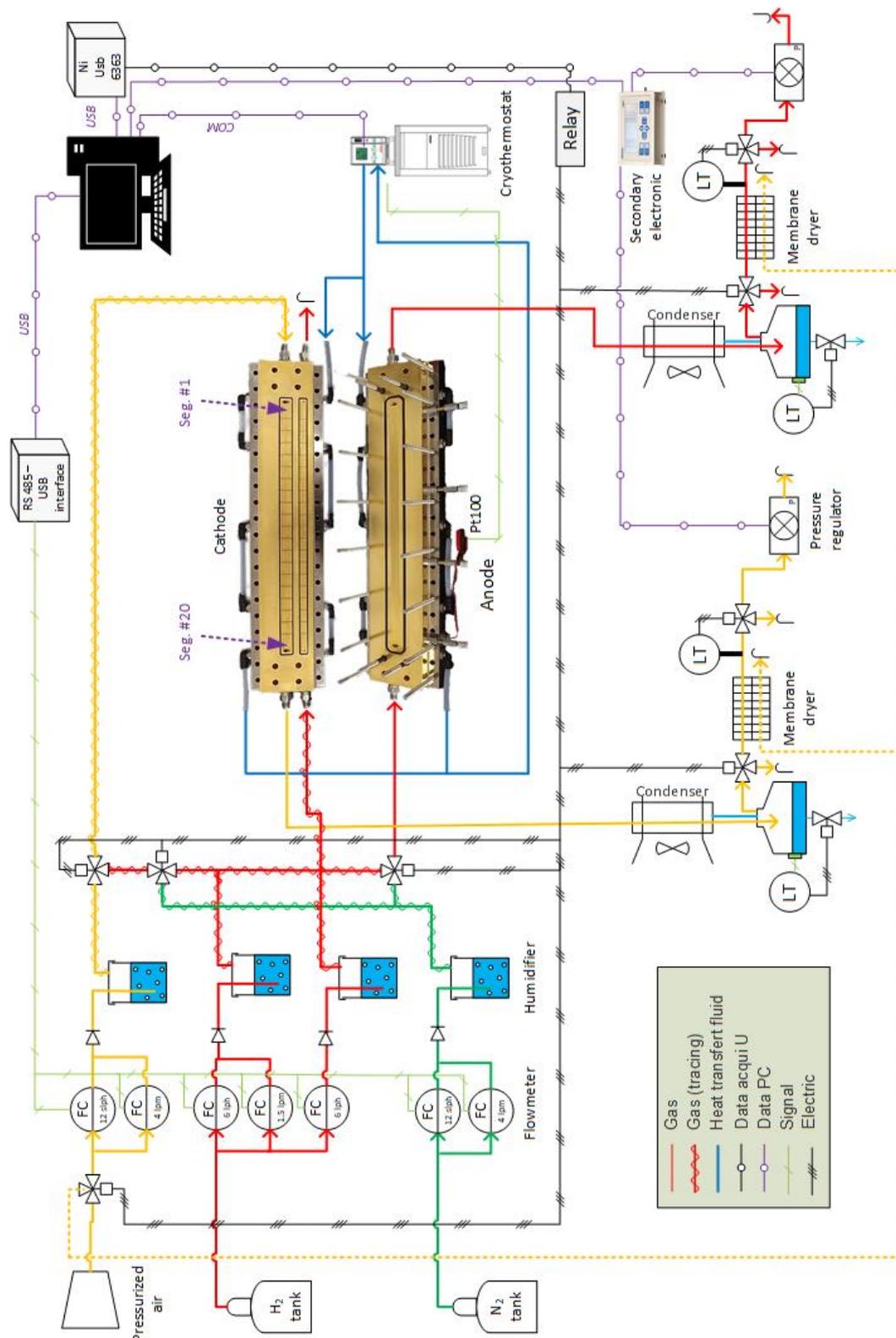


Figure 2.23: schéma général des connexions fluidiques du banc de test (principaux éléments et lignes de gaz).

2.3.6. Contrôle et acquisition des données

Le schéma de l'installation électrique et les voies d'acquisition du banc d'essai sont décrits sur la Figure 2.24. Le banc est entièrement automatisé grâce à un programme LabVIEW, qui permet de contrôler les différents dispositifs (charge, alimentation, générateur de fonctions, bain thermostaté, débitmètres, électrovannes et régulateurs de pression) et gérer de façon synchronisée l'enregistrement des données lors des phases de fonctionnement et de caractérisation, à une fréquence maximale de 500 kHz. On utilise pour cela deux boîtiers d'acquisition National Instrument® (NI USB 6363) connectés à un ordinateur.

En fonctionnement normal (à courant constant, pendant les courbes de polarisation et pour les mesures de spectroscopie d'impédance), le courant global produit par la pile est imposé par la charge électronique (Armel 0-100A / 0-10V). Les courants locaux sont mesurés à l'aide de résistances de shunt de 5 mΩ. Les pertes de tension à leurs bornes sont amplifiées avec un gain de 600 à l'aide d'amplificateurs opérationnels. Un générateur de fonctions permet de délivrer un signal sinusoïdal à la fréquence voulue pour piloter la charge et réaliser les mesures de spectroscopie d'impédance. Ces mesures, locale et globale, sont réalisées en mode galvanostatique avec une gamme de fréquences allant de 20 mHz à 10 kHz et avec une amplitude de l'oscillation du courant (global) situé généralement entre 5% et 10% de la valeur de l'état d'équilibre. L'impédance locale est calculée par le rapport entre la tension globale de la cellule et le courant local de chaque segment. Lors des mesures de voltamétrie et de perméation d'hydrogène, la charge électronique est désactivée. La tension aux bornes de la cellule est imposée par une alimentation quatre quadrants Kikusui PBZ20-20 pilotée via l'ordinateur ou le générateur de fonction. Lors de ces caractérisations, les courants échangés sont de l'ordre de quelques milliampères c'est pourquoi une résistance de shunt unique de 5 mΩ a été ajoutée pour l'ensemble des segments pour permettre une mesure précise du courant global.

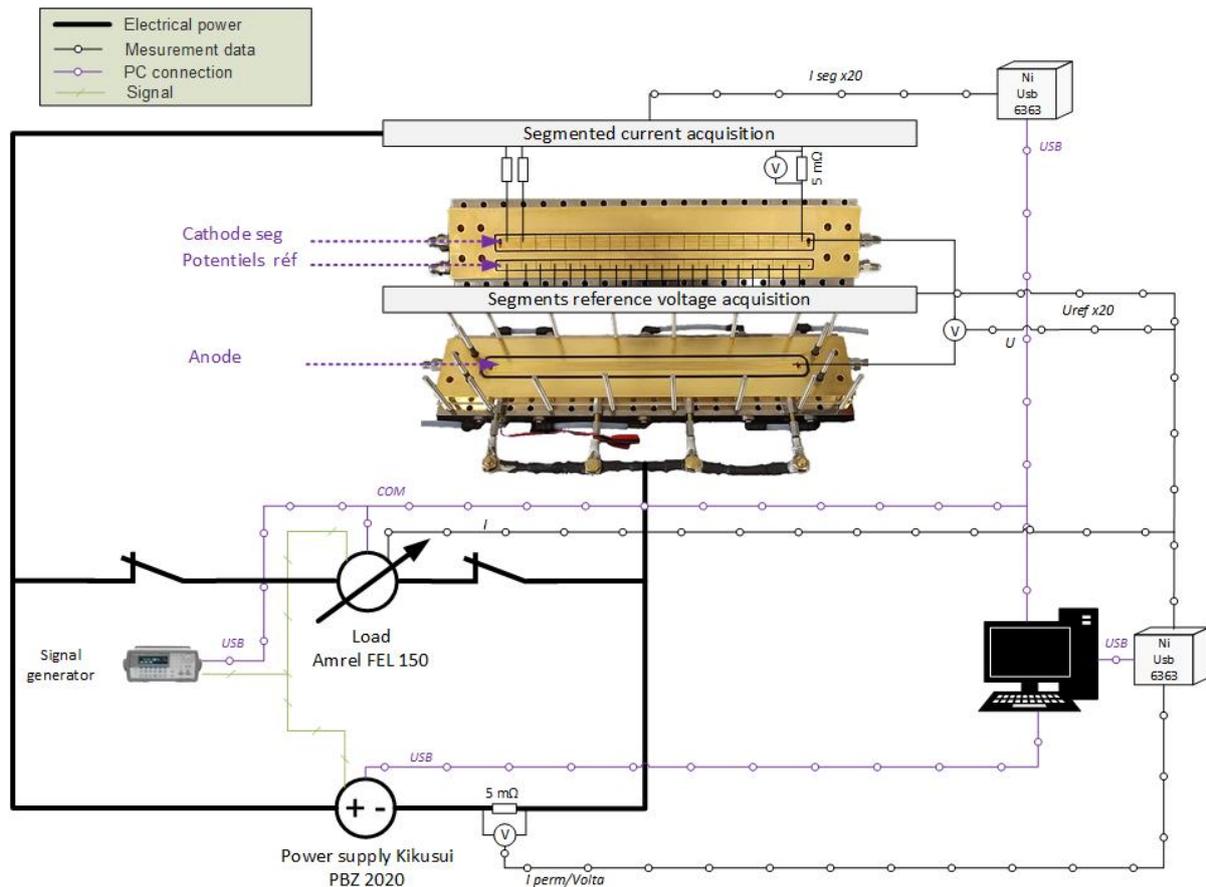


Figure 2.24 : Schéma des éléments constitutifs du banc de test et lignes d'acquisition.

2.4. Conclusion

La caractérisation des piles à combustible à travers des techniques de caractérisation est une phase importante dans la compréhension de leur fonctionnement. De ce fait, ce chapitre donnait un aperçu des principales techniques de caractérisation électrochimiques qui permettent de connaître et de suivre l'évolution des paramètres cruciaux du système étudié, comme : les performances électriques (courbe de polarisation), la surface active électrochimique, le courant de perméation d'hydrogène et les paramètres ohmiques, capacitifs et de transport de charges et de masse obtenus à travers la spectroscopie d'impédance électrochimique. Il est rappelé que bien que cette dernière technique permette de séparer dans le domaine fréquentiel les différents phénomènes physiques par leur temps de caractéristiques, plusieurs précautions doivent être prises en compte lors de l'interprétation des données expérimentales de l'impédance à l'aide de circuits électriques équivalents dont il est parfois difficile à les interpréter physiquement et à vérifier leur caractère unique.

Pour la suite de ce travail de thèse, une cellule segmentée et linéaire a été utilisée pour mesurer ces caractéristiques électrochimiques (spectroscopie d'impédance, courbe de polarisation et surface active électrochimique) avec une résolution spatiale le long des canaux de distribution. Cela a permis d'une part, de suivre la dégradation des différents composants de la pile à combustible dans le cas des AME IRD, notamment l'anode, comme nous allons le voir

dans le chapitre 4. La dégradation de l'anode a été étudiée surtout à l'aide de la spectroscopie d'impédance. Pour cette raison, une étude préliminaire est menée au chapitre 3 sur l'impédance aux hautes fréquences correspondant à celles de l'impédance anodique. D'une autre part, cette cellule a été utilisée pour étudier la propagation des défauts à l'anode dans le cas des AME CEA comme rapporté dans le chapitre 5. Les résultats des analyses *in situ* sur la propagation des défauts y sont complétés par des analyses *ex situ* réalisés par le laboratoire LEPMI, pour une compréhension approfondie.

2.5. Références

1. Jang, J. H., Chiu, H. C., Yan, W. M. & Sun, W. L. Effects of operating conditions on the performances of individual cell and stack of PEM fuel cell. *J. Power Sources* **180**, 476–483 (2008).
2. Lin, R. *et al.* Investigating the effect of start-up and shut-down cycles on the performance of the proton exchange membrane fuel cell by segmented cell technology. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 14952–14962 (2015).
3. Rajbongshi, B. M., Shaneeth, M. & Verma, A. Investigation on sub-zero start-up of polymer electrolyte membrane fuel cell using un-assisted cold start strategy. *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 34048–34057 (2020).
4. Lin, R., Li, B., Hou, Y. P. & Ma, J. M. Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 2369–2376 (2009).
5. Dhahad, H. A., Alawee, W. H. & Hassan, A. K. Experimental study of the effect of flow field design to PEM fuel cells performance. *Renew. Energy Focus* **30**, 71–77 (2019).
6. Atiyeh, H. K. *et al.* Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell. *J. Power Sources* **170**, 111–121 (2007).
7. 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. Hydrogen Energy* **36**, 13708–13714 (2011).
8. Thomas, A. Transferts d'eau et de chaleur dans une pile à combustible à membrane : mise en évidence expérimentale du couplage et analyse des mécanismes. (Université de Lorraine, 2012).
9. Yuan, X. Z. *et al.* Degradation of a PEM fuel cell stack with Nafion® membranes of different thicknesses. Part II: Ex situ diagnosis. *J. Power Sources* **205**, 324–334 (2012).
10. Kreitmeier, S., Schuler, G. A., Wokaun, A. & Büchi, F. N. Investigation of membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells using local gas permeation analysis. *J. Power Sources* **212**, 139–147 (2012).
11. Kreitmeier, S., Lerch, P., Wokaun, A. & Büchi, F. N. Local Degradation at Membrane Defects in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **160**, F456–F463 (2013).
12. Huang, B. T. *et al.* Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell aging in PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 543–550 (2013).
13. Sakai, T., Takenaka, H., Wakabayashi, N., Kawami, Y. & Torikai, E. Gas Permeation Properties of Solid Polymer Electrolyte (SPE) Membranes. *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1328–1332 (1985).
14. Borka, K. & Ekdunge, P. Oxygen and Hydrogen Permeation in Bulk and Recast Films. *Journal of Applied Electrochemistry* **27**, 117–123 (2013).
15. Sakai, T., Takenaka, H. & Torikai, E. Gas Diffusion in the Dried and Hydrated Nafions. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 88–92 (1986).
16. Chiou JS, P. D. Gas permeation in a dry nafion membrane. *Ind Eng Chem Res* **27:2161–4**, (1988).

17. Giner-Sanz, J. J., Ortega, E. M. & Pérez-Herranz, V. Hydrogen crossover and internal short-circuit currents experimental characterization and modelling in a proton exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 13206–13216 (2014).
18. Cheng, X. *et al.* Hydrogen crossover in high-temperature PEM fuel cells. *J. Power Sources* **167**, 25–31 (2007).
19. Zhang S, Yuan X, W. H. PEM fuel cell diagnostic tools. *London CRC Press* 87–100 (2012).
20. Yu, J., Matsuura, T., Yoshikawa, Y., Islam, M. N. & Hori, M. In situ analysis of performance degradation of a PEMFC under nonsaturated humidification. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, 156–158 (2005).
21. Lai, Y.-H. *et al.* Accelerated Stress Testing of Fuel Cell Membranes Subjected to Combined Mechanical/Chemical Stressors and Cerium Migration. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F3217–F3229 (2018).
22. Baik, K. D., Hong, B. K. & Kim, M. S. Effects of operating parameters on hydrogen crossover rate through Nafion® membranes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Renew. Energy* **57**, 234–239 (2013).
23. Inaba, M. *et al.* Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta* **51**, 5746–5753 (2006).
24. Pei, P. *et al.* Improved methods to measure hydrogen crossover current in proton exchange membrane fuel cell. *Appl. Energy* **215**, 338–347 (2018).
25. Wasterlain, S. APPROCHES EXPERIMENTALES ET ANALYSE PROBABILISTE POUR LE DIAGNOSTIC DE PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE PEM. (2010).
26. Qiao, Z. *et al.* Characterization of Gas Crossover and Its Implications in PEM Fuel Cells. *AIChE J.* **59**, 215–228 (2012).
27. Lasia, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications BT - Modern Aspects of Electrochemistry. *Mod. Asp. Electrochem.* **32**, 143–248 (2002).
28. Song, J. & Bazant, M. Z. Electrochemical Impedance Imaging via the Distribution of Diffusion Times. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 116001 (2018).
29. Zhang, J. *et al.* PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23–120 °C. *Electrochim. Acta* **52**, 5095–5101 (2007).
30. Pivac, I., Šimić, B. & Barbir, F. Experimental diagnostics and modeling of inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **365**, 240–248 (2017).
31. Tang, Z. *et al.* Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance. *J. Power Sources* **468**, 228361 (2020).
32. Asghari, S., Mokmeli, A. & Samavati, M. Study of PEM fuel cell performance by electrochemical impedance spectroscopy. *Int. J. Hydrogen Energy* **35**, 9283–9290 (2010).
33. Liu, Y. *et al.* Determination of Electrode Sheet Resistance in Cathode Catalyst Layer by AC Impedance. *ECS Trans.* **11**, 473–484 (2019).
34. Makharia, R., Mathias, M. F. & Baker, D. R. Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A970 (2005).

35. Shahgaldi, S., Ozden, A., Li, X. & Hamdullahpur, F. Cathode catalyst layer design with gradients of ionomer distribution for proton exchange membrane fuel cells. *Energy Convers. Manag.* **171**, 1476–1486 (2018).
36. Lim, K. H. *et al.* Effect of operating conditions on carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Power Sources* **193**, 575–579 (2009).
37. Macauley, N. *et al.* Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests. *J. Electrochem. Soc.* **165**, F3148–F3160 (2018).
38. Fernandes, A. C. & Ticianelli, E. A. A performance and degradation study of Nafion 212 membrane for proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **193**, 547–554 (2009).
39. Rezaei Niya, S. M. & Hoorfar, M. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review. *J. Power Sources* **240**, 281–293 (2013).
40. Dale, N. V., Mann, M. D., Salehfar, H., Dhirde, A. M. & Han, T. Ac impedance study of a proton exchange membrane fuel cell stack under various loading conditions. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **7**, 0310101–03101010 (2010).
41. Brunetto, C., Moschetto, A. & Tina, G. PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy. *Electr. Power Syst. Res.* **79**, 17–26 (2009).
42. Mainka, J. Local impedance in H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and experimental investigations. *PhD thesis, Mécanique énergétique, Univ. Henri Poincaré Nancy I* (2011).
43. Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Wilson, M. S. & Gottesfeld, S. Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 587–599 (1996).
44. Mainka, J. *et al.* One-dimensional model of oxygen transport impedance accounting for convection perpendicular to the electrode. *Fuel Cells* **12**, 848–861 (2012).
45. Kulikovskiy, A. A. A Model for Local Impedance of the Cathode Side of PEM Fuel Cell with Segmented Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **159**, F294–F300 (2012).
46. Kulikovskiy, A. A. PEM Fuel Cell Impedance at Open Circuit. *J. Electrochem. Soc.* **163**, F319–F326 (2016).
47. Kulikovskiy, A. Proton and Electron Transport Impedance of Inactive Catalyst Layer Embedded in PEM Fuel Cell Proton and Electron Transport Impedance of Inactive Catalyst Layer Embedded in PEM Fuel Cell. (2021). doi:10.1149/1945-7111/abe7a4
48. Gomadam, P. M. & Weidner, J. W. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Energy Res.* **29**, 1133–1151 (2005).
49. Rezaei Niya, S. M. & Hoorfar, M. Process modeling of electrodes in proton exchange membrane fuel cells. *J. Electroanal. Chem.* **747**, 112–122 (2015).
50. Rezaei Niya, S. M., Phillips, R. K. & Hoorfar, M. Process modeling of the impedance characteristics of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta* **191**, 594–605 (2016).
51. Mainka, J., Maranzana, G., Dillet, J., Didierjean, S. & Lottin, O. On the estimation of high frequency parameters of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Power Sources* **253**, 381–391 (2014).
52. Wagner, N., Kaz, T. & Friedrich, K. A. Investigation of electrode composition of

- polymer fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* **53**, 7475–7482 (2008).
53. Hombrados, A. G. *et al.* Symmetrical electrode mode for PEMFC characterisation using impedance spectroscopy. *J. Power Sources* **151**, 25–31 (2005).
 54. Cruz-Manzo, S., Chen, R. & Rama, P. Inductive effect on the fuel cell cathode impedance spectrum at high frequencies. *J. Fuel Cell Sci. Technol.* **9**, 1–8 (2012).
 55. Zhai, Y., Bethune, K., Bender, G. & Rocheleau, R. Analysis of the SO₂ Contamination Effect on the Oxygen Reduction Reaction in PEMFCs by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **159**, B524–B530 (2012).
 56. Pivac, I. & Barbir, F. Inductive phenomena at low frequencies in impedance spectra of proton exchange membrane fuel cells – A review. *J. Power Sources* **326**, 112–119 (2016).
 57. Roy, S. K., Orazem, M. E. & Tribollet, B. Interpretation of Low-Frequency Inductive Loops in PEM Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **154**, B1378 (2007).
 58. Antoine, O., Bultel, Y. & Durand, R. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®. *J. Electroanal. Chem.* **499**, 85–94 (2001).
 59. Wagner, N. & Gülzow, E. Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell. *J. Power Sources* **127**, 341–347 (2004).
 60. Le Canut, J.-M., Abouatallah, R. M. & Harrington, D. A. Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A857 (2006).
 61. Holmström, N., Wiezell, K. & Lindbergh, G. Studying Low-Humidity Effects in PEFCs Using EIS. *J. Electrochem. Soc.* **159**, F369–F378 (2012).
 62. Schneider, I. A., Bayer, M. H., Wokaun, A. & Scherer, G. G. Impedance Response of the Proton Exchange Membrane in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **155**, B783 (2008).
 63. Orazem, M. E., Pébère, N. & Tribollet, B. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data. *J. Electrochem. Soc.* **153**, B129 (2006).
 64. Orazem, M. E., Shukla, P. & Membrino, M. A. Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements. *Electrochim. Acta* **47**, 2027–2034 (2002).
 65. Nyikos, L. & Pajkossy, T. Fractal dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes. *Electrochim. Acta* **30**, 1533–1540 (1985).
 66. Kim, C. H., Pyun, S. Il & Kim, J. H. An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations. *Electrochim. Acta* **48**, 3455–3463 (2003).
 67. Lukács, Z. The numerical evaluation of the distortion of EIS data due to the distribution of parameters. *J. Electroanal. Chem.* **432**, 79–83 (1997).
 68. Lukács, Z. Evaluation of model and dispersion parameters and their effects on the formation of constant-phase elements in equivalent circuits. *J. Electroanal. Chem.* **464**, 68–75 (1999).
 69. Huang, V. M.-W., Vivier, V., Orazem, M. E., Pébère, N. & Tribollet, B. The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of a Disk Electrode with Faradaic Reactions. *J.*

- Electrochem. Soc.* **154**, C99 (2007).
70. de Levie, R. On the impedance of electrodes with rough interfaces. *J. Electroanal. Chem.* **261**, 1–9 (1989).
 71. Rezaei Niya, S. M. & Hoorfar, M. On a possible physical origin of the constant phase element. *Electrochim. Acta* **188**, 98–102 (2016).
 72. O’Hayre, R. P. Fuel cell fundamentals. *John Wiley Sons* (2006).
 73. Randles, J. E. B. Kinetics of rapid electrode reactions. *Faraday Discuss.* **1**, 11–19 (1947).
 74. Randles, J. E. B. & K. W. S. Kinetics of rapid electrode reactions. Part 3.- Electron exchange reactions. *Trans. Faraday Soc.* **48** :937-95, (1952).
 75. Ciureanu, M. & Roberge, R. Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostics and modeling of air cathodes. *J. Phys. Chem. B* **105**, 3531–3539 (2002).
 76. Warburg, E. Ueber das verhalten sogenannter unpolarisirbarer elektroden gegen wechselstrom. *Ann. Phys.* **303(3)** :49, (1899).
 77. Mainka, J. Local impedance in H₂/air Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) Theoretical and experimental investigations. (Université de Lorraine, 2011).
 78. Grahame, D. C. Mathematical theory of the faradaic admittance: (Pseudocapacity and Polarization Resistance). *J. Electrochem. Soc.* **99**, 370C-385C (1952).
 79. Eikerling, M. & Kornyshev, A. A. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electroanal. Chem.* **475**, 107–123 (1999).
 80. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*. *John Wiley & Sons, Inc.* (2018).
 81. Ramos, P. M. & Janeiro, F. M. Gene expression programming for automatic circuit model identification in impedance spectroscopy: Performance evaluation. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* **46**, 4379–4387 (2013).
 82. Koza, J. R. Genetic programming as a means for programming computers by natural selection. *Stat. Comput.* **4**, 87–112 (1994).
 83. Ferreira, C. Gene Expression Programming: Mathematical Modeling by an Artificial Intelligence. *Springer-Verlag* (2006).
 84. Schneider, I. A., Kramer, D., Wokaun, A. & Scherer, G. G. Oscillations in Gas Channels: Part I. The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in PEFCs. *J. Electrochem. Soc.* **154**, B770 (2007).
 85. Schneider, I. A., Freunberger, S. A., Kramer, D., Wokaun, A. & Scherer, G. G. Oscillations in Gas Channels: II. Unraveling the Characteristics of the Low Frequency Loop in Air-Fed PEFC Impedance Spectra. *J. Electrochem. Soc.* **154**, B383 (2007).
 86. Maranzana, G. *et al.* A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel: On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve. *Electrochim. Acta* **83**, 13–27 (2012).
 87. Cruz-Manzo, S. Further Understanding of Uncertainties in the Impedance Spectrum of the Polymer Electrolyte Fuel Cell due to Inductive Effects and Oxygen Diffusion Time Constant. *J. Energy Power Technol.* **2**, (2020).
 88. Chaparro, A. M., Martín, A. J., Folgado, M. A., 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. Hydrogen Energy* **34**, 4838–4846 (2009).
89. Lindström, R. W. *et al.* Active Area Determination of Porous Pt Electrodes Used in Polymer Electrolyte Fuel Cells: Temperature and Humidity Effects. *J. Electrochem. Soc.* **157**, B1795 (2010).
 90. Brightman, E., Hinds, G. & O'Malley, R. In situ measurement of active catalyst surface area in fuel cell stacks. *J. Power Sources* **242**, 244–254 (2013).
 91. Wu, J. *et al.* Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 1735–1746 (2008).
 92. Sasikumar, G., Ihm, J. W. & Ryu, H. Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading. *J. Power Sources* **132**, 11–17 (2004).
 93. Stevens, D. A. & Dahn, J. R. Electrochemical Characterization of the Active Surface in Carbon-Supported Platinum Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A770 (2003).
 94. Pozio, A., M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. G. Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry. *J. Power Sources* **105**, 13–19 (2002).
 95. Lamibrac, A. Etude des dégradations dans les piles à combustible PEMFC pendant les phases de démarrage/arrêt. (Université de Lorraine, 2013).
 96. Biegler, T., Rand, D. A. J. & Woods, R. Limiting oxygen coverage on platinumized platinum; Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption. *J. Electroanal. Chem.* **29**, 269–277 (1971).
 97. Conway, B. E. & Jerkiewicz, G. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics. *Electrochim. Acta* **45**, 4075–4083 (2000).
 98. Mayrhofer, K. J. J. *et al.* The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis. *J. Phys. Chem. B* **109**, 14433–14440 (2005).
 99. Chen, M. *et al.* Research progress of catalyst layer and interlayer interface structures in membrane electrode assembly (MEA) for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system. *eTransportation* **5**, 100075 (2020).
 100. Solla-Gullón, J., Montiel, V., Aldaz, A. & Clavilier, J. Electrochemical characterization of platinum nanoparticles prepared by microemulsion: How to clean them without loss of crystalline surface structure. *J. Electroanal. Chem.* **491**, 69–77 (2000).
 101. Jerkiewicz, G. Hydrogen sorption at / in electrodes. *Prog. Surf. Sci.* **57**, 137–186 (1998).
 102. Carter, R. N., Kocha, S. S., Wagner, F., Fay, M. & Gasteiger, H. A. Artifacts in Measuring Electrode Catalyst Area of Fuel Cells through Cyclic Voltammetry. *ECS Trans.* **11**, 403–410 (2019).
 103. Reiser, C. A. *et al.* A reverse-current decay mechanism for fuel cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, 273–276 (2005).
 104. Durst, J. *et al.* Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: Inlet vs. outlet and channel vs. land. *Appl. Catal. B Environ.* **138–139**, 416–426 (2013).
 105. Dillet, J. *et al.* Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane fuel cells. *J. Power*

- Sources* **250**, 68–79 (2014).
106. Lamibrac, A. *et al.* Local degradations resulting from repeated start-ups and shutdowns in Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC). *Energy Procedia* **29**, 318–324 (2012).
 107. Lamibrac, A. *et al.* Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources* **196**, 9451–9458 (2011).
 108. Abbou, S., Dillet, J., Maranzana, G., Didierjean, S. & Lottin, O. Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode – Part II: Aging mitigation strategies based on water management and nitrogen crossover. *J. Power Sources* **340**, 419–427 (2017).
 109. Abbou, S., Dillet, J., Maranzana, G., Didierjean, S. & Lottin, O. Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode – Part I: Impact of water diffusion and nitrogen crossover. *J. Power Sources* **340**, 337–346 (2017).
 110. Abbou, S. *et al.* High Potential Excursions during PEM Fuel Cell Operation with Dead-Ended Anode. *J. Electrochem. Soc.* **162**, F1212–F1220 (2015).
 111. Lottin, O. *et al.* Experimental Results with Fuel Cell Start-up and Shut-down. Impact of Type of Carbon for Cathode Catalyst Support. *ECS Trans.* **69**, 1065–1074 (2015).
 112. Gandomi, Y. A. *et al.* Critical Review—Experimental Diagnostics and Material Characterization Techniques Used on Redox Flow Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **165**, A970–A1010 (2018).
 113. Abbou, S. Phénomènes locaux instationnaires dans les piles à combustible à membrane (PEMFC) fonctionnant en mode bouché (dead-end). (Université de Lorraine, 2015).
 114. Hinds, G. & Brightman, E. In situ mapping of electrode potential in a PEM fuel cell. *Electrochem. commun.* **17**, 26–29 (2012).
 115. Kunimatsu, M., Qiao, H. & Okada, T. Microtubular Hydrogen Electrode, a Reference Electrode for Electrochemical Analyses. *J. Electrochem. Soc.* **152**, E161 (2005).
 116. Ohs, J. H., Sauter, U., Maass, S. & Stolten, D. The Effect of the Reference Electrode Position on the Measurement of Half Cell Polarization in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **159**, F181–F186 (2012).
 117. Li, G. & Pickup, P. G. Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol PEM fuel cells. *Electrochim. Acta* **49**, 4119–4126 (2004).
 118. Siroma, Z. *et al.* Compact dynamic hydrogen electrode unit as a reference electrode for PEMFCs. *J. Power Sources* **156**, 284–287 (2006).
 119. Liang, D., Shen, Q., Hou, M., Shao, Z. & Yi, B. Study of the cell reversal process of large area proton exchange membrane fuel cells under fuel starvation. *J. Power Sources* **194**, 847–853 (2009).
 120. Robert Dross and Bruce Maynard. In-Situ Reference Electrode Testing for Cathode Carbon Corrosion. *Electrochem. Soc.* 1059–1068 (2007). doi:10.1088/1751-8113/44/8/085201
 121. Shen, Q. *et al.* Study on the processes of start-up and shutdown in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources* **189**, 1114–1119 (2009).
 122. Jerkiewicz, G. Standard and Reversible Hydrogen Electrodes: Theory, Design, Operation, and Applications. *ACS Catal.* **10**, 8409–8417 (2020).

123. Gaumont, T. Résistance protonique d'électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l'humidité et des dégradations. (Université de Lorraine, 2017).
124. Liu, Z., Wainright, J. S., Huang, W. & Savinell, R. F. Positioning the reference electrode in proton exchange membrane fuel cells: Calculations of primary and secondary current distribution. *Electrochim. Acta* **49**, 923–935 (2004).
125. He, W. & Nguyen, T. Van. Edge Effects on Reference Electrode Measurements in PEM Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A185 (2004)

Chapitre 3

Modèles d'impédance de type ligne de transmission tenant compte du transport d'oxygène dans les PEMFC

Sommaire

3.1. Commentaires sur l'article et conclusions	117
3.2. Article.....	119

3.1. Commentaires sur l'article et conclusions

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique largement utilisée pour étudier et diagnostiquer l'état de fonctionnement des PEMFC. Cependant, l'interprétation des spectres d'impédance reste délicate, principalement parce que les modèles d'impédance sont soit basés sur des équations simplifiées, soit à l'opposé, incluent un nombre conséquent de paramètres qu'il est alors difficile de décorrélérer. Il est donc important de choisir avec soin le modèle pour interpréter les données d'impédance, en fonction des matériaux de la pile à combustible et des conditions de fonctionnement. La plupart des spectres d'impédance des PEMFC peuvent être parfaitement représentés par le circuit électrique équivalent de Randles classique : celui-ci correspond à une représentation de l'électrode par une couche mince.

Cependant, certains spectres présentent une ligne droite aux hautes fréquences associée à la conduction protonique dans le volume de la couche de catalytique cathodique : le circuit équivalent de Randles est inapproprié pour de tels spectres et on utilisera plutôt un modèle de type TLM (Transmission Line Model).

Ce chapitre présente un article publié en 2019 dans *Journal of the Electrochemical Society* portant sur l'utilisation de circuits électriques équivalents de type TLM pour l'interprétation de spectres d'impédance de PEMFC, et leur comparaison au circuit de Randles. La première partie de l'article est consacrée à la présentation de ces circuits. Comme les circuits de type TLM ne considèrent généralement pas le transport de matière, il a été nécessaire de l'adapter, en particulier au transport d'oxygène dans le volume de la cathode. Celui-ci sera appelé TLM modifié par la suite.

Dans la seconde partie de l'article, nous examinons - par le biais d'une étude paramétrique et mathématique - les conditions pour lesquelles la ligne droite à 45° aux hautes fréquences apparaît dans les spectres d'impédance. En outre, il est montré analytiquement que le TLM modifié est une généralisation du circuit de Randles pour les électrodes volumiques.

Dans la troisième partie de l'article, on cherche à déterminer la ou les couches à l'origine de la boucle à basses fréquences dans les spectres d'impédance associées à des limitations du

transport de l'oxygène -catalyseur et/ou la couche de diffusion des gaz- et leur impact sur l'impédance de la pile à combustible.

La principale conclusion de cet article est que le circuit électrique équivalent de type TLM modifié pour prendre en compte le transport d'oxygène est une généralisation du circuit de Randles aux couches catalytiques cathodiques épaisses. En effet, l'impédance de ce circuit tend vers celle d'un circuit de Randles lorsque la résistance au transport ionique dans la couche active devient négligeable par rapport aux paramètres cinétiques de la réaction cathodique : la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche. De même, l'apparition de la ligne droite à haute fréquence, dépend du rapport entre la résistance ionique et ces paramètres cinétiques. C'est la raison pour laquelle la ligne droite est toujours observée en cas d'électrodes bloquées, mais n'apparaît que rarement dans une pile à combustible en fonctionnement, où l'on peut considérer que la cathode se comporte comme une interface, avec une diffusion de potentiel négligeable.

Cependant, ces considérations nous amènent à la conclusion que l'impédance de Warburg dans le circuit de Randles correspond à une résistance de transport d'oxygène physiquement localisée dans la couche catalytique, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse d'une électrode surfacique qui est à la base de la dérivation de ce circuit équivalent. Supposer que la principale limitation au transport d'oxygène se trouve dans la GDL serait plus cohérent avec le circuit de Randles, mais cette hypothèse signifie que l'impédance de Warburg devrait être connectée en série avec le circuit cathodique (composé d'une résistance de transfert de charge et d'une capacité à double-couche). Une telle modification a un impact significatif sur les valeurs des paramètres cinétiques identifiés à partir de spectres d'impédance expérimentaux : malgré la capacité à ajuster aussi bien les données expérimentales, l'écart des valeurs estimées avec le circuit de Randles et celui du TLM modifié s'élève jusqu'à 40%.

Ce travail se poursuit actuellement dans le cadre de la thèse de William Aït-Idir (2020-2023). Des résultats complémentaires ont été communiqués au *14th International Workshop on Impedance Spectroscopy, Sep 2021, Chemnitz, Germany*⁷.

Enfin, nous nous appuyons sur ce travail pour choisir le circuit électrique équivalent le plus pertinent pour le suivi des dégradations des composants d'une PEMFC dans le chapitre suivant.

⁷ Référence : W Aït-Idir, S Touhami, M Daoudi, Jérôme Dillet, Julia Mainka, et al. Oxygen Transport Impedance in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Equivalent Electrical Circuit. IWIS: *14th International Workshop on Impedance Spectroscopy, Sep 2021, Chemnitz, Germany*.



Transmission Line Impedance Models Considering Oxygen Transport Limitations in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells

S. Touhami, J. Mainka, ^{1b} Z. J. Dillet, S. Ait Hammou Taleb, and O. Lottin ^{1b}

LEMTA, UMR CNRS 7563, CNRS/Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, France

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is a well-established technique for studying Polymer Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) but data interpretation remains delicate, mostly because impedance models are either based on oversimplified equations or conversely, include too many correlated parameters. It is thus crucial to carefully choose the models to interpret impedance data, according to FC materials and operation conditions. Most of PEMFC impedance spectra are composed of two loops in Nyquist plot that can be perfectly represented by classical Randles Electrical Equivalent Circuit (EEC). However, several spectra show a straight line at high frequencies associated with proton conduction in the cathode catalyst layer. Assuming an interface electrode, the Randles EEC is poorly adapted to such spectra and one will rather use Transmission Line Models (TLM). However, since TLM do not usually consider mass transport, it is necessary to adapt the EEC, especially at the cathode. Such EEC can then be used as general FC models independently of the occurrence of the straight line at high frequencies, i.e. independently of the ratio between proton conduction and reaction kinetics limitations. These TLM EECs are then used to analyze the layer(s) at the origin of oxygen transport limitations: catalyst and/or the gas diffusion layer.

© The Author(s) 2019. Published by ECS. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 License (CC BY, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse of the work in any medium, provided the original work is properly cited. [DOI: 10.1149/2.0891915jes]



Manuscript submitted April 1, 2019; revised manuscript received October 11, 2019. Published November 7, 2019.

In recent years, Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC) have been identified as a promising alternative to energy conversion systems based on fossil fuels. However, their limited lifetime and relatively high cost, compared for instance to internal combustion engines for transport applications, remain the two main factors preventing their large-scale commercialization. Significant improvements in Membrane Electrode Assemblies (MEA, Figure 1a) are needed to address these issues, like the optimization of the structure and performance of the porous electrodes.

The Cathode Catalyst Layer (CCL) is the main contributor to the loss of PEMFC efficiency, due to the low kinetics of the Oxygen Reduction Reaction (ORR) and proton conduction losses through the ionomer. The CCL currently used in PEMFC are generally composed of a catalyst (generally platinum particles), a carbon substrate, a hydrophobic substance such as PolyTetraFluoroEthylene (PTFE) and an ionomer, usually the same as in the membrane, as shown in Figure 1b. Platinum or platinum-based catalysts play a crucial role in the electrochemical reaction, while carbon is used as the catalyst substrate because of its high electronic conductivity. PTFE serves as catalytic binder and to maintain the hydrophobicity of the CL, while the ionomer thin film covering the Pt and carbon particles acts as ionic pathway for protons. This complex structure has turned the surface reaction that occurred in the first CCL -made of Pt and ionomer only- into a volumetric phenomenon.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is considered as a powerful and well-established technique to study and diagnose PEMFC, and in particular their catalyst layers, in operando and in various conditions. The main advantage of this technique is that phenomena with different time constants can be considered separately in the frequency domain. EIS is generally used to understand the effect of operating conditions (temperature, pressure, relative humidity, etc.) on the MEA performance,¹ to optimize the electrode structure (ionomer/carbon weight ratio and Pt loading),²⁻⁴ and to analyze the degradation of the different cell components such as the membrane, CL, and Gas Diffusion Layers (GDL).⁵⁻⁹

However, the key issue with EIS remains the interpretation of experimental data,¹⁰ firstly because impedance measurements require stable operating conditions, and secondly because impedance models are either based on oversimplified equations or conversely, can sometimes include too many parameters that will reveal correlated. In other words, finding the appropriate level of complexity of the impedance models is not trivial. These models are generally Electrical Equivalent Circuits (EEC) with components such as resistors,

capacitors and Warburg-like elements representing the electrochemical half-reactions, as well as charge and mass transport.

In this work, we discuss the validity of different EEC for the interpretation of impedance data measured on two different MEA and in two experimental configurations. In the first case (blocked electrode), the cell is fed with H_2 at the anode and N_2 at the cathode so that no electrochemical reaction can take place provided that there is no hydrogen crossover through the membrane. This allows discriminating between ionic transport limitations in the membrane and the CCL. The ionic resistance through the CCL manifests itself through a straight (ideally 45°) line at high frequencies in the Nyquist plot. In the second case (in operando), the cell is fed with H_2 at the anode and air at the cathode. This configuration allows analyzing reaction kinetics and mass transport losses which is usually done using a Randles EEC.¹¹ The straight line at high frequencies can also sometimes be observed in operando for certain MEA,^{12,13} and it is typically associated with the volumetric character of the catalyst layer tied up to ion transport through the porous electrode as a whole¹⁴⁻¹⁷ or within the thin electrolyte film covering the reaction sites.¹⁸ The 45° slope is typical of homogenous ion transport through the CL, whereas other values may result from non-homogeneous transport properties, which is more likely to occur with thick electrodes and/or at high current density.¹³

Strictly speaking, the classical Randles EEC corresponds to a thin-film electrode representation,^{19,20} which does not account for its actual volumetric character (Figure 1b). In this regard, agglomerate models provide a more appropriate description by considering charge and mass transport through the electrode volume.²¹⁻²³ The volumetric character of the electrode is also taken into account in impedance Transmission Line Models (TLM).^{11,24} However, apart from the recent work of Cruz-Manzo and Chen²⁵ mass transport limitations are usually not considered in TLM. These authors derived a transmission line model including a Warburg element to account for oxygen diffusion as well as a resistance and a constant phase element to describe ORR kinetics.

In this work, we introduce a cathode TLM EEC that accounts for oxygen transport limitations through a Warburg element. The ORR reaction is modeled as simply as possible with a resistance and a capacitance in order to facilitate the physical interpretation of impedance data. In the following, we show -mathematically and through a parametric study- that such TLM EEC can be regarded as a generalization of Randles-like EEC when the order of magnitude of the ion transport resistance through the CCL becomes comparable to that of the impedance parameters characterizing the ORR kinetics. Regarding the impedance spectra, this condition corresponds also to the occurrence of a straight line at high frequencies. Finally, a focus is put on the layer(s) at the origin of oxygen transport limitations, i.e. the

⁷E-mail: julia.mainka@univ-lorraine.fr

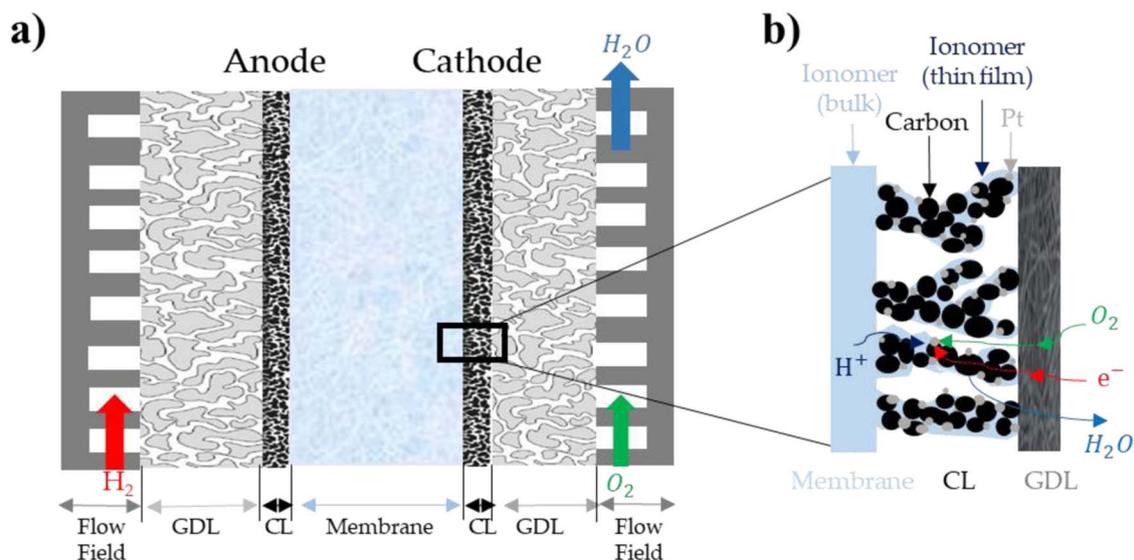


Figure 1. (a) Schematic of a PEMFC MEA inserted between two flow-field plates. (b) Illustration of the porous catalyst layer structure.

catalyst and/or the gas diffusion layer and their impact on the FC impedance.

Experimental

The experimental data used for this work were obtained using two distinct cells showing significantly different behavior in terms of high frequency impedance.

Cell A.—In the first configuration, we used MEA purchased from SolviCore GmbH & Co. KG (H400E) with a cathode Pt loading estimated to be close to $0.4 \text{ mgPt}\cdot\text{cm}^{-2}$, the exact value being not disclosed by the manufacturer. $235 \mu\text{m}$ thick GDL coated with a MicroPorous Layer (MPL) (SGL 24BC by SGL Carbon) were used on the anode and cathode sides. The 19.6 cm^2 MEA ($98 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$) were inserted between gold coated ($1.5 \mu\text{m}$) 316L stainless steel plates that ensure the current collection and reactant supply through 10 parallel flow channels (1 mm in width and 0.4 mm in depth) on each side. Both gases flew in the same -vertical- direction (co-flow). The GDL were compressed to $200 \mu\text{m}$ using Teflon gaskets to control their thickness.

Cell B.—In the second configuration, the MEA were manufactured in the laboratory using 25.6 cm^2 ($64 \times 40 \text{ mm}^2$) Nafion XL100 membranes and 7.22 cm^2 ($19 \times 38 \text{ mm}^2$) commercial Gas Diffusion Electrodes (GDE) with $0.5 \text{ mgPt}\cdot\text{cm}^{-2}$ catalyst layers and $235 \mu\text{m}$ thick gas diffusion layers (5% PTFE and 80% porosity) coated with Sigracet 29BC MPL. The anode and cathode sides of the MEA were thus strictly identical. The electrodes and the membrane were hot-pressed ($T = 135^\circ\text{C}$, $P = 6.2 \text{ MPa}$) for 3 minutes and 30 seconds so that the MEA thickness was $410 \pm 25 \mu\text{m}$. These home-made MEA were used in a cell made of nickel ($30 \mu\text{m}$) and gold-coated ($3 \mu\text{m}$) brass plates with a single serpentine (1 mm in width and 1 mm in depth) flow channel on each side. Both gases flew in counter-flow. The GDL were compressed to $150 \mu\text{m}$ using Teflon gaskets to control their thickness.

The FC temperature was kept to 60°C with cell A and 70°C with cell B during all experiments. The temperature was controlled thanks to a water circuit. The cathode compartment was supplied with humidified air (70% RH in cell A and 80% RH in cell B) with a stoichiometry of 3. The anode compartment was fed with pure hydrogen (at the same RH as the cathode gas) with stoichiometries of 1.2 and 1.5 in the first and second cell, respectively. Each new MEA was subjected to a 2 hours conditioning stage consisting of current steps under potentiostatic conditions with voltages set to OCV, 0.6 V and 0.3 V .

Impedance data were measured in galvanostatic mode for the H_2/air configuration at $0.5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ with a perturbation amplitude limited to

50 mA (peak to peak), with frequencies ranging from 20 mHz to 10 kHz . The potentiostatic spectra were acquired under H_2/N_2 with 0.5 V DC potential and a dynamic perturbation set to 50 mV (peak to peak), for a range of frequencies comprised between 1 Hz and 10 kHz . We paid attention to reduce the impact of the inductance of connecting wires on the system impedance as much as possible.

The impedance spectra measured with cell B consistently showed a straight line at high frequencies, while that line never appeared with cell A.

Randles EEC and Transmission Line Models

EIS with a blocked electrode is used as a complement to in operando characterization to investigate PEMFC cathode structure and transport properties. For instance, Makharia et al. studied the effect of the ionomer concentration in the catalyst layer on electrolyte resistance³ and Gaumont et al. measured the proton resistance of catalyst layers as a possible marker of their degradation.²⁴ Figure 2 shows a Nyquist plot of a PEMFC impedance spectrum obtained with a blocked electrode characterized by a straight line at high frequencies, generally associated to proton conduction losses within the CCL.^{14–18} The slope higher than 45° is in agreement with inhomogeneous ion transport properties through the CCL expected for thick electrodes which is the case for cell B (MEA self-assembled by hot pressing). At low frequencies, the imaginary part of the impedance increases steeply so that it approaches a vertical line associated with a purely capacitive behavior. However, significant deviation from the vertical line can still be observed, which is generally explained by the inhomogeneous distribution of pore radii within the electrode.²⁶ Each pore has a different penetration depth and therefore a different transport impedance response depending on the applied signal.

Impedance spectra of blocked electrodes are very well represented using transmission line models. TLM were first introduced by de Levie in 1963 to analyze the electrochemical behavior of porous electrodes.^{14,27} Figure 3 shows a discretized transmission line EEC, which is based on the assumption that the electrode consists of an assembly of horizontal cylindrical pores of identical diameter and homogeneous electrical properties (i.e. C_{dl}^{δ} and σ_{ion}). Each pore has a length equal to the thickness of the electrode and contains an ion conducting phase (electrolyte) in the upper rail of the circuit and an electron conducting phase (carbon and Pt agglomerates) in the lower rail.

In the case of carbon supported catalyst layers, the resistance of the carbon/Pt agglomerates is assumed negligible so that the EEC consists only of a parallel network of double layer capacitances C_{dl}^{δ} connected

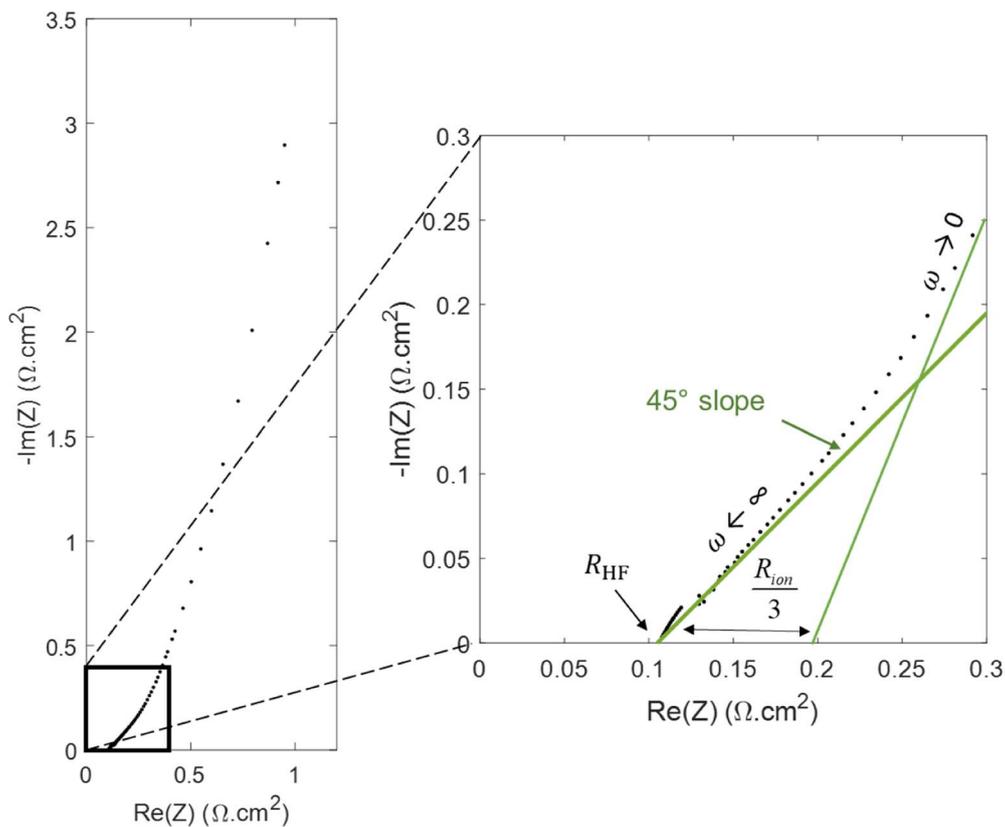


Figure 2. Experimental impedance spectra in a Nyquist diagram for cell B with a blocked electrode (under H₂/N₂).

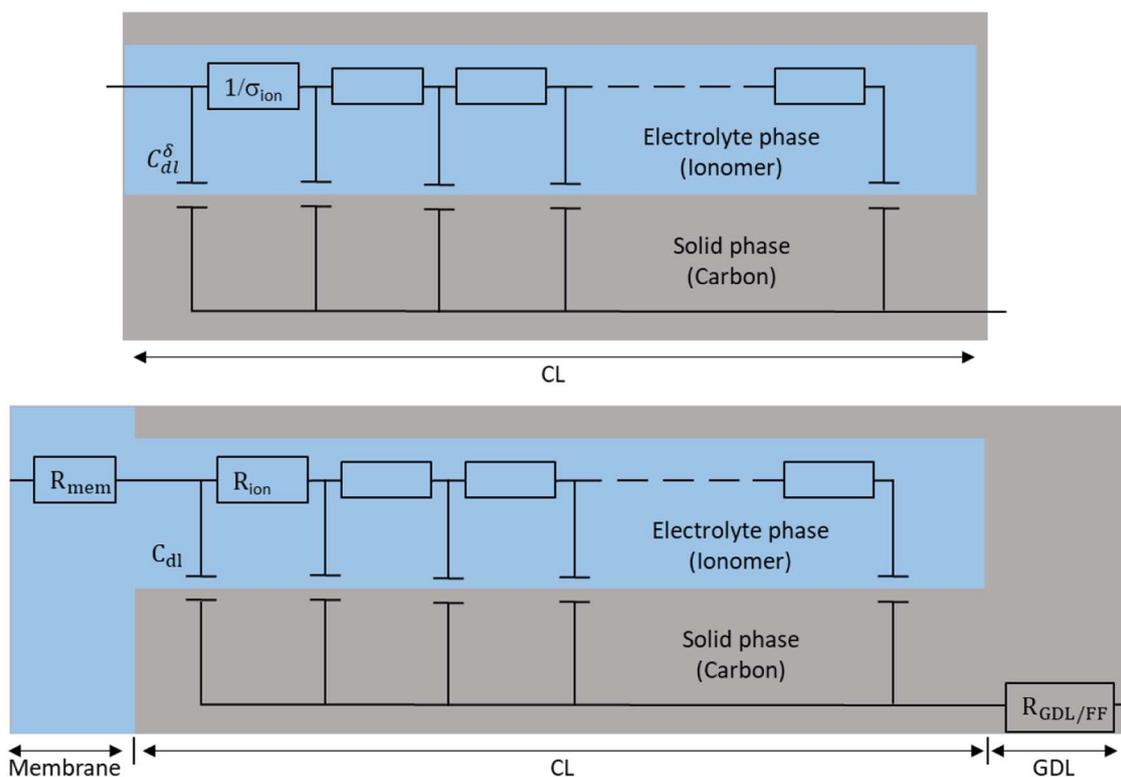


Figure 3. TLM EEC, without oxygen transport limitation, for PEMFC under H₂/N₂. Top: CCL EEC; bottom: MEA EEC. C_{dl}^{δ} is a capacity per unit length, with δ the electrode thickness, and σ_{ion} stands for the ionomer conductivity. C_{dl} and R_{ion} are their macroscopic counterparts per MEA surface area.

via ionomer linear resistances $1/\sigma_{\text{ion}}$. In the MEA equivalent circuit, the parameters of the transmission line are usually replaced by the average macroscopic parameters of the catalyst layer: $C_{\text{dl}} = C_{\text{dl}}^{\delta} \delta$, with δ the electrode thickness, and $R_{\text{ion}} = \frac{\delta}{\sigma_{\text{ion}}}$ (Figure 3, bottom).¹³ In addition, the MEA equivalent circuit includes an ionic resistance R_{mem} representing the membrane and an electronic resistance $R_{\text{GDL+FF}}$ accounting for the Flow Field (FF) plates, GDL and possibly other contact resistances. Note that the impedance of the anode is generally neglected due to the fast kinetics of the H_2 oxidation reaction compared to the O_2 reduction reaction.

Ultimately, the global impedance of the cell can be written as:³

$$Z_{\text{Cell}}(\omega) = R_{\text{HF}} + Z_{\text{TLM}}(\omega) = R_{\text{HF}} + \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{i\omega C_{\text{dl}}}} \coth\left(\sqrt{i\omega R_{\text{ion}} C_{\text{dl}}}\right) \quad [1]$$

Where the high frequency resistance is defined as $R_{\text{HF}} = R_{\text{mem}} + R_{\text{GDL+FF}}$. ω is the angular frequency and i the imaginary unit. Equation 1 was obtained under the assumption of homogeneous electrical properties, as mentioned above.

Equation 1 can be simplified in the high frequency domain, considering that:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} (Z_{\text{TLM}}) = \sqrt{\frac{R_{\text{ion}}}{i\omega C_{\text{dl}}}} \quad [2]$$

And in the low frequency domain, knowing that $\lim_{x \rightarrow 0} \coth x = \frac{x}{3} + \frac{1}{x}$:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} (Z_{\text{TLM}}) = \frac{R_{\text{ion}}}{3} + \frac{1}{i\omega C_{\text{dl}}} \quad [3]$$

Therefore, R_{HF} and R_{ion} can be easily estimated from the profile of the Nyquist plots. The high-frequency resistance R_{HF} is given by the intersection of the impedance spectrum with the x-axis and the intersection between the low-frequency line and the x-axis is $R_{\text{ion}}/3 + R_{\text{HF}}$, as shown in Figure 2.

The ionic resistance R_{ion} plays an important role in the electrochemical behavior of PEMFC cathodes, although the main contribu-

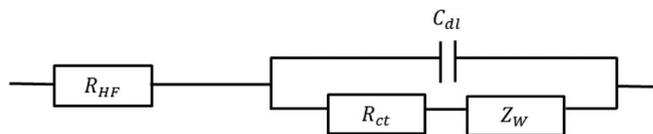


Figure 5. Randles EEC used to model the impedance of PEMFC with thin cathode catalyst layer.^{23,24}

tion to performance losses remains the slow ORR kinetics. R_{ct} and the double layer capacitance C_{dl} , are the two main parameters characterizing the ORR kinetics. To study their impact on the FC impedance, we performed in operando EIS (under H_2/air) with both cells. An example of corresponding experimental spectra is shown in Figure 4.

Figure 4 (top) shows the Nyquist plot of impedance data measured with cell A. This impedance spectrum is composed of two intricate loops: the high frequency loop is governed mostly by electrochemical reaction kinetics and the low frequency loop by oxygen transfer limitations. The EEC typically associated with such FC spectra is the Randles circuit,^{28,29} shown in Figure 5. In a more general way, this EEC is commonly used to interpret the impedance of thin electrodes. It is composed of a charge transfer resistance R_{ct} in parallel with a double layer capacitance C_{dl} characterizing the electrochemical reaction, in series with a high-frequency resistance R_{HF} . Finally, a Warburg impedance Z_{W} connected in series to R_{ct} accounts for oxygen transport limitations within the cathode catalyst layer. This is compatible with an electrode description based on agglomerate models but this is intrinsically in contradiction with the thin film assumption of the Randles EEC.

The impedance of this EEC is given by:

$$Z_{\text{Cell}}(\omega) = R_{\text{HF}} + Z_{\text{Randles}}(\omega) = R_{\text{HF}} + \left(\frac{1}{R_{\text{ct}} + Z_{\text{W}}(\omega)} + i\omega C_{\text{dl}} \right)^{-1} \quad [4]$$

With,

$$Z_{\text{W}}(\omega) = \frac{R_{\text{d}}}{\sqrt{i\omega\tau}} \tanh\sqrt{i\omega\tau} \quad [5]$$

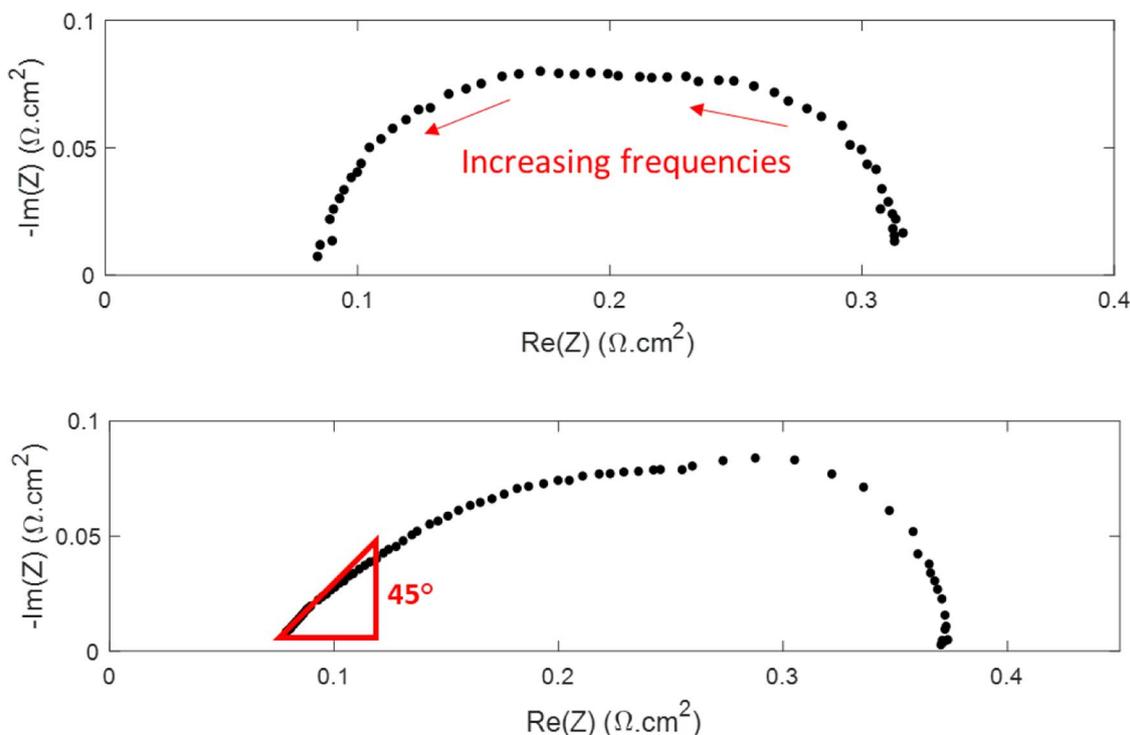


Figure 4. Nyquist diagram of impedance data measured in operando (under H_2/air) with cells A (top) and B (bottom). The 45° straight line appears only with cell B.

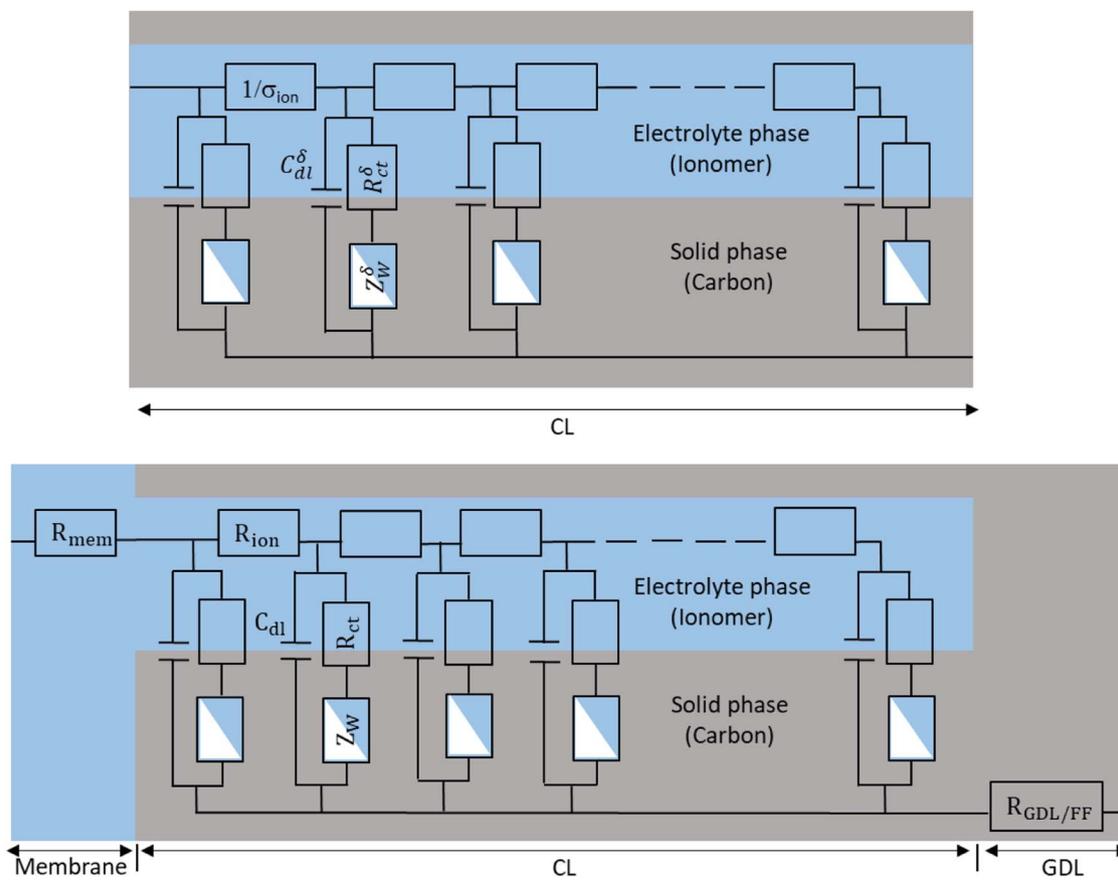


Figure 6. TLM-like EEC accounting for oxygen transport limitations in the CCL for in operando PEMFC. Top: CCL EEC; bottom: MEA EEC. C_{dl}^{δ} is a capacity per unit length, with δ the electrode thickness, and σ_{ion} stands for the ionomer conductivity, as in Figure 3. Similarly, Z_W^{δ} and R_{ct}^{δ} are impedances per unit thickness. C_{dl} , R_{ct} , R_{ion} and Z_w are their macroscopic counterparts per MEA surface area. Note that at this point no hypothesis has to be made about the medium associated with the main oxygen diffusion in the CL: gas pores or thin ionomer layer covering the catalyst.

In Equation 5, R_d is the diffusion resistance and τ the time constant characterizing the processes of oxygen diffusion through the catalyst layer.

The Randles circuit cannot be used to fit and analyze spectra such as that of Figure 4 (bottom), obtained with cell B, because it does not consider the high frequency straight line associated with the ionic resistance through the porous structure of the electrode. This must be done using a TLM-like model. Eikerling and Kornyshev¹⁸ applied a TLM model (similar to that developed by De Levie for blocked electrodes) to operating FC and calculated the impedance analytically for low currents in the absence of oxygen supply limitations. Later, Makharia et al.³ proposed a TLM model neglecting oxygen transport limitations and showed that this model and the physical model of Eikerling and Kornyshev were equivalent for low currents. More recently, Cruz-Manzo and Chen²⁵ derived a TLM like model for intermediate and high currents including a Warburg element to account for oxygen diffusion and a charge transfer resistance in parallel with a constant phase element to account for the ORR kinetics.

In order to analyze our impedance spectra, we modified the TLM model of Figure 3 regarding charge transfer during the ORR -introducing R_{ct} - and mass transfer through the CCL -introducing Warburg elements in series with R_{ct} - as shown in Figure 6. Note that although TLM are more detailed than Randles EEC and can take some aspect of the electrode 3D structure into account, such impedance models must not be mistaken for agglomerate models, which are among the most detailed physical description of charge and mass transport through Gas Diffusion Electrode (GDE).

Ultimately, the global impedance of the cell can be described as:

$$Z_{cell}(\omega) = R_{HF} + Z_{CCL}(\omega)$$

$$= R_{HF} + \frac{\sqrt{R_{ion}}}{\sqrt{i\omega C_{dl} + (1/(R_{ct} + Z_W(\omega)))}}$$

$$\coth\left(\sqrt{i\omega R_{ion} C_{dl} + (R_{ion}/(R_{ct} + Z_W(\omega)))}\right) \quad [6]$$

Where $Z_{CCL}(\omega)$ stands for the modified expression of the TLM impedance accounting for charge transfer and mass transport through the cathode catalyst layer. Similar expressions were already used in the literature²¹ but to the best of our knowledge, none of them took mass transfer into account using a Warburg element or proposed simple analytical expressions. However, Eikerling and Kornyshev considered Knudsen oxygen diffusion through the electrode.¹⁸ Note that Equation 6 was obtained under the hypothesis of a homogeneous current density j through the thickness of the catalyst layer, so that the charge transfer resistance can also be assumed homogeneous ($R_{ct} = b/j$, with b the Tafel slope^{30,31}). In a more general manner, all parameters appearing in a TLM-like model are considered homogeneous when analytic solutions are proposed. This is clearly a strong limitation of these approaches but on the other hand, their ability to predict the appearance of the 45° high frequency line shows that the homogeneous parameter hypothesis may not be far from reality, at least in some operating conditions. Finally, one can assume that deviation from ideal behavior, i.e. high frequency lines with slopes different than 45° are due to non-homogenous conditions through the catalyst layer.¹³ In our case (Figure 4 and in the following), the slope was close to 48°.

Discussion

Occurrence of the 45° high frequency line.—In this section we consider the conditions for which the 45° straight line appears in EIS

Nyquist plots. These conditions depend on the reaction kinetics parameters, R_{ct} and C_{dl} , as well as on the ionic resistance R_{ion} and the angular frequency ω . To simplify the equations, the oxygen transport limitations (i.e. the Warburg impedances) are not taken into account in the following, which can be easily justified by their negligible impact at high frequencies. Figure 7 shows impedance spectra computed for different values of R_{ion} , the other parameters remaining unchanged and close to values typically measured with our cells ($R_{ct} = 0.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and $C_{dl} = 0.0562 \Omega \cdot \text{cm}^2$). We can see from this figure that there is a threshold value of the angular frequency above which the 45° straight line is always present. Furthermore, the value of this angular frequency threshold increases as R_{ion} decreases. That is the reason why the 45° straight line may not be observed for FC with a high ionomer content in the cathode catalyst layer and/or thin electrodes. On top of that, a review of existing literature shows that this straight line is observed in most of, if not all cases, with home-made MEA assembled by hot pressing^{12,13} which is consistent with this numerical analysis.

To understand the relationship between the ion transport resistance through the CCL and the extent of the 45° line in the Nyquist plot, we consider the dimensionless ratio K between the ionic resistance R_{ion} and the impedance of the other elements of the branch $Z(R_{ct}||C_{dl})$ characterizing the reaction kinetics. In Equation 7, $Z(R_{ct}||C_{dl})$ is function of the angular frequency ω :

$$K = \frac{R_{ion}}{Z(R_{ct}||C_{dl})} = \frac{R_{ion}}{R_{ct}} + i\omega C_{dl} R_{ion} \quad [7]$$

And,

$$\|K\| = \left[\left(\frac{R_{ion}}{R_{ct}} \right)^2 + (\omega C_{dl} R_{ion})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad [8]$$

If $\|K\| < 1$ at the highest scanning frequency, ion transport has a low impact on the cell impedance compared to reaction kinetics and the 45° straight line will not appear in the Nyquist plot and the shape of the impedance spectra approaches that of usual Randles circuits. If $\|K\|$ is close to one or higher, the influence of ion transport on

the impedance spectra will be visible above a threshold value of the angular frequency ω_c . In the example shown in Figure 7, ω_c is reached for $\|K\| \approx 7$ independently of the values of the impedance parameters, such as:

$$\omega_c \approx \left[\left(\frac{7}{C_{dl} R_{ion}} \right)^2 - \left(\frac{1}{R_{ct} C_{dl}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad [9]$$

Therefore, if ion transport is negligible compared to the reaction kinetics limitations, the threshold frequency ω_c could be sufficiently high so that the 45° line is not visible in the Nyquist plot. An important consequence of this result is that the modified TLM model presented in Figure 6 corresponds to a general EEC of FC impedance that can be used as well with volumetric, as with thin CCL, since it tends toward the Randles circuit when R_{ion} is sufficiently low.

This can be demonstrated starting from Equation 6 and considering the first order Taylor expansion of $\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$. Thus $\lim_{x \rightarrow 0} \coth x = \frac{1}{x}$ when, $R_{ion} \rightarrow 0$, and the modified TLM impedance becomes:

$$\begin{aligned} \lim_{R_{ion} \rightarrow 0} Z_{CCL} &= \frac{\sqrt{R_{ion}}}{\sqrt{\frac{1}{R_{ct} + Z_W} + i\omega C_{dl}}} \frac{1}{\sqrt{R_{ion}} \sqrt{\frac{1}{R_{ct} + Z_W} + i\omega C_{dl}}} \\ &= \frac{1}{\frac{1}{R_{ct} + Z_W} + i\omega C_{dl}} \end{aligned} \quad [10]$$

Which corresponds to the cathode catalyst layer resistance $Z_{Randles}$ of the Randles EEC given in Equation 4. To illustrate this convergence between TLM-like and Randles EEC, Figure 8 shows experimental data that were obtained with Cell A. We can see that both models allow to fit the spectrum similarly with identical residuals ($2.13 \cdot 10^{-4}$ for the both models), although there is no 45° straight line at high frequencies. As a consequence, the value of the ionic resistance is close to zero, but the other parameters are identical with both models (Table I).

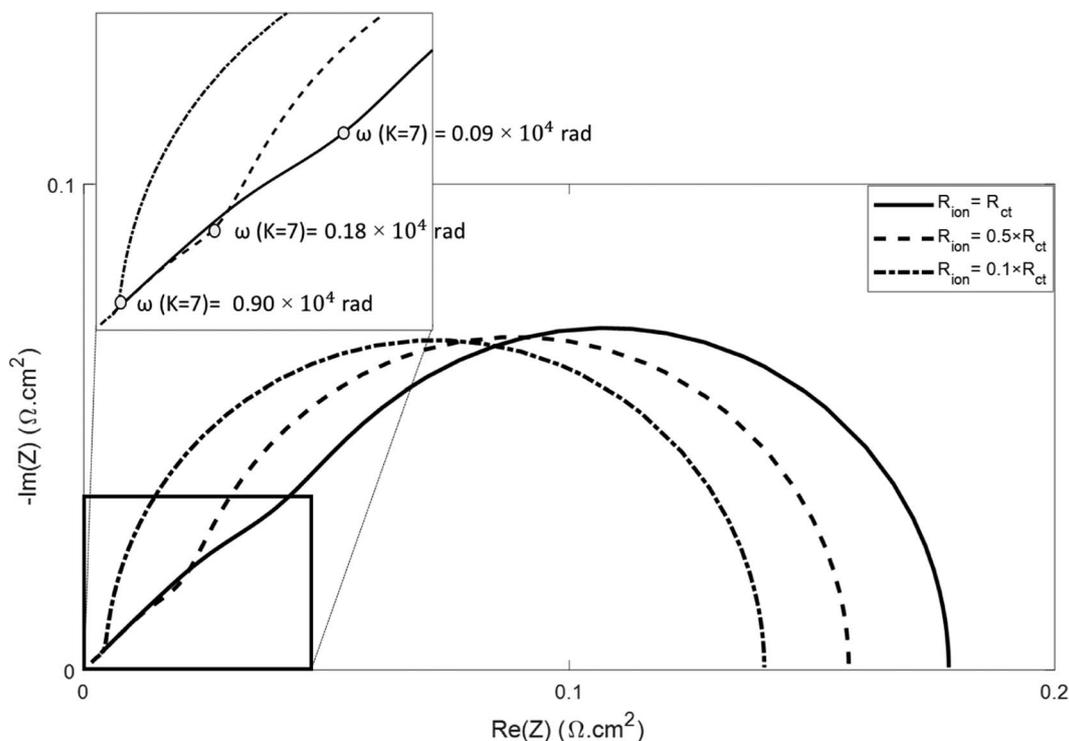


Figure 7. Nyquist plot of impedance spectra simulated using a TLM-like model with different values of the ionic resistance in the CCL. For clarity, the oxygen transport limitations (i.e. the Warburg impedances in Figure 6) are not considered and $R_{HF} = 0 \Omega \cdot \text{cm}^2$. The values of the kinetic parameters, $R_{ct} = 0.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and $C_{dl} = 0.0562 \Omega \cdot \text{cm}^2$, are close to those measured with our cells (Tables I and II).

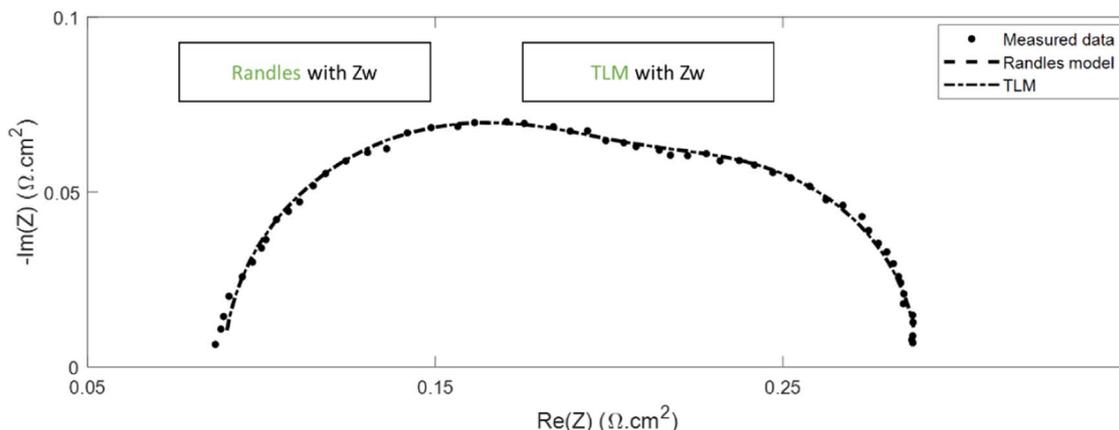


Figure 8. Nyquist diagram of impedance spectra measured in operando (under H_2 /air) with Cell A, and interpolated spectra using a Randles EEC and the TLM-like model of Figure 6.

Table I. Estimated parameters obtained with the experimental data and models in Figure 8.

	R_{HF} ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{dl} (F/cm 2)	R_{ion} ($\Omega.cm^2$)	R_d ($\Omega.cm^2$)	τ (s)
Randles EEC with Z_W in CCL $\sigma = 2.13 \times 10^{-4}$	0.0893	0.1240	0.0302	-	0.0754	0.0671
TLM with Z_W in CCL $\sigma = 2.13 \times 10^{-4}$	0.0893	0.1240	0.0302	1.09×10^{-8}	0.0754	0.0671

Location of the main mass transfer resistance.—We have just shown that the modified TLM in Figure 6 is equivalent to the usual Randles EEC when the ionic resistance through the catalyst layer is negligible, which is the case for instance with a surface electrode. This leads us to the conclusion that the Warburg impedance in the Randles circuit corresponds to an oxygen transport resistance that is physically located in the catalyst layer, which is inherently in contradiction with the hypothesis of a surface electrode, often put forward with Randles EEC. Significant mass transfer resistance may appear through the gas diffusion layer and the most appropriate way to take them into account consists in using a modified Randles EEC with the Warburg impedance

connected in series to the reaction kinetics parameters R_{ct} and C_{dl} , such as presented in Figure 9 (top). Of course, the same approach can be followed with TLM-like EEC such as shown in Figure 9 (bottom). It must be noted that both EEC in Figure 9 consider oxygen transport resistance in the GDL or CCL only, although it would still be possible, at least from a mathematical point of view, to keep Warburg elements in series with the charge transfer resistance R_{ct} (and in parallel with C_{dl}) to account also for oxygen transport resistances through the CCL. Nevertheless, these two mass transfer resistances -through the CCL and in the GDL- would reveal highly correlated. This is the reason why, in this work, we limited ourselves to four options:

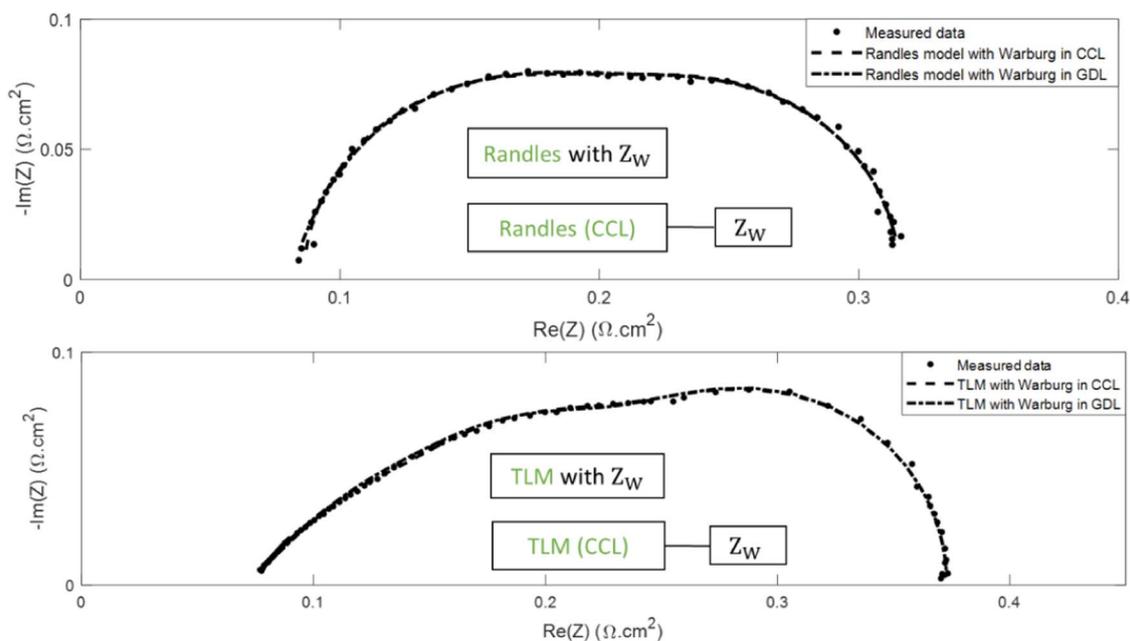


Figure 9. Nyquist diagram of impedance spectra measured in operando (under H_2 /air), and interpolated spectra using a Randles EEC with cell A (top) and a TLM-like model with cell B (bottom).

Table II. Estimated parameters starting from the experimental data and models in Figure 9.

	R_{HF} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} (F/cm^2)	R_{ion} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_d ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	τ (s)	δ (μm)
Cell A: Randles EEC							
Z_W in CCL $\sigma = 3.55 \times 10^{-4}$	0.086	0.132	0.034	-	0.097	0.066	265
Z_W in GDL $\sigma = 4.65 \times 10^{-4}$	0.078	0.102	0.053	-	0.135	0.077	230
Cell B: TLM EEC							
Z_W in CCL $\sigma = 2.35 \times 10^{-4}$	0.069	0.108	0.034	0.234	0.122	0.066	218
Z_W in GDL $\sigma = 2.79 \times 10^{-4}$	0.071	0.074	0.057	0.191	0.172	0.073	183

• Usual Randles EEC (Figure 5) with Warburg impedance in the CCL vs. modified Randles EEC with Warburg impedance in series -Figure 9 (top)-, applied to impedance spectra measured with cell A (see the experimental section), i.e. without a straight line at high frequencies.

• TLM-like EEC (Figure 6) with Warburg impedance in the CCL vs. TLM-like EEC with Warburg impedance in series -Figure 9 (bottom)-, applied to impedance spectra measured with cell B (see the experimental section), i.e. with a straight line at high frequencies.

The data and graphs in Figure 9 show that both approaches - Warburg elements in the CCL or in series (in the GDL)- allow to fit rather well the experimental spectra. This is the case with cell A (Randles EEC) as well as with cell B (TLM-like EEC). The standard deviations are similar, although consistently lower when the Warburg impedance is in the CCL. The corresponding values of the impedance parameters are given in Table II. In both cases, their order of magnitude is consistent with those usually encountered in PEMFC.^{3,28,31,32} However, despite of their ability to fit equally well the experimental data, both approaches cannot be considered as equivalent since the corresponding values of the kinetic parameters differ significantly (i.e. up to 40%). The fit quality alone does not allow a clear conclusion about the most appropriate EEC and thus about the location of the main mass transfer impedance: a more detailed analysis of the diffusion impedance parameters (R_d and τ) is necessary. Since they are related to the physical parameters governing charge and mass transfer through the MEA³¹ it is possible to estimate the thickness of an equivalent diffusion layer starting from R_{ct} , R_d and τ :

$$\delta = \left(1 + \frac{R_{ct}}{R_d}\right) \frac{j_f \tau}{4F c_{O_2}} \quad [11]$$

Equation 11 can be derived considering that $R_{ct} = b/j_f$, $R_d = b\delta/4FD_{eff}c_{O_2}^*$ and $\tau = \delta^2/D_{eff}$,^{25,31} with j_f the current density ($0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ in our case), F the Faraday constant, D_{eff} the effective oxygen diffusion coefficient and c_{O_2} the oxygen concentration at the GDL/channel interface (air at 1 atm and 333 K in cell A or 343 K in cell B). $c_{O_2}^*$ in the expression of R_d is the oxygen concentration at the reaction sites. Solving Fick equation in steady-state, gives $c_{O_2}^* = c_{O_2} - j_f \delta / 4FD_{eff}$.²⁹

Note that this expression of the thickness δ 11 of the equivalent diffusion layer is independent of the effective diffusion coefficient so that no hypothesis has to be made about the nature of oxygen diffusion: wet air through the pores of the GDL and/or CCL or ionomer layer covering the reaction sites. The values of δ estimated with Equation 11 for both approaches (i.e. Warburg elements in the CCL or in the GDL) and both cells (A with Randles EEC and B with TLM) are given in Table II. It can be clearly seen that in all cases, the estimated values are of the order of magnitude of the GDL thickness (200 μm and 150 μm for cells A and B, respectively) rather than the CCL thickness (about 10 μm) or the very thin ionomer film covering the catalyst sites (about 5–10 nm). These results thus are in favor of a Warburg element in series with the reaction kinetic parameters, i.e. accounting for oxygen diffusion through the GDL.

At that point, it is worth mentioning that locating the main mass transfer resistance(s) is one of the many complications linked with the low frequency part of fuel cell impedance spectra. Firstly, because the low frequency -apparent- impedance is also strongly impacted by oxygen concentration oscillations induced by the measuring signal.^{30,33,34} Then, because the derivation of the Warburg impedance supposes Fickian oxygen diffusion only, while, at least in a fuel cell fed with air, Stefan-Maxwell equations should be used as in most stationary models.^{35,36} In this regard, oxygen diffusion is strongly dependent on the overall convective flux, and thus on water management.³⁷ Such issues are however out of the scope of this work. That is the reason why only the order of magnitude of the diffusion thickness δ was considered in this discussion.

Conclusions

The main conclusion of this work is that TLM-like EEC modified to consider charge transfer resistance as well as oxygen transport resistance can be used instead of Randles EEC to model PEMFC CCL impedance since they correspond to a general representation: the impedance of such TLM-like EEC tends toward that of a Randles EEC when the ion transport resistance through the catalyst layer becomes negligible compared to the ORR kinetics parameters, i.e. the charge transfer resistance and the double layer capacitance. Similarly, the occurrence of the straight line at high frequencies, depends on the ratio between the ionic resistance and the elements characterizing the reaction kinetics. This is the reason why the straight line is always observed with blocked electrodes, but appears only sometimes during fuel cell operation, i.e. with thick electrodes or electrodes with low ionomer content.

Finally, these considerations lead us to the conclusion that the Warburg impedance in the Randles circuit corresponds to an oxygen transport resistance that is physically located in the cathode catalyst layer, which is in contradiction with the hypothesis of a surface electrode that governs the derivation of this EEC. Assuming that the main oxygen transport limitation is in the GDL would be more consistent with the Randles EEC, but this hypothesis means that the Warburg impedance should be connected in series with the charge transfer resistance and double layer capacitance. We have seen that such a modification has a significant impact on the values of the kinetics parameters that can be identified from experimental impedance spectra, with Randles EEC, as well as with TLM-like EEC.

ORCID

J. Mainka  <https://orcid.org/0000-0003-1270-0023>
O. Lottin  <https://orcid.org/0000-0002-4607-203X>

References

- J. Zhang, Y. Tang, C. Song, X. Cheng, J. Zhang, and H. Wang, "PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23–120°C," *Electrochim. Acta*, **52**(15), 5095 (2007).
- Y. Liu et al., "Determination of Electrode Sheet Resistance in Cathode Catalyst Layer by AC Impedance," *ECS Trans.*, **11**, 473 (2007).

3. R. Makharia, M. F. Mathias, and D. R. Baker, "Measurement of Catalyst Layer Electrolyte Resistance in PEFCs Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(5), A970 (2005).
4. A. A. Kulikovskiy, "Exact low-current analytical solution for impedance of the cathode catalyst layer in a PEM fuel cell," *Electrochim. Acta.*, **147**, 773 (2014).
5. S. Shahgaldi, A. Ozden, X. Li, and F. Hamdullahpur, "Cathode catalyst layer design with gradients of ionomer distribution for proton exchange membrane fuel cells," *Energy Convers. Manag.*, **171**, 1476 (2018).
6. K. H. Lim, H.-S. Oh, S.-E. Jang, Y.-J. Ko, H.-J. Kim, and H. Kim, "Effect of operating conditions on carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, **193**(2), 575 (2009).
7. R. Lin, B. Li, Y. P. Hou, and J. M. Ma, "Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell," *Int. J. Hydrog. Energy*, **34** (5), 2369 (2009).
8. N. Macauley et al., "Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests," *J. Electrochem. Soc.*, **165**(6), F3148 (2018).
9. A. C. Fernandes and E. A. Ticianelli, "A performance and degradation study of Nafion 212 membrane for proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, **193**(2), 547 (2009).
10. M. Chandresris, C. Robin, M. Gerard, and Y. Bultel, "Investigation of the difference between the low frequency limit of the impedance spectrum and the slope of the polarization curve," *Electrochim. Acta*, **180**, 581 (2015).
11. P. M. Gomadam and J. W. Weidner, "Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells," *Int. J. Energy Res.*, **29**(12), 1133 (2005).
12. Th. Frey and M. Linardi, "Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance," *Electrochim. Acta*, **50**, 99 (2004).
13. S.-J. Lee and S.-I. Pyuun, "Effect of annealing temperature on mixed proton transport and charge transfer-controlled oxygen reduction in gas diffusion electrode," *Electrochim. Acta*, **52**, 6522 (2007).
14. R. De Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects," *Electrochim. Acta*, **8**, 751 (1963).
15. I. D. Raistrick, "Impedance studies of porous electrodes," *Electrochim. Acta*, **35**, 1579 (1990).
16. J. H. Jang and S. M. Oh, "Complex Capacitance Analysis of Porous Carbon Electrodes for Electric Double-Layer Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A571 (2004).
17. A. Nishikata, Y. Ichihara, T. Tsuru, A. Usami, K. Tanabe, and H. Mabuchi, "An electrochemical impedance study on atmospheric corrosion of steels in a cyclic wet-dry condition," *Corros. Sci.*, **37**, 897 (1995).
18. M. Eikerling and A. A. Kornyshev, "Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells," *J. Electroanal. Chem.*, **475**(2), 107 (1999).
19. T. Berning and N. Djilali, "A 3D, multiphase, multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell," *J. Electrochem. Soc.*, **150**(12), A1589 (2003).
20. U. Pasaogullari and C.-Y. Wang, "Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(3), A399 (2004).
21. M. Bautista, Y. Bultel, and P. Ozil, "Polymer electrolyte membrane fuel cell modelling: d.c. and a.c. solutions," *Chem. Eng. Res. Des.*, **82**(7), 907 (2004).
22. J. Deseure, "Coupling RTD and EIS modelling to characterize operating non-uniformities on PEM cathodes," *J. Power Sources*, **178**, 323 (2008).
23. S. Chupin, T. Colinar, S. Didierjean, Y. Dubé, K. Agbossou, G. Maranzana, and O. Lottin, "Numerical investigation on the impact of gas and cooling flow configurations on current and water distributions in a polymer membrane fuel cell through a pseudo-two-dimensional diphasic model," *J. Power Sources*, **195**(16), 5213 (2010).
24. T. Gaumont, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, S. Didierjean, J. Pauchet, and L. Guétaz, "Measurement of protonic resistance of catalyst layers as a tool for degradation monitoring," *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**(3), 1800 (2017).
25. S. Cruz-Manzo and R. Chen, "A generic electrical circuit for performance analysis of the fuel cell cathode catalyst layer through electrochemical impedance spectroscopy," *J. Electroanal. Chem.*, **694**, 45 (2013).
26. H.-K. Song, J.-H. Sung, Y.-H. Jung, K.-H. Lee, L. H. Dao, M.-H. Kim, and H.-N. Kim, "Electrochemical Porosimetry," *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E102 (2004).
27. R. de Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions—IV," *Electrochim. Acta*, **9**(9), 1231 (1964).
28. M. A. Rubio, A. Urquia, R. Kuhn, and S. Dormido, "Electrochemical parameter estimation in operating proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, **183**, 118 (2008).
29. J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, and O. Lottin, "Effect of Oxygen depletion along the air channel of a PEMFC on the Warburg Diffusion Impedance," *J. Electrochem. Soc.*, **157**(11), B1561 (2010).
30. I. A. Schneider, S. A. Freunberger, D. Kramer, A. Wokaun, and G. G. Scherer, "Oscillations in Gas Channels Part I. The Forgotten Player in Impedance Spectroscopy in PEFCs," *J. Electrochem. Soc.*, **154**(4), B383 (2007).
31. J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, and O. Lottin, "On the estimation of high frequency parameters of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Power Sources*, **253**, 381 (2014).
32. S. Rodat, S. Sailler, F. Druart, P.-X. Thivel, Y. Bultel, and P. Ozil, "EIS measurements in the diagnosis of the environment within a PEMFC stack," *J. Appl. Electrochem.*, **40**(5), 911 (2010).
33. I. A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, and G. G. Scherer, "Oscillations in Gas Channels Part II. Unraveling the Characteristics of the Low Frequency Loop in Air-Fed PEFC Impedance Spectra," *J. Electrochem. Soc.*, **154**(8), B770 (2007).
34. G. Maranzana, J. Mainka, O. Lottin, J. Dillet, A. Lamibrac, A. Thomas, and S. Didierjean, "A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel: on the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of polarization curve," *Electrochim. Acta*, **83**, 13 (2012).
35. T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer electrolyte fuel cell model," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(8), 2334 (1991).
36. O. Lottin, B. Antoine, T. Colinar, S. Didierjean, G. Maranzana, C. Moyne, and J. Ramousse, "Modelling of the operation of Polymer Exchange Membrane Fuel Cells in the presence of electrodes flooding," *Int. J. Therm. Sci.*, **48**, 133 (2009).
37. J. Mainka, G. Maranzana, A. Thomas, J. Dillet, S. Didierjean, and O. Lottin, "One-dimensional Model of Oxygen Transport Impedance Accounting for Convection Perpendicular to the Electrode," *Fuel Cells*, **12**(5), 848 (2012).

Chapitre 4

Vieillessement de l'anode dans les PEMFC : mise en évidence avec la cellule segmentée

Sommaire

4.1. Commentaires sur l'article	129
4.2. Commentaires complémentaires	130
4.3. Conclusions	138
4.4. Article.....	139

4.1. Commentaires sur l'article

Ce chapitre présente un article publié en 2021 dans *Journal of Power Sources*. On y étudie la dégradation des composants de PEMFC par le biais d'un test de vieillissement accéléré. Le protocole de vieillissement accéléré (Accelerated Stress Test, AST) développé dans ce travail est conçu pour impacter les deux électrodes et la membrane, en imitant les conditions réelles de fonctionnement d'une pile à combustible et en associant des cycles de charge (et donc de potentiel), des cycles d'humidité induits par des variations de charge à débits de gaz constants, et des périodes en circuit ouvert, avec une température de fonctionnement relativement élevée (80°C).

Un suivi périodique est réalisé à l'aide de la cellule linéaire instrumentée et segmentée décrite au chapitre 2 qui permet de mesurer les performances de l'Assemblage Membrane-Électrodes (AME) ainsi que l'évolution de la surface active électrochimique à l'anode et à la cathode (ECSA) et la perméation de la membrane. Ceci pendant l'AST avec une résolution spatiale le long des canaux. Les spectres d'impédance globale de la cellule ont également été étudiés pour suivre l'évolution des différents paramètres cinétiques des réactions électrochimiques et de transport de matière et de charges dans la pile à combustible. Pour cela, les circuits équivalents de Randles et TLM modifié présentés dans le chapitre précédent ont été confrontés afin de choisir le mieux adapté pour interpréter les données expérimentales. Enfin, les mesures des potentiels anodiques et cathodiques locaux ont été suivies durant l'AST grâce aux 20 électrodes de référence dans la cellule afin d'essayer de comprendre la nature de la dégradation des électrodes.

Les résultats de l'AST ont montré qu'au-delà des dégradations classiques de la cathode et de la membrane la cellule subit des dégradations prononcées de l'anode qui affectent également les performances de la cellule. La dégradation de l'anode est confirmée par les mesures de l'ECSA et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Bien que l'anode puisse être négligée dans les circuits électriques équivalents (Randles et TLM) pour modéliser les données de

spectroscopie d'impédance électrochimique lorsque l'AME est neuf, cela n'est plus possible après l'AST à cause de l'amplification de la demi-boucle anodique due à sa dégradation. Les mesures des potentiels locaux ont montré que la dégradation de l'anode n'est pas liée au cyclage en potentiel induit par l'AST : le potentiel anodique reste compris entre 0 et 0,2 V *vs.* RHE sur l'ensemble du test de vieillissement. Cela suggère que les mécanismes classiques de dégradation du Pt/C à l'anode ne doivent pas être en jeu ici, et alternativement, on peut supposer que la dégradation soit liée à une déstabilisation mécanique de sa microstructure résultant des cycles en humidité.

4.2. Commentaires complémentaires

En plus des résultats électrochimiques présentés dans l'article constituant ce chapitre, des analyses physico-chimiques *post mortem* ont été réalisées (au LEPMI par Laetitia Dubau) sur des AME neufs et vieillis afin d'élucider les mécanismes impliqués dans la dégradation de l'anode et de la cathode. La Figure 4.1 représente des images obtenues par microscopie électronique à transmission (TEM) de la couche active d'un AME neuf (a) et d'un AME vieilli (b). Dans le cas de l'AME vieilli, les images de TEM sont réalisées à l'entrée et à la sortie de l'hydrogène et de l'air.

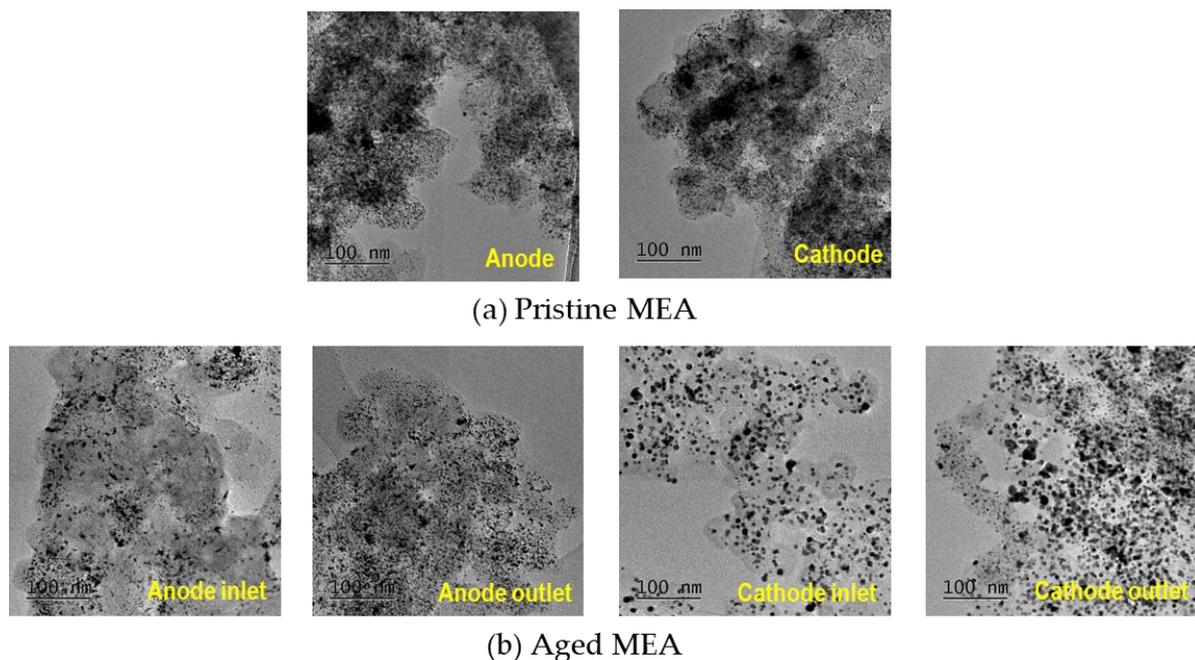


Figure 4.1 : Clichés TEM de la couche active d'un AME neuf (a) et vieilli (b) par le biais d'un AST combinant des cycles de charge (et donc de potentiel) et d'humidité et des périodes à circuit ouvert. Les images de la couche active après le test de vieillissement sont réalisées à l'entrée et à la sortie de l'anode et la cathode.

Les résultats montrent une agglomération de particules de platine à l'anode et à la cathode après les 240 h d'AST, indépendamment de la position le long du champ d'écoulement des gaz. Toutefois, ce phénomène semble plus prononcé à la cathode qu'à l'anode. Il est supposé que

l'agglomération de Pt à la cathode (l'électrode exposé au potentiel le plus élevé) est due principalement à la dissolution et redéposition du platine (maturation d'Ostwald), causée par le cyclage en potentiel et l'OCV (cf. paragraphe 3.1.3). En revanche, et comme mentionné précédemment, la dégradation de l'anode est loin de s'expliquer par le cyclage en potentiel qui est resté inférieur à 0,2 V vs. RHE tout au long de l'AST. Dans le but d'analyser et de comprendre la contribution de chacun des différents facteurs de l'AST sur la dégradation de l'anode, quelques modifications y ont été apportées, comme exposé par la suite.

Tests de vieillissement accélérée

L'AST composé d'une combinaison des cycles de potentiel et d'humidité et des périodes à circuit ouvert est dissocié en trois protocoles de vieillissement différents :

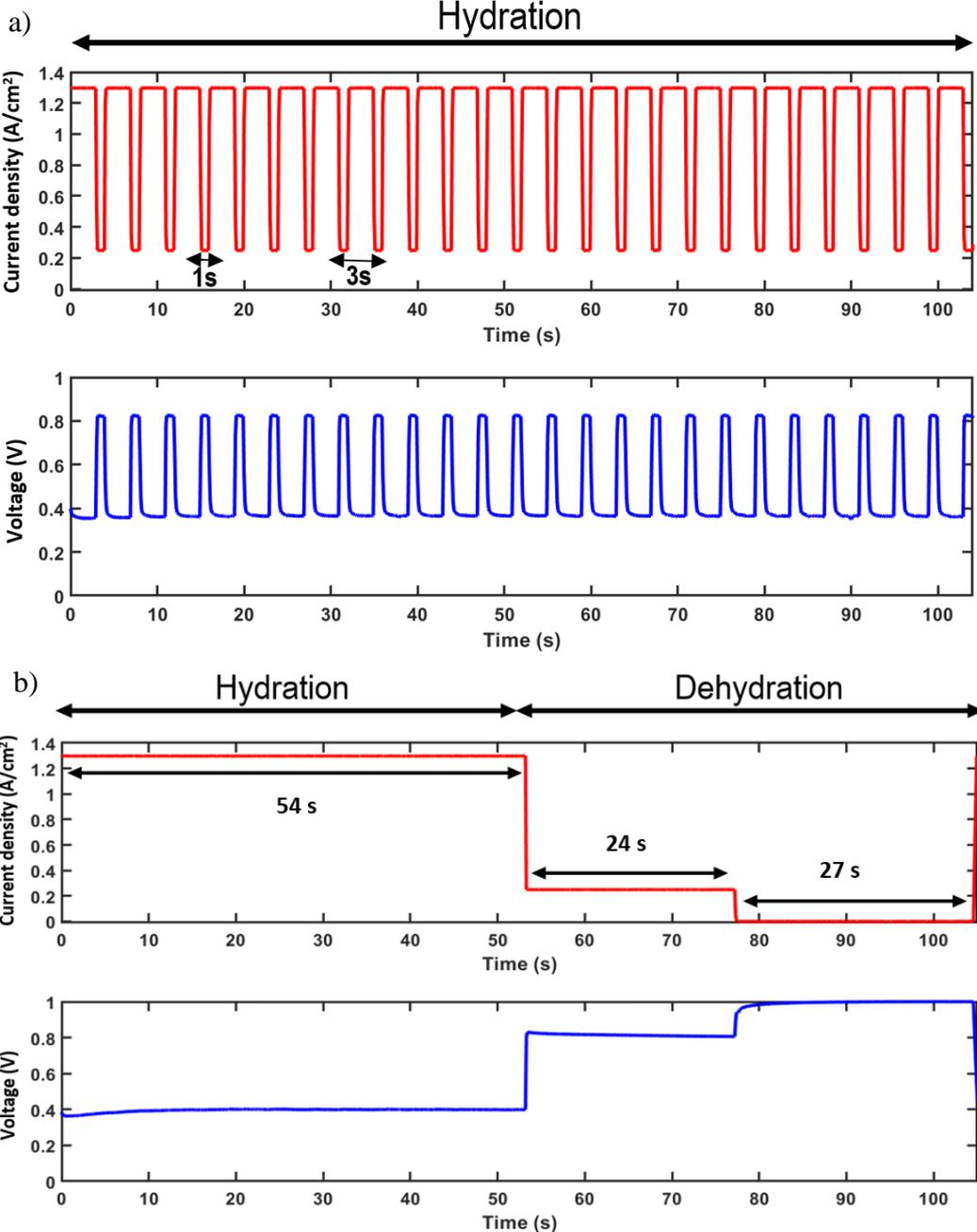
- Cycles en potentiel (en charge).
- Cycles en humidité avec des périodes à circuit ouvert.
- Cycles en humidité sans périodes à circuit ouvert.

La Figure 4.2 présente les profils de densité de courant et de tension pendant une séquence élémentaire (105 secondes) des trois protocoles de vieillissement.

Dans le protocole de cyclage de charge (Figure 4.2-a), la densité de courant varie selon une séquence élémentaire simple (3 s à 1,3 A/cm² et 1 s à 0,25 A/cm²), de sorte que l'on peut considérer qu'il n'y a pas eu de changement significatif dans l'hydratation de la membrane (l'alternance étant trop rapide). Pour éviter la déshydratation de la membrane, les étapes à courant élevé ont dû être plus longues que les étapes à faible courant en raison de l'humidité relative relativement faible aux entrées d'hydrogène et d'air.

Dans le protocole de cycles en humidité avec des périodes à circuit ouvert (Figure 4.2-b) un cycle d'hydratation/déshydratation correspond à un seul cycle de charge (la diminution de la densité de courant étant réalisée en deux temps, de 1,3 A/cm² à 0,25 A/cm², puis à circuit ouvert).

Dans le protocole de cyclage en humidité sans période à circuit ouvert (Figure 4.2-c) un cycle d'hydratation/déshydratation correspond également à un seul cycle de charge (la diminution de la densité de courant étant réalisée en deux temps seulement, de 1,3 A/cm² à 0,25 A/cm², sans passage à l'OCV). Les principales caractéristiques des différents protocoles de vieillissement utilisés dans ce travail sont résumées dans le Tableau 4.1.



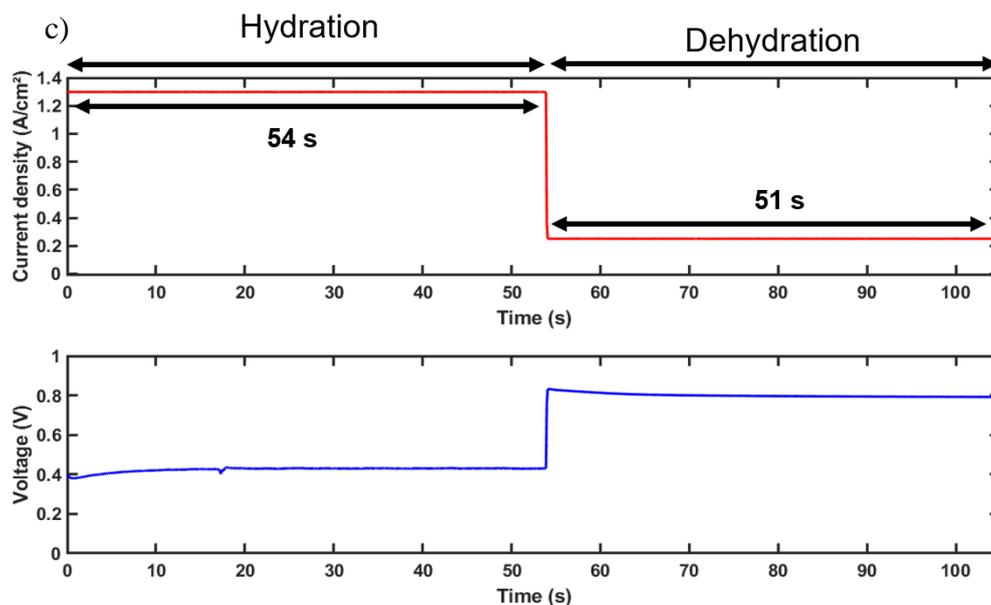


Figure 4.2 : a) : Profils de densité de courant et de tension durant le cyclage en charge. Les cycles de charge pendant la phase d'hydratation consistent en une alternance de séquences d'une seconde à faible densité de courant ($0,25 \text{ A/cm}^2$) et de trois secondes de séquences à une densité de courant élevée ($1,3 \text{ A/cm}^2$) pour une durée totale de 105 s. b) : Profils de densité de courant et de tension durant le cyclage en humidité avec OCV. L'étape d'hydratation consiste en un fonctionnement pendant 54 s à forte densité de courant ($1,3 \text{ A/cm}^2$), tandis que l'étape de déshydratation consiste en un fonctionnement à faible densité de courant ($0,25 \text{ A/cm}^2$) pendant 24 s suivie de 27 s à OCV, ce qui donne une durée totale de 105 s. b) : Profils de densité de courant et de tension durant le cyclage en humidité sans OCV. L'étape d'hydratation consiste en un fonctionnement pendant 54 s à forte densité de courant ($1,3 \text{ A/cm}^2$), tandis que l'étape de déshydratation consiste en un fonctionnement à faible densité de courant ($0,25 \text{ A/cm}^2$) pendant 51 s, ce qui donne une durée totale de 105 s.

Test de vieillissement	Séquences de cycles de charge	Séquences de cycles d'humidité
Cycles de charge et d'humidité + OCV	15634/24 heures	823/24 heures
Cycles de charge	21600/24 heures	0/24 heures
Cycles d'humidité + OCV	823/24 heures	823/24 heures
Cycles d'humidité	823/24 heures	823/24 heures

Table 4.1 : Principales caractéristiques des différents tests de vieillissement accéléré.

Le Tableau 4.2 présente pour les différents tests de vieillissement, ainsi que pour le test à courant constant utilisé comme base de comparaison, le taux de dégradation des performances à $0,5 \text{ A/cm}^2$, le courant de perméation en début de vie et en fin de test et les pertes d'ECSA à l'anode et la cathode. Les résultats montrent que la tension de la cellule n'a diminué que faiblement pendant le test à courant constant ($-64 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, soit -2% sur 240 h). La chute de la tension augmente dans le cas de cyclage en potentiel ($-225 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, soit $-8,3\%$ sur 240 h) et encore plus dans le cas du cyclage en humidité ($426 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, soit -14% sur 240 h). En revanche, la baisse a été beaucoup plus prononcée pendant le cyclage en charge et en humidité + OCV (-

940 $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, soit -33% sur 240 h) et le cyclage en humidité seul + OCV (-1097 $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, soit -36% sur 240 h).

En outre, une valeur de densité de courant de perméation au début de vie de l'ordre de 2 mA/cm^2 est mesurée pour les différents AME. Cette valeur augmente très légèrement en fin de test de cyclage en charge et en humidité + OCV (3,4 mA/cm^2) et un peu plus significativement en cas de cyclage en humidité + OCV (7 mA/cm^2). Par ailleurs, une prolongation de quelques jours de la durée de ces deux derniers AST a conduit à l'apparition d'un courant de perméation élevé (20 mA/cm^2 et 120 mA/cm^2 après 288 h de cyclage en humidité et en potentiel + OCV et de cyclage en humidité + OCV, respectivement) indiquant une perforation de la membrane. Dans le cas du test à courant constant, du cyclage en humidité et du cyclage en potentiel seul, le courant de perméation reste non significatif en fin de test.

À la cathode, la diminution de l'ECSA dépend de la nature du test vieillissement. Les cyclages en humidité et en potentiel + OCV et en humidité + OCV ont conduit à la perte de près de 50 % de l'ECSA. Alors que dans le cas de cyclage en potentiel et de cyclage en humidité l'ECSA perdue n'est que de l'ordre de 25 %. Les pertes dans le cas du test à courant constant sont très faibles (6,5%). À l'anode, l'ECSA a connu une amélioration dans le cas du test à courant constant et du cyclage en potentiel seul, alors qu'une diminution de 30 % a été observée dans le cas du cyclage en humidité, voire même de 80% dans le cas des cyclages en humidité et en potentiel + OCV et cyclage en humidité + OCV.

Test vieillissement	Taux de dégradation des performances ($\mu\text{V}/\text{h}$) à 0,5 A/cm^2	Jperm initial (mA/cm^2)	Jperm final (mA/cm^2)	Pertes d'ECSA à la cathode (%)	Pertes d'ECSA à l'anode (%)
Courant constant	64	2,41	2,54	6,5	-30 (gain)
Cyclage en potentiel et en humidité + OCV	940	1,94	3,40	57	83
Cyclage en humidité + OCV	1097	2,29	7,00	46	88
Cyclage en humidité	426	2,02	2,35	25	30
Cyclage en potentiel	225	2,26	2,06	22	-17

Tableau 4.2 : Taux de dégradation des performances à 0,5 A/cm^2 , courant de perméation au début et en fin de test et pertes (ou gain) de l'ECSA à l'anode et la cathode sur la durée des tests de vieillissement obtenue dans le cas des AME du lot 1.

Notons que les résultats présentés ici pour le cyclage en humidité et en potentiel + OCV et le cyclage en humidité + OCV ont été reproduits deux fois avec des AME du même lot, comme le montre le Tableau 4.3.

Test de vieillissement	Taux de dégradation des performances ($\mu\text{V/h}$) à $0,5 \text{ A/cm}^2$	Jperm initial (mA/cm^2)	Jperm final (mA/cm^2)	Pertes d'ECSA à la cathode (%)	Pertes d'ECSA à l'anode (%)
Cyclage en potentiel et en humidité + OCV	930 ± 14	$2,25 \pm 0,44$	$3,43 \pm 0$	59 ± 2	82 ± 2
Cyclage en humidité + OCV	1198 ± 143	$2,33 \pm 0,06$	24 ± 24	53 ± 10	89 ± 2

Tableau 4.3 : Résultats de test de reproductibilité dans le cas des cyclages en humidité et en potentiel + OCV et cyclage en humidité + OCV sur deux AME de même lot : taux de dégradation des performances à $0,5 \text{ A/cm}^2$, courant de perméation au début et en fin de test et pertes (ou gain) de l'ECSA à l'anode et la cathode sur la durée des tests de vieillissement obtenue dans le cas des AME du lot 1.

Pour plus de clarté, la Figure 4.3 montre les l'évolutions de l'ECSA des deux électrodes tout au long des différents tests présenté dans le Tableau 4.2. Comme pour le cyclage en humidité et en potentiel + OCV une évolution en deux étapes est observée dans le cas du cyclage en humidité + OCV avec un changement clair de la pente des droites d'interpolation après 120 h. Plus précisément, l'ECSA anodique a peu évolué pendant la première moitié du protocole, mais a chuté de manière significative par la suite. Inversement, l'ECSA de la cathode a semblé diminuer beaucoup plus rapidement pendant les 120 premières heures que pendant la seconde moitié. En revanche, pour le test à courant constant le cyclage en humidité et le cyclage en potentiel ont montré une évolution régulière de l'ECSA. Par conséquent, il semblerait que le cyclage en humidité avec des périodes en circuit ouvert soit à l'origine des dégradations des électrodes, et plus particulièrement de l'anode.

L'évolution des paramètres anodiques ($R_{ct,anode}$ et $C_{dl,anode}$) du modèle de Randles modifié (voir l'article dans ce chapitre) estimés à partir des données expérimentales obtenues lors des protocoles de vieillissement accéléré ainsi que le fonctionnement à courant constant est présentée sur la Figure 4.4. On peut clairement voir que si les paramètres anodiques ont tendance à se dégrader dans le cas des cyclage en humidité + OCV (avec ou sans cyclage en potentiel), ils ont au contraire tendance à s'améliorer dans les autres cas (courant constant, cyclage d'humidité seul et cyclage en potentiel seul). Comme pour l'ECSA, on peut également observer une évolution en deux étapes de ces paramètres d'impédance, avec un net changement de comportement après environ 120 heures : la dégradation des paramètres anodiques $R_{ct,anode}$ et $C_{dl,anode}$ est devenue plus importante au cours de la seconde moitié des tests de vieillissement. Ce phénomène était néanmoins moins prononcé pour $C_{dl,anode}$ pour un cyclage en humidité + OCV sans cyclage en potentiel.

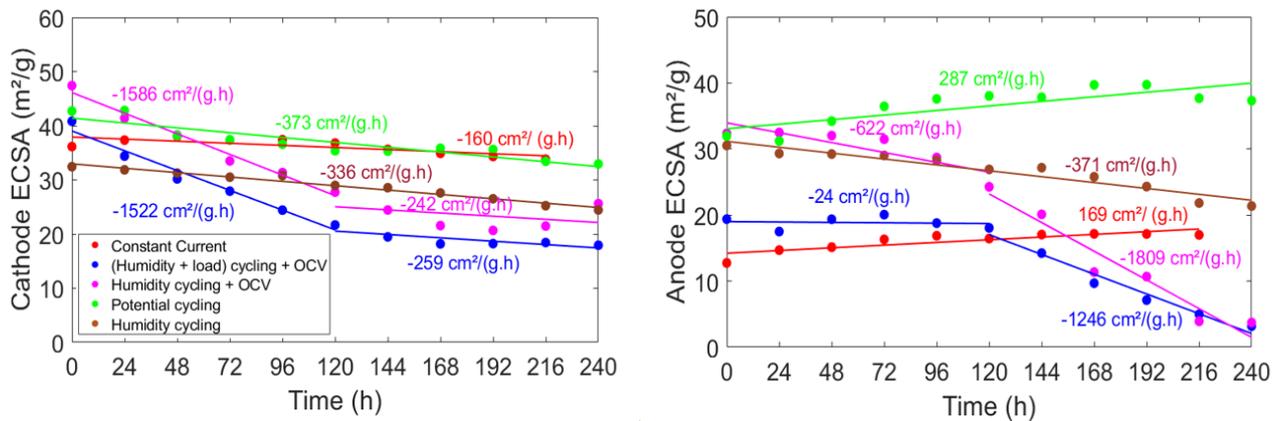


Figure 4.3 : ECSA moyenne à la cathode (à gauche) et à l'anode (à droite) pendant les différents AST et le fonctionnement à courant constant ($0,5 \text{ A/cm}^2$).

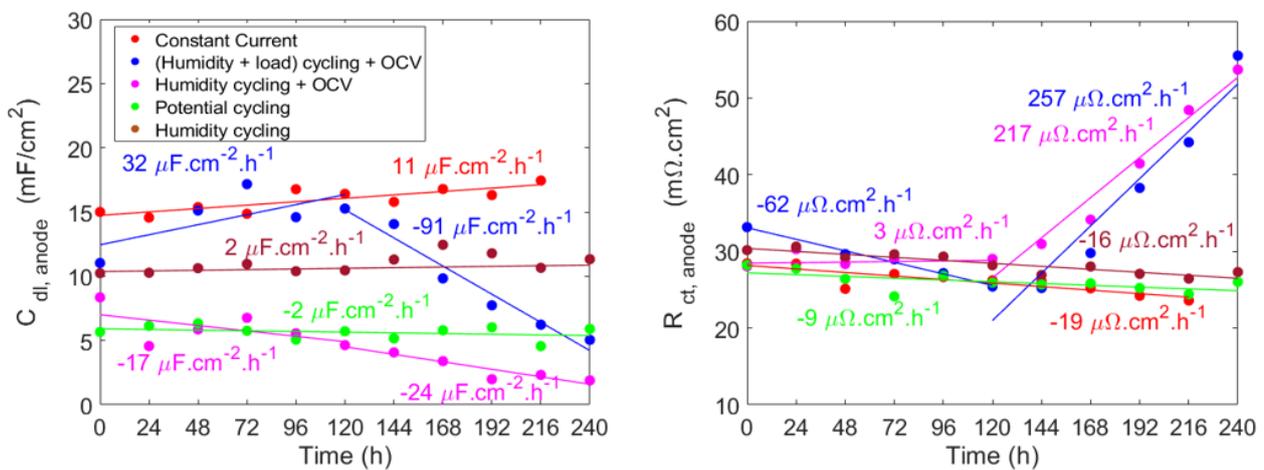


Figure 4.4 : Évolution des paramètres d'impédance anodiques pendant 240 heures de protocoles de vieillissement accéléré et un fonctionnement à courant constant ($0,5 \text{ A/cm}^2$).

Néanmoins, la qualité initiale des électrodes était parfaite et on peut supposer que cela peut impacter la vitesse et les mécanismes de leur dégradation (cela sera confirmé au chapitre suivant). Les coupes transversales réalisées à différents endroits d'un AME neuf (Figure 4.5) ont montré des fortes hétérogénéités d'épaisseur des électrodes, voire l'absence d'anode à certains endroits. De plus, une hétérogénéité de l'ECSA en début de vie entre les différents AME a été également observée à l'anode et à la cathode (Figure 4.3).

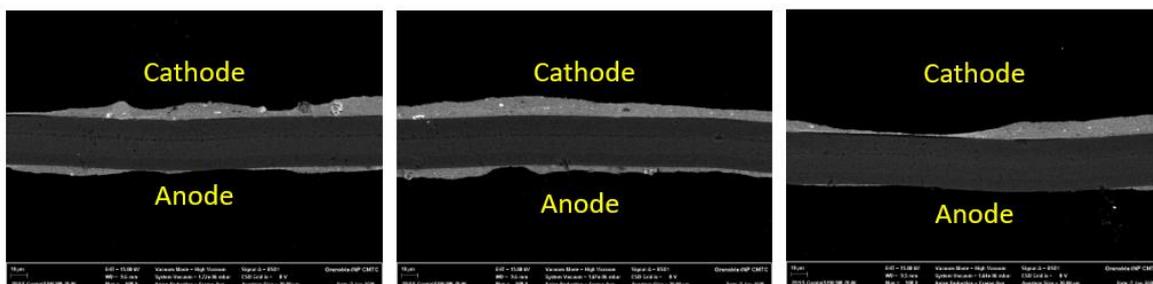


Figure 4.5 : Coupes transversales obtenues au MEB (grossissement $\times 500$) d'un AME neuf à trois endroits différents.

Comparaison de deux lot différents d'AME

Dans ce qui suit, ce lot d'AME (noté lot 1) est comparé à des AME d'un deuxième lot (noté lot 2), les deux lots provenant du même fournisseur. Les performances initiales moyennes à 0,5 mA/cm² de cinq AME ont été meilleures dans le cas du lot 2 (0,705 V ± 0,007) comparé à celles d'AME du lot 1 (0,672 V ± 0,025).

Comme pour le lot 1 un résumé sur l'évolution des paramètres reflétant la dégradation des AME de lot 2 (performances, courant de perméation et ECSA) pour les différents AST est présenté dans le Tableau 4.4. Dans le cas du fonctionnement à courant constant (0,5 A/cm²), une amélioration des performances et des ECSA aux deux électrodes est observée, sans augmentation des courants de perméation. En revanche, les tests de vieillissement conduisent à une baisse des performances qui est plus prononcée dans les cas du cyclage en humidité et en potentiel + OCV (203 μV.h⁻¹, soit -7% sur 240 h) et du cyclage en humidité + OCV (201 μV.h⁻¹, soit -7% sur 240 h) comparé au cyclage en humidité seul (112 μV.h⁻¹, soit -3% sur 240 h) et au cyclage en potentiel seul (131 μV.h⁻¹, soit -4% sur 240 h).

Il est supposé que ces baisses de performances sont principalement liées aux pertes de l'ECSA à la cathode qui sont plus prononcées dans les cas des cyclages en humidité et en potentiel + OCV (30%) et en humidité + OCV (25 %). Toutefois, une amélioration de l'ECSA à l'anode est observée durant les différents AST, surtout dans le cas du cyclage en humidité seul (gain de 52%). De plus, le courant de perméation n'a pas connu d'augmentation notable durant les différents AST, à l'exception du cas de cyclage en humidité + OCV pour lequel une légère augmentation peut être constatée.

Test de vieillissement	Taux de dégradation des performances (μV/h) à 0,5 A/cm ²	Jperm initial (mA/cm ²)	Jperm final (mA/cm ²)	Pertes d'ECSA à la cathode (%)	Pertes d'ECSA à l'anode (%)
Courant constant	-11 (gain)	3,21	2,93	-3 (gain)	-26
Cyclage en potentiel et en humidité + OCV	203	1,96	2,04	30	-6
Cyclage en humidité + OCV	201	2,94	3,77	25	-30
Cyclage en humidité	112	2,27	2,36	20	-52
Cyclage en potentiel	131	1,77	1,74	10	-27

Tableau 4.4 : Taux de dégradation des performances à 0,5 A/cm², courant de perméation au début et en fin des tests et pertes (ou gain) de l'ECSA à l'anode et la cathode durant les tests de vieillissement dans le cas des AME du lot 2.

Impact de la nature du support en carbone à l'anode sur sa dégradation

Il a été rapporté dans plusieurs études que la graphitisation du carbone joue un rôle important sur la stabilité thermique et électrochimique du support carboné des électrodes. Ceci a été discuté au paragraphe 1.3.1. En effet, le Tableau 4.5 présente le taux de dégradation des

performances et les pertes de l'ECSA à l'anode et la cathode durant le cyclage en humidité et en potentiel + OCV et le cyclage en humidité + OCV pour des AME du lot 2 fabriqués avec un support de carbone plus robuste à l'anode (du Vulcan au lieu de carbone amorphe HSA). Les performances initiales de ces AME, présentés également dans le Tableau 4.4, n'indiquent aucune différence par rapport à celles des AME du lot 2 qui utilisent du carbone amorphe HSA à l'anode ($0,709 \text{ V} \pm 0,004$ pour carbone Vulcan vs. $0,705 \text{ V} \pm 0,007$ pour carbone amorphe HSA). En outre, le cyclage en humidité et en potentiel + OCV et le cyclage en humidité + OCV n'a pas entraîné de dégradation de l'anode des AME avec le support en carbone Vulcan à l'anode, ce qui peut soutenir l'argument de l'effet mécanique ou thermique qui semble s'accroître dans le cas des AME présentant des anomalies de fabrication (hétérogénéité des électrodes, notamment à l'anode). Cependant, une dégradation de l'ECSA à la cathode de l'ordre de 30 % est observée dans le cas de ces deux AST conduisant à une baisse de performance de $197 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, soit -7% sur 240 h dans le cas de cyclage en humidité et en potentiel + OCV et $106 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, soit -4% sur 240 h dans le cas de cyclage en humidité + OCV. Par ailleurs, aucune augmentation des courants de perméation n'a été constatée.

Test de vieillissement	Performances initiales (V)	Taux de dégradation des performances ($\mu\text{V}/\text{h}$) à $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$	Pertes d'ECSA à la cathode (%)	Pertes d'ECSA à l'anode (%)
Cyclage en potentiel et en humidité + OCV	0,712	197	33	-13
Cyclage en humidité + OCV	0,707	106	30	-18

Tableau 4.5 : Performances initiales, taux de dégradation des performances à $0,5 \text{ A}/\text{cm}^2$ et pertes (ou gain) de l'ECSA à l'anode et la cathode durant le cyclage en humidité et en potentiel + OCV et le cyclage en humidité + OCV dans le cas des AME du lot 2 utilisant du carbone Vulcan comme support à l'anode.

4.3. Conclusions

En conclusion, une forte dégradation des électrodes a été observée sur des AME soumis à des cyclages en humidité et en potentiel avec des périodes de circuit ouvert. En répétant les protocoles de vieillissement de 3 manières différentes (cyclage en humidité + OCV, cyclage en potentiel seul et cyclage en humidité seul), on observe que le cyclage en humidité + OCV semble être le principal responsable de ces dégradations, probablement en raison d'induire des contraintes mécaniques et éventuellement thermiques. De plus, la dégradation de l'anode ne semble pas dépendre de la nature du carbone utilisé comme support, mais plutôt de l'état initial de l'électrode.

Enfin, les résultats de ce chapitre sont mis à profit dans le cadre du chapitre suivant pour étudier la possibilité d'une propagation de défauts anodiques prenant la forme d'un manque de couche active.



Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel Cells I: Anode monitoring by ElectroChemical impedance spectroscopy

Salah Touhami^a, Laetitia Dubau^b, Julia Mainka^{a,*}, Jérôme Dillet^a, Marian Chatenet^b, Olivier Lottin^a

^a Université de Lorraine, CNRS, LEMTA, F-54000 Nancy, France

^b Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering, Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000, Grenoble, France

HIGHLIGHTS

- Considering the anode in impedance modelling was needed to fit the data.
- Combined stressor-accelerated stress test entailed significant anode degradation.
- Impedance spectroscopy confirmed the decrease of anode Electrochemical Surface Area.

ABSTRACT

Degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) is investigated through an accelerated stress test (AST) consisting of load-induced humidity cycling combined with open circuit voltage. This combined stressor-AST was designed to mimic real operating conditions. Commercially available membrane-electrode assemblies with an initial voltage of about 0.7 V at 0.5 A cm⁻² showed a performance drop of about 900 μV h⁻¹. Their operation was followed by monitoring various parameters such as polarization plots, electrode electrochemical surface area, hydrogen permeation and electrochemical impedance spectra. The results demonstrate that, although initially, the anode may be ignored to model the impedance data, this is no longer possible during the AST. Experimental data show that, beyond classical cathode and membrane degradations, the cell undergoes pronounced anode degradations, that significantly affect the cell performances. Local potential measurements excluded the anode degradation to be linked to electrode potential cycling, the latter remaining always between 0 and 0.2 V vs reference hydrogen electrode. Classical mechanisms of Pt/C degradation may thus not be at stake here, but rather mechanical destabilization of the anode microstructure under wet-dry cycling. The temperature elevation at high current density, known to entail local membrane dehydration may be an aggravating factor.

1. Introduction

Durability and cost remain the two main barriers to the large-scale deployment of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFC). Although significant progress has been made, they still not meet -for instance- the targets set by the US Department of Energy (DOE) for the automotive and stationary applications [1]. The necessity to keep costs as well as performances at reasonable levels led the PEMFC community to widely (if not only) use carbon-supported platinum (Pt) for electrodes and thin PFSA membranes as electrolyte. Neither of these are really durable materials in PEMFC operation but, currently, they remain without any convincing alternatives. Besides, the materials composing the Membrane-Electrode Assemblies (MEA) display significantly different failure modes, which narrows the range of appropriate operating conditions in which the whole cell can operate rather durably. In

addition, the degradation of one component can also impact one of the others (in other words, it can “contaminate” the others). To analyze, better understand, and eventually limit degradation mechanisms of PEMFC materials and cells without having to operate the whole system for several thousands of hours, the scientific community has developed a variety of accelerated stress test (AST) procedures targeting single components or materials, as well as whole cells and stacks [2]. The most common AST protocols include:

- Open Circuit Voltage (OCV) to chemically attack the PFSA membrane, with -possibly- relative humidity (RH) cycling to induce additional mechanical stresses [3].
- Potentiostatic hold under nitrogen to investigate carbon corrosion.
- Potential cycling to analyze catalyst (Pt) sintering and dissolution [2, 4,5].

* Corresponding author.

E-mail address: julia.mainka@univ-lorraine.fr (J. Mainka).

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228908>

Received 20 May 2020; Received in revised form 27 August 2020; Accepted 7 September 2020

Available online 12 September 2020

0378-7753/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Other more complex ASTs can also be carried out at the cell or stack levels to investigate degradation mechanisms linked with common -but delicate-operating conditions, such as steady-state (constant current or voltage) or potential/load cycling [4,6], start-up/shut-down cycles [2, 7], hydrogen starvation with a dead-ended anode [8,9], temperature cycling, and even freeze/thaw protocols [10,11].

In all of these cases, AST are designed to accelerate the rate of degradation of the fuel cell and thus save time and resources compared to real conditions. However, in light of the current development of more durable materials, there is an increasing need for more severe protocols targeting separately or simultaneously the different components of the fuel cell, to allow a good understanding of the degradation mechanisms and possibly of the interaction between them: in this work we used a protocol based on RH and load cycling that can, at least in some cases, impact the anode, cathode and membrane simultaneously.

The results of the AST are then interpreted in terms of performance decay, electrochemical surface area (ECSA) losses or, when more in-depth studies can be performed, material degradations [12,13]. However, evaluating PEMFC materials degradations requires either to fully stop the Fuel Cell (FC) to remove the components that will be analyzed, or to wait till the End-of-Life (EoL) of the system. As a matter of fact, monitoring in detail the state of health of a FC in operation (non-destructive and without altering the cell functioning) is not a simple task. Although operando protocols can be implemented, they require either a temporary shut-down (i.e. to measure the catalysts' ECSA or hydrogen permeation through the membrane) or to operate the FC in well-controlled conditions to perform Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) [4,8,9].

Although widely used to study the operation of PEMFC, EIS remains a complex tool: experimental data are somewhat delicate to interpret because the wide range of physical phenomena occurring in the MEA and the flow field plates are both individually not straightforward and interdependent. Therefore, impedance models are often based on over-simplified equations or conversely, include too many correlated parameters. A typical example of the complexity of the phenomena governing fuel cell electrical behavior are the oscillations of oxygen concentration resulting from the measuring signal, that propagate along the gas channels and makes more difficult the interpretation of the low frequency loop [14,15]. In addition, most of the impedance models assume Fickian oxygen diffusion, although, at least in fuel cells fed with air, Stefan-Maxwell equations should be used as in most stationary models [16,17]. In this regard, oxygen diffusion and thus the low frequency impedance are strongly dependent on the overall convective flux and as a result, on water management [18]. However, due to the (relatively) long characteristic times of oxygen transport in the channels or through the porous layer, these limitations do not apply to the high frequency region of the impedance spectra. As such, the high frequency impedance of a PEMFC remains mostly governed by the cathode reaction kinetics [19], but at least in some cases, considering the anode in the Electrical Equivalent Circuit (EEC) is necessary to improve the quality of the fit of the model to the experimental data. Since the anode has - in regular operating conditions - a slight but measurable impact on fuel cell impedance, this means that it becomes possible to monitor its ageing while performing AST. It is usually agreed by the research community that most of FC lifetime issues presumably originate from the cathode [20,21], hence anode degradation has been rarely studied in the literature. This common belief may however not apply to all systems and operating conditions: for example, Schwämmlein et al. recently showed that anode ageing may be significant in the case of repeated start-up and shut-down - because of potential cycling - and have a measurable impact on the FC performance [22]. In addition, many studies have shown that the use of reformed hydrogen containing a varying amount of carbon monoxide (CO) has a harmful effect on the anode [23–28]. In this case however, the observed damages are often reversible.

In this work, PEMFC ageing is characterized during an AST

consisting in load-induced humidity cycling combined with OCV by monitoring various parameters such as FC performance, electrode ECSA, hydrogen permeation and impedance spectra; beyond classical survey of the cathode and membrane alterations, an emphasis on possible anode degradation is also made.

2. Experimental setup

This work was carried out using a 30 cm² segmented cell with 5 straight parallel gas channels (30 × 1 cm² active area) made of 316L stainless steel with a thin coating of gold to lower the electric contact resistance with the gas diffusion layer. The land and channel widths are 1 mm each on the anode and cathode sides and their depth is 0.7 mm. Current collection on the cathode side is done independently on 20 electrically isolated segments along the channel length. The anode side is not segmented. The cell is also equipped with an auxiliary channel on the cathode side. This channel is parallel to the air channels and feeds local Reference Hydrogen Electrodes (RHE), allowing the measurement of local anode and cathode potentials. For this reason, we used tailored MEA, with a membrane much broader than the anode and cathode active surfaces and without backing layers, so that the 20 Gas Diffusion Electrodes (GDE) can be placed next to the Gas Diffusion Layers (GDL), on the cathode side (Fig. 1). The hydrogen auxiliary channel is divided into 20 segments electrically isolated from each other as well as from the cathode flow field, so that the potential of the 20 GDE can be measured independently. For this work, the reference electrodes were SGL 29BC GDE with a Pt loading of 0.3 mg_{Pt}/cm² cut into circles of 5 mm in diameter. More details regarding the measurement of the anode and cathode local potentials as well as the overall architecture of the cell are available in Refs. [8,9,29,30]. This generation of cell was only improved regarding gas-tightness, to allow operation up to 1.5 bar (absolute pressure) and in terms of machining and dimension accuracy: the segments are now held together thanks to a layer of Epoxy resin and then fixed to a support plate.

The MEA were fabricated according to our specifications by an external supplier and are based on Nafion® XL100 membranes. The gas diffusion layers were 235 μm thick Sigracet 28 BC. The GDL were compressed to 175 μm using PTFE gaskets to control their thickness. Pt loadings were 0.1 mg_{Pt}.cm⁻² for the anode catalyst layer and 0.3 mg_{Pt}.cm⁻² for the cathode; in all cases, high surface area carbon (HSAC, 800 m² g⁻¹) was used as the support of the Pt nanoparticles. This choice optimizes the cell performances compared to a more graphitized carbon support, but at the expense of durability. Each new MEA was subjected to a 2-h conditioning stage consisting of the repetition of potentiostatic current steps with voltages set to OCV (30 s), 0.6 V (45 s) and 0.3 V (60 s).

The cell was fed in counter-flow configuration, so that segment #1 corresponds to the air inlet at the cathode and H₂ outlet at the anode. Similarly, segment #20 corresponds to the air outlet at the cathode and H₂ inlet at the anode. Unless otherwise stated, the temperature of the FC was maintained at 80 °C, the hydrogen and air stoichiometries were set to 1.5 and 2, respectively. The outlet (absolute) pressure being set to 1.5 bar on both sides and the relative humidity of gases (air, hydrogen and nitrogen) at the FC inlet being 50%.

The authors would like to stress that, due to its particular geometry -i.e. parallel straight channels-, the overall performances of this cell may be lower than with a more regular configuration -i.e. with serpentine channels, for instance.

Nitrogen can be introduced at the anode and cathode to monitor the electrode ECSA (by cycling the cell voltage between 0.1 and 0.8 V at a sweep rate of 50 mV s⁻¹) and to assess hydrogen crossover through the measurement of the permeation current (at 0.6 V). The opposite electrode is thus fed with hydrogen to play the role of a counter and reference electrode. The cell pressure was controlled at the exit of the electrode compartments thanks to pressure regulators installed downstream of water condensers and membrane dryers used to remove water

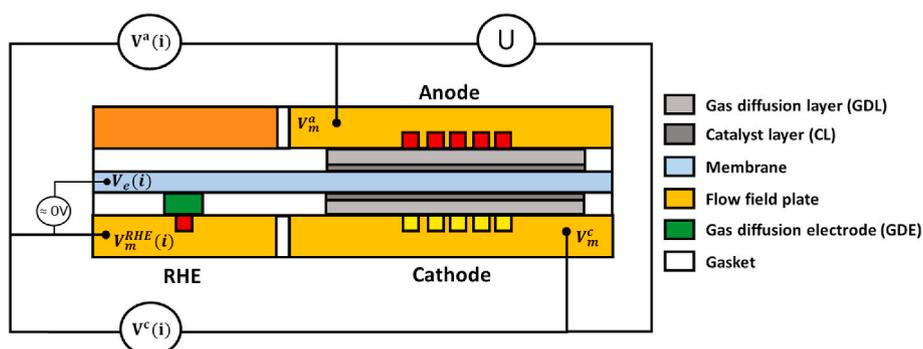


Fig. 1. Cross-sectional view of the segmented cell with reference electrodes. For each segment, the reference electrodes give access to the local electrolyte -average-potential and thus to the anode and cathode potentials of each segment (adapted from Ref. [8]).

from the exhaust gases. In normal operation, the overall current produced by the FC is given by the electronic load (Armel 0–100A/0–10 V). When voltammograms and hydrogen permeation were recorded, the current was measured using a 5 mΩ shunt resistance for a better accuracy. In all cases, the local currents (i.e. currents flowing through each segment of the FC) were measured using Sensitec CMS3000 Magneto-Resistive sensors due to their high accuracy, versatility, and dynamics.

Impedance data were measured in galvanostatic mode in H₂/air configuration at 0.5 A cm⁻² with a perturbation amplitude limited to 50 mA (peak to peak), with frequencies ranging from 20 mHz to 10 kHz. We limited as much as possible the inductance of connecting wires, so that we rarely measured positive values for the imaginary part of the system impedance at the highest frequencies (i.e., negative values along the y axis in the Nyquist plots). However, when positive values were measured, the corresponding data were not considered in the models, since they do not include any inductive element. In any case, we carefully checked that this had no significant impact on the values of the estimated parameters.

3. AST protocols

The most severe accelerated aging protocol that was used in this work does not target any specific component of the MEA but was designed to impact the two electrodes and the membrane. Material degradations are induced or exacerbated thanks to a relatively high operation temperature (80 °C), load (and thus potential) cycling (0, 0.25 and 1.3 A cm⁻²) and load driven RH cycling. Many of such combined stressor AST have been introduced recently in the literature, mostly to evaluate membrane durability. Indeed, membranes with a reinforcement matrix (such as expanded polytetrafluoroethylene -ePTFE-) are much more robust than the previous generation of materials [3,31–33]. Such AST are expected to significantly accelerate the membrane failure [34,35] vs the usual OCV test suggested by the U.S. department of energy (DOE) [3]. Another advantage of combined stressor-AST is their ability to induce high mechanical stress via fast cycling of membrane hydration through load variation instead of gas RH variation [36]. In our case, the protocol consists of keeping the gas inlet RH to a relatively low value (i.e. 50%) and holding the air and hydrogen flow constant (i.e. to the values required for the highest current density), while cycling the FC

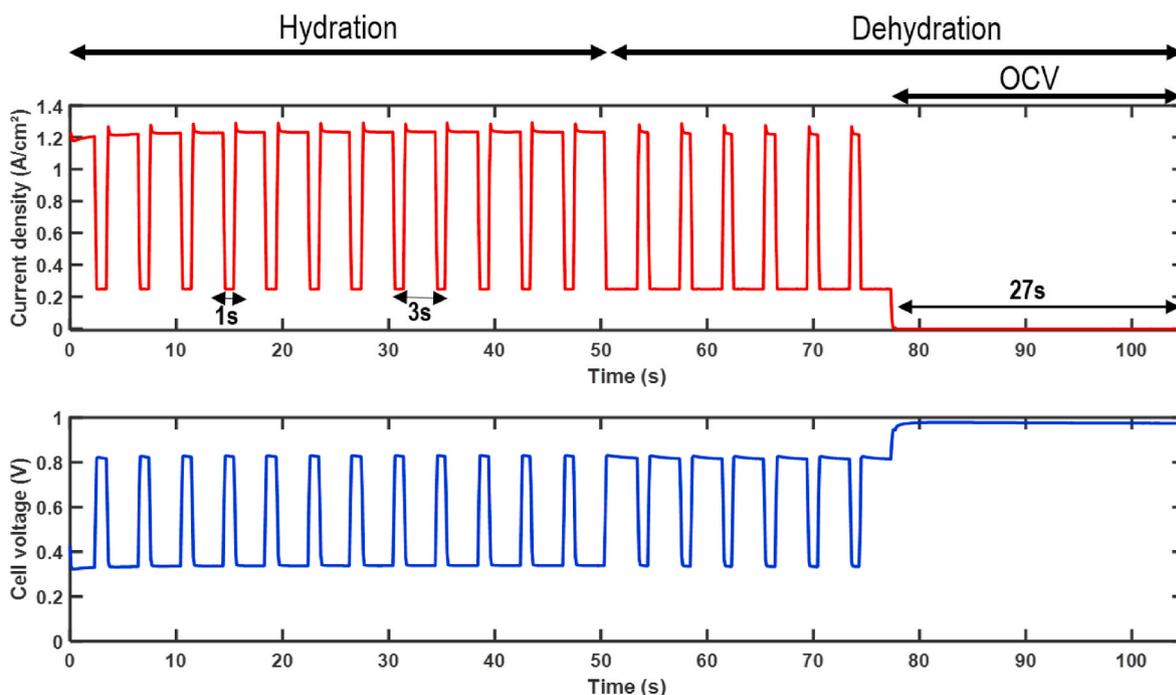


Fig. 2. Current density and voltage profiles of the RH and load cycling AST. The hydration stage consists in an alternation of 1-s low current (0.25 A cm⁻²) sequences and 3-s high current (1.3 A cm⁻²) sequences and lasts 52 s. The dehydration stage consists in 3 s low current and 1 s high current sequences followed by 27 s at OCV, which gives a total duration of 105 s.

load. Thus, humidity cycles of the membrane -and ionomer in the electrodes-are induced entirely by current cycling, while the other operation parameters such as gas flow rates, dew point, and pressures can remain unchanged during the whole cycle. In addition, potential cycling can be performed -almost- independently of RH cycling by adjusting the duration of low and high current sequences, as explained in the following. Fig. 2 shows the current density and voltage profiles during an elementary sequence (105 s) of the AST used in this work: 19 load cycles are performed during a hydration/dehydration cycle. Two extreme cases can be derived from this protocol:

- The number of load cycles can be decreased so that a hydration/dehydration cycle corresponds to one load cycle only. This would correspond to a humidity cycling protocol.
- Conversely, the load cycling can be performed so fast (alternating high and low current density every few seconds for instance) so that one can consider that there is no significant change in the membrane hydration, which would correspond to a pure load/potential cycling protocol.

Such alternative AST will be considered in a future work to better understand, and decorelate, the impact of load cycling and humidity cycling on material aging. For this work, the AST depicted in Fig. 2 consisted in 15634 load cycling sequences and 823 humidity cycling sequences every 24 h.

At Beginning of Life (BoL), the FC voltage reached ca. 0.8 V at 0.25 A cm^{-2} and 0.35 V at 1.8 A cm^{-2} , these values slightly varying depending on the AST performed. The AST sequence was repeated during at least ten days, and a characterization stage was performed every 24 h to monitor the decrease of the FC performance and to assess material degradation. This characterization stage included:

- 30 min FC operation at a constant current density of 0.5 A cm^{-2} and measurement of the average voltage during the last 15 min (as a first indication of the FC performance).
- Measurement of the impedance spectra at 0.5 A cm^{-2} , in the conditions mentioned above.
- Measurement of the polarization curve, firstly by increasing the current density -with steps of 60 s, then by decreasing the current density. The average values measured during the last 30 s of each current step were retained.
- Then the cathode compartment was flushed 10 min with nitrogen and the hydrogen permeation current was measured. The nitrogen flow was stopped and the cathode ECSA was measured, in the conditions mentioned in the previous section.
- Finally, the anode was flushed with nitrogen and hydrogen was introduced at the cathode so that the hydrogen permeation current and the anode ECSA were also assessed. Of course, one did not expect significant differences between the hydrogen permeation current measured on the anode side and on the cathode side.

For comparison with the AST and as a benchmark, the FC was also operated at constant current (0.5 A cm^{-2}) during a similar duration (i.e. ten days) with characterization stages performed every 24 h.

4. Electrochemical impedance spectroscopy model

As mentioned in the introduction, one of the main difficulties with EIS lies in the choice of the impedance model used to interpret the experimental data. This difficulty remains when focusing on the high frequency domain, to dodge the complications linked with oxygen transport in the GDL and gas channels [14–17]. In a previous work [19], we showed that although most of PEMFC impedance spectra can be modelled using the classical Randles Electrical Equivalent Circuit (EEC), this is not possible when a straight line appears at high frequencies. Indeed, the Randles EEC relies on a thin-film representation [37,38] of

the cathode, which does not account for its -possible- volumetric feature (s) and necessarily leads to the presence of a vertical tangent to the semi-circle at high frequencies. The volumetric character of the electrode is only taken into account in Transmission Line Models (TLM) [4, 39] or in agglomerate models [40–42], both approaches considering charge and -possibly- mass-transport through the electrode volume. However, it must be kept in mind that TLM do usually not consider mass-transport, which means that it is necessary to adapt the EEC, especially at the cathode. With such an adaptation, it can be shown that modified TLM-like EEC are a more general representation of the electrode than Randles-like EEC: their impedance approaches that of a Randles EEC when the ion transport resistance R_{ion} through the catalyst layer becomes negligible compared to the ORR kinetics parameters, i.e. the charge-transfer resistance R_{ct} and the double layer capacitance C_{dl} [19]. Nevertheless, this conclusion is true for a single electrode. As shown in the following, other ambiguities may arise when the whole MEA, i.e. the cathode and the anode, has to be considered.

Fig. 3a) shows the impedance spectrum of a pristine MEA measured at 0.5 A cm^{-2} , from 20 mHz to 10 kHz. The straight line that appears at high frequencies seems to indicate that a TLM-like model would be more adapted than a Randles EEC to fit the experimental data, which is apparently confirmed by the residuals in Table 1. Nevertheless, we obtained a better fit using a Randles EEC that was slightly modified by adding a charge-transfer resistance and a double-layer capacity (in parallel) in series with the cathode. These additional components stand for the anode, where hydrogen mass-transport is usually negligible, which justifies the absence of a Warburg element $Z_{\text{W}}(R_{\text{d}}, \tau)$ in this

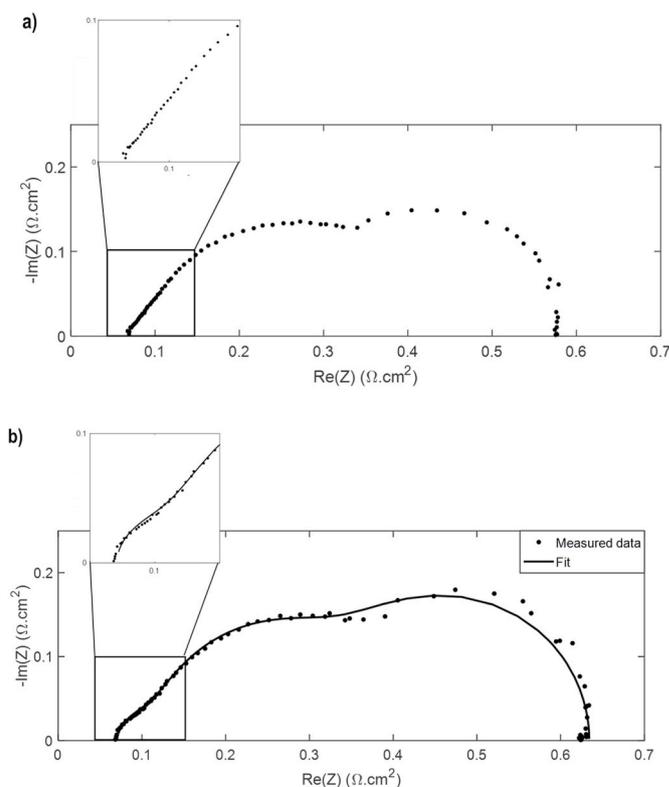


Fig. 3. a) Impedance spectrum of a pristine MEA measured at 0.5 A cm^{-2} , from 20 mHz to 10 kHz. The high/mid frequency semi-circle begins with a straight line that can be modelled either with a TLM-like EEC or with a Randles-like EEC including an anode (cf. Fig. 4). The theoretical spectra obtained with these EEC are not shown for clarity. The identified parameters are given in Table 1 b) Impedance spectra of the same MEA monitored after 240 h of the ageing protocol application. The EEC used to fit the experimental data is shown in Fig. 4c). One can observe a significant growth of the anode HF loop compared to the spectrum of the pristine MEA.

Table 1Impedance parameters estimated from the experimental data in Fig. 3a) with the EEC in Fig. 4 σ stands for the residuals.

EEC	R_{hf} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	T (s)	R_d ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ion} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_{dl,c}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_{ct,c}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_{dl,a}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_{ct,a}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Randles $\sigma = 7.6 \times 10^{-3}$	0.0816	0.121	0.290	–	0.0146	0.209	–	–
TLM $\sigma = 3.0 \times 10^{-3}$	0.0570	0.127	0.2670	0.1315	0.0184	0.214	–	–
Randles + anode $\sigma = 1.8 \times 10^{-3}$	0.0717	0.128	0.263	–	0.0196	0.213	0.0109	0.0338

electrode, where R_d stands for the diffusion resistance and τ for the associated characteristic time [19]. The three EEC (Randles, TLM, and Randles + anode) are depicted in Fig. 4. It must also be noted that increasing the complexity of the model by using for instance a TLM EEC in series with an anode charge-transfer resistance and double-layer capacity (in an attempt to take the best of the three EEC) or constant phase elements instead of capacities does not lead to a significant improvement of the residuals.

5. Anode ageing

Results presented in the last section show that the impedance of the anode can easily be mistaken with a 45° HF straight line typical of potential diffusion through the cathode thickness due to the ionomer resistance: in terms of quality of fit, to this point, these two approaches were very similar. Nevertheless, considering the anode in the EEC became more relevant when performing the AST described in Fig. 2. One can observe in Fig. 3b) that the anode HF loop grew significantly during the test, along with the intermediate and low frequency loops, which denotes a degradation of both electrodes. The evolution of the model parameters estimated from the experimental data using the EEC of Fig. 4c) ($R_{ct,a}$, $C_{dl,a}$, $R_{ct,c}$, $C_{dl,c}$, R_{hf} , R_d and τ) is shown in Table 2. One can observe an increase in the charge-transfer resistance and a decrease in the double-layer capacity at the anode and the cathode, which is consistent with the evolution of the impedance spectra. Degradations on the cathode side also impact the diffusion resistance R_d .

A first way to confirm these tendencies was to compare the evolution of the impedance parameters with those observed when the FC was operated at constant current (i.e. 0.5 A cm^{-2}). These evolutions are

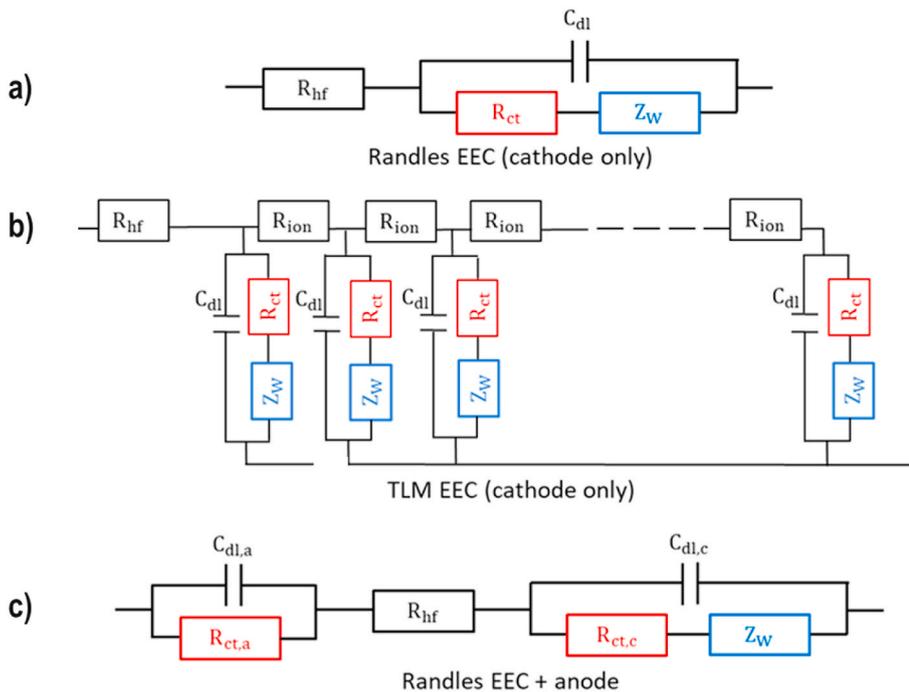


Fig. 4. a) Randles, b) TLM [37] and c) modified Randles EEC used to fit the experimental data of Fig. 3. Only the modified Randles EEC includes the anode kinetics parameters (double-layer capacity and charge-transfer resistance). For the AST, the best fit with the experimental data was obtained when considering the anode in series with the Randles circuit c). In all cases, the Warburg impedance Z_W connected in series to R_{ct} in the cathode accounts for oxygen transport limitations within the catalyst layer. More complex EEC have also been tested (with a TLM-like model at the cathode as in b) and an anode as in c) for instance) but this did not improve significantly the value of the residuals.

Table 2

Evolution of the impedance parameter during the AST (Fig. 2). Their identification was made starting from EEC c in Fig. 4. (Some of the values identified after 24 h are not consistent with the others due to a temporary malfunction of the test bench.)

Time	R_{hf} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	τ (s)	R_d ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_{dl,c}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_{ct,c}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_{dl,a}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	$R_{ct,a}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
BoL	0.0717	0.128	0.263	0.0196	0.213	0.0109	0.0338
24 h	0.0674	0.267	0.506	0.0186	0.242	0.0139	0.0254
48 h	0.0634	0.175	0.248	0.0199	0.191	0.0151	0.0296
72 h	0.0643	0.151	0.252	0.0203	0.192	0.0172	0.0290
96 h	0.0632	0.149	0.289	0.0207	0.199	0.0146	0.0272
120 h	0.0646	0.137	0.295	0.0218	0.205	0.0153	0.0254
144 h	0.0650	0.124	0.291	0.0220	0.196	0.0141	0.0252
168 h	0.0661	0.117	0.281	0.0215	0.200	0.0098	0.0298
192 h	0.0688	0.114	0.304	0.02010	0.223	0.0077	0.0383
216 h	0.0720	0.112	0.294	0.0190.	0.224	0.0062	0.0442
240 h	0.0728	0.114	0.325	0.0179	0.250	0.0051	0.0555

plotted in Fig. 5 and one can clearly see that, while the impedance parameters tend to degrade during the AST, they tend to improve when the FC was operated at constant current (except for the cathode double-layer capacity). One can also observe a two-step evolution of the impedance

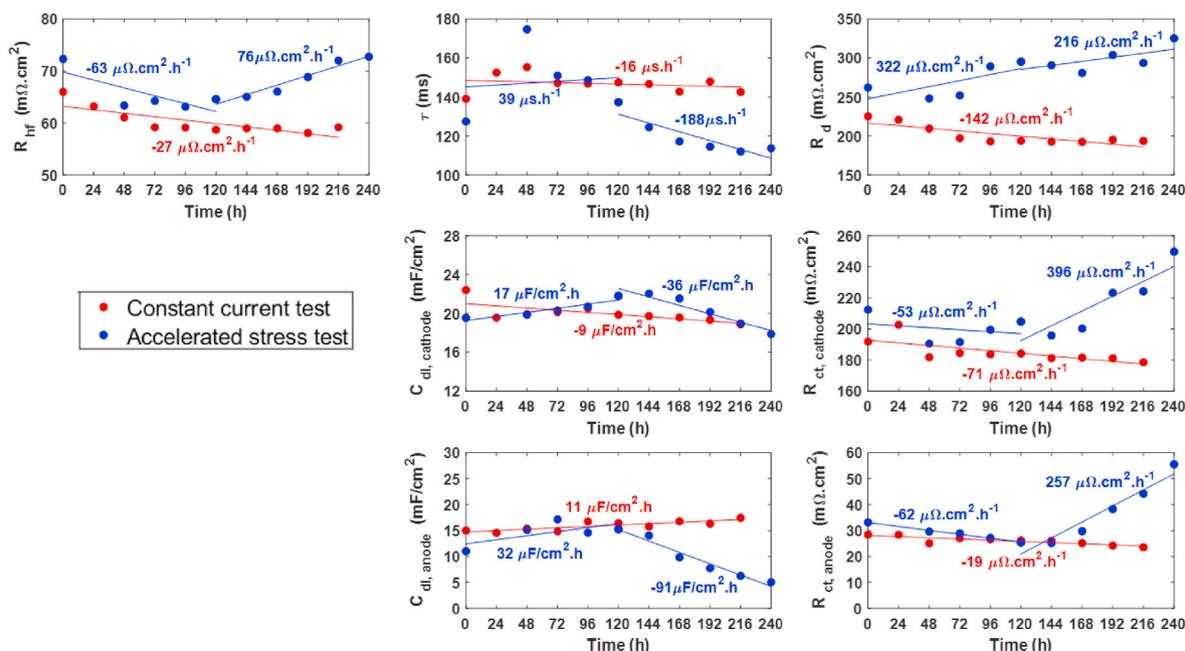


Fig. 5. Evolution of the impedance parameters during the AST and comparison with those obtained when the FC was operated at constant current (0.5 A cm $^{-2}$). All parameters degraded during the AST, although the changes were significant only after 120 h of operation (values identified after 24 h during the AST are not plotted. See Table 2).

parameters during the AST, with a clear change in behavior after about 120 h: the degradation of the anode parameters $R_{ct,a}$, $C_{dl,a}$, for instance, became much more significant during the second half of the aging test. However, these results are to be regarded from a qualitative point of view, because of possible correlations or cross-correlations between the impedance parameters [43]. This is particularly true for the decrease of the anode and cathode double-layer capacities, which should probably be considered as a whole: their sum tends to decrease but it may be delicate to separate the role of each electrode when they are both impacted by the AST. In general, one should be able to confirm the evolution of the impedance by monitoring other parameters.

As expected, the degradation of the FC impedance parameters is accompanied by a strong diminution of its performance. Fig. 6 (top) makes it possible to compare the evolution of the FC voltage at 0.5 A cm $^{-2}$ during the AST and when the FC is operated in steady state. On the one hand, the values at BoL were close to each other and the cell voltage decreased only sparsely during the constant current test (-64 μ V h $^{-1}$, i. e. -2% over 240 h). On the other hand, the decay was much more pronounced during the AST (-940 μ V h $^{-1}$, i.e. -33% over 240 h). In addition, the degradation of the performance was rather homogeneous over the whole polarization curve in the case of the AST (Fig. 6, bottom left), while a small improvement at high current density was observed

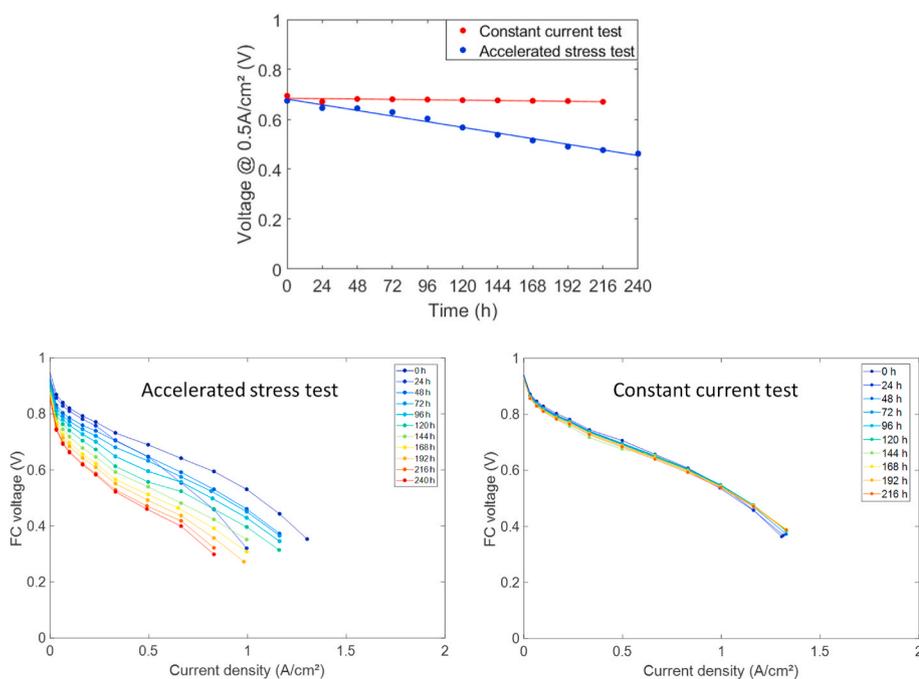


Fig. 6. **Top**: evolution of the FC voltage at 0.5 A cm $^{-2}$ during the AST and for steady-state operation. From the linear interpolation of the data, the voltage decreased by 64 μ V h $^{-1}$ during the constant current protocol and by 940 μ V h $^{-1}$ during the AST. All values were measured during the characterization stage performed every 24 h. **Bottom**: evolution of the FC polarization curve during the AST (left) and, for comparison, during the constant current test (right). The degradation of the performance was quite homogeneous over the whole of the operation domain (values measured after 24 h are not consistent with the others due to a temporary malfunction of the test bench).

during the constant current test (Fig. 6, bottom right). The evolution of the local polarization curves (i.e. FC voltage vs local currents) measured independently on each of the 20 segments showed a relatively homogeneous drop the performance along the flow field plates (Fig. 7). However, this does not mean that the degradation mechanisms were strictly identical everywhere. This point will be clarified in a next paper, in which physical analyses of the used MEA components will be emphasized.

The decrease of the cathode and anode ECSA seemed also rather homogeneous along the flow field plates, although significant dispersion in the local values were monitored, preventing definitive conclusions on this matter. For clarity, Fig. 8 shows the cathode and anode ECSA averaged over the MEA area. Like the impedance parameters, a two-step evolution is observed, with a clear shift in the slope of the interpolation lines after 120 h. More specifically, the anode ECSA did not evolve significantly during the first half of the protocol but dropped dramatically afterwards. Conversely, the cathode ECSA seemed to decrease much faster during the first 120 h than during the second half. Interestingly, this behavior does not match perfectly that of the impedance parameters, since an increase of the cathode charge-transfer resistance was observed only during the second half of the protocol (the charge-transfer resistance even decreased during the first 120 h). Nevertheless, this is the only concrete divergence we noticed between the evolution of the ECSA and those of the impedance parameters: the growth of the anode HF loop that was detected thanks to EIS was totally confirmed by the measurements of the anode ECSA.

6. Discussion

Although the experimental data provided by EIS are delicate to interpret, most of the difficulties are linked with the low-frequency-region of the spectra. The high-frequency-domain is more interesting to consider since many of the complications related to oxygen transport

(i.e. oscillations of oxygen concentration along the gas channels [14,15] and non-Fickian oxygen diffusion [16,17]) come from phenomena with relatively high characteristic times. Indeed, high frequencies make it possible to consider mostly the electrodes and purely resistive components such as the membrane. In this regard, the present data showed that EIS is a reliable tool to monitor the evolution of both the anode and the cathode performances during the AST. The anode was only slightly visible in the impedance spectra at beginning of life, so that they could be fitted with equally-satisfying results using a TLM-like model (without the anode but considering the volumetric character of the cathode) or with a Randles-like model considering both the anode and cathode. Nevertheless, performing an AST made it possible to refine the selection of the EEC and to choose between these two approaches: a significant growth of the anode HF loop was monitored in the course of the test, showing that the EEC must include components of the anode. In addition, the degradation of the anode was confirmed by the significant decrease of its ECSA.

Anode degradation has rarely been studied in the literature since most of FC reliability and lifetime issues are linked with the cathode and the membrane [20,21]. To the best of our knowledge, only Schwämmlein et al. showed recently that anode degradation may be significant, but in a very different case than the present one, since their AST consisted in repeated start-up and shut-down sequences [22]. Since the pioneering works of Reiser et al. [44] and the many that followed [13,21,29,30,45–58], start-up and shut-down are well-known to induce dramatic local high potential events at the cathode (up to 1.3 or 1.4 V vs RHE), which entails significant cathode thinning because of carbon corrosion. Although the anode endures also significant potential cycling (typically between 0 V and 1 V vs RHE) during start-up and shut-down, anode degradation was not frequently reported, possibly because of its lower impact on FC performances than cathode degradation.

Nevertheless, the AST performed herein did not consist of repeated start-up or shut-down so that the potential cycling sequences were much

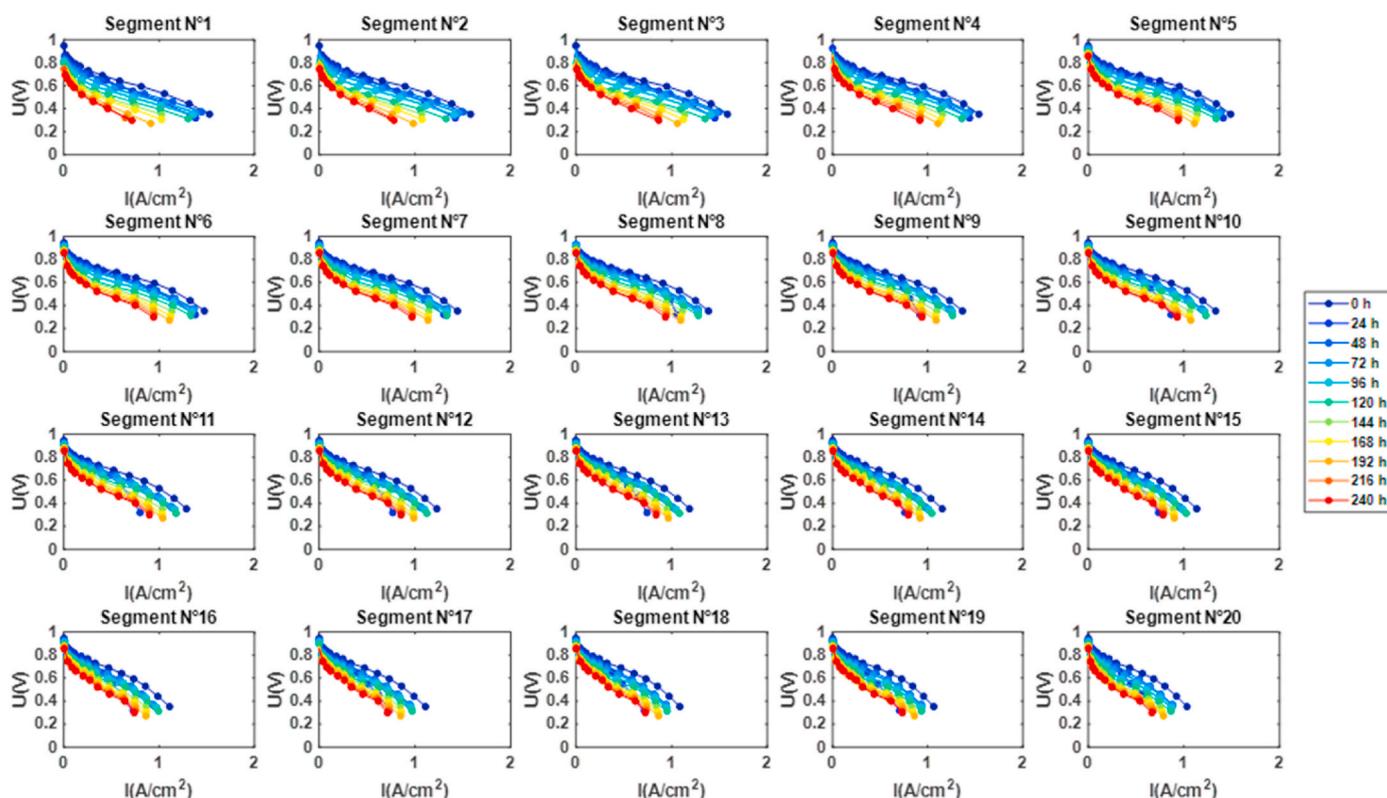


Fig. 7. Evolution of the local polarization curves (i.e. FC voltage vs. local currents) measured independently on each of the 20 segments. A relatively homogeneous drop the performance along the flow field plates can be observed.

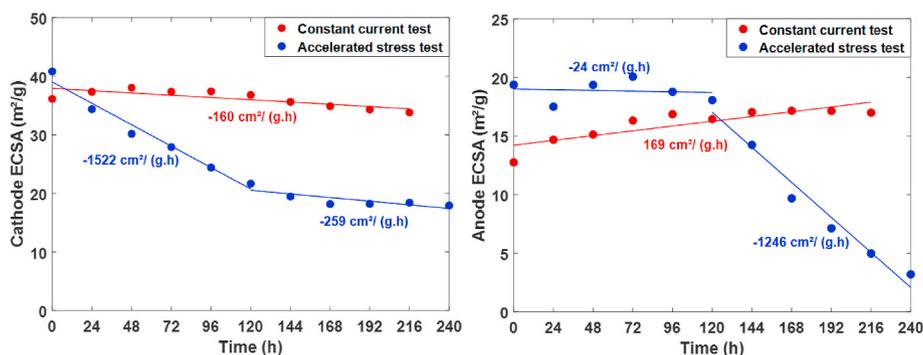


Fig. 8. Averaged cathode (left) and anode (right) ECSA during the AST and during steady-state operation. On the one hand, one can clearly see a similar two steps evolution as in the case of the impedance parameters, and a significant drop of the anode ECSA after 120 h of operation. On the other hand, the rate of the cathode ECSA degradation was slower during the second half of the AST.

narrower (hence could be seen as poorly-degrading): typically, between 0 V and 0.2 V vs RHE at the anode and between 0.3 V and OCV \approx 1 V vs RHE at the cathode according to the measurements of individual potential values made vs the hydrogen reference electrodes implemented in the segmented cell. Since carbon corrosion cannot thermodynamically occur at the anode in such potential conditions, the loss of anode ECSA is not due to classical Pt particles detachment induced by the corrosion of the carbon support. As expected, neither did we observe any negative or reverse current during transients. Although the conditions to which the MEA was submitted during the AST were harsh, potential cycling does not seem to be the main origin of anode ageing. Other explanation must be considered, like a possible mechanical destabilization of the anode microstructure under wet-dry cycling. Such phenomena have already been reported but only in the case of ex situ experiments [59]. The elevation of temperature at high current density, known to entail local membrane dehydration (whatever the gas inlet RH) [60] may also be one of the factors governing anode aging. Complementary AST protocols will be performed in order to assess the impact of RH and load cycling on the FC performances separately.

Finally, all results presented in this paper have been reproduced at least two times with MEA from the same batch. However, applying a similar AST to MEA made with a different and more robust carbon support at the anode (i.e. Vulcan instead of HSA amorphous carbon) did not lead to any anode degradation issue, which may support the argument of mechanical or thermal effects.

7. Conclusions and perspectives

In this paper, the degradations of a PEMFC were investigated by submitting the cell to an accelerated stress test consisting of a complex sequence in which load-induced humidity cycling combined with OCV was involved. The cell operation was closely followed during the test by monitoring various parameters such as FC performance (polarization plots), electrode ECSA, hydrogen permeation and impedance spectra. The results demonstrate that, although initially, the anode may be ignored to model the electrochemical impedance spectroscopy data if one uses a TLM EEC to take into account the behavior of the cathode “porous structure”, this is no longer possible after the AST. As such, the present data show that, beyond classical cathode and membrane degradations, the cell undergoes pronounced anode degradations, that significantly affect the cell performances. Local potential measurements showed that the anode (and cathode) degradation of the performances were not linked to severe potential cycling in the present conditions; this is particularly the case for the anode, the potential of which remaining between 0 and 0.2 V vs RHE over the whole test. This suggests that classical mechanisms of Pt/C degradation at the anode must not be at stake here, and alternatively, it is proposed that mechanical destabilization of the anode microstructure under wet-dry cycling is occurring.

The elevation of temperature at high current density, known to entail local membrane dehydration (whatever the gas inlet RH) may be an aggravating factor of the anode aging.

In the near future, we are going to investigate the anode degradation mechanisms by performing post mortem physico-chemical analyses of aged MEA and by introducing some modifications in the AST to clearly identify which conditions (RH cycling or load cycling, or both combined) are the most detrimental to the cell performances and damaging to its constitutive materials.

CRediT authorship contribution statement

Salah Touhami: Conceptualization, Methodology, Validation, Investigation, Data curation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Laetitia Dubau:** Project administration, Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing. **Julia Mainka:** Project administration, Conceptualization, Methodology, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Jérôme Dillet:** Conceptualization, Methodology, Visualization, Data curation. **Marian Chatenet:** Project administration, Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing. **Olivier Lottin:** Project administration, Conceptualization, Methodology, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors would like to thank the French National Research Agency (ANR, project ANR-17-CE05-0016) and the Agency for Environment, Energy and Sustainable Development (ADEME) for their support to this work.

References

- [1] U.S.DOE, Multi-Year Res. Dev. Demonstr. Plan, 2017 (Chapter 3).4 Fuel Cells, https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/05/E34/cto_myrdc_fuel_cells.pdf.
- [2] X.-Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, H. Wang, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols, *J. Power Sources* 196 (2011) 9107–9116.
- [3] C. Lim, L. Ghassemzadeh, F. Van Hove, M. Lauritzen, J. Kolodziej, G.G. Wang, S. Holdcroft, E. Kjeang, *J. Power Sources* 257 (2014) 102–110.
- [4] T. Gaumont, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, S. Didierjean, J. Pauchet, L. Guetaz, Measurement of protonic resistance of catalyst layers as a tool for degradation monitoring, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 1800–1812.
- [5] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, M.A. Inbody, PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements, *J. Power Sources* 163 (2006) 76–81.

- [6] R. Lin, B. Li, Y.P. Hou, J.M. Ma, Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of PEM fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2369–2376.
- [7] S.-J. Bae, S.-J. Kim, J.I. Park, C.W. Park, J.-H. Lee, I. Song, N. Lee, Ki-B. Kim, J.-Y. Park, Lifetime prediction of a polymer electrolyte membrane fuel cell via an accelerated startup–shutdown cycle test, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 9775–9781.
- [8] S. Abbou, J. Dillet, G. Maranzana, S. Didierjean, O. Lottin, Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode – Part I: impact of water diffusion and nitrogen crossover, *J. Power Sources* 340 (2017) 337–346.
- [9] S. Abbou, J. Dillet, G. Maranzana, S. Didierjean, O. Lottin, Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode – Part II: aging mitigation strategies based on water management and nitrogen crossover, *J. Power Sources* 340 (2017) 419–427.
- [10] R. Petrone, D. Hissel, M.C. Pera, D. Chamagne, R. Gouriveau, Accelerated stress test procedures for PEM fuel cells under actual load constraints: state-of-the-art and proposals, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 12489–12505.
- [11] S. Zhang, X. Yuan, H. Wang, W. Mérida, H. Zhu, J. Shen, S. Wu, J. Zhang, A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 388–404.
- [12] L. Dubau, L. Castanheira, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, G. Maranzana, J. Dillet, A. Lamibrac, J.-C. Perrin, E. Moukheiber, A. Elkaddouri, G. De Moor, C. Bas, L. Flandin, N. Caque, A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies 3, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 2014, pp. 540–560.
- [13] J. Durst, A. Lamibrac, F. Charlot, J. Dillet, L.F. Castanheira, G. Maranzana, L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: inlet vs. Outlet and channel vs. Land, *Appl. Catal. B Environ.* 138–139 (2013) 416–426.
- [14] I.A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer, Oscillations in gas channels Part II. Unraveling the characteristics of the low frequency loop in air-fed PEFC impedance spectra, *J. Electrochem. Soc.* 154 (8) (2007) B770–B782.
- [15] G. Maranzana, J. Mainka, O. Lottin, J. Dillet, A. Lamibrac, A. Thomas, S. Didierjean, A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel: on the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of polarization curve, *Electrochim. Acta* 83 (2012) 13–27.
- [16] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Polymer electrolyte fuel cell model, *J. Electrochem. Soc.* 138 (8) (1991) 2334–2342.
- [17] O. Lottin, B. Antoine, T. Colinar, S. Didierjean, G. Maranzana, C. Moyné, J. Ramousse, Modelling of the operation of polymer exchange membrane fuel cells in the presence of electrodes flooding, *Int. J. Therm. Sci.* 48 (2009) 133–145.
- [18] J. Mainka, G. Maranzana, A. Thomas, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, One-dimensional model of oxygen transport impedance accounting for convection perpendicular to the electrode, *Fuel Cell*. 12 (5) (2012) 848–861.
- [19] S. Touhami, J. Mainka, J. Dillet, S. Ait Hammou Taleb, O. Lottin, Transmission line impedance models considering oxygen transport limitations in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 166 (15) (2019) F1209–F1217.
- [20] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, M. Chatenet, Detection of Pt²⁺ ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B96–B105.
- [21] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Jojoui, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, E. Claude, Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1106–B1114.
- [22] J.N. Schwämmlein, P.J. Rheinländer, Y. Chen, K.T. Freyer, H.A. Gasteiger, Anode aging during PEMFC start-up and shut-down: H₂-air fronts vs voltage cycles, *J. Electrochem. Soc.* 165 (16) (2018) F1312–F1322.
- [23] N. Wagner, E. Gülzow, Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell, *J. Power Sources* 127 (2004) 341–347.
- [24] M. Ciureanu, Electrochemical impedance study of electrode-membrane assemblies in PEM fuel cells: I. Electro-oxidation of H₂ and H₂/CO mixtures on Pt-based gas-diffusion electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4031.
- [25] I. Profatilova, P.-A. Jacques, S. Escibano, Evaluation of parameters accelerating the aging of PEMFCs operating under reformat containing carbon monoxide, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3251–F3260.
- [26] J.-M. Le Canut, R.M. Abouattallah, D.A. Harrington, Detection of membrane drying, fuel cell flooding, and anode catalyst poisoning on PEMFC stacks by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A857.
- [27] H. Nakajima, T. Konomi, T. Kitahara, H. Tachibana, Electrochemical impedance parameters for the diagnosis of a polymer electrolyte fuel cell poisoned by carbon monoxide in reformed hydrogen fuel, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 5 (2008) 1–6.
- [28] J. Kim, M. Kim, B.G. Lee, Y.J. Sohn, Durability of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells in daily based start/stop operation mode using reformed gas, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 7769–7776.
- [29] S. Abbou, J. Dillet, D. Spornjak, R. Mukundan, R.L. Borup, G. Maranzana, O. Lottin, *J. Electrochem. Soc.* 162 (10) (2015) F1212–F1220.
- [30] O. Lottin, J. Dillet, G. Maranzana, S. Abbou, S. Didierjean, A. Lamibrac, R.L. Borup, R. Mukundan, D. Spornjak, *ECS Trans.* 69 (17) (2015) 1065–1074.
- [31] S. Venkatesan, C. Lim, S. Holdcroft, E. Kjeang, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F637.
- [32] A. Sadeghi Alavijeh, M.-A. Goulet, R.M.H. Khorasany, J. Ghataurah, C. Lim, M. Lauritzen, E. Kjeang, G.G. Wang, R.K.N.D. Rajapakse, *Fuel Cell*. 15 (2015) 204.
- [33] S. Venkatesan, C. Lim, E. Rogers, S. Holdcroft, E. Kjeang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 13872.
- [34] C.S. Gittleman, F.D. Coms, Y.-H. Lai, in: M. Matthew, K.E. Caglan, T.N. Veziroglu (Eds.), *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, vol. 15, Academic Press, Boston, 2012.
- [35] Y.-H. Lai, G.W. Fly, *J. Power Sources* 274 (2015) 1162.
- [36] Y.-H. Lai, K.M. Rahmoeller, J.H. Hurst, R.S. Kukreja, M. Atwan, A.J. Maslyn, C. S. Gittleman, Accelerated stress testing of fuel cell membranes subjected to combined mechanical/chemical stressors and cerium migration, *J. Electrochem. Soc.* 165 (6) (2018) F3217–F3229.
- [37] T. Berning, N. Djilali, A 3D, multiphase, multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell, *J. Electrochem. Soc.* 150 (12) (2003) A1589–A1598.
- [38] U. Pasaogullari, C.-Y. Wang, Two-phase transport and the role of micro-porous layer in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 151 (3) (2004) A399–A406.
- [39] P.M. Gomadam et, J.W. Weidner, Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Energy Res.* 29 (12) (2005) 1133–1151.
- [40] M. Bautista, Y. Bultel, P. Ozil, Polymer electrolyte membrane fuel cell modelling: d. c. and a.c. solutions, *Chem. Eng. Res. Des.* 82 (7) (2004) 907–917.
- [41] J. Deseure, Coupling RTD and EIS modelling to characterize operating non-uniformities on PEM cathodes, *J. Power Sources* 178 (2008) 323–333.
- [42] S. Chupin, T. Colinar, S. Didierjean, Y. Dubé, K. Agbossou, G. Maranzana, O. Lottin, Numerical investigation on the impact of gas and cooling flow configurations on current and water distributions in a polymer membrane fuel cell through a pseudo-two-dimensional diphasic model, *J. Power Sources* 19516 (2010) 5213–5227.
- [43] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, O. Lottin, On the estimation of high frequency parameters of PEM fuel cells via electrochemical impedance spectroscopy (EIS), *J. Power Sources* 253 (2014) 381–391.
- [44] C.A. Reiser, L. Bregoli, T.W. Patterson, J.S. Yi, J.D. Yang, M.L. Perry, T.D. Jarvi, *Electrochem. Solid State Lett.* 8 (2005) A273.
- [45] G. Maranzana, A. Lamibrac, J. Dillet, S. Abbou, S. Didierjean, O. Lottin, Startup (and shutdown) model for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 162 (7) (2015) F694–F706.
- [46] Z. Siroma, N. Fujiwara, T. Ioroi, S.-I. Yamazaki, H. Senoh, K. Yasuda, K. Tanimoto, Transient phenomena in a PEMFC during the start-up of gas feeding observed with a 97-fold segmented cell, *J. Power Sources* 172 (2007) 155–162.
- [47] Q. Shen, M. Hou, D. Liang, Z. Zhou, X. Li, Z. Shao, B. Yi, Study on the processes of start-up and shutdown in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 189 (2009) 1114–1119.
- [48] A. Ofstad, J. Davey, S. Sunde, R.L. Borup, Carbon corrosion of a PEMFC during shut-down/start-up when using an air purge procedure, *ECS Trans.* 16 (2) (2008) 1301–1311.
- [49] N. Linse, G.G. Scherer, A. Wokaun, L. Gubler, Start/stop induced carbon corrosion in polymer electrolyte fuel cells, *ECS Trans.* 25 (1) (2009) 1849–1859.
- [50] J. Dillet, D. Spornjak, A. Lamibrac, G. Maranzana, R. Mukundan, J. Fairweather, S. Didierjean, R.L. Borup, O. Lottin, Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 250 (2014) 68–79.
- [51] S. Kominu Babu, D. Spornjak, J. Dillet, A. Lamibrac, G. Maranzana, S. Didierjean, O. Lottin, R.L. Borup, R. Mukundan, Spatially resolved degradation during startup and shutdown in polymer electrolyte membrane fuel cell operation, *Appl. Energy* 254 (2019) 113659.
- [52] Y. Yu, Z. Tu, H. Zhang, Z. Zhan, M. Pan, Comparison of degradation behaviors for open-ended and closed proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown cycles, *J. Power Sources* 196 (5077) (2011).
- [53] T. Mittermeier, A. Weiß, F. Hasch'e, G. Hübner, H.A. Gasteiger, PEM fuel cell start-up/shut-down losses vs temperature for non-graphitized and graphitized cathode carbon supports, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) F127.
- [54] J.H. Kim, E.A. Cho, J.H. Jang, H.J. Kim, T.H. Lim, I.H. Oh, J.J. Ko, S.C. Oh, Effects of cathode inlet relative humidity on PEMFC durability during startup–shutdown cycling: I. Electrochemical study, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B104.
- [55] J.H. Kim, Y. Yeon Jo, E.A. Cho, J.H. Jang, H.J. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, J.J. Ko, I. J. Son, Effects of cathode inlet relative humidity on PEMFC durability during startup–shutdown cycling: II. Diagnostic study, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B633.
- [56] Y.Y. Jo, E. Cho, J.H. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, S.-K. Kim, H.-J. Kim, J.H. Jang, Degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells repetitively exposed to reverse current condition under different temperature, *J. Power Sources* 196 (2011) 9906.
- [57] L. Castanheira, L. Dubau, M. Mermoux, G. Berthomé, N. Caqué, E. Rossinot, M. Chatenet, F. Maillard, Carbon corrosion in proton-exchange membrane fuel cells: from model experiments to real-life operation in membrane electrode assemblies, *ACS Catal.* 4 (2014) 2258–2267.
- [58] L. Dubau, L. Castanheira, M. Chatenet, F. Maillard, J. Dillet, G. Maranzana, S. Abbou, O. Lottin, G. De Moor, A. El Kaddouri, C. Bas, L. Flandin, E. Rossinot, N. Caqué, Carbon corrosion induced by membrane failure: the weak link of PEMFC long-term performance, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 21902–21914.
- [59] J. Zhao, S. Shahgaldi, X. Li, Z. Liu, Experimental observations of microstructure changes in the catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells under wet-dry cycles, *J. Electrochem. Soc.* 165 (6) (2018).
- [60] N. Ge, R. Banerjee, D. Muirhead, J. Lee, H. Liu, P. Shrestha, A.K.C. Wong, J. Jankovic, M. Tam, D. Susac, J. Stumpere, A. Bazylak, Membrane dehydration with increasing current density at high inlet gas relative humidity in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 422 (2019) 163–174.

Chapitre 5

Propagation des défauts anodiques dans les PEMFC

Sommaire

5.1. Commentaires sur l'article	149
5.2. Commentaires complémentaires	151
5.3. Conclusions	157
5.4. Article.....	159

5.1. Commentaires sur l'article

D'après l'étude menée dans le chapitre précédent, les défauts des électrodes existant initialement impactent significativement la dégradation des matériaux d'une PEMFC, conduisant à une baisse des performances. Il s'est également avéré qu'il est possible de suivre cette dégradation, notamment au niveau de l'anode, à travers de différentes techniques de caractérisation électrochimique. Cependant, et à notre connaissance, la propagation à d'autres endroits ou matériaux de la pile à combustible d'un défaut qui survient dans un des composants de l'Assemblage Membrane Électrode (AME) en raison des procédés de fabrication ou durant le fonctionnement de la pile à combustible, n'a encore jamais été clairement mise en évidence.

À cet effet, dans ce chapitre, qui prend la forme d'un article publié en 2022 dans *Journal of Power Sources*, l'impact et la propagation des défauts anodiques consistant en un manque de couche active ont été étudiés à l'aide d'un AST (Accelerated Stress Test, AST) combinant des cycles de potentiel et d'humidité ainsi que des périodes de maintien en circuit ouvert. Des AME ont été intentionnellement préparés avec des manques de couche active à l'anode proches de l'entrée ou de la sortie d'hydrogène. Les défauts ont une surface de 3 cm^2 , ce qui correspond à 10% de la surface totale de l'AME. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une cellule segmentée et instrumentée, permettant de suivre d'une manière globale et locale l'évolution des performances et de l'ECSA à l'anode et la cathode. Les potentiels locaux à l'anode et la cathode sont également analysés pendant l'AST grâce aux électrodes de référence dont la cellule dispose. Des analyses *ex situ* sur la membrane sont réalisées pour compléter les mesures pendant le fonctionnement. Ensuite, les résultats ont été comparés à ceux d'AME de référence, sans défaut.

Les résultats de l'AST ont clairement montré une dégradation accélérée de l'AME lorsqu'il y a un manque de la couche catalytique anodique, avec de multiples impacts sur les performances de la pile à combustible, ainsi que des dégradations des deux couches catalytiques et de la membrane.

Les résultats suggèrent que les AME avec défauts subissent des taux de dégradation des performances à 0,5 A/cm² et à l'OCV beaucoup plus importants que dans le cas de l'AME de référence homogène (Tableau 5.1). Cette tendance semble dépendre beaucoup de la localisation du défaut : 384 μV.h⁻¹ à 0,5 A/cm² et 94 μV.h⁻¹ à l'OCV lorsqu'il est proche de la sortie d'hydrogène, contre 73 μV.h⁻¹ à 0,5 A/cm² et 77 μV.h⁻¹ à l'OCV lorsqu'il est proche de l'entrée d'hydrogène. En revanche, et par comparaison le taux de dégradation des performances de l'AME sans défaut n'est que de 14 μV.h⁻¹ à 0,5 A/cm² avec une légère augmentation de 1,6 μV.h⁻¹ à l'OCV.

AME	Taux de dégradation des performances (μV/h) à 0,5 A/cm ²	Taux de dégradation des performances (μV/h) à l'OCV
AME sans défaut	14	-1,6 (gain)
AME avec manque de couche active à la sortie de l'anode	384	94
AME avec manque de couche active à l'entrée de l'anode	73	77

Tableau 5.1 : Taux de dégradation des performances à 0,5 A/cm² et à l'OCV dans le cas des AME sans défaut et avec défaut (manque de couche active à l'entrée ou à la sortie de l'anode)

En termes d'ECSA anodique, les résultats montrent que le défaut anodique peut se propager dans le sens du flux d'hydrogène : une dégradation importante de l'ECSA anodique a été observé dans les segments situés en aval près du défaut. L'ECSA cathodique a également été impactée, bien qu'apparemment de manière homogène.

Un amincissement significatif de la membrane a été observé dans les segments défectueux, sans conduire à une augmentation des courants de perméation⁸, ni à une propagation significative aux segments adjacents sans défauts. Cependant, on ne peut exclure que la propagation se produise pour des AST plus longs, surtout compte tenu de la dégradation de la couche anodique dans le sens du flux d'hydrogène ; ce point est adressé dans les commentaires complémentaires ci-dessous. En outre, une dégradation préférentielle de la membrane PFSA dans les régions des canaux a été mise en évidence. L'épaisseur de la membrane n'a pas diminué significativement sous les dents lorsque le défaut anodique était situé près de l'entrée de l'anode (c'est-à-dire là où la concentration en hydrogène est la plus élevée), alors qu'elle était presque aussi forte que sous les canaux lorsque le défaut anodique était situé près de la sortie de l'anode (c'est-à-dire là où la concentration en hydrogène est la plus faible). À noter que la cellule a été alimentée en air et en hydrogène à contre-courant et que l'humidité relative à l'entrée était égale à 50% pour les deux gaz. Une possible interprétation de ce comportement est que l'amincissement de la membrane est, au moins dans ce cas, régi par la diffusion d'oxygène à travers la membrane plutôt que par celle de l'hydrogène.

Le suivi des potentiels locaux anodiques et cathodiques au cours de l'AST grâce aux 20 électrodes de référence n'a révélé aucune excursion à des valeurs anormalement élevées, ni dans

⁸ Toutefois, la prolongation d'AST conduit à une augmentation des courants de perméation, que l'on a pu par exemple observer à partir de 624 h, pour atteindre jusqu'à 114 mA/cm² après 864 h dans le cas d'un AME avec un manque de couche active à la sortie de l'anode.

les segments défectueux, ni dans les autres. Ceci a permis de proposer cette première interprétation des résultats, qui devra être confirmée par des analyses post-mortem complémentaires : la dégradation accélérée de la membrane et de la couche catalytique anodique est plus probablement régie par des mécanismes chimiques (c'est-à-dire la perméation de gaz à travers la membrane) que par des mécanismes électrochimiques (c'est-à-dire les hauts potentiels).

5.2. Commentaires complémentaires

Propagation des défauts dans les AME du CEA

En complément aux résultats présentés dans l'article, une probable propagation des défauts (au-delà de la zone initiale) dans la membrane a pu être observée. Il s'agissait d'un AME avec un manque de couche active à l'entrée de l'anode, soumis d'abord à un protocole de test à courant constant ($0,5 \text{ A/cm}^2$) pendant 240 h, puis à un AST (cyclage en humidité et en potentiel + OCV) pendant 240 h. De surcroît, l'AME utilisé dans cette étude est particulier car, en plus du manque de couche active à l'entrée de l'anode, il contient deux défauts (fortuits) d'enduction à l'anode, comme on peut le voir sur la Figure 5.1. Sur la cellule segmentée, le défaut de manque de couche active à l'entrée de l'anode correspond au segment #18 et la moitié des segments #17 et #19, alors que les défauts d'enduction correspondent au segments #13, #14, #19 et #20, dans des proportions différentes.



Figure 5.1 : Anode avant transfert sur la membrane avec un manque de couche active et défauts d'enductions. Le défaut de manque de couche active est situé à l'entrée de l'hydrogène.

L'évolution des performances à $0,5 \text{ A/cm}^2$ durant les 480 h de fonctionnement (240 h à courant constant puis 240 h d'AST) est présentée sur la Figure 5.2. Les résultats montrent une faible baisse de performances durant les 240 h de fonctionnement à courant constant ($155 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, soit 7.2% sur 240 h). En revanche, le taux de dégradation des performances augmente significativement durant les 240 h de l'AST ($784 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$, soit 28% sur 240 h).

Pour mettre en avant une éventuelle propagation des défauts le long de la couche active, la Figure 5.3 présente la variation des ECSA locales de la cathode (a et c) et de l'anode (b et d) pendant le fonctionnement à courant constant (a et b) et l'AST (c et d). En outre, le Tableau 5.1 donne la variation de l'ECSA moyenne à l'anode et à la cathode entre le début et la fin de chaque test.

- À la cathode, l'ECSA locale durant le fonctionnement à courant constant (Figure 5.3-a) se dégrade légèrement (perte globale de 13%, Tableau 5.2), tandis que pour l'AST le

double de la dégradation (Figure 5.3-c) est observé (perte globale de 26%, Tableau 5.2). En outre, ces dégradations semblent avoir un comportement quasi-homogène, c'est-à-dire qu'aucun segment ou région de l'AME ne semble se comporter différemment par rapport aux autres. Notons que la mesure de l'ECSA à la cathode dans les segments #17, #18 et #19 est incertaine, en raison de l'absence de la couche active à l'anode agissant comme une contre-électrode.

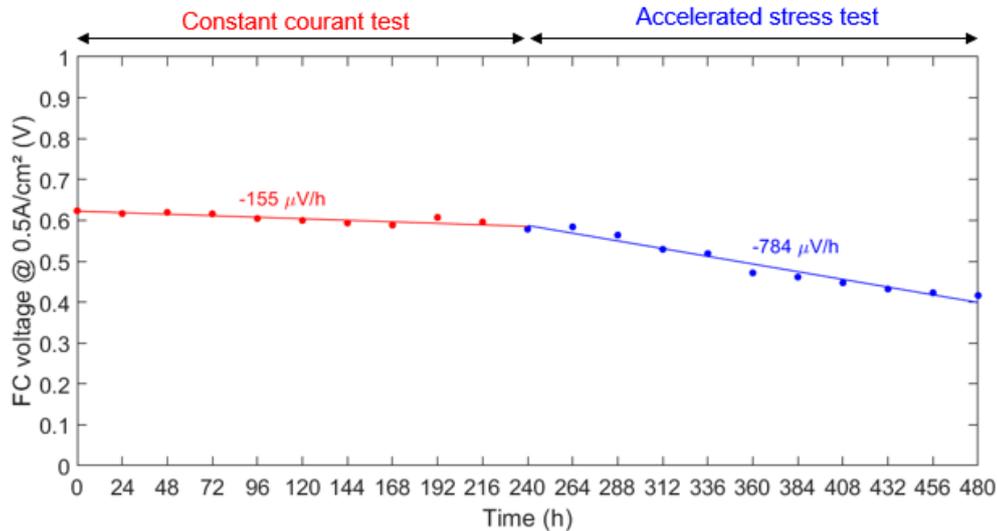


Figure 2.2 : Évolution de la tension de cellule à 0,5 A/cm² pendant 240 h de fonctionnement à courant constant (0,5 A/cm²) suivi de 240 h d'AST réalisé avec un AME avec un manque de couche active près de l'entrée de l'anode et deux défauts d'induction, à l'anode également. Les taux de dégradation de la tension ont été estimés par interpolation linéaire.

- À l'anode, une évolution assez différente de l'ECSA locale a été observée durant les deux tests. La dégradation de l'ECSA locale à l'anode (Figure 5.3-b et d) est assez hétérogène, surtout durant l'AST. Pendant le fonctionnement à courant constant, l'ECSA locale (Fig. 5.3-b) a connu une faible baisse (perte globale de 13%, Tableau 5.2), qui semble être homogène sur tous les segments sauf pour les segments #15 et #16 situés à proximité et en aval du défaut. Sur ces deux segments, la dégradation de l'ECSA a été plus prononcée. En revanche, dans le cas de l'AST, la dégradation de l'ECSA anodique moyenne sur la durée de vie est importante (perte globale de 41%, Tableau 5.2). De plus, une dégradation significative de l'ECSA à l'anode a été observée en aval du défaut (du segment #16 au #3). Les taux de dégradation locaux de l'ECSA semblent moins prononcés lorsqu'on s'éloigne du défaut dans le sens du flux d'hydrogène, en particulier pour les segments #1 et #2. Cependant, l'hétérogénéité initiale de l'ECSA rend l'interprétation de ces résultats délicate.

Ces résultats confirment la propagation de défaut en termes d'ECSA à l'anode, en aval du défaut dans le sens d'écoulement d'hydrogène, décrite dans l'article.

En complément du suivi de l'ECSA locale, les variations de l'épaisseur de la membrane ont été examinées via des analyses *post mortem* réalisées au LEPMI. À l'état neuf, l'épaisseur des membranes Gore 735.18 utilisées dans cette étude est 18 µm. Ce type de membranes est

composé de trois couches : PFSA coté cathode (PFSA-C), PFSA coté anode (PFSA-A) et une couche de renfort (PFSA-PTFE) au centre. La Figure 5.4 présente l'épaisseur globale de la membrane après les 480 h de fonctionnement pour différents segments répartis le long de la cellule. D'après cette figure, on peut distinguer deux régions : une avec amincissement de la membrane (segments entre #12 et #20) et l'autre sans (les autres segments). En outre, l'amincissement de la membrane semble plus prononcé dans les segments situés près de l'entrée de l'hydrogène (#18 et #20).

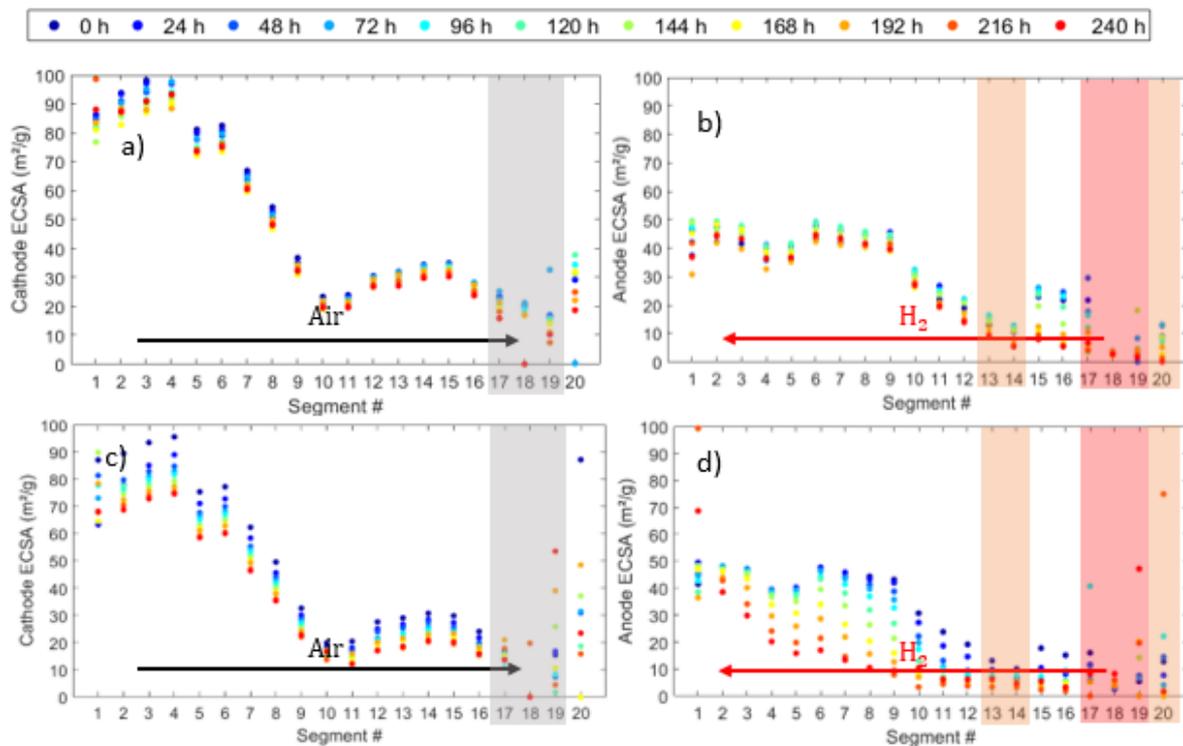


Figure 5.3 : Évolution de l'ECSA locale à la cathode (a et c) et à l'anode (b et d) pendant le fonctionnement à courant constant (a et b) suivie par l'AST (c et d) dans le cas de l'AME avec des défauts d'enduction en plus du manque de couche active près de l'entrée de l'anode. Les segments correspondant aux défauts de l'anode sont marqués en rouge (d et f) et ceux correspondant aux défauts d'enduction sont marqués en orange. Les segments marqués en gris sont ceux où les mesures ECSA de la cathode ne peuvent pas être considérées comme fiables en raison de l'absence d'une contre-électrode.

Dans l'article joint à ce chapitre, on constate une dégradation de la membrane dans les segments avec un manque de couche active à l'anode. Cependant, la dégradation de la membrane dans le cas étudié ici est observée non seulement dans ces segments (seg # 18) mais aussi ceux correspondant aux défauts d'enduction (seg #14 et #20) et même sans défauts (seg #16 et #12). Ceci correspondrait donc à une propagation du défaut en termes de dégradation de la membrane vers les segments adjacents, dans le sens de l'écoulement de l'hydrogène. Ces résultats sont cohérents avec ceux discutés ci-dessus, où une propagation du défaut dans le sens du flux d'hydrogène avait été observée, du point de vue de l'ECSA anodique.

Test de vieillissement	Cat	ECSA au début de test (m ² /g)	ECSA en fin de test (m ² /g)	Pertes (%)	An	ECSA au début de test (m ² /g)	ECSA en fin de test (m ² /g)	Pertes (%)
Courant constant	h	49,76	42,86	13	o	26,4	23	13
Cyclage en potentiel et en humidité + OCV	d	45,16	33,37	26	e	26,2	15,52	41

Tableau 5.2 : Pertes d'ECSA moyenne à la cathode et à l'anode pendant le fonctionnement à courant constant suivie par le test de vieillissement accéléré réalisés avec un AME avec des défauts d'enduction en plus d'un manque de la couche active près de l'entrée de l'anode. Une amélioration de l'ECSA à l'anode et à la cathode est constatée entre le test à courant constant et l'AST à cause d'une étape de conditionnement mise en place entre les deux tests : une phase de rodage de 2 heures, consistant en la répétition d'étapes potentiostatiques à OCV (30 s), 0,6 V (45 s) et 0,3 V (60 s).

En complément, la Figure 5.4 montre également l'épaisseur de la couche de PFSA coté cathode (PFSA-C) et coté anode (PFSA-A) mesurée en fin de fonctionnement pour différents segments. Les résultats révèlent que la diminution de l'épaisseur globale de la membrane constatée précédemment est principalement due à l'amincissement de la couche de PFSA coté cathode. Notons que cette couche de PFSA contient des nanoparticules de platine censées stabiliser chimiquement la membrane.

En outre, une légère augmentation du courant de perméation de l'hydrogène a été observée entre le début et la fin de l'AST : il est passé de 2,28 à 3,4 mA/cm², alors qu'aucun changement significatif n'avait été observé pendant le test à courant constant.

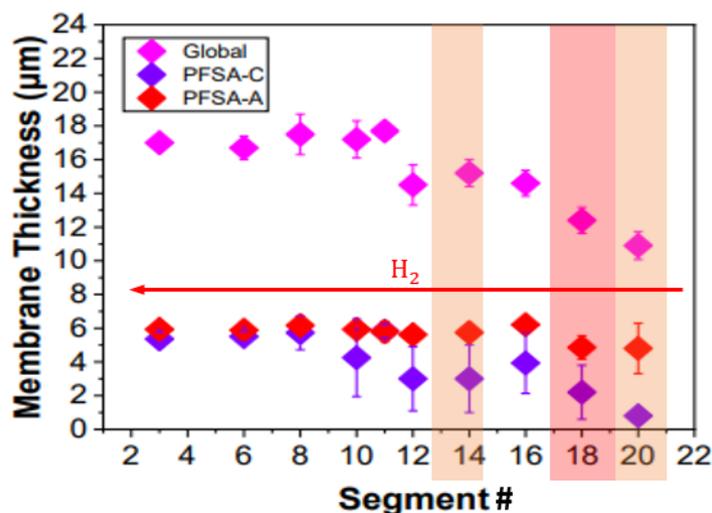


Figure 5.4 : Épaisseur globale de la membrane et des couches de PFSA à la cathode et à l'anode qui la composent pour différents segments (#20, #18, #16, #14, #12, #10, #8, #6 et #3) après 240 h de fonctionnement à courant constant (0,5 A/cm²) suivie de 240h d'AST réalisée avec un AME avec un manque de la couche active près de l'entrée de l'anode et des défauts d'enduction à l'anode. Les segments correspondant au manque de couche active sont marqués en rouge et ceux correspondant aux défauts d'enduction sont marqués en orange.

À partir de ces résultats, un scénario de propagation d'un défaut anodique consistant en un manque de couche active peut être proposé : dans un premier temps, le manque de couche active provoque (i) un amincissement de la membrane au niveau du défaut, accompagné d'une dégradation de la couche active anodique dans les segments adjacents, en aval de l'écoulement de l'hydrogène. Dans un deuxième temps, la dégradation de la couche catalytique anodique provoque à son tour une dégradation de la membrane dans les segments adjacents au défaut initial. Toutefois, nous n'excluons pas la possibilité que d'autres facteurs puissent également jouer un rôle, notamment la présence de défauts initiaux -non décelés et non souhaités- sur les couches catalytiques.

Propagation des défauts dans des AME commerciaux (IRD) :

Une étude de propagation de défauts a été également menée sur des AME commerciaux achetés auprès d'IRD. Ces AME font partie du lot 2 que nous avons utilisés dans le chapitre précédent.

Des défauts de manque de couche active près de l'entrée ou la sortie de l'anode, similaires à ceux étudiés précédemment, ont été réalisés en utilisant une solution d'isopropanol dilué avec de l'eau pure (50% d'isopropanol et 50% d'eau). Juste après la formation des défauts, les AME sont rincés avec de l'eau pure, puis séchés à 60°C pendant 24 heures. Ensuite, les AME sont soumis au cyclage en humidité et en potentiel + OCV pendant 240 h. Les performances initiales des différents AME étudiés et le taux de dégradation de leurs performances à 0,5 A/cm² durant l'AST sont présentés dans le Tableau 5.3. D'après ce dernier, les défauts semblent impacter légèrement les performances initiales des AME (0,712 V ± 0,005 pour AME sans défaut vs. 0,683 V ± 0,002 et 0,684 V ± 0,005 pour des AME avec défaut à la sortie et l'entrée de l'anode), mais pas le taux de dégradation des performances durant l'AST (218 µV.h⁻¹ ± 20 pour AME sans défaut vs. 211 µV.h⁻¹ ± 83 et 237 µV.h⁻¹ ± 18 pour des AME avec défaut). Notons que les résultats obtenus avec les AME sans ou avec défauts ont été reproduits deux fois.

AME	Performances initiales (V)	Taux de dégradation des performances (µV/h) à 0,5 A/cm ²	Pertes d'ECSA à la cathode (%)	Pertes d'ECSA à l'anode (%)
AME sans défaut	0,712 ± 0,002	218 ± 20	31 ± 2	-7 ± 1 (gain)
AME avec manque de couche active à la sortie de l'anode	0,683 ± 0,002	211 ± 83	33 ± 0	-20 ± 7
AME avec manque de couche active à l'entrée de l'anode	0,684 ± 0,005	237 ± 18	38 ± 5	-29 ± 12

Tableau 5.3 : Performances initiales, taux de dégradation des performances à 0,5 A/cm² et pertes (ou gain) de l'ECSA à la cathode et à l'anode durant l'AST (cyclage en humidité et en potentiel + OCV) dans le cas des AME commerciales de type IRD sans et avec défauts (manque de couche active à l'entrée ou à la sortie de l'anode). À noter que les résultats obtenus avec les AME avec et sans défauts ont été reproduits deux fois.

L'ECOA des deux électrodes en début et en fin de l'AST sont également présentées sur le Tableau 5.3. À la cathode, l'ECOA a subi une diminution pour tous les AME, sans et avec défaut. Celle-ci est légèrement plus prononcée dans le cas des AME avec défaut à l'entrée de l'anode ($38\% \pm 5$) comparé au cas de l'AME sans défaut ($31\% \pm 2$) ou les AME avec défaut à la sortie de l'anode ($33\% \pm 0$), mais on ne peut pas considérer à ce stade que l'écart soit significatif. À l'anode, l'ECOA a connu une amélioration dans les 3 cas.

Pour plus de clarté, la Figure 5.5 montre les évolutions de l'ECOA locale à la cathode (a, c et e) et à l'anode (b, d et f) tout au long de l'AST pour les 3 AME : AME sans défaut (a et b), AME avec un manque de couche active près de la sortie de l'anode (c et d) et avec un manque de couche active près de l'entrée de l'anode (e et f). L'ECOA locale à la cathode a connu une diminution quasi-homogène sur tous les segments durant l'AST pour les 3 AME. À l'anode, l'ECOA locale a connu une amélioration durant l'AST pour les 3 AME ; à l'exception des 4 premiers segments à l'entrée de l'hydrogène (c'est à dire, les segments #17 à #20) dans le cas des AME avec manque de couche active, où une faible dégradation est observée. Ainsi, il n'y a pas d'indication évidente de propagation des défauts en termes d'ECOA à l'anode en aval des défauts dans le sens d'écoulement d'hydrogène comme ce que nous avons constaté dans le cas des AME du CEA. Notons que le courant de perméation n'a pas changé durant l'AST pour les différents AME.

Toutefois, une prolongation de la durée de l'AST dans le cas de ces AME pourrait éventuellement conduire à une propagation du défaut à l'anode et à la membrane, d'autant plus que les deux types d'AME étudiés dans ce travail ne sont pas fabriqués de la même manière : les AME du CEA sont fabriqués en transférant l'électrode sur la membrane, tandis que les AME IRD sont fabriqués en appliquant directement l'encre catalytique sur la membrane.

Ils ne sont pas non plus constitués des mêmes matériaux : les AME du CEA utilisent des membranes de type Gore 735.18 de $18 \mu\text{m}$ d'épaisseur et du carbone graphitisé HSA à l'anode comme support à l'anode, alors que les AME IRD utilisent des membranes Nafion[®] XL100 de $27,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur et du carbone à haute surface spécifique (HSAC, $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) à l'anode (cf. paragraphe 2.3.2).

C'est pourquoi une extension de la durée de l'AST dans le cas d'un AME avec un manque de couche active à l'anode près de l'entrée de l'hydrogène est en cours.

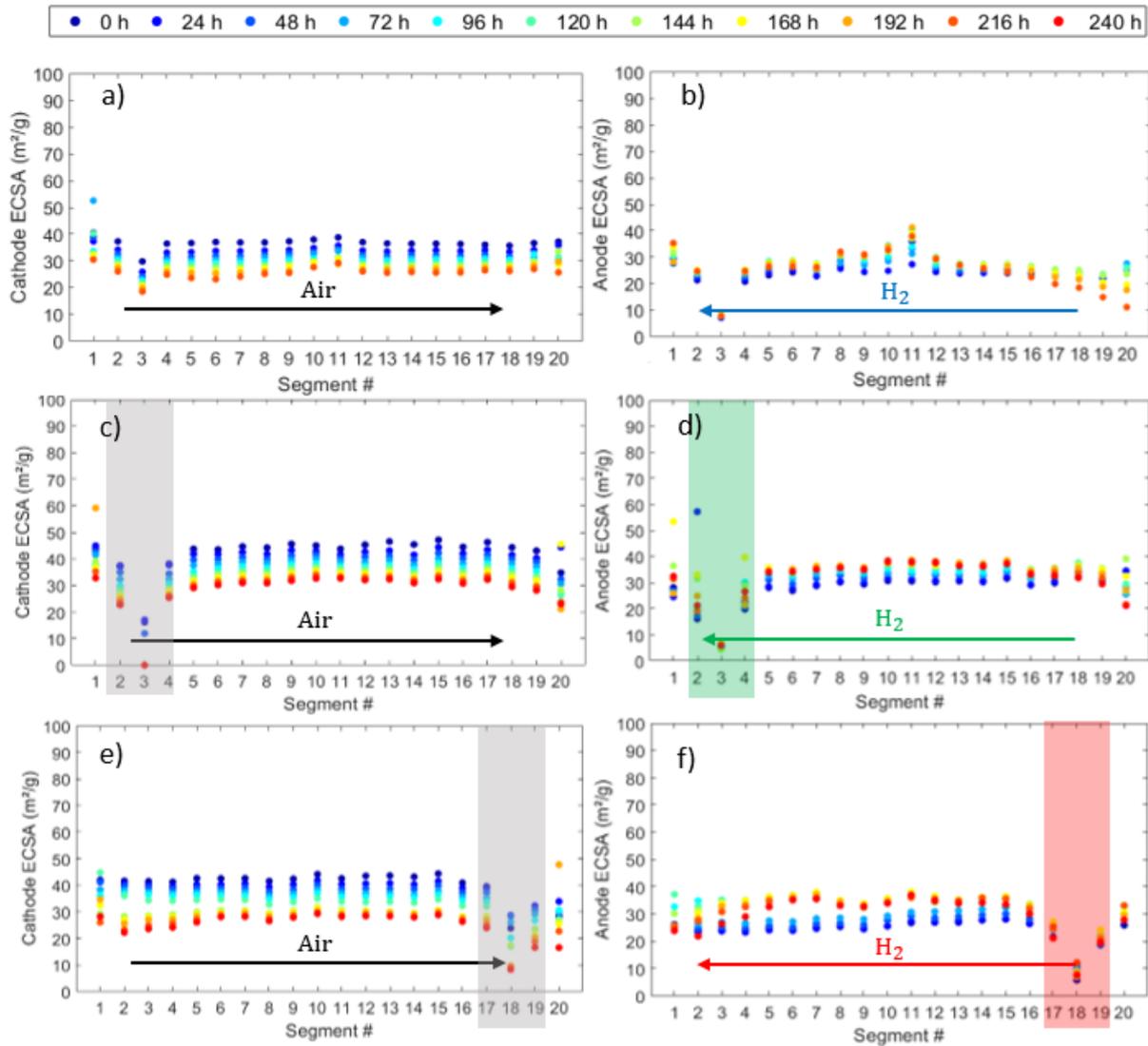


Figure 5.5 : Évolution de l'ECSA locale pendant l'AST à la cathode (a, c et e) et à l'anode (b, d et f) dans le cas de l'AME sans défaut (a et b), de l'AME avec un manque de couche active près de la sortie de l'anode (c et d) et de l'AME avec un manque de couche active près de l'entrée de l'anode (e et f), respectivement. Les segments correspondant aux défauts de l'anode sont marqués en rouge à l'entrée de l'hydrogène (f) et en vert à la sortie de l'hydrogène (d). Les segments marqués en gris sont ceux où les mesures d'ECSA de la cathode ne peuvent pas être considérées comme fiables en raison de l'absence d'une contre-électrode.

5.3. Conclusions

En résumé, nous avons étudié la propagation de défauts dans deux types d'AME. Le défaut prend la forme d'un manque de couche active, situé soit près de l'entrée de l'anode, soit près de la sortie de l'anode. L'AME avec défaut est soumis à un test de vieillissement accéléré pendant 240 h. Dans le cas des AME fabriqués par le CEA, une propagation des défauts a été observée : l'ECSA de l'anode a montré une forte dégradation dans les segments à proximité des défauts, et en aval dans le sens d'écoulement de l'hydrogène. De plus, une diminution de l'épaisseur de la membrane est observée dans les segments correspondant au défaut.

La dégradation accélérée de la membrane et de la couche catalytique anodique est plus probablement régie par des mécanismes de nature chimique (perméation des gaz à travers la membrane et formation de radicaux libres) plutôt que par des mécanismes électrochimiques (des hauts potentiels). Cependant, aucune propagation de défaut en termes de dégradation de l'ECSA à l'anode et à la cathode n'a été constaté dans le cas des AME commerciaux (IRD). Néanmoins, nous n'excluons pas qu'une prolongation des tests de vieillissement accéléré puisse y conduire.

En complément, un AME fabriqué par le CEA avec un manque de couche active près de l'entrée de l'anode et des défauts d'enduction à l'anode a été soumis à 240 h de fonctionnement à courant constant et ensuite à 240 h d'AST. On observe également une propagation du défaut en aval dans le sens d'écoulement de l'hydrogène. Une dégradation de la membrane a également été observée ; cette fois-ci non seulement dans des segments correspondant aux défauts (manque de couche active ou défaut d'enduction) mais également dans des segments voisins, sans défauts initiaux. L'amincissement de la membrane est dû à la dégradation de la couche de PFSA coté cathode.

Finalement, à travers ce travail, nous pouvons dire que la dégradation de la membrane dans les segments sans défaut résulte probablement de la perte de surface active à l'anode. Cependant, nous ne pouvons pas exclure d'autres mécanismes complémentaires, tels qu'une propagation directe à la membrane et/ou la présence de défauts initiaux dans les couches actives.



Anode defects' propagation in polymer electrolyte membrane fuel cells

Salah Touhami^a, Marie Crouillere^b, Julia Mainka^a, Jérôme Dillet^a, Christine Nayoze-Coyne^c, Corine Bas^b, Laetitia Dubau^b, Assma El Kaddouri^a, Florence Dubelley^b, Fabrice Micoud^c, Marian Chatenet^b, Yann Bultel^b, Olivier Lottin^{a,*}

^a Univ. Lorraine, CNRS, LEMTA, 54500, Vandœuvre-lès-Nancy, France

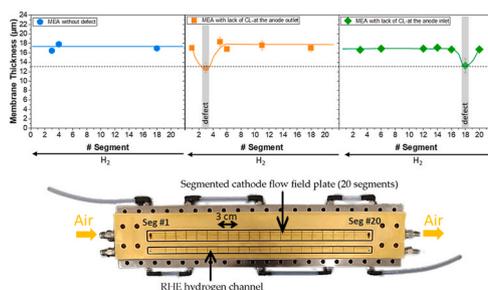
^b Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie-Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000, Grenoble, France

^c Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, F-38054, Grenoble, France

HIGHLIGHTS

- Anode active surface defects propagate in the direction of the hydrogen flow.
- The cathode active surface is also impacted, but homogeneously.
- Anode active surface defects entail significant membrane thinning.
- Membrane thinning is likely governed mainly by chemical mechanisms.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

PEMFC
Membrane thinning
Anode degradation
Defects propagation
ECSA
Segmented cell

ABSTRACT

Defects-propagation in polymer electrolyte membrane fuel cells membrane electrode assemblies (MEA) is investigated via Accelerated Stress Tests (AST) combining load (hence potential) and load-driven humidity cycling, and open-circuit voltage. Customized MEA with lack of anode catalyst layer at two different locations -near the hydrogen inlet or outlet-are fabricated and subjected to the AST. Periodical electrochemical characterizations are performed using a segmented cell, enabling to track the cell performance and anode/cathode electrochemical surface area (ECSA) over the test period with a spatial resolution along the gas channels. These observations are completed by *post mortem* analyses of the MEA.

The MEA accelerated degradation is obvious, with multiple impacts on the cell performance and materials. More specifically, the results brought first evidence of defects propagation, in term of anode ECSA loss, in the direction of the hydrogen flow. The cathode ECSA is also impacted, although seemingly homogeneously. Significant membrane thinning is observed for the defective segments, without propagation to the adjacent ones. Anode and cathode local potential monitoring during the AST reveals the absence of cathode high-potential excursion, in both the segments with/without initial defects: the membrane and anode accelerated degradation is governed by chemical mechanisms like gas crossover rather than electrochemical mechanisms induced by high-potential excursions.

* Corresponding author.

E-mail address: olivier.lottin@univ-lorraine.fr (O. Lottin).

1. Introduction

Defects known to shorten the lifetime of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) can appear on different membrane electrode assembly (MEA) components and under different forms due to manufacturing processes or operational aging of the fuel cell (FC) [1–6]. The degradation of catalyst layers (CL) is one of the main factors that impacts the FC lifetime. The degradation of the CL occurs mostly at the cathode, rather than the anode, due to higher local potentials [7–9], leading to carbon corrosion (which can induce Pt particles detachment), Pt migration (leading to Pt particle agglomeration and coalescence) and Pt dissolution and growth due to redeposition of Pt ionic species [9–13]. These degradation mechanisms strongly depends on the operating conditions: high temperature and relative humidity (RH) are generally considered as aggravating factors for degradation [14–19]. However, although most of the works focus on the cathode, strong degradation at the anode was also evidenced under specific conditions, such as start-up and shut-down cycling, wet-dry cycling, potential cycling, and anode flooding [20–23]. Many studies have also shown that the use of reformed hydrogen containing varying amounts of carbon monoxide (CO) has a harmful effect on the anode [21,24–28], the damages being often reversible.

The possible impact of such anode CL -reversible or irreversible-degradation on the other MEA components has very rarely been studied, although this electrode plays a key role in keeping the cathode local potentials low: this was widely attested by the many studies related to fuel starvation, whether this phenomenon is induced by FC start-up and shut-down [29–34] or more common operating conditions like the slow water accumulation in the hydrogen flow-field with a dead-ended anode [35,36]. In addition, and according to Sompali et al. [37], the cathode overlap -occurring in the MEA perimeter regions when the anode CL area is smaller than that of the cathode-may lead to so-called “open circuit voltage (OCV) conditions” and to accelerated membrane degradation. Although local membrane degradation was clearly attested in such conditions, local potentials were not -to the best of our knowledge-measured, but instead (and at best) numerically simulated by Sompali et al. [37] or other authors they mentioned [38,39]. Therefore, the exact mechanisms at stake may not be fully understood yet. Nevertheless, such membrane degradations in the regions where the cathode overlaps the anode were also confirmed by Ohma et al. [40] in OCV conditions. For these reasons, it is reasonable to suspect that similar degradation mechanisms may occur anywhere in the cell when the anode CL is missing (due to possible imperfect manufacturing processes) or when it is strongly degraded; all the more so since anode defects or anode degradation have only a small impact on FC performances [22], so that they can remain undetected for rather long durations.

In addition to the CL, the membrane is also subjected to high mechanical and chemical stresses during FC operation [41–47]. The mechanical stresses are mainly due to humidity cycling, that causes the swelling and shrinking of the membrane following water-content variations. These stresses can generate mechanical fatigue and lead to the formation and/or growth of cracks or tears [43,48]. The chemical stresses are mainly due to the action of oxygen (OOH• and HO•) and hydrogen (H•) radicals on the ionomer chemical structure [45,49–53]. It is commonly admitted that these radicals are generated by the decomposition of hydrogen peroxide (H₂O₂). There are however some controversies regarding the origin of H₂O₂, that can appear either on the cathode or on the anode side and result from either electrochemical or chemical reaction [49,51,54–59]. Finally, it is also well-known that OCV, low RH and high temperature lead to accelerated membrane thinning [40,60,61]. Numerous studies have been conducted in the literature to better understand the membrane degradation mechanisms under chemical, mechanical, or combined chemical/mechanical stresses, through *in situ* [42,43,50,54,62–64] or *ex situ* [44,46,65–67] experiments.

In addition to mechanical, chemical, and electrochemical

degradation, CL and membrane defects can also be due to imperfect MEA manufacturing processes. They can take many forms: cracks, surface roughness, delamination, or thickness variations in the case of CL [4,68–72] and pinholes, cracks, cuts, abrasions, tears, air bubbles and foreign matter inclusions in the case of membranes [2,73–76]. It must be emphasized that the current trend to significantly lower catalyst loading at the cathode and - even more so - at the anode makes the risk of a local lack of CL more likely [6,76].

The possible propagation of such defects from their original position to the rest of the active area or to other components is poorly understood and has been barely studied in the literature. Among the few works published, Uchiyama et al. [77] studied CL crack formation by bulge deformation under humidity cycles using experiments and finite-element numerical simulations. Zhao et al. [69] observed (through *ex situ* experiments) microstructure changes of the CL under wet-dry cycles: a considerable growth of the catalyst agglomerates, together with the formation of cracks and pinholes was highlighted. These changes of the microstructure in the CL led to an irreversible loss of the ElectroChemical Surface Area (ECSA), catalytic activity, and performance. Chang et al. [70] investigated the effects of RH and/or thermal cycles on the structural changes of CL through *ex situ* experiments: humidity cycling plays a more important role in cracks propagation and growth than temperature cycling. Philips et al. [78] used a segmented-cell to understand how local lacks of active layer ranging from 0.125 to 1 cm² at the cathode of a 50 cm² cell impacted the performance, in wet and dry conditions: with 0.5 and 1 cm² defects, slight voltage drops were observed under dry operation and high current densities, while the impact of 0.25 cm² irregularities was detected only through modifications in the local currents distribution. Tavassoli et al. [79] analyzed the effect of CL defects on local membrane degradation in PEMFC in operation: cracks in the anode and cathode CL had a negligible impact on membrane degradation unlike anode CL delamination, which can accelerate local membrane thinning. Cathode delamination had no apparent effect.

As a summary, these studies seem to show that the propagation of defects may indeed occur, either to the membrane and/or to the CL. However, and to the best of our knowledge, the occurrence of a spatial propagation of MEA defects within a cell, *i.e.* from one region of the flow field to another, has never been clearly evidenced yet.

In this work, we studied the impact and possible propagation of anode defects taking the form of a lack of anode CL. To that goal, not knowing a priori which component would be impacted by the anode defects, we applied an Accelerated Stress Test (AST) that was designed to stress the electrodes and the membrane: the FC temperature was set to 80 °C and material degradations were induced or exacerbated thanks to the combination of load (and thus potential) cycling (between 0, 0.25 and 1.3 A/cm²), load-driven RH cycling and OCV.

The customized MEA were intentionally prepared with anode defects close to the hydrogen inlet or outlet. The measurements were performed using a segmented and instrumented cell, making it possible to follow the evolution of the local performances, *i.e.* currents and electrode potentials, as well as monitor the MEA aging, through the measurement (every 24 h) of local ECSA and impedance. Then, the results were compared to those of reference MEA, without defects.

2. Experimental setup and materials

2.1. Segmented linear cell

This work was carried out using a segmented linear cell (Fig. 1) of 30 cm² active area (30 × 1 cm²) with 5 straight and parallel gas-distribution channels (30 cm long, 1 mm wide and 0.7 mm deep) on both anode and cathode sides. The channels are spaced 1 mm apart from each other. The cell is made of 316L stainless steel coated with a thin gold layer to lower the electrical contact resistance with the gas diffusion layers. The distributor plate on the cathode side is made up of 20 segments (1.5 cm

× 1 cm each) electrically insulated along the channel length, which allows individual current collection on each of them. The segments are held together with a layer of Epoxy resin. The anode side is not segmented. The cell is also equipped with an independent and segmented auxiliary channel on the cathode side. This channel is parallel to the air channels and feeds local Reference Hydrogen Electrodes (RHE) with 50% HR H₂, allowing the measurement of local anode and cathode potentials. The heating/cooling water circuit passes through the end-plates holding and clamping the anode and cathode flow-field plates.

Although much information regarding the overall cell architecture and the measurement of the potentials is available in references [35,36, 80], it may be useful to discuss in more detail the meaning of the electrode potentials in the presence of anode defects in the form of a lack of CL. Fig. 1 shows how they were measured thanks to a cross-sectional view of the segmented cell, with V_m^a standing for the metal potential in the anode, while V_m^c is the metal potential of the cathode. Both are assumed uniform along the gas channels (i.e. at every location of the flow-field) because of the high electronic conductivity of the electrodes, Gas Diffusion Layers (GDL) and plates. V_m^a and V_m^c can be directly and easily measured at the cell terminals and their difference equals the cell voltage: U = V_m^c - V_m^a. In electrochemistry, electrode potentials are defined as the difference between the metal potential and the electrolyte

potential, so that the anode and cathode potentials in Fig. 1, V^a(i) and V^c(i) can be expressed as:

$$V^a(i) = V_m^a - V_e(i) \tag{1}$$

and,

$$V^c(i) = V_m^c - V_e(i) \tag{2}$$

with V_e(i) the electrolyte potential.

Contrary to V_m^a and V_m^c, V_e cannot be assumed uniform along the gas channel due to non-negligible membrane ionic resistance in the plane directions, even in perfectly-humidified conditions. Thus V_e(i) stands for the local electrolyte potential in segment #i, and V^a(i) and V^c(i) are thus the local anode and cathode potentials, assuming that there is no significant variation of V_e(i) over a single segment, which is reasonable regarding their small active area: one twentieth of the total cell area, i.e. 1.5 cm². Note that there is also a slight variation of the membrane potential through its thickness, depending on the current density. It would therefore be more accurate to use V_e^a(i) and V_e^c(i) in equations (1) and (2), designating the electrolyte potential at the anode or cathode interface. However, the difference between V_e^a(i) and V_e^c(i) is rather low so that it can be neglected in most of the cases: V_e^a(i) - V_e^c(i) = r_e(i) × i, with r_e(i) the membrane resistance in segment #i and i the current

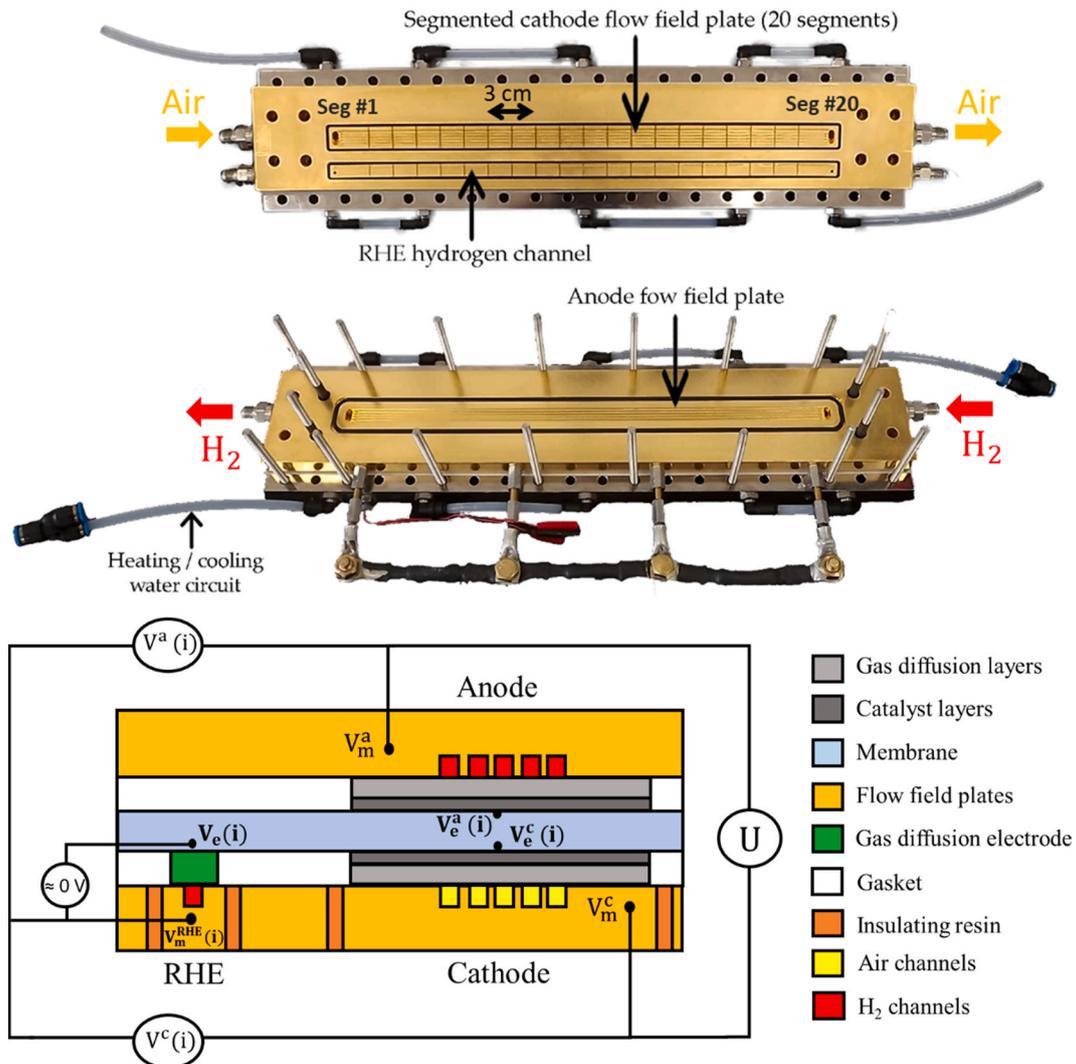


Fig. 1. Pictures and operation principle of the linear segmented cell. Up: segmented cathode flow-field with the auxiliary hydrogen channel feeding the RHE used to measure the local potentials. Middle: anode flow-field plate. Bottom: cross-sectional view of the cell. The reference electrodes give access to the local electrolyte potential V_e(i) and thus to the anode and cathode potentials of each segment [22,35].

density, is of the order of 10 mV with a fully-hydrated 18 μm thick membrane of 0.1 S/cm and a current density of 0.5 A/cm².

The lack of anode CL corresponds to a very specific situation that is discussed in the last part of the paper. As illustrated in Fig. 1, $V_e(i)$ is measured thanks to the twenty Reference Hydrogen Electrodes (RHE) located along the hydrogen auxiliary channel on the cathode side. The local RHE were made from 0.3 mg_{Pt}.cm⁻² SGL 29BC Gas Diffusion Electrodes (GDE) that were cut into 5 mm disks and placed onto the membrane, about 1.3 cm away from the cathode.

The local anode potential $V^a(i)$ are thus given by $V_m^a - V_m^{\text{RHE}}(i)$, assuming $V_m^{\text{RHE}}(i) \approx V_e(i)$. It is important to keep in mind that this measurement can be performed independently of the presence of the anode CL; although strictly speaking the result cannot be called an anode potential when there is locally no anode. The cathode potentials are determined using the same approach: $V^c(i) = V_m^c - V_m^{\text{RHE}}(i)$.

2.2. MEA fabrication

The MEA were made with reinforced Gore 735.18 membranes, 50 wt % Pt/C Vulcan XC-72 (Tanaka TEC10V50E) at the cathode, and 30 wt % Pt/C graphitized High Surface Area (HSA) carbon (Tanaka TEC10EA30E-HT) at the anode. The Pt loadings were 0.1 mg_{Pt}.cm⁻² for the anode and 0.2–0.3 mg_{Pt}.cm⁻² for the cathode. The GDL were 220 μm -thick Freudenberg H23C7, compressed to 175 μm . The thickness was controlled using 150 μm thick PTFE gaskets on each side, in addition to the 25 μm thick reinforcement layers framing the membrane around the CL -on the anode and cathode sides-to protect it against premature rupture. As illustrated in Fig. 2, defects have an area of 3 cm², corresponding to the complete area of segment #3 and half of area of segments #2 and #4 (when close to the hydrogen outlet) or to the whole area of segment #18 and half of that of segments #17 and #19 (when close to the hydrogen inlet). This quite large defect area, *i.e.* 10% of the total MEA area, has been chosen following the results of Philips et al. [78], who showed that a 2% defect area had only a slight impact on the

performance. The electrodes have been made by bar-coating using a frame of appropriate thickness to reach the desired catalyst loading. The Catalyst Coated Membranes (CCM) were manufactured by decal transfer of the electrodes onto the membrane; both electrodes were transferred simultaneously.

2.3. Operating conditions and accelerated stress test

The cell was fed with air and hydrogen in counter-flow: segment #1 corresponds to the air inlet at the cathode and H₂ outlet at the anode, while segment #20 corresponds to the air outlet at the cathode and H₂ inlet at the anode. The temperature of the flow-field plates was maintained at 80 °C. The outlet pressure was set to 1.5 bar (absolute). On both sides and the RH of gases (air, hydrogen, and nitrogen) was set to 50% at the FC inlet. The cell pressure was controlled at the exit of the electrode compartments thanks to pressure regulators installed downstream of the water condensers and membrane dryers used to remove water from the air and hydrogen exiting the cathode and anode compartments.

Nitrogen (50% RH) was introduced into the anode or cathode compartment to measure the hydrogen permeation current as well as the ECSA, while the opposite electrode was fed with hydrogen, acting thus as a counter and reference electrode. The measurement protocol consisted in first flushing the flow-field plates, with nitrogen on one side and hydrogen on the other side, for 10 min, before measuring the hydrogen permeation current at 0.6 V. Then the nitrogen flow was stopped and the ECSA was measured by cycling the voltage between the working and the counter/reference electrode, between 0.1 and 0.8 V, at a sweep rate of 50 mV s⁻¹. The hydrogen permeation current was measured on both the anode and cathode sides to check the repeatability of the results.

In regular operating conditions (*i.e.* aging test and acquisition of the impedance spectra or of the polarization curves), the FC -overall- current intensity was imposed by the electronic load (Armel 0–100A/0–10 V). The local currents produced by the 20 segments were measured with a

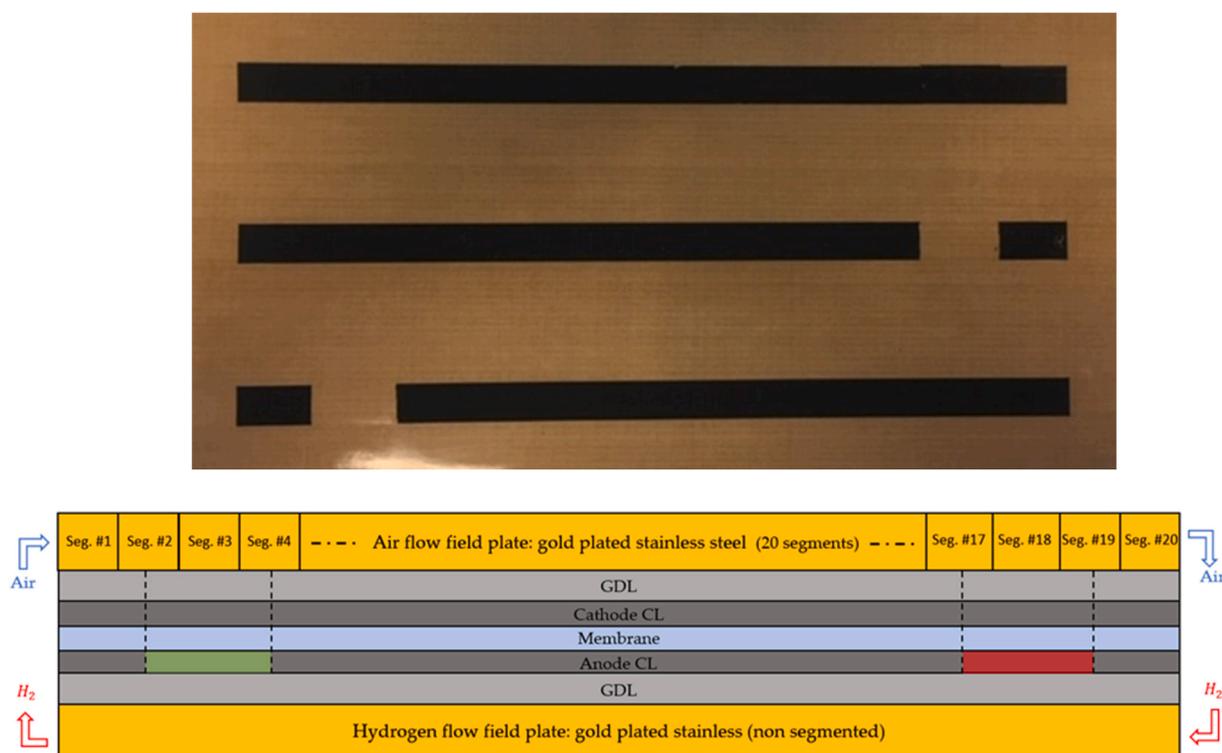


Fig. 2. Up: anode -before transfer on the membrane-with -or without-a lack of CL at one end. Below: longitudinal sectional view of the segmented cell. The location of the defect is situated either at the anode inlet (in green) or outlet (in red). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

home-made electronic card, using the potential drop at the terminals of 5 mΩ shunt resistances and a $\times 600$ amplification gain.

When voltammograms and hydrogen permeation currents were recorded, the cell was automatically connected to a bipolar power source (Kikusui PBZ-20-20A) to impose positive and negative voltage. A supplementary 5 mΩ shunt resistance was used to get the FC overall current, while the local currents were measured with the same electronic card as in normal operation.

Before the AST, each new MEA was subjected to a 2-h break-in stage, consisting in the repetition of potentiostatic steps at OCV (30 s), 0.6 V (45 s) and 0.3 V (60 s).

As mentioned above, the accelerated aging protocol was designed to impact the CL and the membrane by combining load cycling, OCV hold, and load-driven humidity cycling. The principle of such combined-stressor AST consists of keeping the gas flow rates constant, and their humidity to a low or medium value [22,42,81,82]. In our case, the gases were slightly humidified (50% RH) and their flow rates did correspond to hydrogen and air stoichiometries of 1.5 and 2, respectively, at the highest current density (1.3 A/cm²). Thus, the stoichiometries increased to 7.8 and 10.4 when the current density was lowered to 0.25 A/cm² and, of course, to infinite values during the 27 s OCV hold at the end of each sequence. Fig. 3, shows the whole of the 105 s AST sequence, consisting in a 52 s hydration stage (with an alternation of 1 s at low current and 3 s at high current), followed by a dehydration stage (3 s at low current and 1 s at high current) including a 27 s OCV hold step. This AST has been used in one of our previous works [22] with other MEA because of its ability to combine, in addition to potential cycling, a membrane chemical stress during OCV hold (through the formation of hydrogen peroxide), and a mechanical stress via the humidity cycling.

At Beginning of Life (BoL), the FC voltage reached ca. 0.8 V at 0.25 A/cm² and 0.5 V at 1.3 A/cm², these values are slightly varying depending on the MEA tested and on the presence (or absence) of defects. The AST sequence was repeated during ten days, with a characterization stage performed every 24 h to monitor the possible decrease of the FC performance and materials degradation. This characterization stage included:

1. 30 min operation at a constant current density of 0.5 A/cm²,

2. measurement of the local and global impedance spectra, using a peak-to-peak perturbation amplitude of 50 mA, with frequencies ranging from 20 mHz to 10 kHz,
3. measurement of the polarization curves according to the protocol described in [22],
4. and measurement of the hydrogen permeation current and electrode ECSA, on both the anode and cathode sides, as described above.

3. Results

3.1. Segmented cell: impact of a lack of anode active layer on voltage decay and hydrogen permeation current

The variations of the overall cell voltage at 0.5 A/cm² and OCV during the AST are given in Fig. 4 (top) in the case of three different MEA:

- a MEA without defect as homogeneous reference MEA,
- a MEA with a lack of anode CL close to the hydrogen inlet,
- a MEA with a lack of anode CL close to the hydrogen outlet.

Fig. 4 (top, left) shows that the MEA with a lack of anode CL are subjected to much larger performance degradation rates at 0.5 A/cm² than the homogeneous reference MEA. This trend seems to depend much on the location of the defect: $-384 \mu\text{V/h}$ when it is close to the hydrogen outlet, vs. $-73 \mu\text{V/h}$ when it is close to the hydrogen inlet. On the other hand, the performance degradation rate of the MEA without defect was only of $-14 \mu\text{V/h}$. The same conclusions can be drawn from the evolutions of the OCV in Fig. 4 (top, right), with a degradation rate of $-94 \mu\text{V/h}$ when the defect is close to the hydrogen outlet, and of $-77 \mu\text{V/h}$ when it is close to the hydrogen inlet. In contrast, the MEA without defect showed no clear change of its OCV over a test duration of 240 h: the voltage increased slightly during the first 48 h and then decreased at a relatively slow rate, i.e. $-49 \mu\text{V/h}$; this gives a slight OCV increase of $1.6 \mu\text{V/h}$ on the whole test duration.

Fig. 4 (bottom) also shows the change of the hydrogen permeation currents during the AST. As mentioned above, the hydrogen permeation currents were measured on the anode and the cathode side during the

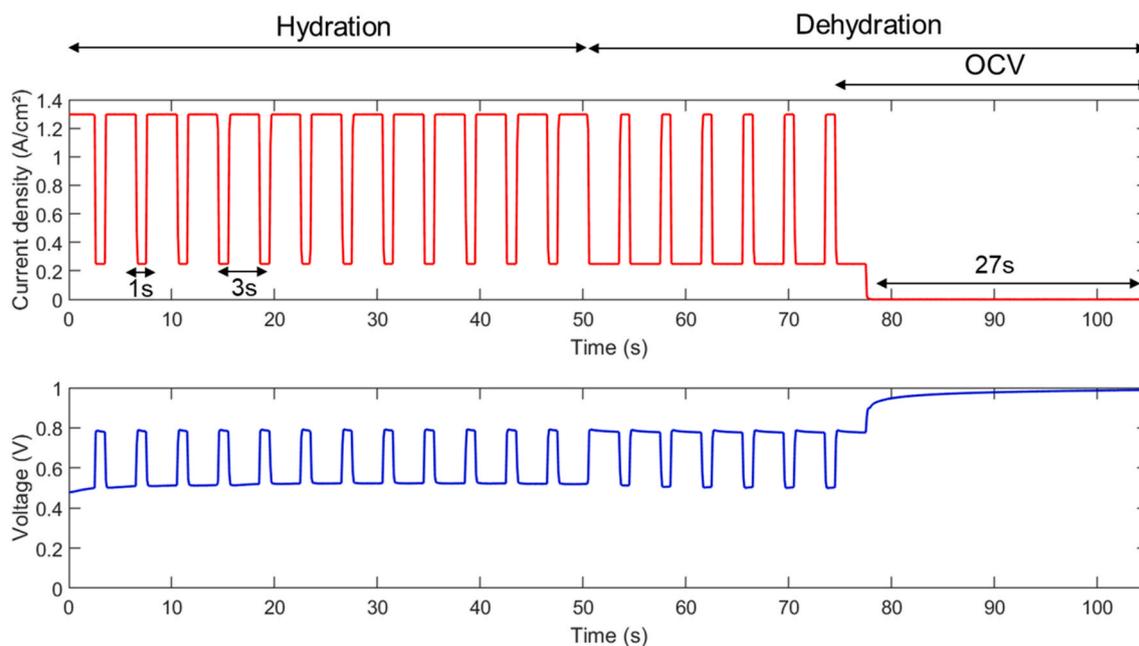


Fig. 3. Current density and voltage profiles during the RH and load cycling AST. The hydration stage consists of alternating 1 s at low current (0.25 A/cm²) and 3 s at high current (1.3 A/cm²) sequences and lasts 52 s. The dehydration stage consists of alternated sequences of 3 s at low current and 1 s at high current, followed by 27 s at OCV (total duration = 105 s) [22].

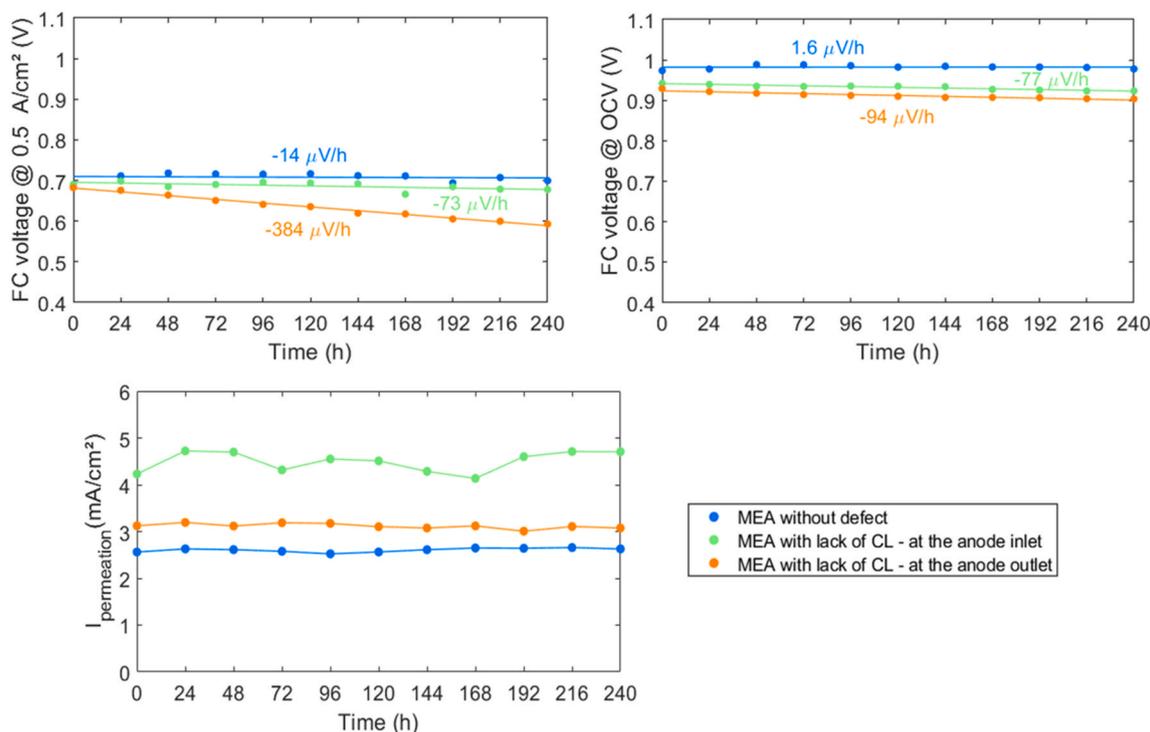


Fig. 4. Variation of the FC voltage at 0.5 A/cm² (top, left), of the OCV (top, right) and of the hydrogen permeation current (bottom) during AST performed with a reference MEA (without defect), a MEA with a lack of anode CL close to the hydrogen inlet, and a MEA with a lack of anode CL close to the hydrogen outlet. All data were measured during the characterization stage performed every 24 h. The voltage degradation rates were estimated using a linear interpolation of the dots.

characterization stage performed every 24 h: no significant difference being observed between both sides, only the average values are plotted for clarity. First, in all cases, the hydrogen permeation currents remained constant during the AST: the possible premature degradation of the membrane in the absence of anode CL did not lead to its failure, or imminent failure.

3.2. Segmented cell: changes of the local anode and cathode ECSA

To put forward a possible propagation of the defects along the anode or cathode CL, Fig. 5 shows the variation of the local anode and cathode ECSA during the AST:

- The reference MEA without defect, *i.e.* with homogeneous anode and cathode CL in Fig. 5a (cathode) and Fig. 5b (anode).
- The MEA with a lack of anode CL near the hydrogen outlet in Fig. 5c (cathode) and Fig. 5d (anode).
- And the MEA with a lack of anode CL near the hydrogen inlet in Fig. 5e (cathode) and Fig. 5f (anode).

In addition, Table 1 gives the variation of the average anode and cathode ECSA between their BoL and the EoT.

For the homogeneous MEA, the local ECSA at the cathode (Fig. 5a) strongly degrades (overall loss of 34%, Table 1), while (Fig. 5b) a slight homogenous increase is observed at the anode (overall gain of 20%, Table 1). These variations were rather homogeneous at both electrodes, *i.e.* no segment or region of the MEA seemed to behave differently compared to the others. In the same way, the cathode ECSA of the MEA with a lack of CL showed a severe (overall loss of about 40%, Table 1) and seemingly homogeneous degradation, whatever the defect location, close to the anode outlet (Fig. 5c) or inlet (Fig. 5e). However, it must be kept in mind that measuring the cathode ECSA in segments #2, #3 and #4 (when the defect is close to the hydrogen outlet) or segments #17, #18 and #19 (when the defect is close to the hydrogen inlet) is

uncertain, due to the absence of the anode CL acting as a counter electrode.

In contrast, a rather different evolution of the local anode ECSA was observed in the MEA with defects compared to the homogeneous MEA:

- The MEA with a lack of the anode CL close to the anode outlet (Fig. 5d) experienced a global 10% increase of the anode ECSA during the first 96 h and a slight degradation afterward so that the initial and end of test values were close to each other (−5% in Table 1). However, segment #1 (*i.e.* downstream from the defect in the direction of the hydrogen flow) did not show the same behavior, with a strong decrease of ECSA.
- The variation of the anode local ECSA was quite heterogeneous in the MEA with the defect located close to the anode inlet (Fig. 5f), with a significant degradation in the segments that were located downstream, and close to the defect (from #16 to #10). The local ECSA degradation rates seem less pronounced as one moves away from the defect in the direction of hydrogen flow. In addition, no significant degradation of the anode ECSA was observed upstream of the defect (segment #20). Overall, the degradation of the average anode ECSA over the test duration reaches 18% (Table 1).

These results suggest that, in term of ECSA, the anode defect may propagate along the anode CL in the direction of hydrogen flow.

3.3. Membrane microscopy analyses

As a complement to the monitoring of the local ECSA, the possible variation of the membrane thickness was also assessed by *post mortem* optical microscopy analyses. Different segments were embedded in epoxy resin to observe the membrane: Fig. 6 presents its overall thickness in these segments at the end of the 240 h AST. For comparison, the thickness of pristine Gore 735.18 membranes is 18 μm. These measurements were performed for the three MEA: homogeneous (left), with

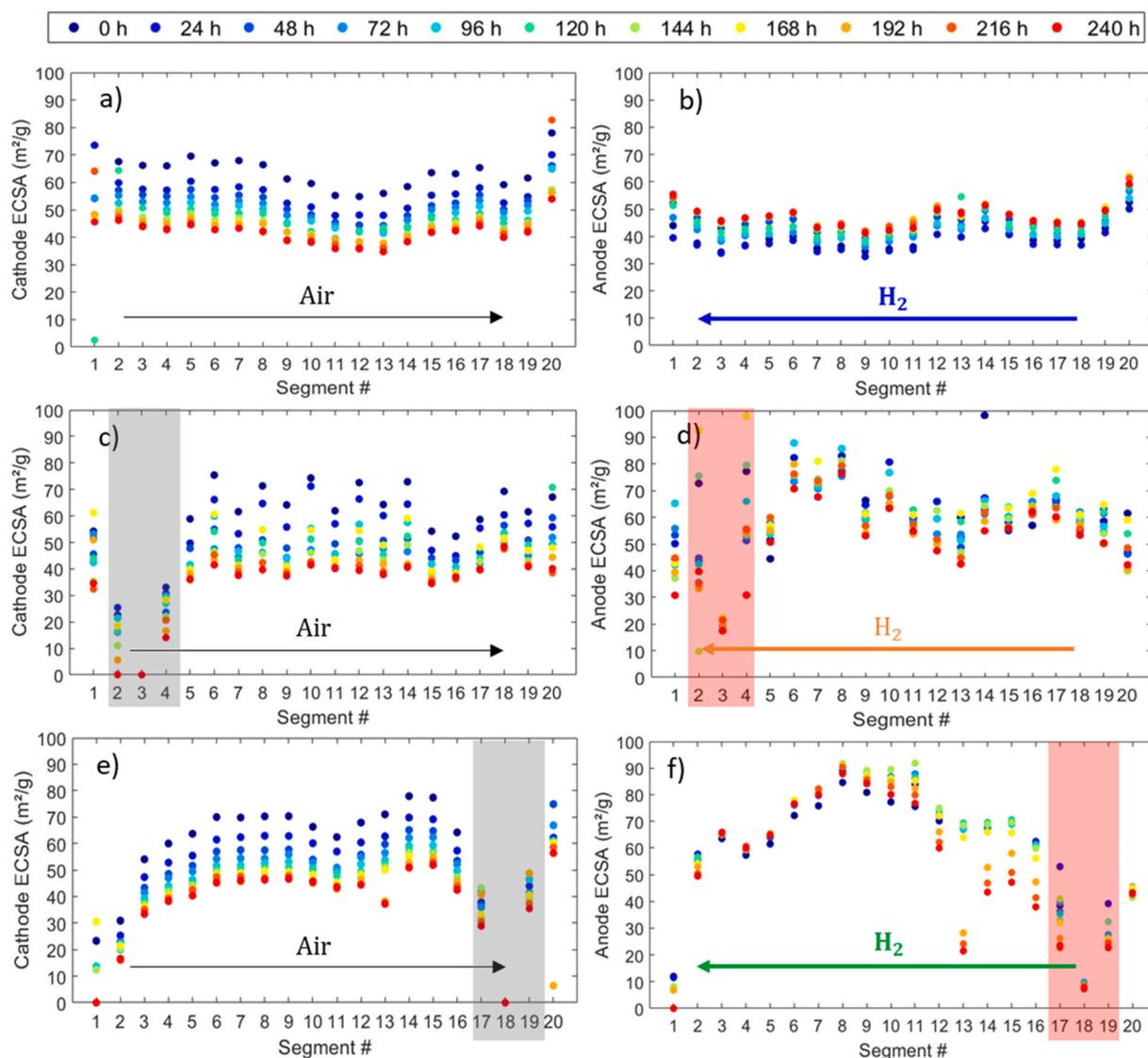


Fig. 5. Variation of the local ECSA during the AST at the cathode (a, c and e) and the anode (b, d and f) in the case of the MEA without defect (a and b), the MEA with a lack of CL close to the anode outlet (c and d) and the MEA with a lack of CL close to the anode inlet (e and f), respectively. The segments corresponding to the anode defects are marked in red (d and f). The segments marked in grey are those where the cathode ECSA measurements cannot be considered as reliable due to the absence of a counter electrode. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 1

Beginning of Life (BoL) and End of Test (EoT) average anode and cathode ECSA of the MEA without defect, the MEA with a lack of CL close to the anode outlet, and the MEA with a lack of CL close to the anode inlet.

MEA	Cathode	BoL ECSA (m ² /g)	EoT ECSA (m ² /g)	Loss (%)	Anode	BoL ECSA (m ² /g)	EoT ECSA (m ² /g)	Loss (%)
Without defect		63	41	-34		38	46	+21 (gain)
With a lack of CL at the anode inlet		60	34	-43		55	45	-18
With a lack of CL at the anode outlet		48	29	-40		40	38	-5

a lack of anode CL near the hydrogen outlet (middle) and near the hydrogen inlet (right), and for few segments distributed along the cell. Ten measurements were made in the segments with a defect, *i.e.* five in the channel region and five below the land. Only three measurements were made in the other “regular” segments because it quickly appeared that the membrane thickness was unaffected. The results revealed a *ca.* 25% decrease in membrane thickness in the segment with the defect (*i.e.* #3 or #18) while no thinning of the membrane was evidenced in the

other segments, including the adjacent ones. These results are not fully consistent with those discussed above, because a propagation of the defect in the direction of the hydrogen flow was observed when considering the anode CL ECSA. Nevertheless, one cannot exclude that performing the AST for longer duration would eventually lead to a non-negligible thinning of the membrane in the adjacent segments, or even further along the hydrogen channels: complementary tests are under way to clarify this point.

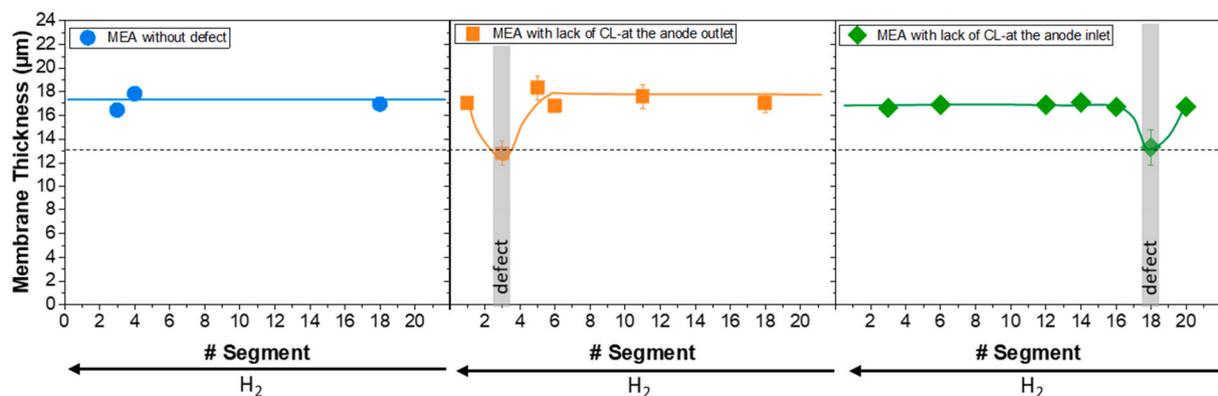


Fig. 6. Overall thickness of the membrane at different segments (#18, #16, #10 or #11, #6 and #3) after 240 h of AST. Homogeneous MEA without defect (segments #3, #4 and #18), MEA with lack of CL at the anode outlet (segments #1, #3, #5, #6, #11, #18) and at anode inlet (segments #3, #6, #12, #14, #16, #18 and #20). Ten measurements were made in the segments with a defect, i.e. five in the channel region and five below the lands. Only three measurements were made in the other segments because it quickly appeared that the membrane thickness was unaffected. Data plotted on the graphs correspond to the average values and the error bars stand for the standard deviation.

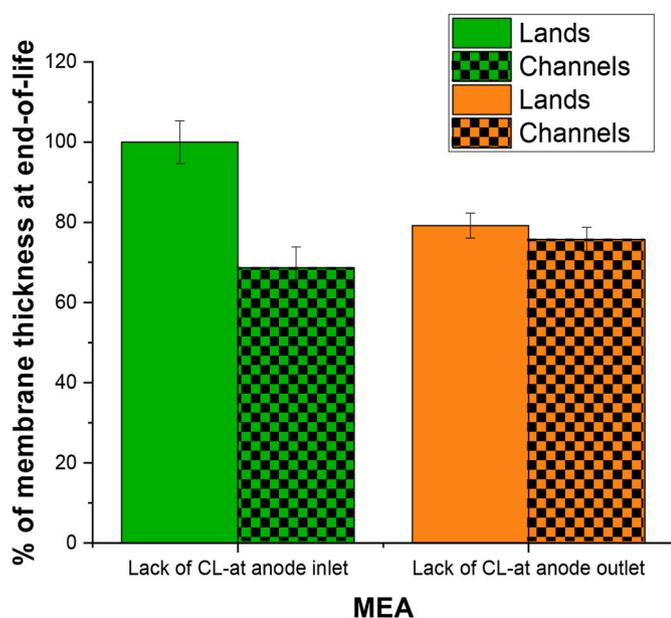


Fig. 7. EoT membrane thickness compared to BoL (100%), below the channels and below the lands, in the segments with a lack of anode CL (i.e. #3 in the case of the MEA with a lack of anode CL near the hydrogen outlet, and #18 in the case of the MEA with a lack of anode CL near the hydrogen inlet). Data plotted on the graphs correspond to the average values of five measurements, with standard deviation.

As a complement, Fig. 7 shows the average thickness of the membrane measured at EoT, below the channels and below the lands in the segments with a lack of anode CL (i.e. #3 and #18). As mentioned earlier, five measurements were made in each case and only the average values and the standard deviations are plotted. Fig. 7 clearly puts forward a preferential degradation of the PFSA membrane in the channel regions. The membrane thickness did not significantly decrease under the lands when the anode defect was located near anode inlet (i.e. where the hydrogen concentration is the highest), while it was almost as low as under the channels when the anode defect was located near the anode outlet (i.e. where the hydrogen concentration is the lowest). Keeping in mind that the cell was fed with air and hydrogen in counter-flow mode and that inlet RH of both gases is equal to 50%, a possible interpretation of this behavior is that the membrane thinning is, at least in this case, governed by oxygen crossover rather than hydrogen crossover.

4. Discussion

4.1. Impact of the anode defect

Overall, these first results clearly show an accelerated degradation of the MEA when there is a lack of anode CL in some segments, with multiple impacts on FC performances, CL and membrane's materials.

First, in term of FC voltage, the performance decay and OCV loss during the AST were always more severe with the MEA with a lack of anode CL than with the homogeneous MEA. Note that although -for clarity-only the FC voltage at 0.5 A/cm² and OCV are plotted in Fig. 4, the tendencies were similar over the whole of the polarization curves: they can be seen in Fig. S1 of Supplementary Information (SI). The performance loss seems to depend on the location of the defect, being much more significant when it is located near the hydrogen outlet. In addition, the degradation rates of the average cathode ECSA were higher in the presence of a defect than with the homogeneous MEA: about -40% loss over the test duration, vs. -30% with the homogeneous MEA. These values did not vary significantly with the defect location (Table 1). The design of the segmented cell does not enable to monitor the local change of cathode ECSA in the segments with a lack of anode CL. However, the degradation rates were seemingly homogeneous in the other segments (those without initial defect), and possibly linked mostly to the increase of the local current density (Fig. 5c and e).

Degradation of the anode average ECSA was also observed with the MEA with a lack of anode CL, while it improved by 21% during the AST with the homogeneous MEA. The differences were more intense than for the cathode ECSA and seem to depend on the defect location, with a faster degradation rate when it is located near the anode inlet (Table 1). Furthermore, the changes of the anode local ECSA evidenced a propagation of the defects downstream, in the direction of the hydrogen flow (Fig. 5, d and f). This propagation probably participates to the higher ECSA degradation rate when the defect is located near the hydrogen inlet.

Finally, the results evidenced a ca. 25% decrease in membrane thickness for the defective segments (Fig. 6). When the defect was located near the hydrogen inlet, the thinning was much more pronounced in the channels than under the lands; in opposition, the thinning was quite homogeneous when the defect was located near the hydrogen outlet (Fig. 7). Contrary to what was put forward with the anode local ECSA, no evidence of defect propagation was found. However, one cannot exclude that propagation would eventually happen with longer duration AST. Longer duration AST may also induce an increase of the hydrogen permeation currents due to excessive membrane thinning, but this was not observed here (Fig. 4).

4.2. Local electrode potentials

Given that this work made possible to establish a clear link between -intentionally prepared-anode defects and membrane thinning, it may be interesting to relate these results to those of Sompalli et al. [37], who observed membrane degradation in the regions where the cathode overlaps the anode upon an accelerated membrane durability test protocol. According to them, this phenomenon was rationalized by the high potential occurring in this region in conjunction with the reported accelerated PFSA degradation at OCV conditions. However, this explanation was only supported by numerical simulations [38,39], no direct measurement of the local potentials having been performed (to our knowledge).

Since similar mechanisms may be at stake in our case, local potentials were monitored during the AST using the reference hydrogen electrodes (RHE) installed in the segmented cell (Fig. 1). Fig. 8 shows the voltage (left), cathode local potentials (middle) and anode local potentials (right) as functions of (local) current density in the case of the MEA with a lack of anode CL near the hydrogen inlet (above) and near the hydrogen outlet (below). For clarity, the values measured in all the segments except the ones with the defect are plotted in black. As mentioned in the experimental section, the defect was either located (centered) on segment #18 and half of the adjacent ones (i.e. #17 and #19), when the defect is close to the hydrogen inlet, or on segment #3 and half of segments #2 and #4 when the defect is close to the hydrogen outlet.

The obvious conclusion that can be drawn from Fig. 8 is that the lack of anode CL does not entail any cathode high potential excursion, neither in the segments with defects, nor in the other ones: the cathode potential in the segments with defects are always lower, or of the same order than those measured in the other segments. For clarity, only the data measured at BoL are plotted in Fig. 8, but in this regard, no significant change occurred during the AST (Fig. S2 of SI). Thus, the

membrane and ECSA degradation that were observed are not linked to any so-called “OCV conditions” or similar phenomenon, here. It must be emphasized that a lack of anode CL or *a fortiori* a severe degradation of the anode CL cannot be not equivalent to fuel starvation since hydrogen is still present in the anode compartment.

Fig. 8 also shows a difference in behavior of the anode and cathode local potentials between the two MEA. On the one hand (above, defect near the hydrogen inlet), one can observe local cathode potentials being lower in the defective segments than in the others, while the local anode potentials remain unaffected. On the other hand (below, defect near the hydrogen outlet), the local cathode potentials in the defective segments remain close to the values reached in the other segments, while the anode local potentials increase significantly in the segments with defect. Before trying to interpret this difference, it may be worth clarifying the meaning of “anode local potentials” in the absence of anode CL.

First, it must be kept in mind that although the RHE are located on the cathode side, the electrolyte potential they measure is governed by the shortest distance to the anode or cathode: if both electrodes were perfectly facing each other, then $V_e(i)$ would be equal to $\frac{V_e^a(i)+V_e^c(i)}{2}$, with $V_e^a(i)$ and $V_e^c(i)$ denoting the electrolyte potential at the anode and cathode interface, respectively, in segment #i. If the RHE is closer to the anode, because of a possible misalignment of the electrodes, then $V_e(i) \approx V_e^a(i)$, while $V_e(i) \approx V_e^c(i)$ if the RHE is closer to the cathode. This result has been shown several times through numerical simulations [39, 83]: according to Liu et al. [39], $V_e(i) \approx V_e^a(i)$ and $V_e(i) \approx V_e^c(i)$ can be considered as valid assumptions when the misalignment between the anode and cathode and the distance of the reference electrodes from the closest MEA edge are both higher than 150% of the membrane thickness (i.e. about 30 μm in our case). In other words, what is denoted as the anode potential in Fig. 8 is equal to $V_m^a - V_e(i)$, with V_m^a the anode plate potential, and $V_e(i)$ the electrolyte potential *right below the RHE*.

In the segments without defect, $V_e^c(i) < V_e(i) < V_e^a(i)$, the exact value of $V_e(i)$ being governed by both the RHE distance from the MEA edge, and

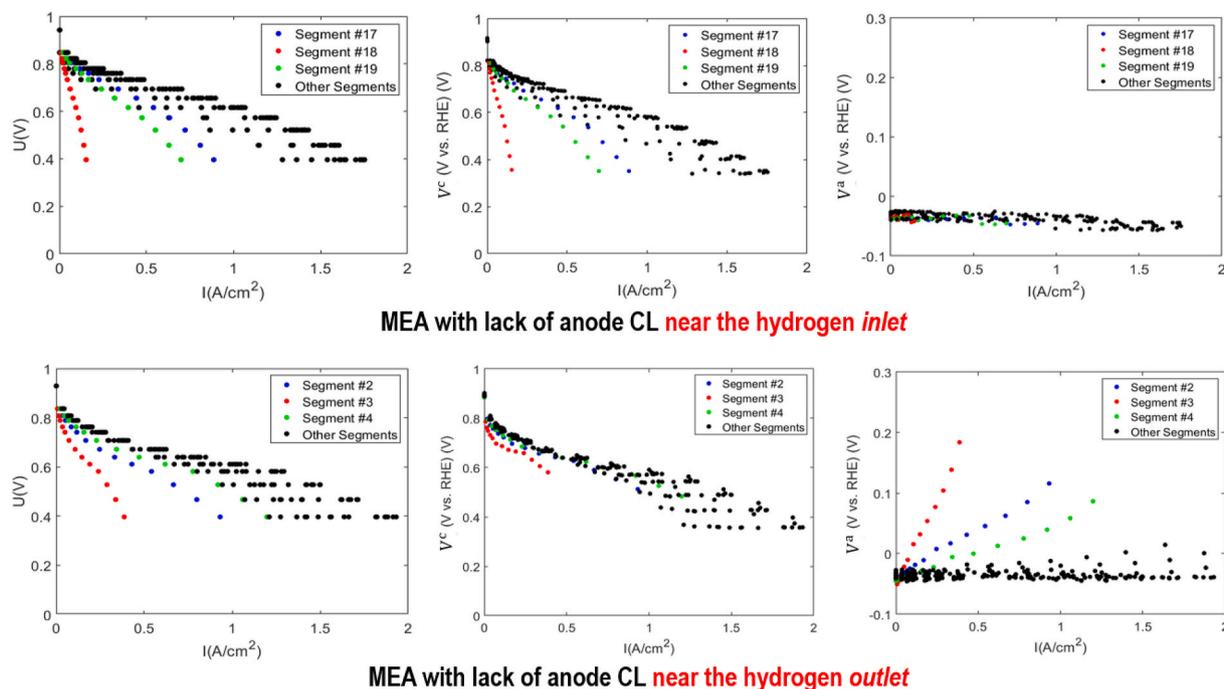


Fig. 8. Local polarization curves (left), cathode local potentials (middle) and anode local potentials (right) as functions of the current density in the case of the MEA with a lack of anode CL near the hydrogen inlet (above) and near the hydrogen outlet (below). All data are plotted in black, except those measured in the segments with defect. The defect was either centered on segment #18 or on segment #3 and spread to half the area of the adjacent segments. The dots appear horizontally aligned on the polarization curves because all segments are electrically connected in parallel once the local currents -which vary from one segment to the other- are measured.

the misalignment of the anode and cathode. Nevertheless, as mentioned in the experimental section, the difference between $V_e^c(i)$ and $V_e^a(i)$ is expected to be at most of the order of a few tenths of mV due to the membrane very small thickness and resistance.

In the segments with defect, in the absence of an anode CL, it seems reasonable to expect that the membrane local potential is governed by the cathode, so that $V_e(i) \approx V_e^c(i)$. The difference between $V_e^c(i)$ and $V_e^a(i)$ is still expected to be small, first because the local current densities are low due to the absence of anode CL (see the polarization curves in Fig. 8, left), second because there is no reason to expect a severe membrane dehydration (i.e. a large increase of its local resistance) in these regions, the membrane being still in contact with wet gases: $V_e^a(i) \approx V_e(i) \approx V_e^c(i)$. As a result, the anode potential in Fig. 8 is probably still equal or close to $V^a(i) = V_m^a - V_e^a(i)$ (1), in the segments with a lack of anode CL, keeping in mind that V_m^a is assumed uniform over the whole of the anode plate because of its high electrical conductivity. The increase of the local membrane potential that is observed in Fig. 8 (right) in the case of the MEA with a lack of anode CL near the hydrogen outlet may thus be due to oxygen crossover through the membrane.

Conversely, Fig. 8 shows no increase of local anode (electrolyte) potential in the case of the MEA with a lack of anode CL near the hydrogen inlet. Nevertheless, this result is the only one presented in this work that could not be repeated yet and should therefore be considered with care. It could be explained by the lower oxygen partial pressure near the outlet of the cathode compartment since the cell was fed with air and hydrogen in counter-flow. This is consistent with the heterogeneous membrane degradation observed in this region, with no thinning observed under the lands; the membrane thinning was more homogeneous when the defect was close to the hydrogen outlet.

Finally, one cannot totally exclude that the difference in the variations of the local potentials observed in Fig. 8 as functions of the location of the defect can be due to some experimental artifact(s). Further experiments and possibly numerical simulations will be necessary to confirm the interpretation we are proposing. Nevertheless, complementary measurements were already performed with other MEA in different conditions (BoL, EoT, ...) and they all confirmed an absence of high potential excursion at the cathode, or so-called "OCV conditions": the membrane accelerated degradation that was observed in the absence of anode CL is therefore more likely explained by chemical mechanisms (i.e. gas crossover [50]) rather than electrochemical mechanisms (i.e. high potentials).

4.3. Degradation mechanisms

In view of these results on electrode potentials, some additional comments can be made regarding the impact of anode defects on MEA degradation mechanisms.

First of all, in the absence of high potential excursion, the decrease of the cathode ECSA has to be attributed mainly to potential cycling, leading to carbon corrosion, Pt migration and agglomeration, as well as Pt particles dissolution and redeposition, as widely discussed in the literature [9–13,84]. There is a fairly broad consensus on these mechanisms, although some discussions may remain open on certain points, like the impact of RH: Borup et al. [14] reported for instance a decrease in carbon corrosion with an increase in humidity during potential cycling while Nikkuni et al. observed the opposite [15]. In this study however, the AST included load-induced HR cycling, known to have an accelerating effect on the CL microstructure degradation [69,70,81,85,86]. It must also be noted that elevated temperature is usually considered an aggravating factor for CL degradation [16,87,88], which may be the main reason why higher rates of decrease of the average cathode ECSA are observed in the presence of defects: higher local currents probably translate into higher electrode temperature.

The AST (Fig. 3) that was applied to the MEA was also designed to stress the membrane through humidity cycling and OCV hold sequences.

As mentioned in the introduction, membrane aging mechanisms are governed by the mechanical and chemical stresses it undergoes during FC operation [41–47], and AST like this one ultimately lead to an increase of hydrogen crossover -evidenced for instance through the hydrogen permeation currents- and membrane failure [22,42]. In the present case, the AST was stopped before any noticeable increase of the hydrogen permeation current, but a significant thinning of membrane was however observed for the defective segments (Fig. 6). These results are consistent with those of Tavassoli et al. [79], who found that anode CL delamination can accelerate local membrane thinning. Such a decrease of the membrane thickness has to be linked to a local increase of the chemical stress, which could be explained by more significant gas crossover, and/or a higher impact of gas crossover (i.e. more hydrogen peroxide production), in the absence of anode CL. The results of the previous section clearly show that high local potential excursions or so-called "OCV conditions" are not the origin of membrane thinning. It must also be noted that the MEA were made using composite Gore 735.18 membranes including Pt particles in the external layer, on the cathode side. In the absence of clear consensus in the literature regarding the impact of Pt particles on the membrane degradation rate [50,89], our future works will focus on this point. Indeed, some authors suggest that the Pt band resulting from long-range Ostwald ripening could promote the formation of radicals due to possible Fenton-like reaction [40,58,90,91], while some others believe that the Pt band may improve the membrane durability by decomposing hydrogen peroxide (H_2O_2) into oxygen and water [92–95]. Finally, heterogeneous degradations of the membrane were already reported in the literature, although in very different conditions [96]. In the present case, the membrane seems more degraded when the defect is located near the air inlet than when it is located near the hydrogen inlet, with a thinning spreading below the lands. This difference may be explained by the higher oxygen partial pressure in the region, leading to more significant oxygen crossover toward the anode, and thus hydrogen peroxide formation.

Although rarely discussed in the literature, anode degradation was already reported, in various conditions, including this specific AST in a previous work [20–23]. As mentioned earlier, the monitoring of local anode potentials showed that carbon corrosion cannot thermodynamically occur (or at a very low rate) in such conditions, including during transients. The loss of anode ECSA is therefore -and most probably-not due to classical Pt particles detachment induced by the corrosion of the carbon support. Other explanation than potential cycling must be considered, like a possible mechanical destabilization of the anode microstructure under wet-dry cycling, which has already been reported in the case of *in situ* and *ex situ* experiments [69,70,85]. The elevation of temperature at high current density, known to entail local membrane dehydration (whatever the gas inlet RH) [87] may also be one of the factors governing anode aging. The main finding of this work is probably the propagation of the anode defects, resulting in higher anode ECSA degradation rates, in the neighboring segments, downstream in the direction of the hydrogen flow (Fig. 5, d and f). Further work will be necessary to better describe and fully understand the phenomena governing this defect propagation. For the time being, one can only -carefully- suppose that it does not rely on electrochemical mechanisms.

5. Conclusion

The impact and propagation of anode defects taking the form of a lack of CL was investigated using an AST combining potential and humidity cycles, and OCV holds. Customized MEA were intentionally prepared with anode defects close to the hydrogen inlet or outlet. The measurements were performed using a segmented and instrumented cell, making it possible to follow how the local performances varied and to track the anode and cathode local ECSA. The results were compared to those of a reference MEA, without defects.

The results clearly showed an accelerated degradation of the MEA

when there is a lack of anode CL in some segments, with multiple impacts on FC performance, and electrode CL and membrane degradations. The results also suggest that *in term of anode ECSA*, the anode defect may propagate in the direction of hydrogen flow. The cathode ECSA was also impacted, although seemingly homogeneously. A significant membrane thinning was observed in the defective segments, without significant propagation to the adjacent ones. However, one cannot exclude, that propagation would happen for longer AST, especially considering the degradation of the anode CL in the direction of the hydrogen flow. This point will be the subject of future work.

The monitoring of anode and cathode local potential during the AST did not reveal any excursion of the cathode potential to abnormally high values, neither in the defective segments nor in the others. This allowed to propose some initial interpretations of the results, which will have to be confirmed by additional post-mortem analyses: in particular, the membrane and anode CL accelerated degradation is more likely governed by chemical mechanisms (*i.e.* gas crossover) than by electrochemical mechanisms (*i.e.* high potentials).

CRedit authorship contribution statement

Salah Touhami: Conceptualization, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Data curation, Visualization, Investigation. **Marie Crouillere:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Data curation, Visualization, Investigation. **Julia Mainka:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft, Supervision, Investigation, Validation. **Jérôme Dillet:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Data curation, Visualization, Supervision, Investigation. **Christine Nayoze-Coynel:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Data curation, Visualization, Investigation. **Corine Bas:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Data curation, Visualization, Supervision, Project administration, Investigation, Validation. **Laetitia Dubau:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – review & editing, Data curation, Visualization, Supervision, Project administration, Investigation, Validation. **Assma El Kaddouri:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – review & editing, Investigation, Validation. **Florence Dubelley:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Data curation, Visualization, Supervision, Investigation, Validation. **Fabrice Micoud:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – review & editing, Visualization, Supervision, Project administration, Investigation, Validation. **Marian Chatenet:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Investigation, Validation. **Yann Bultel:** Conceptualization, Formal analysis, Supervision, Project administration, Validation. **Olivier Lottin:** Conceptualization, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization, Supervision, Project administration, Investigation, Validation.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was partially funded by the French National Research Agency project LOCALI (ANR-17-CE05-0016) and by the French Environmental and Energy Management Agency (ADEME).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230880>.

[org/10.1016/j.jpowsour.2021.230880](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230880).

References

- [1] M. Wang, et al., Visualization, understanding, and mitigation of process-induced-membrane irregularities in gas diffusion electrode-based polymer electrolyte membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 14699–14712.
- [2] C. Lim, et al., Membrane degradation during combined chemical and mechanical accelerated stress testing of polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 257 (2014) 102–110.
- [3] H. Xinyu, et al., *Mechanical Endurance of Polymer Electrolyte Membrane and PEM Fuel Cell Durability*, Wiley Intersci, 2006, pp. 2346–2357, <https://doi.org/10.1002/polb>.
- [4] S. Kim, B.K. Ahn, M.M. Mench, Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: diffusion media effects, *J. Power Sources* 179 (2008) 140–146.
- [5] S.V. Venkatesan, M. Dutta, E. Kjeang, Mesoscopic degradation effects of voltage cycled cathode catalyst layers in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochem. Commun.* 72 (2016) 15–18.
- [6] E. Guilminot, et al., Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1106.
- [7] C.G. Chung, L. Kim, Y.W. Sung, J. Lee, J.S. Chung, Degradation mechanism of electrocatalyst during long-term operation of PEMFC, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 8974–8981.
- [8] X. Wang, R. Kumar, D.J. Myers, Effect of voltage on platinum dissolution relevance to polymer electrolyte fuel cells, *Electrochem. Solid State Lett.* 9 (2006) 225–228.
- [9] R. Borup, et al., Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation, *Chem. Rev.* 107 (2007) 3904–3951.
- [10] C. Wang, et al., Improved carbon corrosion and platinum dissolution durability in automotive fuel cell startup and shutdown operation, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021), 034503.
- [11] P. Ren, et al., Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions, *Prog. Energy Combust. Sci.* 80 (2020) 100859.
- [12] P.C. Okonkwo, et al., Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: a review, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 15850–15865.
- [13] K. Sasaki, M. Shao, R. Adzic, Dissolution and stabilization of platinum in oxygen cathodes, *Polym. Electrolyte Fuel Cell Durab.* (2009) 7–27, https://doi.org/10.1007/978-0-387-85536-3_2.
- [14] R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon, D.L. Wood, M.A. Inbody, PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements, *J. Power Sources* 163 (2006) 76–81.
- [15] F.R. Nikkuni, et al., The role of water in the degradation of Pt3Co/C nanoparticles: an Identical Location Transmission Electron Microscopy study in polymer electrolyte environment, *Appl. Catal. B Environ.* 156–157 (2014) 301–306.
- [16] W. Bi, T.F. Fuller, Temperature effects on PEM fuel cells Pt/C catalyst degradation, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B215.
- [17] W. Bi, Q. Sun, Y. Deng, T.F. Fuller, The effect of humidity and oxygen partial pressure on degradation of Pt/C catalyst in PEM fuel cell, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1826–1833.
- [18] A. Al-Othman, et al., The effect of glycerol on the conductivity of Nafion-free ZrP/PTFE composite membrane electrolytes for direct hydrocarbon fuel cells, *J. Power Sources* 199 (2012) 14–21.
- [19] A. Al-Othman, et al., Novel composite membrane based on zirconium phosphate-ionic liquids for high temperature PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) 6100–6109.
- [20] J.N. Schwämmlein, P.J. Rheinländer, Y. Chen, K.T. Freyer, H.A. Gasteiger, Anode aging during PEMFC start-up and shut-down: H₂ -air fronts vs voltage cycles, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F1312–F1322.
- [21] J. Kim, M. Kim, B.G. Lee, Y.J. Sohn, Durability of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells in daily based start/stop operation mode using reformed gas, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 7769–7776.
- [22] S. Touhami, et al., Anode aging in polymer electrolyte membrane fuel Cells I: anode monitoring by ElectroChemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources* 481 (2021).
- [23] M. Kim, et al., Effects of anode flooding on the performance degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 266 (2014) 332–340.
- [24] N. Wagner, E. Gülzow, Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell, *J. Power Sources* 127 (2004) 341–347.
- [25] M. Ciureanu, Electrochemical impedance study of electrode-membrane assemblies in PEM fuel cells: I. Electro-oxidation of H₂ and H₂/CO mixtures on Pt-based gas-diffusion electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4031.
- [26] I. Profatilova, P.-A. Jacques, S. Escrignano, Evaluation of parameters accelerating the aging of PEMFCs operating under reformed gas containing carbon monoxide, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3251–F3260.
- [27] J.-M. Le Canut, R.M. Abouatallah, D.A. Harrington, Detection of membrane drying, fuel cell flooding, and anode catalyst poisoning on PEMFC stacks by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A857.
- [28] H. Nakajima, T. Konomi, T. Kitahara, H. Tachibana, Electrochemical impedance parameters for the diagnosis of a polymer electrolyte fuel cell poisoned by carbon monoxide in reformed hydrogen fuel, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 5 (2008) 1–6.
- [29] C.A. Reiser, et al., A reverse-current decay mechanism for fuel cells, *Electrochem. Solid State Lett.* 8 (2005) 273–276.

- [30] J. Durst, et al., Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: inlet vs. outlet and channel vs. land, *Appl. Catal. B Environ.* 138–139 (2013) 416–426.
- [31] J. Dillet, et al., Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 250 (2014) 68–79.
- [32] E. Brightman, G. Hinds, In situ mapping of potential transients during start-up and shut-down of a polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources* 267 (2014) 160–170.
- [33] A. Lamibrac, et al., Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources* 196 (2011) 9451–9458.
- [34] A. Lamibrac, et al., Local degradations resulting from repeated start-ups and shutdowns in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), *Energy Procedia* 29 (2012) 318–324.
- [35] S. Abbou, J. Dillet, G. Maranzana, S. Didierjean, O. Lottin, Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode – Part I: impact of water diffusion and nitrogen crossover, *J. Power Sources* 340 (2017) 337–346.
- [36] S. Abbou, J. Dillet, G. Maranzana, S. Didierjean, O. Lottin, Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode – Part II: aging mitigation strategies based on water management and nitrogen crossover, *J. Power Sources* 340 (2017) 419–427.
- [37] B. Sompalli, B.A. Litteer, W. Gu, H.A. Gasteiger, Membrane degradation at catalyst layer edges in PEMFC MEAs, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B1349.
- [38] S.B. Adler, B.T. Henderson, M.A. Wilson, D.M. Taylor, R.E. Richards, Reference electrode placement and seals in electrochemical oxygen generators, *Solid State Ionics* 134 (2000) 35–42.
- [39] Z. Liu, J.S. Wainright, W. Huang, R.F. Savinell, Positioning the reference electrode in proton exchange membrane fuel cells: calculations of primary and secondary current distribution, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 923–935.
- [40] A. Ohma, S. Yamamoto, K. Shinohara, Membrane degradation mechanism during open-circuit voltage hold test, *J. Power Sources* 182 (2008) 39–47.
- [41] S. Subianto, et al., Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells, *J. Power Sources* 233 (2013) 216–230.
- [42] Y.-H. Lai, et al., Accelerated stress testing of fuel cell membranes subjected to combined mechanical/chemical stressors and cerium migration, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3217–F3229.
- [43] R. Mukundan, et al., Membrane accelerated stress test development for polymer electrolyte fuel cell durability validated using field and drive cycle testing, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3085–F3093.
- [44] M. Robert, et al., The impact of chemical-mechanical ex situ aging on PFSA membranes for fuel cells, *Membranes* 11 (2021).
- [45] M. Zatoń, J. Rozière, D.J. Jones, Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review, *Sustain. Energy Fuels* 1 (2017) 409–438.
- [46] M. Robert, et al., Effects of conjoint mechanical and chemical stress on perfluorosulfonic-acid membranes for fuel cells, *J. Power Sources* 476 (2020).
- [47] M. Robert, A. El Kaddouri, J.C. Perrin, J. Raya, O. Lottin, Time-resolved monitoring of composite Nafion™ XL membrane degradation induced by Fenton's reaction, *J. Membr. Sci.* 621 (2021).
- [48] A. Kusoglu, A.Z. Weber, A mechanistic model for pinhole growth in fuel-cell membranes during cyclic loads, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3311–E3322.
- [49] L. Gubler, S.M. Dockheer, W.H. Koppenol, Radical (HO●, H● and HOO●) formation and ionomer degradation in polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) B755.
- [50] M.P. Rodgers, L.J. Bonville, H.R. Kunz, D.K. Slattery, J.M. Fenton, Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6075–6103.
- [51] P. Fröhrt, A. Kregar, J.T. Töring, T. Katrašnik, G. Gescheidt, Holistic approach to chemical degradation of Nafion membranes in fuel cells: modelling and predictions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 5647–5666.
- [52] T. Gaumont, et al., Measurement of protonic resistance of catalyst layers as a tool for degradation monitoring, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 1800–1812.
- [53] A. El Kaddouri, L. Flandin, C. Bas, Chemical degradation of PFSA ionomer binder in PEMFC's catalyst layer, *Int. J. Hydrogen Energy* 43 (2018) 15386–15397.
- [54] Felix N. Büchi, Minoru Inaba, J. Thomas, Schmidt, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, vol. 210, 2009.
- [55] M. Kitazawa, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, Radical formation in polymer electrolyte fuel cell components as studied by ESR spectroscopy, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 491–496.
- [56] Y. Nosaka, K. Ohtaka, M. Kitazawa, S. Kishioka, A.Y. Nosaka, Spin-trapping ESR detection of OH radicals generated in the electrode reactions for PEFCs, *Electrochem. Solid State Lett.* 12 (2009) B14.
- [57] N. Ohguri, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka, Detection of OH radicals formed at PEFC electrodes by means of a fluorescence probe, *Electrochem. Solid State Lett.* 12 (2009) 94–96.
- [58] L. Ghassemzadeh, K.D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, Chemical degradation of Nafion membranes under mimic fuel cell conditions as investigated by solid-state NMR spectroscopy, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14635–14645.
- [59] J.M. Fenton, et al., Membrane degradation mechanisms and accelerated durability testing of proton exchange membrane fuel cells, *ECS Trans.* 25 (2009) 233–247.
- [60] N. Zhao, et al., Effects of fuel cell operating conditions on proton exchange membrane durability at open-circuit voltage, *Fuel Cell.* 20 (2020) 176–184.
- [61] S. Zhang, et al., Effects of open-circuit operation on membrane and catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* 195 (2010) 1142–1148.
- [62] Y.H. Lai, C.K. Mittelsteadt, C.S. Gittleman, D.A. Dillard, Viscoelastic stress analysis of constrained proton exchange membranes under humidity cycling, *J. Fuel Cell Sci. Technol.* 6 (2009), 0210021–02100213.
- [63] W. Yoon, X. Huang, Study of polymer electrolyte membrane degradation under OCV hold using bilayer MEAs, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B599.
- [64] A. Kusoglu, A.Z. Weber, Electrochemical/mechanical coupling in ion-conducting soft matter, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4547–4552.
- [65] X. Luo, L. Ghassemzadeh, S. Holdcroft, Effect of free radical-induced degradation on water permeation through PFSA ionomer membranes, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 16714–16723.
- [66] L. Ghassemzadeh, K.D. Kreuer, J. Maier, K. Müller, Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state ¹⁹F NMR spectroscopy, *J. Power Sources* 196 (2011) 2490–2497.
- [67] A. Kusoglu, M. Calabrese, A.Z. Weber, Effect of mechanical compression on chemical degradation of Nafion membranes, *ECS Electrochem. Lett.* 3 (2014) 33–36.
- [68] S. Kundu, M.W. Fowler, L.C. Simon, S. Grot, Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies, *J. Power Sources* 157 (2006) 650–656.
- [69] J. Zhao, S. Shahgaldi, X. Li, Z. (Simon) Liu, Experimental observations of microstructure changes in the catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells under wet-dry cycles, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) F3337–F3345.
- [70] Y. Chang, et al., Effect of humidity and thermal cycling on the catalyst layer structural changes in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Energy Convers. Manag.* 189 (2019) 24–32.
- [71] R. Banan, J. Zu, A. Bazylak, Humidity and temperature cycling effects on cracks and delaminations in PEMFCs, *Fuel Cell.* 15 (2015) 327–336.
- [72] Y. Yin, et al., Ionomer migration within PEMFC catalyst layers induced by humidity changes, *Electrochem. Commun.* 109 (2019) 106590.
- [73] S. Chede, P. Griffiths, I.C. Escobar, T.A.L. Harris, Does casting method matter in filtration membranes? A comparison in performance between doctor blade and slot-die extruded polymeric membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 1–8.
- [74] Sima Didari, Zakaria Ahmad, Jaeyun Moon, T.A.L.H. Camille Cruz, The effects of pinholes on the performance of polymer electrolyte fuel cells, *ECS Meet. Abstr.* (2012), <https://doi.org/10.1149/ma2012-01/28/1089>.
- [75] Y. Singh, et al., Tracking the evolution of mechanical degradation in fuel cell membranes using 4D in situ visualization, *J. Power Sources* 412 (2019) 224–237.
- [76] L. Dubau, et al., A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 3 (2014) 540–560.
- [77] T. Uchiyama, H. Kumei, T. Yoshida, Catalyst layer cracks by buckling deformation of membrane electrode assemblies under humidity cycles and mitigation methods, *J. Power Sources* 238 (2013) 403–412.
- [78] A. Phillips, M. Ulsh, J. Porter, G. Bender, Utilizing a segmented fuel cell to study the effects of electrode coating irregularities on PEM fuel cell initial performance, *Fuel Cell.* 17 (2017) 288–298.
- [79] A. Tavassoli, et al., Effect of catalyst layer defects on local membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 322 (2016) 17–25.
- [80] S. Abbou, et al., High potential excursions during PEM fuel cell operation with dead-ended anode, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1212–F1220.
- [81] T.C. Jao, S.T. Ke, P.H. Chi, G. Bin Jung, S.H. Chan, Degradation on a PTFE/Nafion membrane electrode assembly with accelerating degradation technique, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 6941–6949.
- [82] M. Marrony, et al., Durability study and lifetime prediction of baseline proton exchange membrane fuel cell under severe operating conditions, *J. Power Sources* 182 (2008) 469–475.
- [83] W. He, T. Van Nguyen, Edge effects on reference electrode measurements in PEM fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A185.
- [84] K. Wang, et al., Effect of load-cycling amplitude on performance degradation for proton exchange membrane fuel cell, *Chin. Chem. Lett.* (2021) 1–5, <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.02.045>.
- [85] J. Liu, et al., Mechanical degradation of catalyst layer under accelerated relative humidity cycling in a polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources* 512 (2021) 230487.
- [86] S. Vengatesan, M.W. Fowler, X.Z. Yuan, H. Wang, Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling, *J. Power Sources* 196 (2011) 5045–5052.
- [87] N. Ge, et al., Membrane dehydration with increasing current density at high inlet gas relative humidity in polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources* 422 (2019) 163–174.
- [88] L. Dubau, F. Maillard, Unveiling the crucial role of temperature on the stability of oxygen reduction reaction electrocatalysts, *Electrochem. Commun.* 63 (2016) 65–69.
- [89] P.J. Ferreira, et al., Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2256.
- [90] D. Zhao, B.L. Yi, H.M. Zhang, M. Liu, The effect of platinum in a Nafion membrane on the durability of the membrane under fuel cell conditions, *J. Power Sources* 195 (2010) 4606–4612.
- [91] A. Ohma, S. Suga, S. Yamamoto, K. Shinohara, Membrane degradation behavior during open-circuit voltage hold test, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B757.
- [92] N. Macauley, et al., Pt Band formation enhances the stability of fuel cell membranes, *ECS Electrochem. Lett.* 2 (2013) 2013–2016.

- [93] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1509–1513.
- [94] M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, Novel evaluation method for degradation rate of polymer electrolytes in fuel cells, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1434–1438.
- [95] M. Bodner, B. Cermenek, M. Rami, V. Hacker, The effect of platinum electrocatalyst on membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Membranes* 5 (2015) 888–902.
- [96] G. De Moor, et al., Perfluorosulfonic acid membrane degradation in the hydrogen inlet region: a macroscopic approach, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (2016) 483–496.

Conclusions et perspectives

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont une des technologies les plus prometteuses pour la production d'électricité à partir de l'hydrogène. Elles sont notamment pressenties pour remplacer les moteurs thermiques dans le domaine des transports lourds en raison de leur autonomie supérieure à celle des batteries et de l'absence de bruit et de pollution. Toutefois, leur déploiement et leur commercialisation à grande échelle sont toujours freinés par un coût de fabrication élevé et une durée de vie limitée.

Aujourd'hui, les défauts de fabrication et la dégradation des matériaux lors du fonctionnement sont connus pour limiter la durée de vie des PEMFC. Bien que les liens entre les défauts des matériaux (produits en raison des procédés de fabrication ou du vieillissement durant le fonctionnement) et les performances des piles à combustible sont désormais bien établis, leur propagation à d'autres endroits ou à d'autres composants, n'a encore jamais été clairement mise en évidence. Ainsi, l'objectif de cette thèse a été d'étudier l'éventuelle propagation d'un défaut au sein d'une PEMFC.

Cette thèse, réalisée au LEMTA s'inscrit entre-autres dans le cadre du projet ANR LOCALI (2018-2022) qui est porté par le LEPMI et dont le G2ELAB, le LITEN et le LEMTA sont partenaires. Ce projet LOCALI vise fournir des informations sur la propagation des défauts au niveau d'une cellule et d'un stack (empilement des cellules).

Il est d'important de bien comprendre ce qu'il se passe à petit échelle sur une monocellule avant de passer à l'échelle d'un stack. Pour ce faire, une cellule segmentée et instrumentée développée au LEMTA a été utilisée pour mener les investigations à l'échelle locale. Cela permet de mesurer simultanément les densités de courant et les potentiels à l'anode et à la cathode avec une résolution spatiale le long du champ d'écoulement des gaz. Elle permet aussi de faire des mesures des courants de perméation à travers la membrane, ainsi que des spectres d'impédance électrochimique et des voltampérogrammes locaux et globaux.

Pour l'interprétation des spectres d'impédance nous avons étudié des modèles analytiques dérivés à partir de deux types de circuits électriques équivalents : un circuit de Randles correspondant à des électrodes fines et un circuit d'électrode épaisse de type ligne de transmission (Transmission Line Model : TLM) modifié pour prendre en compte le transport d'oxygène à la cathode, en plus de la conduction ionique et du transfert de charge dans cette électrode. La principale conclusion de cette première étude est que le circuit de type TLM modifié est en réalité une généralisation du circuit de Randles aux couches catalytiques cathodiques épaisses. En effet, l'impédance de ce circuit tend vers celle d'un circuit de Randles lorsque la résistance au transport ionique dans la couche active devient négligeable par rapport aux paramètres cinétiques de la réaction cathodique : la résistance de transfert de charge et la capacité de double couche. De même, l'apparition de la ligne droite à haute fréquence associée à la conduction ionique dans le volume de l'électrode, dépend du rapport entre la résistance ionique et l'impédance des paramètres cinétiques de réaction.

Ensuite, une étude a été menée sur la dégradation des composants des PEMFC par le biais d'un test de vieillissement accéléré (Accelerated Stress Test : AST). L'AST développé dans ce

travail est conçu pour impacter les deux électrodes et la membrane, en imitant les conditions réelles de fonctionnement d'une pile à combustible et en associant des cycles de charge (et donc de potentiel), des cycles d'humidité induits par des variations de charge à débits de gaz constants, et des périodes à circuit ouvert, avec une température de fonctionnement relativement élevée (80°C). Les résultats ont montré qu'au-delà des dégradations classiques de la cathode et de la membrane, l'anode subit des dégradations prononcées qui affectent également les performances de la cellule. La dégradation de l'anode est confirmée par des mesures de la surface électrochimique active (ElectroChemical Surface Area : ECSA) et par la spectroscopie d'impédance électrochimique. L'ECSA à l'anode et les paramètres cinétiques anodiques (résistance de transfert de charge et capacité double couche) obtenus à l'aide du modèle de Randles modifié (prend en compte les paramètres cinétiques anodiques en plus de la cathode) ont montré une évolution en deux étapes : l'ECSA anodique a peu évolué pendant la première moitié du protocole de vieillissement, mais a diminué de manière significative par la suite. De même, la dégradation des paramètres anodiques a été plus prononcée au cours de la seconde moitié des tests de vieillissement.

Pour mettre en évidence les mécanismes à l'origine de la dégradation de l'anode, le protocole de vieillissement (cyclage en potentiel et en humidité + OCV) est répété de 3 manières différentes : cyclage en humidité + OCV, cyclage en potentiel seul et cyclage en humidité seul. Les résultats semblent indiquer que le cyclage en humidité + OCV est le principal responsable des dégradations observées. En outre, les mesures des potentiels locaux ont montré que la dégradation de l'anode n'est pas liée au cyclage en potentiel induit par l'AST : le potentiel anodique reste compris entre 0 et 0,2 V vs. RHE sur l'ensemble du test de vieillissement. Cela suggère que les mécanismes classiques de dégradation chimique et/ou électrochimique du platine sur support carboné Pt/C à l'anode ne sont probablement pas en jeu ici. Comme alternative, on peut supposer que la dégradation soit liée à une déstabilisation mécanique de sa microstructure et éventuellement des contraintes thermiques résultant des cycles en humidité avec des périodes à circuit ouvert.

En outre, des analyses *post-mortem* réalisées sur les Assemblage Membrane-Électrodes (AME) ayant subis les tests de vieillissement ont montré des fortes hétérogénéités d'épaisseur des électrodes, voire l'absence de la couche active anodique anode à certains endroits. En comparant les résultats obtenus avec ces AME avec d'autres AME appartenant à un deuxième lot du même fournisseur utilisant un support carboné à l'anode de même type et ensuite de type différent, il a été démontré que la dégradation de l'anode ne semble pas dépendre de la nature du carbone, mais plutôt de l'état initial de l'électrode. Ces résultats ont été mis à profit pour étudier la possibilité d'une propagation de défauts anodiques prenant la forme d'un manque de couche active.

Pour ce faire, des AME avec un défaut initial sous forme d'un manque de couche active anodique près de l'entrée ou la sortie de l'hydrogène ont été fabriqués par nos partenaires du CEA et soumis à l'AST composé de cycles en humidité et en potentiel + OCV. Les résultats ont montré une propagation du défaut dans la couche active anodique et dans la membrane : dans la couche active la propagation se traduit par une diminution de l'ECSA en aval du défaut dans le sens d'écoulement d'hydrogène, alors que dans la membrane un amincissement de la

couche de PFSA a été observé coté cathode au niveau du défaut et aux endroits ayant diminué en ECSA.

À partir de ces résultats, un scénario de propagation d'un défaut anodique consistant en un manque de couche active peut être proposé : dans un premier temps, le manque de couche active provoque (i) un amincissement de la membrane au niveau du défaut, accompagné d'une dégradation de la couche active anodique dans les segments adjacents, en aval de l'écoulement de l'hydrogène. Dans un deuxième temps, la dégradation de la couche catalytique anodique provoque à son tour une dégradation de la membrane dans les segments adjacents au défaut initial. Toutefois, nous n'excluons pas la possibilité que d'autres facteurs puissent également jouer un rôle, notamment la présence de défauts initiaux -non décelés et non souhaités- sur les couches catalytiques.

Ainsi, cette thèse a permis de mettre en avant et d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes de dégradation de matériaux et de propagation des défauts dans les AME de PEMFC. En outre, plusieurs perspectives peuvent être proposées :

- L'étude peut se poursuivre par la modélisation de l'impédance électrochimique sur deux aspects : l'amélioration du modèle et de l'algorithme de résolution numérique. Après une étude réalisée sur les modèles analytiques sous forme de circuits électriques équivalents (Randles et TLM), dans lesquels les différents phénomènes physiques et chimiques sont représentés par des éléments électriques, nous avons commencé une étude pour savoir quelle composant de la cathode (couche catalytique ou GDL) est à l'origine des limitations de transport de l'oxygène dans les PEMFC. Les résultats ont montré qu'en conditions de fonctionnement normales le composant principal limitant le transport de l'air semble être la GDL. Cependant, la couche catalytique peut également y contribuer, même si son impact est moindre. En plus, l'élément de Warburg qui est habituellement utilisé pour modéliser l'impédance de transport prend en compte seulement le flux diffusif et non le flux convectif. De ce fait, une étude est en cours sur le transport de masse dans le cadre de la thèse de William Aït-Idir (2020-2023). Concernant l'algorithme de résolution numérique, il est important d'obtenir une bonne correspondance entre résultats numériques et expérimentaux pour permettre une identification fiable des paramètres des modèles. Les méthodes d'ajustement déterministes de type Nelder-Mead, comme celui que nous utilisons avec la fonction *fminsearch* sur Matlab, ne sont plus suffisamment efficace lorsque le nombre de paramètres des modèles devient supérieur à 3 ou 4 et que l'on connaît mal la plage des valeurs qu'ils peuvent prendre. De ce fait, l'utilisation des algorithmes génétiques et la comparaison de leurs résultats à ceux de méthodes classiques de type moindres carrés, notamment pour détecter d'éventuelles corrélations et/ou mieux explorer l'ensemble des solutions possibles, sont en cours de réalisation dans le cadre de la thèse de Peizhe WU (2021-2024).
- Un amincissement de la membrane a été observé au niveau du défaut anodique dans le cas des AME du CEA, dû à une dégradation de la couche de PFSA du côté cathode qui contient des nanoparticules de platine. En absence d'un consensus clair dans la littérature concernant l'impact des particules de Pt sur le taux de dégradation de la membrane, il

sera intéressant de mener une étude sur ce point, en mettant par exemple la couche de PFSA qui contient les nanoparticules de platine du côté anode.

- Après l'étude de propagation de défauts sous forme de manque de couche active nous pouvons principalement proposer comme perspective de poursuivre ce travail par l'étude de la propagation éventuelle d'autres types de défauts, comme un manque d'hydrophobicité dans la GDL, un manque de couche active à la cathode, une surépaisseur de la couche active à la cathode et à l'anode ou une perforation de la membrane. Ces objectifs étaient au départ ceux du projet LOCALI mais la complexité du travail n'a pas permis de les remplir.

Résumé

Les défauts connus pour réduire la durée de vie des piles à combustible à membrane électrolyte polymère (PEMFC) peuvent apparaître sur différents composants de l'assemblage membrane-électrode (AME) et sous différentes formes en raison des procédés de fabrication ou du vieillissement -en fonctionnement- de la pile à combustible. Ce travail concerne l'étude de l'apparition, la détection et la propagation de défauts dans les AME de PEMFC, et plus spécifiquement à l'anode. À cet effet, un protocole de vieillissement accéléré (AST) combinant des cycles de potentiel et d'humidité -induits par les variations de courant-, et de maintien en circuit ouvert est appliqué à des AME standard ou avec défauts initiaux. Les AME avec défauts ont été fabriqués avec un manque de couche active à l'anode, ce défaut pouvant être localisé près de l'entrée ou bien près de la sortie d'hydrogène. Des caractérisations électrochimiques sont réalisées périodiquement à l'aide d'une cellule linéaire instrumentée et segmentée, permettant de suivre les performances de la cellule à travers les courants, les potentiels d'électrode, les impédances locales, ainsi que l'évolution de la surface active électrochimique (ECSA) à l'anode et à la cathode pendant le test de vieillissement, avec une résolution spatiale le long des canaux. Une étude par spectroscopie d'impédance a été menée conjointement, basée sur une interprétation par circuits électriques équivalents et se focalisant sur la détection de la contribution anodique à l'impédance globale de la cellule. Les résultats mettent en évidence une dégradation accélérée de l'AME ainsi que les premières preuves de propagation de défauts, en termes de perte de l'ECSA à l'anode. Cette propagation se produit dans le sens du flux d'hydrogène. L'ECSA de la cathode semble également impactée, bien qu'apparemment de manière homogène. Un amincissement important de la membrane a également été observé dans les segments défectueux, avec propagation probable aux segments adjacents, mais à plus long terme.

Mots-clés

Pile à combustible, PEMFC, dégradation de l'anode, propagation de défauts, dégradation de la membrane, surface active électrochimique, cellule segmentée, spectroscopie d'impédance électrochimique.

Abstract

Defects known to shorten the lifetime of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) can appear on different membrane electrode assembly (MEA) components and under different forms due to manufacturing processes or operational aging of the fuel cell. This work concerns the occurrence, detection, and propagation of defects in PEMFC MEA, and more specifically at the anode. To this end, an accelerated stress test (AST) combining potential and humidity cycles -induced by load variations-, and open-circuit hold is applied to standard MEA, and to MEA with initial defects. Those customized MEA were intentionally prepared with a lack of active layer at the anode, the defect being located either near the hydrogen inlet or near the hydrogen outlet. Periodic electrochemical characterizations were carried out using a segmented instrumented linear cell, allowing to monitor the cell performance through the currents, electrode potentials, and local impedance, as well as the evolution of the electrochemical active surface (ECSA) at the anode and cathode during the ageing test, with a spatial resolution along the channels. An electrochemical impedance spectroscopy study was conducted jointly, using equivalent electrical circuits, and focusing on the detection of the anodic contribution to the global impedance of the cell. Results showed an accelerated degradation of the MEA and the first evidence of defect propagation, in terms of loss of ECSA at the anode. This propagation occurred in the direction of the hydrogen flow. The ECSA at the cathode also appeared to be impacted, although apparently homogeneously. Significant membrane thinning was also observed in the defective segments, with probable propagation to adjacent segments, but over a longer time period.

Keywords

Fuel cells, PEMFC, anode degradation, defects propagation, membrane degradation, ECSA, segmented cell, electrochemical impedance spectroscopy.