



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Phénomènes locaux instationnaires dans les piles à combustible à membrane (*PEMFC*) fonctionnant en mode bouché (*dead-end*)

THÈSE

soutenue publiquement le 02 décembre 2015

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité Mécanique et Énergétique

par

Sofyane ABBOU

Ingénieur de l'École Sup Galilée de l'Université Paris 13

Composition du jury

<i>Rapporteurs :</i>	M. Yann BULTEL	Professeur, INPG, LEPMI, Grenoble
	M. Marc PRAT	Directeur de recherche, CNRS, IMFT, Toulouse
<i>Examineurs :</i>	M. Frédéric MAILLARD	Chargé de recherche, CNRS, Grenoble
	Mme Élisabeth ROSSINOT	Docteur-ingénieur, Axane – Air Liquide, Sassenage
	M. Jérôme DILLET	Docteur-ingénieur, CNRS, LEMTA, Nancy
<i>Encadrants :</i>	M. Olivier LOTTIN	Professeur, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy
	M. Gaël MARANZANA	Professeur, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy



« Poser les bonnes questions est la moitié de la science. »
— Umar Ibn Al-Khattâb [584-644].

« Avoir le savoir est si courant, en prendre soin est si rare. »
— Ali Ibn Abi Talib [598-661].

Phénomènes locaux instationnaires dans les piles à combustible à membrane (*PEMFC*) fonctionnant en mode bouché (*dead-end*)

THÈSE

soutenue publiquement le 02 décembre 2015

pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité Mécanique et Énergétique

par

Sofyane ABBOU

Ingénieur de l'École Sup Galilée de l'Université Paris 13

Composition du jury

<i>Rapporteurs :</i>	M. Yann BULTEL	Professeur, INPG, LEPMI, Grenoble
	M. Marc PRAT	Directeur de recherche, CNRS, IMFT, Toulouse
<i>Examineurs :</i>	M. Frédéric MAILLARD	Chargé de recherche, CNRS, Grenoble
	Mme Élisabeth ROSSINOT	Docteur-ingénieur, Axane – Air Liquide, Sassenage
	M. Jérôme DILLET	Docteur-ingénieur, CNRS, LEMTA, Nancy
<i>Encadrants :</i>	M. Olivier LOTTIN	Professeur, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy
	M. Gaël MARANZANA	Professeur, Université de Lorraine, LEMTA, Nancy

Remerciements

Ces trois années ont été pour moi une formidable aventure humaine et scientifique. Mais il est temps de refermer ce chapitre de ma vie. Avant cela, je me dois de montrer, à travers ces quelques lignes, toute la gratitude que j'ai pour ceux qui ont rendu cette aventure possible.

Je tiens tout d'abord à remercier les personnes qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mon travail : Marc PRAT et Yann BULTEL, les deux rapporteurs ; Frédéric MAILLARD et Élisabeth ROSSINOT. Je les remercie pour cette discussion riche et ouverte à l'issue de la soutenance. Merci pour ces nombreux conseils et remarques qui, j'en suis sûr, me seront grandement bénéfiques pour la suite de ma carrière.

Je remercie ceux qui m'ont fait confiance depuis le début de mon stage Master et qui m'ont encadré durant ces trois années de thèse : Olivier LOTTIN, Gaël MARANZANA et Jérôme DILLET. Sans vous à mes côtés, rien de tout cela n'aurait été possible. Je vous remercie pour votre disponibilité, votre grande culture scientifique, votre rigueur dans le travail et pour votre bonne humeur permanente. Grâce à vos nombreuses qualités humaines et professionnelles, vous avez été les parfaits encadrants.

Je voudrais remercier les autres membres de l'équipe « pile » :

- Sophie DIDIERJEAN, pour avoir suivi mes travaux avec intérêt, pour sa bonne humeur et pour les TP thermique lors de ces froides matinées d'hiver lorrain.
- Jean-Christophe PERRIN, pour sa sympathie et ses nombreux conseils.
- Assma EL KADDOURI, pour avoir su m'encourager pendant cette dernière ligne droite, pour ses gâteaux et sa gentillesse.
- Mes collègues de bureau : Thomas GAUMONT et Rémy SELLIN pour m'avoir supporté (ou l'inverse) pendant la phase de rédaction. Il me faudrait tout un chapitre pour expliquer combien j'ai aimé partagé le bureau avec vous. En bref, merci pour ces nombreux fous rires, pour vos conseils avisés, pour Momo le basilic et pour tous ces bons moments. Thomas, bonne chance pour cette dernière année même si j'en suis sûr, ta thèse sera excellente car tu es brillant. Rémy, je te souhaite plein de bonnes choses. Au fait, c'est toi qui as nettoyé le frigo ?
- Alain CHENU, garant de notre sécurité à tous.
- Julia MAINKA, avec qui c'est toujours un bonheur de discuter.
- Saïd AIT HAMMOU TALEB, la relève, bonne chance pour la suite.
- Feina XU, la chimiste de l'équipe.

... ainsi que les anciens :

- Adrien LAMIBRAC, pour m’avoir légué son banc.
- Anthony THOMAS, pour m’avoir légué ses enseignements.
- Libeth MALDONADO, pour m’avoir légué son bureau.
- Nicolas CAREME, pour m’avoir légué sa maison... non je plaisante. Je le remercie surtout pour son sens de l’humour sans égal et pour tout ce qu’il m’a transmis lors de mes premiers mois au LEMTA.
- Ayfer DEMIR, pour sa gentillesse. C’est toujours une joie de te croiser en ville.
- Mes anciens collègues de bureau : Mathieu KLEIN, l’artiste, collègue et ami qui sait combien je le kiffe ! ; Vincent COEURLOT pour son rire légendaire et son habituel « craquage » du vendredi soir.

Aux personnes que j’ai eu la chance de côtoyer à travers différentes collaborations et qui ont contribué à élargir ma vision des PEMFC. De chez Axane : Élisabeth ROSSINOT, Nicolas CAQUÉ et Éric CLAUDE. Du LEPMI : Marian CHATENET, Frédéric MAILLARD, Laetitia DUBAU et Luis CASTANHEIRA. Du LMOPS : Corine BAS, Lionel FLANDIN et Gilles DE MOOR. Aux collègues du Los Alamos National Lab : Rod BORUP, Mukundan RANGACHARY et Dusan SPERNJAK pour nos nombreux échanges et pour la riche discussion que nous avons eu lors de notre rencontre à Phoenix.

J’aimerais également adresser quelques mots à l’ensemble des membres du LEMTA :

- Fabrice LEMOINE, directeur du LEMTA, pour m’avoir accueilli au sein du laboratoire.
- Christian MOYNE, à qui je dois beaucoup, puisque c’est la première personne à m’avoir ouvert les portes du LEMTA. Je n’oublierai jamais l’accueil chaleureux qu’il m’a réservé lors de notre première rencontre.
- Les ingénieurs et techniciens : Eric B., Franck D., Pascal T., Jérémy B., Jamel O., Mathieu W., Simon B. et Jean-Yves M. pour leurs nombreuses contributions.
- Les secrétaires : Irène (l’indispensable), Édith (l’incontournable), Fatiha (l’inestimable), Valérie (l’inévitable), Françoise (l’inégalable) et Céline (l’expert-comptable).
- Le service informatique, incarné par Ludovic BUHLER.
- Zoubir ACEM, le grand frère.
- Vincent SCHICK, et oui même si ça va t’énervé, tu es dans mes remerciements ^^ !
- Julien BOISSE, jamais avare en conseils, pour sa gentillesse et pour les TP thermique.
- Nicolas LOUVET pour ses talents de pâtissier qu’il devrait exploiter plus souvent.
- Les autres permanents : Yves J., Fatmir A., Denis M., Didier S., Ophélie C., Michel G., Alexandre L., Chérif N., Stéphane A., Rachid R., Jean-François S., Cédric L., ...

Plus spécifiquement, j’aimerais remercier :

- Waseem AL HADAD et Zakariya BOUFAIDA, mes frères.
- Yassine ROUIZI, pour sa sagesse, son amitié et les vendredis à Tomblaine.
- Jing YE, j’espère venir te rendre visite en Chine un de ces jours.

- Caroline HANOTIN, ma préférée. Mes amitiés à Maxou !
- Mondher BOUTERAA et Omar RINGA, bon courage pour la fin.
- Tous les doctorants ou post-doctorants avec qui j’ai partagé les déjeuners au RU et/ou les goûters à la traditionnelle pause de 4 heures : Tien Dung L., Thomas L., Ahmad A., Juan David P., Mathilde B., Mohamed T.M., Birger H., Sebastian C.E., Thomas V., Naïma G., Miloud H.A., Lionel P., Blandine L., Farhad N., Khaled E.N, Ibrahim G., et tous ceux que j’ai oublié.

Bien que je n’ai pas toujours été leur étudiant modèle, je souhaiterais remercier la formidable équipe pédagogique de l’Université Paris 13 :

- Khaled HASSOUNI, pour m’avoir aiguillé vers le LEMTA et encouragé à poursuivre en thèse.
- Guillaume LOMBARDI, pour ces trois années au sein de Sup Galilée, pour nos courtes discussions du samedi matin près de la gare de l’Est alors qu’il allait acheter son pain et moi profiter de mes week-ends à Paris. Merci encore d’être venu assister à la soutenance, cela m’a fait énormément plaisir.
- Mamadou TRAORE, pour nos nombreuses passions communes : les extractions liquide-liquide, la ville de Nancy mais également le Paris Saint-Germain.
- Catherine ROND, pour ses encouragements, la qualité de ses cours et les séances de TP en anglais.
- ... les autres personnes qui m’ont fait parvenir leurs félicitations.

Les amis qui ont régulièrement pris de mes nouvelles : Mohamed O., Najla, Mimi, Yamina, Suzon, Raihan, Khalil, Sonia, Hakim, Fabrice, Fatiha, Rachid, Mélanie, Eugénie, ...

Les frérots et potos qui m’ont toujours épaulé depuis la plus tendre enfance, l’époque de nos premières espiègleries dans la cours d’école : Fayçal (aka le commandant de bord ou - occasionnellement- Francesco), Max (aka Baktou), Houssam (fait attention le daron !), Kadda (aka le mexicain), Baoky (aka Chinois) et mon bien aimé Sabri pour ces discussions lors de ces belles nuits d’été. Une tendresse particulière à mes frérots Nasser (aka Nas) et Hichem (aka Hitch aka celui qui volait mes jouets à la crèche), qui ont fait le déplacement jusqu’à Nancy le jour de ma soutenance. Vous êtes une belle bande de bras cassés mais je vous aime les gars !

Comme la famille c’est sacré, je tiens à remercier infiniment mon père mais également mes frères qui ont toujours été là pour moi : Mohamed, Nassime et Rachid ainsi que leurs compagnes ; à ma sœur Rachida et son mari Abdelkrim ; à tous les *bambinos* : Souleymane, Ayoub, Younès, Imrane, Nour, Aya, Ismail, Imène, Ilyes, Mohamed, Myriam, Aliya et Yassine.

Enfin, j’aimerais remercier les deux personnes à qui je dédie entièrement ces longues années d’études. A ma petite sœur Zohra et à ma maman à qui je dois beaucoup. Si chaque mot de ce manuscrit était un témoignage de ma reconnaissance envers elle, cela ne suffirait pas à lui exprimer toute ma gratitude.

Table des matières

Préambule	1
1 Technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons	5
1.1 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons	6
1.1.1 Domaines d'applications	8
1.1.1.1 Applications portables	9
1.1.1.2 Applications dans le domaine du transport	9
1.1.1.3 Applications stationnaires	12
1.1.2 Verrous technologiques	15
1.1.2.1 Filière hydrogène : production, stockage et distribution	15
1.1.2.2 Coût de fabrication des systèmes PEMFC	18
1.1.2.3 Durée de vie des PEMFC	18
1.1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule PEMFC élémentaire	19
1.1.4 Aspects thermodynamiques	20
1.1.4.1 Tension de cellule réversible	21
1.1.4.2 Performances et rendements	24
1.1.4.3 Mécanismes réactionnels	27
1.1.4.4 Cinétiques de réaction	29
1.2 Architecture d'une PEMFC et principales dégradations	31
1.2.1 La membrane	32
1.2.1.1 Mécanismes de dégradations chimiques	33
1.2.1.2 Dégradations sous l'effet de contraintes mécaniques	34
1.2.1.3 Axes de développement et perspectives	36
1.2.2 Les électrodes	37
1.2.2.1 Sites réactionnels : concept de la zone de « triple contact »	38
1.2.2.2 Oxydation du support carboné	38
1.2.2.3 Mécanismes de dégradation du catalyseur	41
1.2.2.4 Axes d'améliorations concernant les électrodes	44
1.2.3 Les couches poreuses	46
1.2.3.1 Couche de diffusion (GDL)	46
1.2.3.2 Couche microporeuse (MPL)	47
1.2.4 Les plaques distributrices	47
1.3 Conclusions	48

2	<i>Fuel starvation</i>	49
2.1	<i>Fuel starvation</i> lors des phases de démarrage/arrêt	50
2.1.1	Phases de démarrage	50
2.1.1.1	Distribution des potentiels	50
2.1.1.2	Courants inverses	52
2.1.2	Phases d'arrêt	53
2.1.3	Stratégies d'atténuation des dégradations	55
2.2	<i>Fuel starvation</i> lié aux modes d'alimentation en hydrogène	56
2.2.1	Généralités sur les modes d'alimentation	56
2.2.1.1	Le mode ouvert	56
2.2.1.2	La recirculation de l'hydrogène	57
2.2.1.3	Le <i>pressure swing</i>	58
2.2.1.4	Le mode bouché ou <i>dead-end</i>	60
2.2.2	<i>Fuel starvation</i> en mode bouché	62
2.2.2.1	Phénomène global	62
2.2.2.2	Optimisation des paramètres de purge	62
2.2.2.3	Phénomènes locaux	63
2.3	Conclusions	65
3	Outils de diagnostic et descriptif du banc d'essai	69
3.1	Outils de diagnostic	70
3.1.1	Voltampérométrie cyclique et surface active	70
3.1.1.1	Principe de mesure	70
3.1.1.2	Réactions électrochimiques mises en jeux	71
3.1.1.3	Surface active (ECSA)	72
3.1.1.4	Principales limites	74
3.1.2	Courant de perméation	75
3.1.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique	76
3.1.3.1	Principe de mesure	76
3.1.3.2	Analogies électriques et interprétations	78
3.1.3.3	Principales limites	80
3.1.4	Concentration de CO_2	80
3.1.4.1	Mesures par analyses NDIR	81
3.1.4.2	Analyses locales de gaz	81
3.1.5	Cellules instrumentées	83
3.1.5.1	La segmentation	84
3.1.5.2	Mesure des courants locaux	84
3.1.5.3	Mesure de potentiels locaux	87
3.1.6	Les cellules segmentées au LEMTA	89
3.1.6.1	Cellule linéaire segmentée : 1 ^{ère} génération	89
3.1.6.2	Mini-pile mono-canal	90
3.1.6.3	Cellule linéaire segmentée : 2 ^e génération	91
3.1.6.4	Cellule segmentée Axane : G0	92
3.1.6.5	Cellule linéaire segmentée : 3 ^e génération	92
3.1.6.6	Cellule segmentée Axane : G1	93
3.1.6.7	Cellule linéaire segmentée : 4 ^e génération	93

3.1.6.8	Prochaine génération	94
3.2	Dispositif expérimental	95
3.2.1	La cellule segmentée	95
3.2.1.1	Compartiment cathodique	96
3.2.1.2	Compartiment anodique et mesures de potentiels	97
3.2.1.3	Assemblages membrane-électrodes	99
3.2.2	Banc d'essais	99
3.2.2.1	Lignes de gaz	99
3.2.2.2	Acquisition et traitement des données	100
3.3	Conclusions	100
4	Suivi localisé du <i>fuel starvation</i> en mode bouché	105
4.1	Déficit en hydrogène lors d'un cycle	106
4.1.1	Tension et courant moyen	106
4.1.2	Distribution locale de la densité de courant	108
4.1.3	Évolution des potentiels locaux	109
4.1.3.1	Potentiels à l'anode	110
4.1.3.2	Potentiels à la cathode	111
4.1.3.3	Temps caractéristiques	112
4.1.4	Corrosion du carbone et mesure de la concentration en CO_2	114
4.1.4.1	Estimation de la corrosion du carbone à partir de la perméation d'oxygène	114
4.1.4.2	Mesure de la concentration de CO_2	115
4.1.5	Synthèse des mécanismes	118
4.2	Protocole de référence : fonctionnement en mode ouvert	119
4.2.1	Tension de cellule, potentiels et courants locaux	121
4.2.1.1	Tension de cellule	121
4.2.1.2	Densités de courant locales	122
4.2.1.3	Potentiels locaux et CO_2	122
4.2.2	Mesure de la surface active	123
4.2.2.1	Surface active moyenne	123
4.2.2.2	Surface active locale	124
4.2.3	Performances	124
4.3	Protocole de vieillissement : fonctionnement en mode bouché	125
4.3.1	Potentiels locaux	126
4.3.1.1	Durée des cycles	127
4.3.1.2	Inversions de potentiel	127
4.3.2	Émissions de CO_2	128
4.3.2.1	Cinétique de corrosion du carbone	128
4.3.2.2	Cinétique de corrosion du carbone dans la littérature	131
4.3.3	Mesure de la surface active	131
4.3.3.1	Surface active à la cathode	131
4.3.3.2	Surface active à l'anode	133
4.3.4	Performances	134
4.3.5	Spectroscopie d'impédance	136
4.4	Conclusions	138

5	Influence des paramètres expérimentaux sur le <i>fuel starvation</i>	141
5.1	Densité de courant	142
5.1.1	Durée des cycles	143
5.1.2	Potentiels à la cathode	143
5.1.3	Surface active	144
5.1.4	Conclusion partielle	146
5.2	Humidité relative de l'air	146
5.2.1	Durée des cycles	146
5.2.2	Potentiels à la cathode	147
5.2.3	Surface active	148
5.2.4	Conclusion partielle	148
5.3	Épaisseur de la membrane	149
5.3.1	Courant de perméation	150
5.3.2	Durée des cycles	150
5.3.3	Potentiels à la cathode	150
5.3.4	Surface active	152
5.4	Profondeur des canaux à l'anode	152
5.4.1	Durée des cycles	152
5.4.2	Potentiels à la cathode	154
5.4.3	Surface active	155
5.5	Épaisseur de la GDL côté anode	155
5.5.1	Durée des cycles	156
5.5.2	Potentiels à la cathode	156
5.5.3	Surface active	158
5.6	Impact du potentiel sur la chute de l'ECSA	158
5.6.1	Temps passé au dessus de 0.9, 1.0 et 1.1 V vs. RHE	159
5.6.2	Temps passé au dessus de 1.2 V vs. RHE	159
5.7	Conclusion	161
6	Contributions de l'eau et de l'azote et stratégies d'atténuation des dégradations	163
6.1	Espèces responsables du <i>fuel starvation</i>	164
6.2	Impact de la configuration thermique des plaques	165
6.2.1	Configurations thermiques utilisées	168
6.2.2	Durée des cycles et évolutions des potentiels locaux	168
6.2.2.1	Plaques isothermes : (i) $T_a = T_c$	168
6.2.2.2	Anode plus froide : (ii) $T_a < T_c$	169
6.2.2.3	Anode plus chaude : (iii) $T_a > T_c$	169
6.2.3	Surface active	170
6.2.4	Performances	172
6.2.5	A retenir	173
6.3	Purges à temps de fermeture fixé	174
6.3.1	Choix des consignes de purge	174
6.3.2	Nombre de cycles et évolutions des potentiels locaux	174
6.3.2.1	Nombre de cycles	175
6.3.2.2	Tension de cellule et potentiels moyens avant la purge	175

6.3.3	Surface active	176
6.3.4	Performances	177
6.3.5	A retenir	177
6.4	Stratégies d'atténuation des dégradations	179
6.4.1	Choix du débit de fuite	179
6.4.2	Tension de cellule	180
6.4.3	Densités de courant	181
6.4.4	Potentiels locaux et corrosion du carbone	181
6.4.5	Surface active	182
6.4.6	Performances	183
6.5	Synthèse sur les contributions de l'eau et de l'azote	184
6.5.1	Air <i>vs.</i> oxygène pur	184
6.5.1.1	Plaques isothermes : (i) $T_a = T_c$	184
6.5.1.2	Anode plus froide : (ii) $T_a < T_c$	184
6.5.1.3	Anode plus chaude : (iii) $T_a > T_c$	186
6.5.2	Scénarios possibles	187
6.5.2.1	Effets combinés de l'eau et de l'azote	188
6.5.2.2	L'utilisation d'oxygène affecte le fonctionnement de la cellule	188
6.6	Conclusion	189
7	Modélisation pseudo-2D du transport de l'eau en cœur de pile	191
7.1	Synthèse bibliographique	192
7.2	Modèle pseudo-2D non-isotherme	193
7.2.1	Présentation et hypothèses	193
7.2.2	Modèle thermique	194
7.2.2.1	Sources de chaleur	194
7.2.2.2	Transport de la chaleur à travers les GDL	196
7.2.3	Transport de l'eau en phase vapeur dans les GDL	197
7.2.3.1	Coefficients de diffusion effectifs en milieu poreux	198
7.2.3.2	Densités de flux massiques	199
7.2.3.3	Concentrations de vapeur d'eau dans les canaux et les électrodes	199
7.2.4	Transport de l'eau dans la membrane	199
7.2.4.1	Transport de l'eau par diffusion	200
7.2.4.2	Transport de l'eau par électro-osmose	200
7.2.4.3	Choix des paramètres de transport de l'eau dans la membrane	200
7.2.5	Bilans d'eau dans les canaux	201
7.2.5.1	Méthode de résolution	202
7.2.5.2	Longueur de canal noyé	202
7.3	Résultats et discussions	202
7.3.1	Distribution de la température moyenne de l'AME	202
7.3.2	Longueur de canal noyé à l'anode	203
7.3.3	Influence de la profondeur des canaux	205
7.3.4	Influence de l'épaisseur de la GDL	206
7.3.5	Conditions de validité du modèle	207
7.4	Conclusion	208

Conclusions et perspectives	211
------------------------------------	------------

Préambule

Présenté en 2014, le 5^e rapport d'évaluation sur le changement climatique du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) renforce les certitudes quant à la responsabilité de l'Homme dans le réchauffement climatique. Dans ses conclusions, le GIEC préconise une mobilisation immédiate et universelle pour réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) d'origine anthropique, faute de quoi notre planète pourrait connaître une augmentation de température pouvant atteindre (selon les scénarios) jusqu'à 4.8 ° C d'ici la fin du siècle. Un tel réchauffement entraînerait une multiplication des catastrophes climatiques (tempêtes, vagues de chaleur, inondations, etc) et donc humanitaires.

Maitriser les émissions de GES et limiter le réchauffement de la planète sont donc des défis majeurs du XXI^e siècle et les relever exige la mobilisation de toutes les connaissances et institutions (publiques et privées) sur le plan international. Le 03 aout 2015 à la Maison Blanche, le président américain Barack Obama a présenté sa version finale du « *Clean Power* » (ou « plan american pour une énergie propre »). Lors de son discours, il a déclaré :

« Il n'y a pas de défi qui pose une plus grande menace pour notre avenir et pour les générations futures que le changement climatique. »

Ces déclarations surviennent à quelques mois de la 21^e Conférence des parties de la Convention cadre des Nations unies sur les changements climatiques (COP21/CMP11) organisée à Paris. L'enjeu est de taille : aboutir à un nouvel accord sur le climat en vue de maintenir le réchauffement climatique en deçà de 2 ° C et impulser (accélérer) la transition vers un paysage énergétique mondial sobre en carbone.

Les sources d'énergie renouvelables (solaire, éolien, hydraulique, etc) bénéficient de toutes les attentions pour remplacer peu à peu la part d'énergie fossile dans le mix énergétique de demain. Puisqu'elles sont par nature intermittentes, elles devront sans nul doute s'appuyer sur des vecteurs énergétiques tels que l'hydrogène. Celui-ci permet, grâce à un électrolyseur, de convertir de l'énergie électrique en énergie chimique (hydrogène), plus facilement stockable que l'électricité. Cet hydrogène peut être utilisé pour alimenter des piles à combustible qui réalisent le processus inverse : l'énergie chimique contenue dans l'hydrogène est transformée en énergie électrique (et en chaleur).

Parmi les différentes familles de piles à combustible, celles à membrane échangeuse de protons (PEMFC) présentent une large gamme de puissance et un rendement électrique élevé (environ 50%). Elles s'adaptent aux applications stationnaires et portables mais elles sont surtout envisagées pour remplacer les moteurs thermiques (éventuellement dans le cas d'une hybridation avec des batteries). Toutefois, le développement des PEMFC reste limité par leur coût de fabrication important et leur durée de vie (pour le moment) insuffisante. Pour surmonter

ces barrières, les recherches scientifiques s'orientent aujourd'hui autour de (i) le développement de matériaux moins coûteux et (ii) une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de leur dégradation. Le vieillissement des matériaux de PEMFC est généralement favorisé par des conditions de fonctionnement spécifiques ou inappropriées telles que le déficit en hydrogène (ou *fuel starvation*) rencontré lors des phases de démarrage/arrêt ou lors d'une accumulation excessive d'eau et/ou d'azote à l'anode (par exemple, fonctionnement en mode bouché). Bien qu'ils soient documentés dans la littérature, ces phénomènes sont souvent étudiés à l'échelle d'une cellule, alors qu'ils s'agit de phénomènes locaux plus ou moins présents sur les différentes zones de la cellule (distance aux entrées/sorties de gaz, par exemple).

Dans ce contexte, cette thèse se focalise sur les phénomènes locaux qui se produisent dans une PEMFC fonctionnant en mode bouché. Ce mode de fonctionnement consiste à alimenter l'anode en hydrogène sec tout en maintenant sa sortie fermée, ce qui offre à la fois un bon taux d'utilisation de l'hydrogène et une consommation minimale des auxiliaires. Toutefois, le mode bouché favorise l'accumulation d'eau et d'azote (issus du compartiment cathodique) près de la sortie anodique. Dans ce cas, des hétérogénéités de fonctionnement assez importantes peuvent apparaître dans la cellule, certaines régions étant convenablement alimentées en gaz tandis que d'autres ne le sont plus. Ces déséquilibres, pouvant rester indétectable à l'échelle d'une cellule, s'accompagnent de hausses localisées de potentiel à l'anode (et donc à la cathode) qui favorisent la corrosion du support carboné et la dégradation du catalyseur (platine) très préjudiciable pour les performances de la cellule. Une brève ouverture de la sortie anodique permet d'évacuer l'excès de fluides accumulés à l'anode et de retrouver momentanément de bonnes performances.

L'objectif premier de la thèse est donc d'étudier la dynamique du *fuel starvation* à travers le fonctionnement en mode bouché et d'identifier les dégradations associées. Par extension, cela permet de comprendre les effets d'un déficit local en hydrogène rencontré lors de différents modes de fonctionnement (par exemple, alimentation de l'anode avec recirculation). A cette occasion, des moyens spécifiques ont été mis en place, avec entre autres, une cellule fabriquée au LEMTA qui permet de mesurer localement le courant et les potentiels à l'anode et à la cathode.

Le second objectif de la thèse consiste à proposer des protocoles pouvant contribuer au développement de nouveaux tests de vieillissement accéléré (*Accelerated Stress Test*, AST). Ceux-ci peuvent s'appuyer sur un fonctionnement prolongé (par exemple, 216 heures dans notre cas) en mode bouché avec une évacuation (purge) régulière des espèces accumulées à l'anode. Contrairement aux AST réalisés en mode potentiostatique en configuration H_2/N_2 , le recours au mode bouché offre des conditions de fonctionnement proches de celles rencontrées en système.

Pour présenter la démarche adoptée au cours de ce travail ainsi que les principaux résultats obtenus, la suite du document est structurée comme suit :

- Le chapitre 1 présente la technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons ainsi que les principaux verrous : coût de fabrication et durée de vie. Les différents éléments composant une PEMFC ainsi que les principales causes de leurs dégradations sont également décrits.
- Le chapitre 2 est une brève synthèse bibliographique qui permet de présenter le phénomène de *fuel starvation* à l'origine d'une dégradation prématurée des électrodes. Les

mécanismes à l'origine de ces dommages seront d'abord illustrés à travers les exemples des démarrages et des arrêts. Ensuite, nous nous intéresserons plus particulièrement au déficit en hydrogène lors du fonctionnement en mode bouché.

- Dans le chapitre 3, nous présentons les principaux outils de diagnostic utilisés ainsi que la cellule segmentée qui permet de mener nos études à une échelle locale.
- Le chapitre 4 présente les évolutions des grandeurs mesurées pour deux tests différents. Le premier consiste à fonctionner en mode ouvert (c.-à-d. anode correctement alimentée en hydrogène) durant 216 heures. Pour la même durée, le second test est réalisé pour un fonctionnement en mode bouché. Cette partie permet de discuter des effets du déficit en hydrogène dans des conditions de fonctionnement données qui nous servent de référence dans la suite du document.
- Dans le chapitre 5, une étude paramétrique permet d'analyser l'impact de la gestion de l'eau sur la dynamique du *fuel starvation* et sur les dégradations associées.
- Les contributions respectives de l'eau et l'azote au déficit en hydrogène sont discutées plus longuement dans le chapitre 6. En imposant un gradient de température entre l'anode et la cathode, il est possible de contrôler le flux d'eau en cœur de pile jusqu'à éviter complètement l'accumulation d'eau à l'anode.
- Finalement, le chapitre 7 présente un modèle théorique développé en vue d'identifier les principaux mécanismes de transport de l'eau à travers la membrane lors d'un fonctionnement en mode bouché. Dans cette dernière partie, les résultats de la modélisation sont confrontés aux résultats expérimentaux et montrent que c'est l'accumulation d'eau dans les canaux (et non dans l'électrode ou la GDL) qui gouverne le *fuel starvation* bien que la contribution de l'azote ne soit pas totalement négligeable.

Cette thèse réalisée au LEMTA s'intègre dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire américain de Los Alamos (LANL, *Los Alamos National Laboratory*). Elle participe également au projet H2E (Horizon Hydrogène Energie) mené par Air Liquide et dans lequel le LEMTA, le LEPMI (Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces) et Axane (filiale d'Air Liquide) sont partenaires.

Chapitre 1

Technologie des piles à combustible à membrane échangeuse de protons

Sommaire

1.1	La pile à combustible à membrane échangeuse de protons	6
1.1.1	Domaines d'applications	8
1.1.2	Verrous technologiques	15
1.1.3	Principe de fonctionnement d'une cellule PEMFC élémentaire	19
1.1.4	Aspects thermodynamiques	20
1.2	Architecture d'une PEMFC et principales dégradations	31
1.2.1	La membrane	32
1.2.2	Les électrodes	37
1.2.3	Les couches poreuses	46
1.2.4	Les plaques distributrices	47
1.3	Conclusions	48

Definition 1.0.1. La pile à combustible repose sur la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau (décomposition en hydrogène et en oxygène par un courant électrique) : l'oxydation de l'hydrogène produit de l'eau et de l'électricité. Le principe de ce type particulier de pile électrique a été découvert en 1802 par le Britannique Humphry Davy et c'est son compatriote William Robert Grove (1811-1896) qui a construit, en 1839, la première cellule combinant l'hydrogène et l'oxygène [1].

Les piles à combustible (PàC) ou « *fuel cell* (FC) » sont des générateurs électrochimiques pouvant convenir pour différentes applications : automobiles, portables et stationnaires. Elles présentent de nombreux avantages : large gamme de puissance, pas d'émission de dioxyde de carbone - CO_2 - (à condition que le carburant soit issu d'une filière décarbonnée), et rendement élevé.

Après avoir présenté brièvement les différentes familles de PàC, nous focalisons notre attention sur les PàC à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Les PEMFC présentent une gamme d'application très diverse. Elles sont notamment pressenties pour remplacer les

moteurs thermiques dans le domaine des transports puisqu'elles offrent une autonomie supérieure à celle des batteries. Le développement des PEMFC est actuellement freiné par leur coût et leur durée de vie. Malgré un principe de fonctionnement relativement simple, les PEMFC sont des systèmes complexes constitués de plusieurs matériaux assurant chacun une fonction spécifique : un électrolyte, des électrodes, des couches poreuses et des plaques distributrices. Ces matériaux, parfois coûteux, peuvent être sévèrement endommagés sous certaines conditions de fonctionnement. Dans ce chapitre, nous rappellerons le contexte technico-économique dans lequel se situent les PEMFC. Nous présenterons également les différents éléments constitutifs des PEMFC ainsi que les principales dégradations qu'ils peuvent subir.

1.1 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Aujourd'hui les PàC peuvent être classées en six grandes familles :

1. les PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) ;
2. les AFC (*Alkaline Fuel Cell*) ;
3. les PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*) ;
4. les MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) ;
5. les SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*).

Ces différentes familles reposent sur des demi-réactions électrochimiques différentes et proposent des niveaux de puissance électrique pouvant aller de quelques milliwatts (mW) à quelques mégawatts (MW). Le tableau 1.1 compare les principales caractéristiques pour ces différentes PàC, à savoir : le type d'électrolyte, la nature des charges échangées, les types de matériaux utilisés dans la fabrication des couches catalytiques, la température de fonctionnement, le type de carburant, le rendement électrique et les applications. Selon leur température de fonctionnement et les matériaux qui les composent, les PàC répondent à différents besoins.

PàC haute température. Avec des températures de fonctionnement comprises entre 600 et 1000° C, les SOFC et les MCFC sont principalement utilisées dans la production stationnaire d'électricité avec des puissances de l'ordre de quelques kW à quelques MW . Elles présentent des rendements électriques élevés (pouvant être supérieur à 50%). De plus, leurs températures de fonctionnement offrent deux avantages. Premièrement, elles permettent de valoriser la chaleur dégagée lors de la réaction électrochimique. Ce système de cogénération (*Combine Heat and Power*, CHP) permet d'améliorer le rendement électrique qui atteint des valeurs proches de 80-90% (figure 1.1) et de reformer un carburant (par exemple, gaz naturel) pour produire de l'hydrogène consommé par la PàC. Deuxièmement, la température de fonctionnement favorise la cinétique de réaction, ce qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'un catalyseur noble et onéreux. De ce fait, les SOFC et les MCFC sont peu enclines à la pollution du catalyseur par le CO (contrairement au platine par exemple) et tolèrent donc une alimentation directe en méthane (ou autres hydrocarbures). Par rapport aux PàC à basse et moyenne température, cela réduit la complexité du système et supprime la nécessité d'une production externe d'hydrogène très pur (car un mélange H_2+CO convient). Toutefois, l'utilisation des SOFC et des MCFC se caractérise par des temps de démarrage très longs et par une gestion délicate des phases

Fuel cell type	Electrolyte	Catalyst	Charge carrier	Operating temperature	Fuel	Electric efficiency (System)	Power range / Application
PEMFC	Solid polymer	Noble metals	H ⁺	50-100 °C	Pure H ₂ (tolerates CO ₂)	35-45%	5 - 250 kW Portable (automotive) Backup power
DMFC	Solid polymer	Noble metals	H ⁺	20-90 °C	CH ₃ OH, H ₂ O (tolerates CO ₂)	~50%	mW - 1 kW Portable electronic systems
AFC	KOH	Noble metals / non-noble metals	OH ⁻	60-120 °C	Pure H ₂	35-55%	< 5 kW niche markets (military, space)
PAFC	Phosphoric acid	Noble metals	H ⁺	~220 °C	Pure H ₂ (tolerates CO ₂ , 1% CO)	40%	20 - 200 kW Combine Heat and Power (CHP)
MCFC	Lithium & potassium carbonate	Non-noble metals	CO ₃ ²⁻	~650 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , other hydrocarbons (tolerates CO ₂)	> 50%	200 kW - MW Electric utility CHP
SOFC	Solid oxide electrolyte	Non-noble metals	O ²⁻	~1000 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , other hydrocarbons (tolerates CO ₂)	> 50%	2 kW - MW

TABLE 1.1 – Principales caractéristiques des différentes familles de PàC [2–4].

transitoires (par exemple, démarrages/arrêts) C’est pourquoi, les PàC haute température se limitent quasi-exclusivement aux applications stationnaires de fortes puissances.

PàC basse et moyenne température. Avec des températures de fonctionnement plus faibles (inférieures à 120 °C), on trouve les PEMFC et les AFC. Elles sont adaptées aux applications portables et proposent des niveaux de puissance allant de quelques *mW* à quelques *kW*. Malgré un coût plus faible comparé aux PEMFC, les AFC sont pénalisées par leur sensibilité à la présence de CO₂ dans l’air. En effet, le rendement des AFC est lié à la qualité de l’électrolyte. La réaction chimique entre l’électrolyte (hydroxyde de potassium, KOH) et le CO₂ est à l’origine de la formation d’ions carbonate (CO₃²⁻) qui réduit ses performances et sa durée de vie [6]. La nécessité d’utiliser de l’oxygène pur réduit les champs d’applications qui se limitent à quelques marchés de niche tels que l’aérospatial (programmes Apollo [7]) et les applications militaires.

Ces dernières années, toutes les attentions se sont tournées vers les PEMFC. Cette popularisation a été encouragée par les industriels et les académiques afin de proposer une alternative sérieuse aux énergies fossiles. Les DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) représentent une sous-catégorie de PEMFC dans laquelle le méthanol (CH₃OH) alimente directement la PàC. Toutefois, les performances proposées restent faibles et le développement de cette technologie doit passer par une augmentation de l’activité catalytique (actuellement en Pt et/ou Pt-Ru selon l’électrode [8]).



FIG. 1.1 – Système *DFC1500* développé par la société FuelCell Energy, Inc. Il se compose de MCFC développant une puissance électrique de 1.4 MW (avec un rendement électrique de 47%). Le système peut être alimenté de manière directe par du gaz naturel. Une unité similaire est installée depuis 2013 à l'hôpital Hartford situé dans le Connecticut (USA) [5].

La figure 1.2 montre la répartition des ventes de PàC entre 2009 et 2013 [9]. Alors qu'en 2009, les PàC vendues étaient essentiellement des PEMFC et des DMFC (respectivement 60% et 40%), en 2013 les PEMFC représentent 88% des ventes. Durant cette période, le nombre de PEMFC vendues a sextuplé. Pour nuancer ces chiffres, la figure 1.3 s'intéresse, pour les différentes familles de PàC, à la puissance électrique vendue. En terme de puissance installée, les PEMFC n'ont pas connu de nettes évolutions depuis 2009. En revanche, les SOFC et les MCFC ont connu une forte augmentation notamment en Asie et aux Etats-Unis.

A la lumière de ces quelques données, il apparaît que le développement des PEMFC est dans une dynamique de croissance. Mais où en est-on avec cette technologie ? Pour quelles applications est-elle envisagée ? Et quels sont les verrous technologiques qui restent à lever ?

1.1.1 Domaines d'applications

En terme de ventes, la technologie PEMFC domine actuellement le marché puisqu'elle convient à de nombreuses applications portables et stationnaires. Une cellule élémentaire est capable de délivrer jusqu'à 1 W/cm^2 (par exemple 0.7 V à 1.4 A/cm^2) [10]. Un assemblage de cellules (*stack*) permet d'obtenir des puissances élevées et variables selon le nombre de cellules, la surface active et le courant (ou la tension) de fonctionnement.

Bien que l'intérêt pour les PEMFC n'ait jamais été aussi fort, les systèmes conçus et développés aujourd'hui sont essentiellement des prototypes ou des démonstrateurs. Cependant, les choses sont en train d'évoluer progressivement grâce à la volonté des industriels et des pouvoirs publics de transformer ces prototypes en modèles de série. Nous allons en voir quelques exemples répartis en trois grandes catégories d'applications : portables, transport et stationnaires.

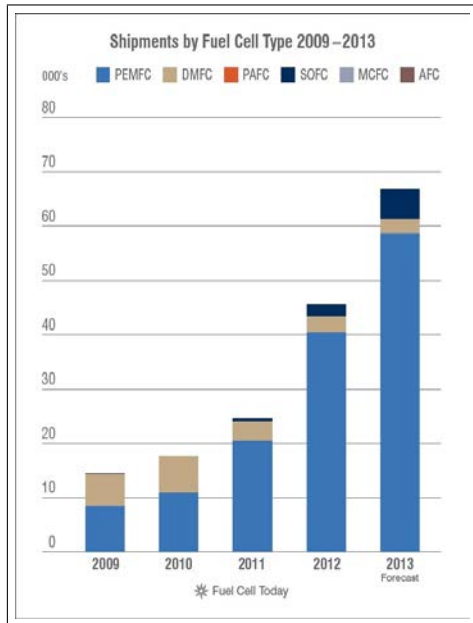


FIG. 1.2 – Nombre annuel d’unités vendues (hors jouets et kits pédagogiques) entre 2009 et 2013 selon les différentes familles de PàC [9].

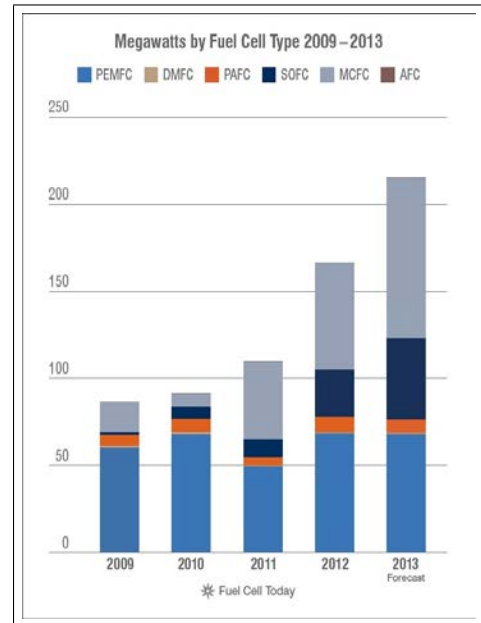


FIG. 1.3 – Répartition annuelle de la puissance électrique vendue (en MW), pour les différentes PàC, entre 2009 et 2013 [9].

1.1.1.1 Applications portables

On entend par applications portables, les systèmes de petites puissances (moins de 1 kW) équipant des objets destinés à être transportés. L’utilisation des PEMFC pour ces applications est sensiblement la même que les batteries (celles aux Lithium-ion notamment). Il s’agit d’alimenter des dispositifs électroniques tels que les téléphones (figure 1.4) ou les ordinateurs portables. Pour ce segment, l’argument majeur des PEMFC face aux batteries est le temps de chargement. Alors que pour une batterie classique le temps de recharge se compte en heures, remplir un réservoir d’hydrogène ne prend que quelques secondes (ou minutes). Toutefois, les récents progrès technologiques des batteries rendent difficile l’émergence des PàC dans ce segment.

1.1.1.2 Applications dans le domaine du transport

Automobile. La réduction des émissions de CO_2 devra passer par l’utilisation de technologies décarbonnées dans le domaine des transports. Les PàC proposent une solution séduisante pour la traction automobile électrique, en complément des véhicules à batteries commercialisés aujourd’hui, à condition que l’hydrogène soit issu d’une énergie primaire décarbonnée.

La commercialisation de véhicules électriques à usage citadin a vu le jour au milieu des années 90. En France, Renault et PSA Peugeot Citroën ont équipé différents modèles avec des batteries Nickel-Cadmium (Ni-Cd) entre 1995 et 2005. Les véhicules alors commercialisés proposaient une autonomie d’environ 80 km [12]. Toutefois, le cadmium est un élément très toxique, hautement polluant et dont le recyclage s’avère problématique. De ce fait, la vente de ces véhicules a été définitivement interdite en 2006. Dans le même temps, d’autres technologies de batteries ont été utilisées dans le cas d’une hybridation avec un moteur thermique. C’est le cas des batteries Nickel-hydrure métallique (Ni-MH) qui équipent les Toyota *Prius* fabriquées



FIG. 1.4 – Chargeur de téléphone mobile hybride batterie Li-ion/PEMFC (1.400 mAh), *myFC PowerTrek* [11].

depuis 1997.

Plus récemment, des véhicules 100% électrique équipés de batteries au Lithium (Li) ont été mis sur le marché. C'est le cas de la *BMW-i3*¹ présentée à l'automne 2013 (figure 1.5). Quelques mois plus tôt, Renault lançait sa *Zoé concept*² 100% électrique.



FIG. 1.5 – *BMW-i3* électrique mise sur le marché en 2013.



FIG. 1.6 – *Renault Zoé* électrique mise sur le marché en 2012.

Bien que les perspectives de véhicules 100% électriques soient attractives, plusieurs interrogations restent en suspens : outre les aspects environnementaux et ceux liés au recyclage des batteries Lithium (points abordés plus en détails dans [15–17]), la faible autonomie et la durée de recharge des batteries limitent encore l'attrait des consommateurs. C'est pourquoi les constructeurs automobiles pensent, depuis plusieurs années, à la PEMFC. En effet, elles aspirent à offrir une autonomie plus importante que celle offerte par les batteries. De plus, les

1. Proposé, à son lancement, à partir de 34.990 € (hors bonus écologique), ce véhicule est équipé d'un moteur électrique (batteries Li-ion) d'une puissance de 125 kW affichant une autonomie moyenne de 160 km. Les batteries se rechargent (à 80%) en 5,5 heures à 16 A ou 2,8 heures en charge rapide (station de recharge 125 A, 50 kW) [13].

2. Disponible à partir de 21.900 € lors de son lancement, ce véhicule, équipé d'un moteur de 65 kW, propose une autonomie comprise entre 100 et 150 km. Le temps de recharge (à 80 %) varie entre 30 minutes (bornes rapides) et 10 heures [14].

PEMFC ne requièrent pas de long temps de charge car l'hydrogène est stocké dans un réservoir extérieur. Son remplissage est semblable à celui des véhicules classiques (essence, diesel, ou GPL) et s'effectue en quelques minutes. Plusieurs grands constructeurs automobiles (Daimler, Toyota, Honda, Nissan, GM, Ford, Volkswagen, Hyundai, Mercedes, etc.) disposent aujourd'hui de véhicules équipés de PEMFC (prototypes, démonstrateurs ou modèles de série). Le Coréen Hyundai a décidé de produire 1 000 exemplaires de sa *ix35 fuel cell* d'ici la fin 2015. Le but est d'encourager le développement des infrastructures nécessaires à la distribution de l'hydrogène. Ainsi, Hyundai espère vendre son modèle à plus grande échelle à partir de 2020. La *ix35 fuel cell* (figure 1.7) est équipée d'une PEMFC d'une puissance de 100 kW et d'un réservoir pouvant accueillir 5,64 kg d'hydrogène à 700 bar. Cela lui permet d'afficher 594 km d'autonomie avec un plein [18]. Malheureusement aucune donnée sur le coût de fabrication et la durée de vie de la PEMFC n'a été communiquée par le constructeur. Plus récemment, Toyota a annoncé la commercialisation de sa *Mirai* (figure 1.8). Ce véhicule est équipé d'une PEMFC d'une puissance de 114 kW (480 km d'autonomie) et de batteries types Ni-MH qui améliorent le temps de réponse de la PàC lors des phases d'accélération [19, 20]. Commercialisée depuis décembre 2014 au Japon, elle devrait faire son entrée sur le marché européen dès la fin 2015, à un tarif de 66.000 € hors taxes (soit l'équivalent de trois Renault Zoé) [20]. Son lancement en France est attendu pour 2017.



FIG. 1.7 – Hyundai *ix35 fuel cell*. Il s'agit de l'un des deux seuls exemplaires distribués en France et utilisés par Air Liquide à Sassenage.



FIG. 1.8 – Toyota *Mirai* à pile à combustible (PEMFC) commercialisée depuis décembre 2014 au Japon.

Véhicules de manutention. L'utilisation des PEMFC dans les chariots élévateurs constitue un marché de niche important. En 2009, l'état américain a subventionné le développement de PEMFC destinées aux chariots élévateurs déployés auprès de plusieurs multinationales (Coca-Cola, FedEx, Walmart, BMW, etc.). En 2011, des commandes non-subsidées ont commencé à se répéter et cette tendance s'est poursuivie l'année suivante. En 2013, l'usine de production de BMW implantée à Spartanburg (Etats-Unis) comptait la flotte la plus importante : 275 chariots équipés de PEMFC. Ce constat a même poussé BMW à réfléchir à l'installation d'infrastructures permettant de produire de l'hydrogène, sur site, à partir de méthane. Selon les chiffres de l'association des chariots industriels (*Industrial truck association*), le marché européen des chariots élévateurs est 56% plus important que celui nord-américain [21]. Afin de transposer ce succès au marché européen, les industriels PlugPower (aujourd'hui unique actionnaire) et Air Liquide se sont rapprochés, en novembre 2011, pour créer HyPulsion. En mai 2013, Ikea a passé une commande de 20 chariots élévateurs (figure 1.9), ainsi que de plusieurs stations de distribution d'hydrogène, pour son site basé près de Lyon. Dans le même esprit,

d'autres projets sont en cours de développement et concernent l'utilisation de PEMFC pour des véhicules utilisés dans les aéroports (manutention ou remorquage des avions).



FIG. 1.9 – Chariot élévateur HyPulsion. Avec une puissance de 10 kW et de l'hydrogène stocké à 350 bar, le chariot a une autonomie de 8 heures et le plein d'hydrogène s'effectue en 3 minutes [22].

1.1.1.3 Applications stationnaires

Un troisième type d'application peut être décrit. Il s'agit des applications stationnaires de grande puissance : du kW au MW . Ici les modules sont destinés à la production d'électricité (en continu ou non) pouvant inclure de la cogénération (puissance $> 100 kW$) ou de la micro-cogénération ($< 100 kW$). Ces applications stationnaires peuvent être classées en trois sous-catégories :

- la production d'électricité et de chaleur pour des bâtiments collectifs ou individuels,
- l'alimentation électrique de secours (ou *backup power*),
- l'alimentation électrique de sites isolés (hors bâtiment).

La production d'électricité et de chaleur. Les PEMFC offrent la possibilité de coupler la production d'électricité et de chaleur pour des bâtiments collectifs ou individuels. Parmi les précurseurs dans ce segment, on retrouve une coopération entre Tokyo Gas Co., Ltd et Panasonic Corporation. En avril 2013, ils ont présenté leur dernière version de la *Ene-Farm home fuel cell*. Cette chaudière électrogène à usage individuel (figure 1.10) d'une puissance thermique de 20 kW est alimentée au gaz naturel, dont le reformage produit de l'hydrogène qui alimente la PàC.

Contrairement à une chaudière classique qui ne produit que de la chaleur, les chaudières électrogènes produisent également de l'électricité : entre 200 et 700 W . La production d'électricité permet à la chaudière de continuer à fonctionner même en cas de panne de courant (mesure post-Fukushima). Pour la *Ene-Farm home fuel cell*, le constructeur annonce un rendement électrique de l'ordre de 40%. Dans le cas d'une micro-cogénération, le rendement atteint 95% (en référence au PCI de l'hydrogène). Toujours selon lui, cette chaudière permet une réduction de 37% de la consommation de l'énergie primaire et une réduction de 49% des émissions de CO_2 par rapport à une chaudière classique au gaz naturel [23]. En effet, à productions d'électricité et de chaleur fixées, le coût énergétique d'un système PàC avec micro-cogénération est



FIG. 1.10 – Pile à combustible *Ene-Farm home fuel cell* type PEM d’une puissance de 20 kW thermique et 200 à 700 W électrique développée par Tokyo Gas et Panasonic. Elle est destinée au chauffage et à la production d’eau chaude sanitaire pour une résidence individuelle. Ce modèle est également disponible avec une PàC type SOFC (20% des ventes contre 80% pour les PEMFC) [23].

moins important que dans le cas d’une production « classique » d’électricité et de chaleur (par exemple : centrale thermique utilisant un cycle combiné + chaudière à gaz) [24]. Cette technologie a fait ses preuves en Asie, puisque depuis 2009 on compte 40.000 unités vendues, dont 20.000 par Panasonic. Bien que la maturité technico-économique de ces systèmes soit proche, ils restent encore aujourd’hui coûteux : ils sont actuellement vendus autour de 20.000 \$, quand une chaudière classique de même puissance se monnaie entre 1.000 et -pour les chaudières à condensation- 10.000 \$.

En France, cette technologie apparaît comme prometteuse pour couvrir les besoins des maisons individuelles neuves et rénovées, dans la perspective des futurs labels de performance énergétique (RT 2020 : bâtiment à énergie positive ou BEPOS³). De plus, l’utilisation d’hydrogène « vert » ouvre la possibilité d’obtenir un cycle de production et de chaleur décarboné. Dans ce sens, un consortium d’experts mené par GrDF et comprenant l’agence de l’environnement et de la maîtrise de l’énergie (ADEME) ainsi que l’industriel Viessmann s’intéresse au développement de cette technologie pour le marché français.

Depuis août 2014, trois systèmes développés par Viessmann (figure 1.11) sont testés dans un quartier de Forbach, en Moselle (57). Ces systèmes alimentent une maison individuelle, un ensemble de deux logements collectifs et une crèche. A l’issue de cette phase de tests, les résultats permettront une analyse plus fine quant au développement de cette technologie. En cas de résultat favorable, les PEMFC seront promues auprès des clients, des installateurs et des pouvoirs publics. Viessmann envisage même une mise sur le marché à partir de 2016.

L’alimentation électrique de secours. Il s’agit ici de groupes électrogènes d’une puissance électrique de l’ordre du kilowatt (de 1 à 10 kW) utilisés en cas de panne de courant dans les entreprises, les hôpitaux, les *data center*, etc. Ce segment est actuellement dominé par les groupes électrogènes constitués de moteurs thermiques alimentés par du carburant fossile

3. Les bâtiments à énergie positive (BEPOS) produisent davantage d’énergie qu’ils n’en consomment. Cela est rendu possible grâce à une faible consommation et à une production d’énergie à partir de renouvelable.



FIG. 1.11 – Pile à combustible *Vitocalor 300-P* de 20 kW thermique et 750 W électrique développée par Viessman. Elle est en cours de test à Forbach (57) en France. [25].

(essence, gazole, gaz naturel, GPL, fioul lourd) ou du biocarburant (provenant de la biomasse ou des filières huiles et alcool). Bien que ces systèmes ne fonctionnent que quelques heures par an, l'utilisation de PEMFC permet de limiter les émissions de gaz à effet de serre (et autres particules fines, nocives pour les voies respiratoires : SO_x , NO_x , etc. [26]).

L'alimentation électrique de sites isolés. Les PEMFC peuvent être utilisées comme moyen de production d'électricité (permanent ou temporaire) afin d'alimenter des équipements non raccordés au réseau électrique ou situés dans des zones où sa fiabilité⁴ n'est pas garantie (par exemple, pays en voie de développement ou réseaux insulaires).

Parmi les applications, on peut citer l'utilisation des PEMFC pour alimenter des antennes-relais de téléphonie mobile (par exemple, dans les massifs montagneux), des équipements de vidéo-surveillance, des systèmes de signalisation et d'éclairage, etc. Pour répondre à ces besoins, la société Axane a développé et commercialisé différents systèmes. La figure 1.12 présente un générateur électrique type PEMFC d'une puissance nominale de 2.4 kW. Il s'adapte à l'alimentation de différents équipements et propose une autonomie de quatre semaines (à 1 kW environ).

Ainsi, les PEMFC s'adaptent à différentes applications (transports, stationnaires et portables) qui requièrent entre quelques kW et un MW de puissance électrique. Parmi les différents marchés, on notera la volonté des constructeurs automobiles de commercialiser des véhicules électriques équipés de PEMFC. En effet, cette technologie est complémentaire de celle des batteries et représente une alternative sérieuse aux moteurs thermiques. Bien que les progrès technologiques soient constants, la commercialisation à grande échelle des PEMFC reste limitée.

4. Un réseau électrique fiable signifie que les consommateurs bénéficient, de manière permanente, d'une alimentation électrique à la tension et à la fréquence adéquates.

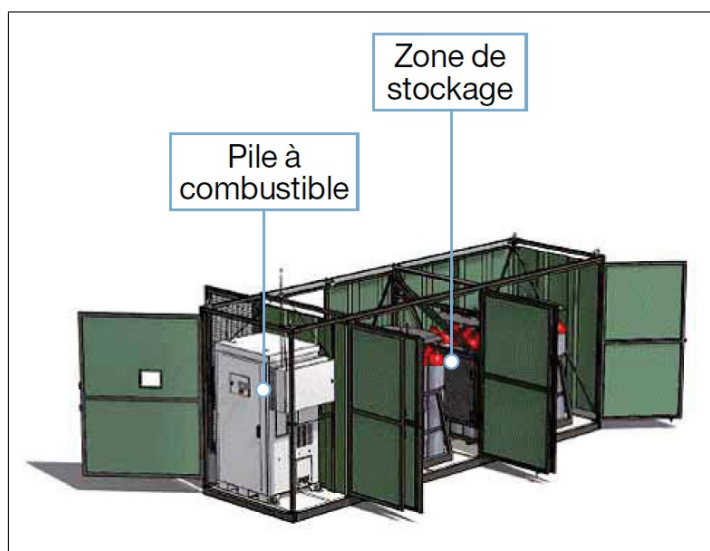


FIG. 1.12 – Générateur électrique PEMFC *Hydrogen Energy System Cube-A* développé par Axane. Il est utilisé dans l'alimentation de sites isolés et propose une puissance nominale de 2.4 kW. Une autonomie de quatre semaines peut être atteinte pour un fonctionnement à 1 kW (spécifications communiquées en octobre 2013) [27].

1.1.2 Verrous technologiques

Bien que les PEMFC présentent de nombreux avantages, quelques barrières subsistent pour créer une industrie compétitive. Parmi les principaux verrous qu'il reste à lever : diminuer le coût des systèmes, améliorer leur durée de vie et développer la filière hydrogène.

1.1.2.1 Filière hydrogène : production, stockage et distribution

L'hydrogène est l'élément le plus simple et le plus abondant de l'univers. En revanche, il n'existe pas, isolé, à l'état naturel mais il est toujours lié à un autre élément : principalement le carbone et l'oxygène.

La production d'hydrogène. Actuellement, la production annuelle d'hydrogène avoisine les 60 millions de tonnes (soit environ 140 Mtep⁵) [28]. Par comparaison, les besoins énergétiques français pour les transports, pour l'année 2013, se sont élevés à près de 49 Mtep⁶ [29]. Toutefois, cet hydrogène se destine essentiellement à l'industrie chimique et pétrochimique. La production d'ammoniac (NH_3), qui se fait essentiellement par synthèse directe à partir de dihydrogène et de diazote (N_2), représente environ 50% de la consommation mondiale d'hydrogène [30]. A partir de différentes matières premières, plusieurs procédés permettent de produire de l'hydrogène. Malheureusement, l'essentiel de la production actuelle est issu de matières fossiles : l'obtention

5. Mtep : millions de tonnes d'équivalent pétrole. Il s'agit d'une unité de mesure qui correspond au pouvoir calorifique d'une tonne de pétrole (soit 1 tep vaut environ 42 GJ).

6. De manière simplifiée, si l'hydrogène produit dans le monde était destiné à alimenter des véhicules équipés de PEMFC, cela couvrirait près de trois fois les besoins du parc automobile français (soit 120 millions de véhicules contre 1 milliard d'automobiles en circulation dans le monde).

d'hydrogène à partir du reformage du méthane (1.1) est la technique la plus économique et la plus répandue (environ 48% de la production totale) [31].



On retrouve ensuite la production d'hydrogène à partir d'huiles (hydrocarbures liquides) et de charbon avec respectivement 30% et 18% de la production totale [31, 32]. Ces modes de production sont polluants puisqu'ils émettent du CO_2 et d'autres gaz à effet de serre. La mise au point de procédés de capture de CO_2 (*Carbon Capture and geological Storage*, CCS) peut permettre de réduire, à court et moyen terme, l'impact environnemental de la production d'hydrogène à partir d'énergies fossiles.

Parmi les autres modes de production, l'électrolyse de l'eau offre la possibilité de produire de l'hydrogène à partir d'électricité décarbonnée. L'électrolyse de l'eau (1.2), est une technique qui permet de décomposer une molécule d'eau (H_2O) en dihydrogène (H_2) et en dioxygène (O_2) grâce à un courant électrique. La surproduction d'électricité renouvelable ou nucléaire serait à l'avenir un moyen de produire de l'hydrogène « vert », peu ou pas carboné.



Avec de faibles rendements d'électrolyseur, cet hydrogène reste coûteux [33]. De nombreux efforts sont fait pour améliorer ce rendement, notamment en fonctionnant dans des conditions de pression et de température élevées [33–35]. En revanche, ces conditions favorisent les dégradations des matériaux et limitent la durée de vie des électrolyseurs [32].

Le stockage de l'hydrogène. L'hydrogène a une densité énergétique massique de 143 MJ/kg , ce qui est trois fois plus important que les hydrocarbures liquides (gazole, essence, GPL butane, GPL propane, etc.). En volume, la densité d'énergie est de 5.6 MJ/l pour de l'hydrogène à 700 *bar*, ce qui est trois fois plus faible que ces mêmes hydrocarbures liquides [36]. Même à haute pression, ces chiffres traduisent la difficulté de stocker de l'hydrogène gazeux face aux carburants liquides et même au gaz naturel. La liquéfaction de l'hydrogène permet d'améliorer la quantité d'énergie contenue dans un litre d'hydrogène (elle passe à 10.1 MJ/l) mais le processus de liquéfaction est plus énergivore et requiert des installations complexes [32]. En effet, l'hydrogène devient liquide à $-253^\circ C$, ce qui nécessite entre 10 et 40% de puissance supplémentaire par rapport à la compression [37] si bien que l'hydrogène liquide est jusqu'à deux fois plus cher que l'hydrogène comprimé [38]. Le stockage de l'hydrogène comprimé dans des réservoirs reste aujourd'hui la solution la plus répandue, bien que d'autres techniques de stockage soient en cours de développement.

Parmi les solutions alternatives, on retrouve le stockage sous forme solide. Après sa production, l'hydrogène peut être stocké « dans » différents composés de haute capacité (c.-à-d. avec une grande surface spécifique) : les hydrures métalliques [39, 40], les alliages métalliques à base de magnésium [41], quelques matériaux à base de carbone [42], ou d'autres hydrures complexes à base de bore et d'aluminium [43, 44]. Selon leurs structures, ces métaux sont capable de créer une liaison chimique avec l'hydrogène. A faible température, l'hydrogène et le métal sont liés, tandis que l'hydrogène gazeux se libère lorsque le solide est chauffé. La quantité d'hydrogène stockée peut alors atteindre entre 8 et 20% de la masse du solide [44]. A noter que la diffusion de l'hydrogène à travers le solide peut conduire à une fragilisation des matériaux [45, 46]. Pour des raisons de sécurité, ce type de stockage doit faire l'objet d'une maintenance régulière.

La distribution de l'hydrogène. Différentes options existent quant au transport et à la distribution de l'hydrogène. Il peut être acheminé sous forme gazeuse ou liquide et transporté par camions ou par pipelines. La compétitivité de chaque technique dépend du volume d'hydrogène transporté mais également de la distance à couvrir. Les pipelines sont caractérisés par un faible coût de fonctionnement mais nécessitent des infrastructures importantes et de lourds investissements. Cette méthode est préférée pour un volume de transport important sur de très longues distances. Il existe aujourd'hui plusieurs milliers de kilomètres de pipelines, à travers le monde, qui sont utilisés pour acheminer de l'hydrogène pour le compte de l'industrie chimique et pétrochimique. Parmi les réseaux de distribution les plus importants, on retrouve le réseau nord européen géré par Air Liquide (figure 1.13). Il est constitué de 879 km de pipelines transportant de l'hydrogène, dans une zone qui s'étend du sud des Pays-Bas au nord de la France en passant par la Belgique.

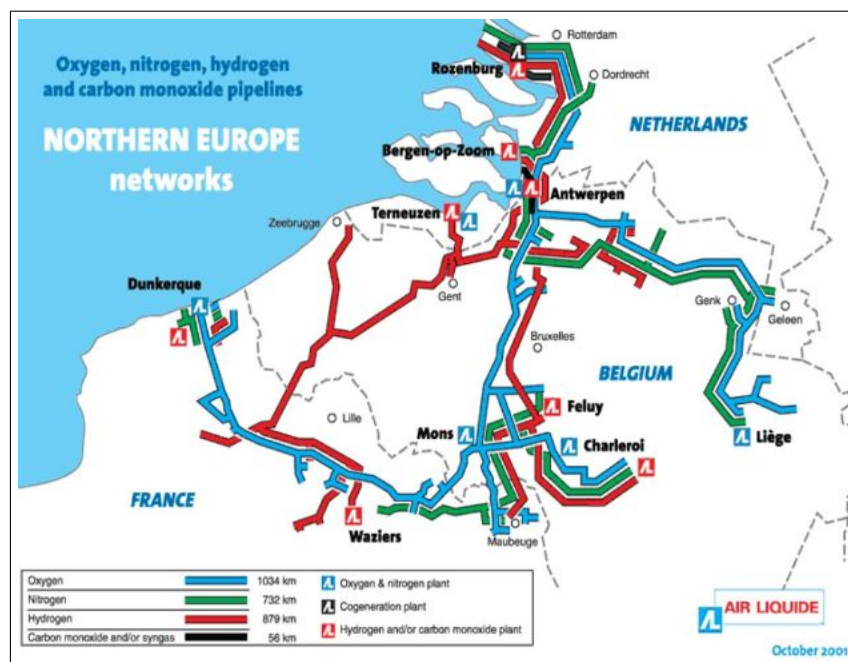


FIG. 1.13 – Réseaux de distribution nord-européen gérés par Air Liquide avec de l'oxygène (en bleu : 1.034 km), de l'azote (en vert : 732 km), de l'hydrogène (en rouge : 879 km) et du monoxyde de carbone (en noir : 56 km) circulant dans des pipelines [47].

En supposant que les véhicules équipés de PàC arrivent sur le marché de manière massive, il faudra rapidement développer des infrastructures pour la distribution au grand public, pour le moment quasi inexistantes. Dans un premier temps, il serait judicieux de proposer des unités de production et de distribution décentralisées qui minimisent les investissements. A plus long terme, la stratégie pourrait être de centraliser la production avec un réseau de distribution ramifié et plus étendu. A noter qu'il n'existe pas une seule et unique stratégie de développement mais que plusieurs scénarios peuvent être envisagés. Plusieurs auteurs [30, 32, 48, 49] se sont intéressés aux différentes options qui nous seront offertes pour le développement d'une filière hydrogène durable. Mais en parallèle, il nous faudra répondre aux deux verrous technologiques majeurs et souvent interdépendants : le coût et la durée de vie des systèmes PEMFC.

1.1.2.2 Coût de fabrication des systèmes PEMFC

Les coûts du système (figure 1.14) comprennent les coûts liés au *stack* et aux différents auxiliaires (compresseur, système de refroidissement, humidificateur d'air, etc.). Le coût du *stack* seul représente environ 50 % du coût total du système. Comme illustré figure 1.15, les électrodes (platine + carbone) comptent pour environ la moitié du prix d'un *stack*.

C'est pour cette raison que de nombreux efforts ont été faits ces dernières années, pour diminuer la quantité de platine utilisée dans la fabrication des électrodes : celle-ci a été divisée par 2 depuis 2006. Par conséquent, le coût par unité de puissance des systèmes PEMFC atteignait 55 \$/kW en 2014 contre 124 \$/kW en 2006⁷ [50].

Toutefois, le coût actuel (55 \$/kW) est éloigné de celui fixé en 2006 par le département américain à l'énergie (*Department of Energy*, DoE), qui envisageait un coût de 30 \$/kW pour l'année 2015. Au cours de l'année 2012, ces objectifs ont été réévalués pour cibler un coût de production de 40 \$/kW⁸ à l'horizon 2020 (figure 1.14). L'objectif final reste 30 \$/kW mais aucune date n'est aujourd'hui avancée. La principale cause de cette réévaluation est liée à la quantité de platine aux électrodes qui n'a pas diminuée. Elle atteint aujourd'hui 0.2 mg_{Pt}/cm² (dans les meilleurs scénarios) et une baisse en deçà n'est pour l'instant possible qu'au détriment des performances et de la durée de vie [50].

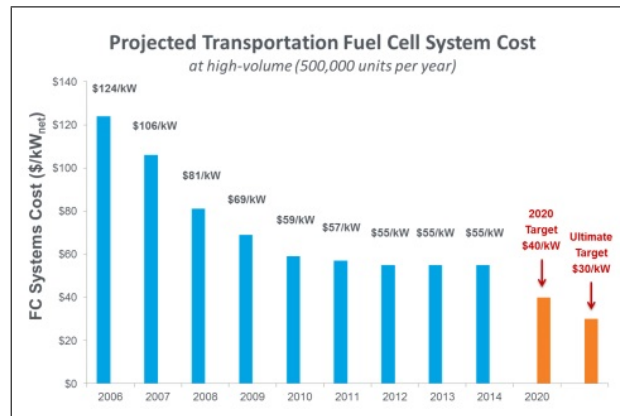


FIG. 1.14 – Coût d'un système PEMFC en \$/kW depuis 2006 avec un objectif de 30 \$/kW. Estimations faites par le DoE pour un volume de production de 500.000 unités/an d'un système de 80 kW_{net} destiné aux applications automobiles [50].

1.1.2.3 Durée de vie des PEMFC

La compétitivité des PEMFC passe également par une augmentation de la durée de vie des systèmes. Les différents programmes de développement soutenus par les gouvernements américain, japonais et européens veulent garantir, d'ici 2020, une durée de vie minimale de 40.000 heures pour les applications stationnaires. Pour l'application automobile, l'objectif est

7. Ces coûts sont obtenus par projection sur la base d'une production de 500.000 unités par an d'un système de 80 kW_{net} destiné à l'application automobile.

8. Ces projections ont été réalisées pour des systèmes bénéficiant de la technologie disponible en 2012 (membrane, électrodes, plaques de distribution, etc.). Les spécifications sont détaillées dans les récents rapports du département américain à l'énergie (DoE) [50].

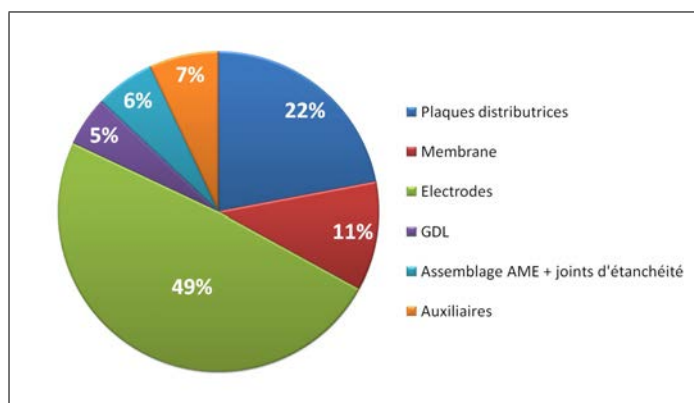


FIG. 1.15 – Répartitions des coûts d'un *stack* selon les différents éléments constitutifs. Données issues du DoE [50].

d'afficher une durée de vie de 5.000 heures (soit 250.000 km environ) afin de se rapprocher des durées de vie des moteurs thermiques [51]. En général, le critère qui définit la fin de vie des PEMFC, c'est une chute de performance du système de 10% par rapport au début de vie [50].

Entre 2004 et 2012, un programme mené par le DoE et accompagné de plusieurs industriels, a permis de mettre sur les routes des États-Unis 183 véhicules alimentés par des PàC et d'équiper 25 stations de ravitaillement en hydrogène. Ces véhicules ont parcouru 5.8 millions de kilomètres (154.000 heures) à travers plus de 500.000 trajets. Dans un rapport publié en 2012 [52], les données collectées ont permis de déterminer que pour les systèmes fabriqués après 2009, la durée de vie pouvait atteindre 2.000 à 2.500 heures. Ce rapport liste les principales causes de la dégradation prématurée des systèmes : les phases de démarrage/arrêt, les variations brusques et répétées de puissance lors des phases accélération/freinage et les dégradations liées aux impuretés contenues dans l'hydrogène.

Afin de comprendre les enjeux techniques liés à l'amélioration de la durée de vie des PEMFC, il faut rappeler leur principe de fonctionnement.

1.1.3 Principe de fonctionnement d'une cellule PEMFC élémentaire

Dans la suite, l'expression « pile » pourra être utilisée pour désigner selon le contexte, une cellule élémentaire ou un *stack*.

Une cellule élémentaire (figure 1.16) est constituée de deux électrodes en contact avec une membrane polymère solide qui joue le rôle d'électrolyte. Le polymère utilisé est conducteur ionique et isolant électronique. Les électrodes sont le siège des demi-réactions électrochimiques.

A l'anode (1.3), la réaction d'oxydation de l'hydrogène (*Hydrogen Oxidation Reaction*, HOR) produit deux protons (H^+) et deux électrons (e^-). Par convention, la référence choisie par les électrochimistes est l'électrode standard à hydrogène⁹ (*Standard Hydrogen Electrode*, SHE) et le potentiel du couple H^+/H_2 vaut 0 V.

9. L'électrode réversible à hydrogène (*Reversible Hydrogen Electrode*, RHE) est généralement préférée à la SHE. Elle est de mise en œuvre plus simple car contrairement aux SHE, les RHE peuvent être directement plongées dans l'électrolyte (cf. chapitre 3).

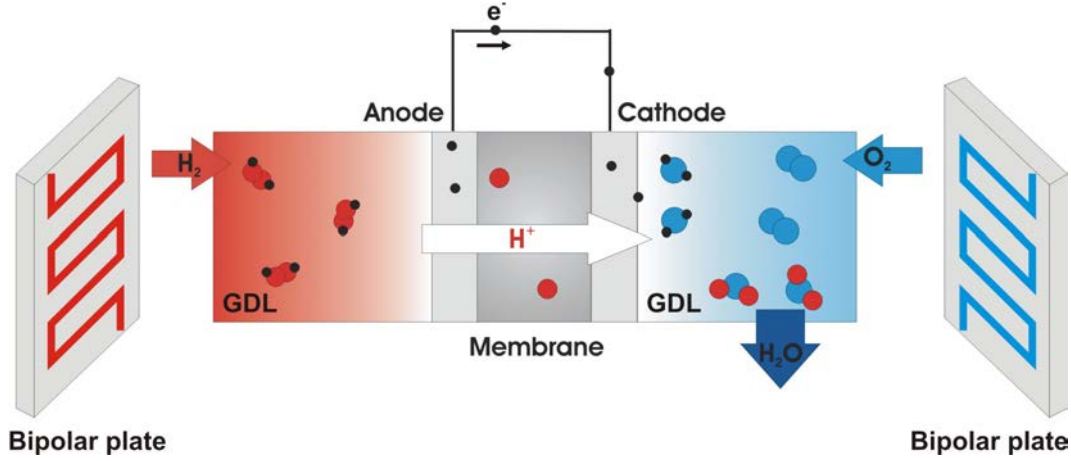
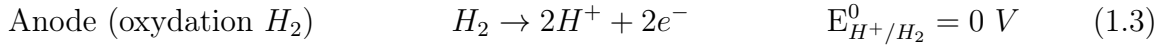
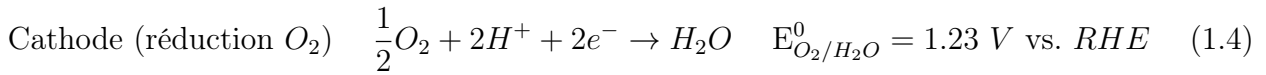


FIG. 1.16 – Schéma de principe d'une PEMFC.



Les protons vont traverser l'électrolyte et rejoindre la cathode. Les électrons quant à eux, circulent dans le circuit électrique extérieur et rejoignent la cathode. A la cathode, les protons et les électrons issus de la réaction HOR (1.3) participent à la réaction de réduction de l'oxygène (*Oxygen Reduction Reaction*, ORR) (1.4).



La réaction globale entre l'hydrogène et l'oxygène (1.5) est à l'origine de la formation d'eau et s'accompagne d'une production d'électricité et de chaleur (réaction exothermique).



De chaque côté de cet assemblage membrane-électrodes (AME), on retrouve des diffuseurs poreux (*Gas diffusion layer*, GDL) dont le rôle est d'assurer, entre autres, une répartition uniforme des réactifs sur la surface des électrodes. Les plaques distributrices (ou *bipolar plate*) permettent l'acheminement des réactifs et l'évacuation des produits. Une description plus détaillée de ces différents éléments est proposée dans la section 1.2.

1.1.4 Aspects thermodynamiques

Puisque les PEMFC sont des convertisseurs d'énergie, la thermodynamique est le premier outil pour analyser la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. En effet, la thermodynamique permet de déterminer le potentiel électrique maximal généré par la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène. Dans la pratique, les performances des PEMFC sont inférieures à cette limite thermodynamique et il est nécessaire de prendre en compte les aspects cinétiques et de transport.

1.1.4.1 Tension de cellule réversible

Selon le premier principe de la thermodynamique, lors de toute transformation, l'énergie se conserve. La forme générale du premier principe (1.6) traduit le fait que les variations d'énergie d'un système (dE) correspondent à des échanges de chaleur (δQ) et/ou de travail (δW). La forme différentielle particulière (δ) utilisée pour le travail et la chaleur signifie que ces grandeurs ne sont pas des fonctions d'état et que leurs variations dépendent du chemin suivi lors de la transformation.

$$dE = \delta Q + \delta W \quad (1.6)$$

Les PàC peuvent être considérées comme des systèmes ouverts (échange de matière et d'énergie). En régime permanent, le premier principe (1.6) peut donc être exprimé (1.7) en utilisant la fonction enthalpie (H) :

$$\Delta H = Q + W \quad (1.7)$$

En ce qui concerne les PàC, ce qui nous intéresse est de connaître la quantité maximale d'énergie électrique que l'on peut produire à partir de la réaction de combustion de l'hydrogène (1.5). Dans le cas d'une réaction chimique à température et pression constantes, l'enthalpie de réaction $\Delta_r H(T, P)$ permet d'avoir accès à la quantité d'énergie maximale pouvant être récupérée sous forme de chaleur et d'électricité. Elle se calcule à partir des enthalpies de formation $\Delta_f H(T, P)$ des espèces mises en jeu. Dans le cas de la combustion de l'hydrogène (1.5), nous avons une enthalpie de réaction donnée par l'équation (1.8) où P_i désigne la pression partielle de chaque espèce ($i = H_2O, H_2, O_2$).

$$\Delta_r H(T, P_i) = \Delta_f H_{H_2O} - \Delta_f H_{H_2} - \frac{1}{2} \Delta_f H_{O_2} \quad (1.8)$$

Pour les espèces H_2 et O_2 , les enthalpies de formation sont nulles dans les conditions standards ($T^0 = 298 \text{ K}$ et $P^0 = 10^5 \text{ Pa}$). L'enthalpie de réaction est égale à l'enthalpie de formation de l'eau et sa valeur dépend de la phase dans laquelle celle-ci se trouve (liquide ou vapeur). Dans les conditions standards, les valeurs d'enthalpies de réaction sont données par les équations (1.9) pour l'eau liquide et (1.10) pour l'eau sous forme vapeur [53].

$$\Delta H_{liq}^0 = -285.83 \text{ kJ/mol}_{H_2} \quad (1.9)$$

$$\Delta H_{vap}^0 = -241.82 \text{ kJ/mol}_{H_2} \quad (1.10)$$

Pour les PEMFC, la thermodynamique nous apprend en outre que même dans le meilleur des mondes, toute cette énergie libérée ne peut pas être transformée en travail utile : d'après le second principe, même dans le cas d'une transformation réversible, une partie de l'énergie libérée lors de la réaction va être transformée en chaleur et l'autre part sera convertie en travail. Ce second principe peut s'exprimer à l'aide de deux fonctions d'état appelées entropie (S) et enthalpie libre (ou énergie de Gibbs, notée G). La variation de l'enthalpie libre ΔG (1.11), donne le travail net exploitable dans des conditions réversibles. Elle se calcule à partir des variations d'enthalpie ΔH et d'entropie ΔS :

$$\Delta G(T, P_i) = \Delta H(T, P_i) - T \Delta S(T, P_i) \quad (1.11)$$

Ainsi, le travail électrique maximal (W_{elec}) que le système peut fournir (compté positivement), à température et pression constantes, est donné par :

$$W_{elec} = -\Delta G(T, P_i) \quad (1.12)$$

Pour en arriver à ce point, nous avons fait l'hypothèse que la température et la pression sont constantes durant le processus ce qui est raisonnable dans le cas des PEMFC.

L'habilité d'un système à fournir un travail électrique en déplaçant une charge Q , mesurée en Coulombs (C), face à une différence de potentiel E en volts (V) est donnée par :

$$W_{elec} = EQ \quad (1.13)$$

Si l'on considère que ces charges sont des électrons, Q devient :

$$Q = nF \quad (1.14)$$

avec n le nombre de moles d'électrons transférés ($n = 2$ pour la réaction (1.5)) et F la constante de Faraday. En combinant les équations (1.12), (1.13) et (1.14) il apparaît :

$$E_{th} = \frac{-\Delta G(T, P_i)}{nF} \quad (1.15)$$

Dans les conditions standards et pour une production d'eau liquide, on a :

$$\Delta G^0 = -237.1 \text{ kJ/mol}_{H_2} \quad (1.16)$$

Dans les conditions de saturation, la valeur de l'enthalpie libre est identique pour l'eau liquide et la vapeur d'eau [4]. Ainsi on peut déterminer E_{th}^0 , la tension de cellule réversible dans les conditions standards :

$$\begin{aligned} E_{th}^0 &= \frac{-\Delta G^0}{2F} \\ &= 1.23V \end{aligned} \quad (1.17)$$

Il s'agit là de la tension maximale d'une cellule PàC H_2/O_2 (PEMFC) obtenue dans les conditions standards. A noter que le terme réversible, utilisé ici, est synonyme d'équilibre. Une tension de cellule réversible désigne donc la tension produite par la PàC à l'équilibre thermodynamique. Lorsque la PàC débite du courant, cet équilibre est rompu. C'est pour cela que E_{th}^0 est aussi appelée tension réversible en circuit ouvert (*Open Circuit Voltage*, OCV). Par la suite, on différenciera en notant les tensions réversibles « E » et les tensions de cellules en fonctionnement (irréversibles) « U ».

En pratique, les PEMFC opèrent souvent dans des conditions différentes des conditions standards. La valeur de la tension de cellule réversible (E_{th}) dépend alors de la température (les effets de la pression sont négligeables dans la gamme de fonctionnement des PEMFC [54]). De plus, E_{th} est également dépendant de la concentration en réactifs.

Influence de la concentration en réactif sur E_{th} . Pour comprendre l'effet de la concentration sur la tension de cellule réversible, il faut introduire le concept de potentiel chimique. Le potentiel chimique (μ) mesure la variation d'enthalpie libre lorsque l'équilibre chimique d'un système change. On peut écrire :

$$\mu_i^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (1.18)$$

où μ_i^α représente le potentiel chimique d'une espèce i en phase α . L'équation (1.18) établit que μ_i^α peut exprimer de combien l'enthalpie libre augmente lorsque la concentration de l'espèce i augmente d'une quantité infinitésimale. On peut également exprimer le potentiel chimique en fonction de la concentration (activité) de l'espèce i (à la température T) et de son potentiel chimique dans les conditions standards μ_i^0 :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.19)$$

En combinant les équations (1.15), (1.18) et (1.19) et en les appliquant au cas des PEMFC, on peut écrire :

$$E_{th}(T, P_i) = E_{th}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \quad (1.20)$$

Ce résultat important (1.20) est aussi connu sous le nom d'*équation de Nernst*. Bien qu'appliquée au cas spécifique des PEMFC dans cette section, cette équation souligne comment la tension réversible d'un système électrochimique varie en fonction de la concentration des réactifs. Cette équation est donc la pièce maîtresse de l'analyse thermodynamique des systèmes électrochimiques. Et comme préconisé par O'Hayre et *al.* [54] :

« *Remember it forever.* »

E_{th} en conditions non-standards. Les PEMFC fonctionnent dans des conditions de température pouvant être éloignées des conditions standards. De ce fait, la température de fonctionnement a une influence sur la valeur de tension de cellule réversible. En supposant que l'hydrogène, l'oxygène et la vapeur d'eau se comportent comme des gaz parfaits, $\Delta G(T, P_i)$ est alors donnée par :

$$\Delta G(T, P_i) = \Delta G^0 - \int_{298K}^T \Delta S(T, P^0) dT + RT \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (1.21)$$

avec a_i l'activité des espèces i . Pour l'eau en phase liquide, l'activité $a_{H_2O, liq}$ est égale à 1. Pour les gaz, l'activité peut être calculée à partir la pression partielle P_i :

$$a_i = \frac{P_i}{P^0} \quad (1.22)$$

Dans la plage de température couverte par les PEMFC (c.-à-d. entre -10 et 100 °C), la variation d'entropie est négligeable. On reprend alors l'équation (1.21) en supposant que $\Delta S(T, P^0) \cong \Delta S^0$. En combinant les équations (1.21) et (1.15), Ramousse et *al.* [55] proposent une expression de la tension de cellule réversible (E_{th}) en fonction de la température et de la pression (concentration/activité), dans le cas où l'eau produite est sous forme vapeur (1.23) ou liquide (1.24).

$$E_{th}(T, P_i) = 1.184 - 23.10^{-5}(T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) \quad (1.23)$$

$$E_{th}(T, P_i) = 1.229 - 85.10^{-5}(T - 298) + \frac{RT}{2F} \ln \left(a_{H_2} a_{O_2}^{1/2} \right) \quad (1.24)$$

Ces expressions nous donnent donc la valeur de E_{th} en fonction de la température et de la concentration en réactifs dans le cas d'une production d'eau liquide (1.24) ou vapeur (1.23). Elles sont obtenues pour une gamme de température représentative du fonctionnement des PEMFC (-10 à 100 °C).

1.1.4.2 Performances et rendements

Le rendement électrique réversible (η_{rev}) d'une PEMFC peut être défini par le rapport entre le travail électrique (c.-à-d. ΔG) et la quantité d'énergie pouvant être convertie (c.-à-d. ΔH) :

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H_{vap}} \quad (1.25)$$

Dans l'équation (1.25), ΔH_{vap} fait référence au calcul du rendement réversible en prenant en compte le pouvoir calorifique inférieur (PCI). On obtient alors dans les conditions standards $\eta_{rev} = 0.98$. En utilisant le pouvoir calorifique supérieur (PCS) dans l'équation (1.25), on aurait $\eta_{rev} = 0.87$. La différence entre PCI et PCS correspond à la chaleur latente de vaporisation, soit la quantité d'énergie qu'il faut fournir au système pour faire passer l'eau de l'état liquide à vapeur.

Dans la pratique, le potentiel de cellule U est inférieur au potentiel réversible $E_{th}(T, P_i)$ donné par l'équation de Nernst (1.20). Pour une PEMFC en fonctionnement, la tension de cellule à l'OCV (U_{ocv}) est d'environ 1V contre 1.23V dans le cas réversible (E_{th}^0 , équation (1.17)). L'origine de la différence entre ces valeurs reste aujourd'hui encore discutée mais on peut citer les principaux phénomènes en jeux :

- La perméation (ou *crossover*) d'hydrogène à travers la membrane (anode vers cathode) engendre un potentiel mixte inférieur au potentiel thermodynamique du couple H_2/O_2 (1.20). En effet, l'hydrogène qui traverse va s'oxyder en présence du catalyseur et les électrons disponibles vont participer à la réduction de l'oxygène [56, 57]. Bien que l'électrolyte soit choisi pour sa conductivité protonique, il permet toutefois le passage d'un faible flux d'électrons pouvant générer des courants internes [58].
- Les réactions d'oxydation réversibles à la cathode qui impliquent le platine (Pt/PtO) [57] et le carbone [2]. Ces réactions vont avoir tendance à diminuer le potentiel de l'électrode en le ramenant vers les potentiels d'équilibre de ces réactions.
- Les réactions liées aux impuretés (par exemple, le CO présent dans l'hydrogène).

Lorsque la PEMFC produit du courant, le potentiel de cellule va diminuer lorsque le courant augmente. Ces chutes de tension (ou surtensions) sont dues à l'irréversibilité des demi-réactions, aux limitations de transferts de masse et à la résistance ohmique de l'électrolyte.

Les surtensions d'activation η_{act} correspondent à la fraction de la tension de cellule consommée pour initier les demi-réactions électrochimiques et surpasser les barrières d'activation. Pour l'HOR (1.3), la surtension d'activation augmente le potentiel de l'anode et elle est comptée positivement : $\eta_{act,A} \geq 0$. Pour l'ORR (1.4), la surtension d'activation diminue le potentiel de la cathode et elle est comptée négativement : $\eta_{act,C} \leq 0$. La tension de cellule étant définie par la différence de potentiels entre les deux électrodes, la surtension totale est donnée par :

$$\eta_{act} = \eta_{act,A} - \eta_{act,C} \quad (1.26)$$

Pour les PEMFC, $|\eta_{act,C}|$ est beaucoup plus grand que $|\eta_{act,A}|$, puisque la cinétique de l'ORR est plus lente que l'HOR (au moins six ordres de grandeur entre les deux [54]). La surtension d'activation peut être réduite en augmentant : la concentration en oxygène (alimenter la PEMFC en oxygène pur plutôt qu'en air), la température, la surface spécifique des électrodes et l'activité du catalyseur. Les catalyseurs les plus répandus aujourd'hui sont ceux à base de platine.

Il faut noter que les surtensions d'activation, telles qu'elles sont écrites dans ce chapitre et en accord avec la relation de *Butler-Volmer* décrite par la relation (1.48), englobent également les limitations dues aux transferts de masse/concentration susceptibles de se produire dans deux cas :

- A forte densité de courant. Une mauvaise évacuation de l'eau produite à la cathode peut conduire à son accumulation dans les couches poreuses (GDL et électrode). La présence de cette eau limite l'acheminement de l'air vers les sites réactionnels. La réaction électrochimique peut alors s'avérer insuffisante pour fournir le courant requis par la charge.
- Lorsque les gaz sont consommés, leur concentration et leur pression partielle diminuent le long des canaux et des couches poreuses. Cet appauvrissement localisé (en sortie) de réactif est à l'origine d'une baisse de performance et peut se produire quelque soit la densité de courant de fonctionnement. A noter qu'un déficit local de l'hydrogène peut s'accompagner de dégradations irréversibles causées à la cathode (cf. chapitre 2).

Il est généralement admis qu'il n'existe pas une unique méthode qui permette d'estimer les surtensions liées aux transferts de masse mais plusieurs approches de natures empiriques, semi-empiriques ou théoriques [10, 58–60].

La chute ohmique η_{ohm} est liée au transport de charges (protons et électrons) à travers la cellule. Les matériaux conducteurs constituant les PEMFC ne sont pas parfaits : ils ont chacun une résistance intrinsèque au transport de charge. La somme de ces résistances est notée R . La surtension qui en résulte obéit à la loi d'Ohm (1.27).

$$\eta_{ohm} = R.j \quad (1.27)$$

Pour les PEMFC, le transport de protons à travers la membrane est plus limitant que le transport d'électrons. De ce fait, on considère que la source principale de la chute ohmique est la résistance protonique de la membrane. La conductivité protonique de la membrane dépend de son état d'hydratation et la valeur de R est donc dépendante des conditions opératoires.

Parmi les autres résistances souvent négligées, on peut citer les résistances de contact entre les différents éléments de la cellule et les résistances liées aux transports de charges au niveau des couches poreuses (électrodes et GDL).

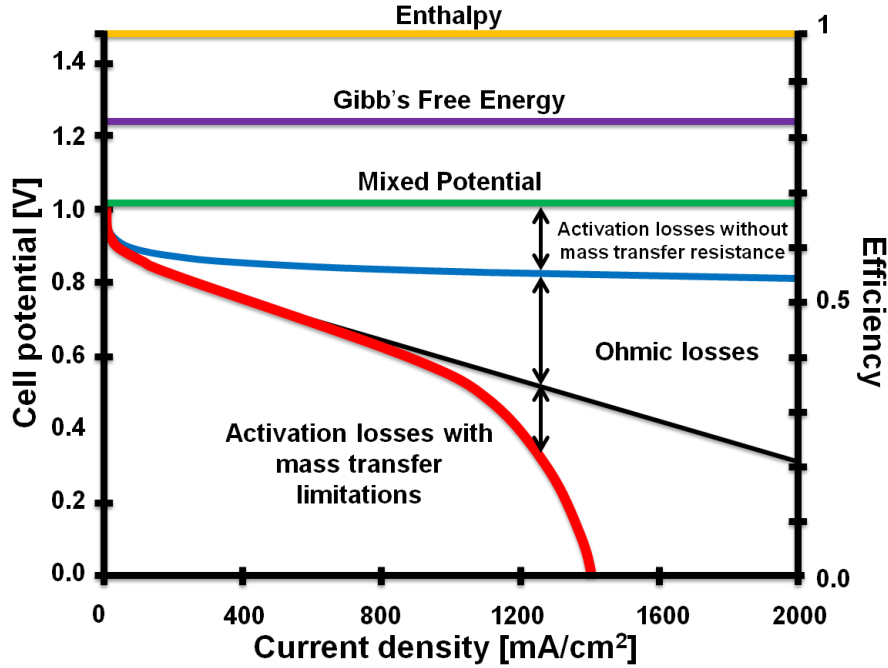


FIG. 1.17 – Courbe de polarisation (ou intensité-potentiel, en rouge) et contributions des principales surtensions pour une PEMFC. L'ordonnée à droite permet de lier, pour la courbe de polarisation proposée, le rendement de cellule en fonction de la densité de courant. (figure adaptée à partir de [4]).

La figure 1.17 représente l'évolution de la tension de cellule en fonction de la densité de courant (ou courbe de polarisation) ainsi que les contributions des principales surtensions pour une PEMFC. La tension de cellule U est donc donnée par :

$$U = U_{ocv} - \eta_{act} - \eta_{ohm} \quad (1.28)$$

La plupart des auteurs font toutefois une distinction entre les surtensions d'activation (η_{act}) et les surtensions de concentration (η_{conc}). La relation (1.28) devient alors :

$$U = U_{ocv} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (1.29)$$

Potentiels d'électrode. Dans la pratique, la tension de cellule est mesurée à partir de la différence de potentiels entre les deux électrodes :

$$U = V_m^c - V_m^a \quad (1.30)$$

Toutefois, les électrodes sont séparées par une membrane (électrolyte) qui nécessite de prendre en compte les potentiels aux interfaces membrane/cathode et membrane/anode.

Lorsque l'on plonge un métal (m) dans un électrolyte (e), il existe une différence de potentiel (ddp) interfaciale égale à la différence des potentiels internes (ou potentiels de Galvani) des

deux phases. Cette ddp est localisée à l'interface électrode/électrolyte sur une faible distance qui dépend de la nature des phases en présence [61]. Selon Reiser et *al.* [62], on peut exprimer trois potentiels distincts dans une PEMFC :

- les potentiels d'électrodes côté anode V_m^a et cathode V_m^c , qui représentent pour chaque électrode la ddp entre la phase interne du métal qui conduit les électrons et la phase interne de l'électrolyte qui conduit les protons,
- le potentiel de l'électrolyte V_e , noté ϕ dans [62], supposé constant dans l'épaisseur de la membrane.

On peut donc réécrire l'équation (1.30) en exprimant U en fonction des différences de potentiels ($V_m^{a,c} - V_e$) aux interfaces électrolyte/électrodes. On a donc :

$$U = (V_m^c - V_e) - (V_m^a - V_e) \quad (1.31)$$

Par la suite, on désignera respectivement ϕ^a et ϕ^c les différences de potentiels ($V_m^a - V_e$) et ($V_m^c - V_e$) :

$$\phi^a = V_m^a - V_e \quad (1.32)$$

$$\phi^c = V_m^c - V_e \quad (1.33)$$

Pour plus de simplicité, ϕ^a et ϕ^c seront respectivement appelés potentiel à l'anode et potentiel à la cathode. Notre expression (1.31) devient alors :

$$U = \phi^c - \phi^a \quad (1.34)$$

Les électrodes ayant une bonne conductivité électronique, V_m^a et V_m^c sont supposés homogènes le long des électrodes.

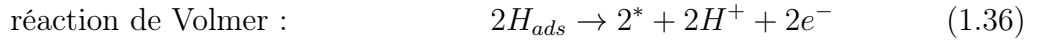
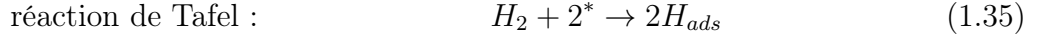
Potentiel de l'électrolyte. Lors d'un fonctionnement en régime stationnaire d'une cellule correctement alimentée en réactifs, le potentiel de l'électrolyte V_e , peut être considéré comme homogène le long de la cellule (on suppose que les produits de réactions sont correctement évacués et que seul de l'hydrogène circule côté anode). Mais certaines conditions de fonctionnement peuvent entraîner une hétérogénéité dans la distribution du potentiel de l'électrolyte le long de la cellule. Ces hétérogénéités peuvent conduire à une augmentation locale et simultanée (même à tension fixée) de ϕ^a et ϕ^c que la simple mesure de tension ne permet pas déceler. Une augmentation importante de ces potentiels peut être à l'origine d'une dégradation irréversible de l'AME (principalement à la cathode) [4, 62, 63]. Pour étudier ces phénomènes, il faut alors introduire une troisième électrode, dite de référence, permettant de mesurer le potentiel de l'électrolyte par rapport à un potentiel de référence connu et stable [64]. Dans la section 1.2 nous verrons plus en détails les principales causes et les principaux effets de ces pics de potentiel à l'anode et (surtout) à la cathode. Dans le chapitre 3, nous présenterons le dispositif expérimental nous permettant de mesurer ϕ^a et ϕ^c par l'intermédiaire d'électrodes de référence.

1.1.4.3 Mécanismes réactionnels

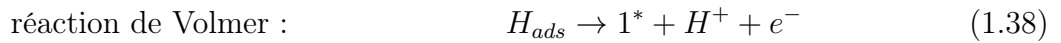
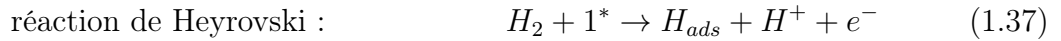
Dans la sous-section 1.1.3, nous avons présenté les demi-réactions qui se déroulent à l'anode (1.3) et à la cathode (1.4). Dans la réalité, les mécanismes réactionnels sont plus complexes et ceux-ci s'effectuent en plusieurs étapes aux niveaux des interfaces électrodes/électrolyte.

Réaction d'oxydation de l'hydrogène, HOR. A l'anode, la réaction d'oxydation de l'hydrogène catalysée par le platine peut être décrite selon deux mécanismes [65] :

1. Tafel-Volmer : la molécule de dihydrogène est adsorbée sur le platine par un processus purement chimique (1.35). Les adatoms (H_{ads}) sont oxydés dans un second temps (1.36). Un astérisque (*) représente un site d'adsorption sur le Pt [66].



2. Heyrovski-Volmer : le dihydrogène se sépare en un atome d'hydrogène qui s'adsorbe sur le platine, tandis que le second atome est libéré sous forme de proton (1.37) : il s'agit là d'une combinaison entre un processus chimique et électrochimique [67]. L'adatom (H_{ads}) est ensuite oxydé à son tour (1.38).



Les contributions respectives de ces deux mécanismes restent aujourd'hui encore discutées. Les mesures réalisées et les modèles développés montrent une sensibilité au chargement en platine, à l'orientation de ses faces cristallographiques et à la nature de l'électrolyte [4, 66, 68–70].

Réaction de réduction de l'oxygène, ORR. A l'instar de l'HOR, l'ORR sur le platine n'est pas un processus direct. De nombreux modèles ont proposé différents mécanismes réactionnels dont certains sont discutés dans [71, 72]. La figure 1.18 permet de résumer les nombreux mécanismes réactionnels de l'oxygène sur le platine (en milieu acide) que l'on trouve dans la littérature.

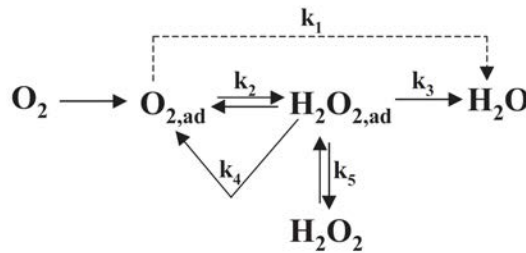


FIG. 1.18 – Mécanismes réactionnels de la réduction de l'oxygène sur le Pt en milieu acide [73].

La molécule de dioxygène adsorbée sur le platine peut (i) être électrochimiquement réduite pour former directement de l'eau (k_1) ou (ii) former des peroxydes d'hydrogène adsorbés (k_2). Dans ce dernier cas, les peroxydes adsorbés peuvent former de l'eau (k_3), être décomposés (chimiquement) à la surface de l'électrode (k_4) ou désorbés dans la solution (k_5). Même très faible,

la production de peroxydes d'hydrogène peut être à l'origine de la dégradation du ionomère dans la membrane (cf. § 1.2.1.1) ou du carbone dans les couches de diffusion (cf. § 1.2.3.1).

Dans le cas des PEMFC, l'ORR est identifiée comme étant la cinétique limitante [74, 75]. On peut citer comme raisons principales :

1. la diffusion de l'oxygène dans les couches poreuses est plus lente que celle de l'hydrogène, particulièrement quand de l'air est utilisé (teneur en oxygène de l'ordre de 21%).
2. la cinétique de réaction de l'ORR est « lente » comparée à celle de l'HOR.

1.1.4.4 Cinétiques de réaction

On considère une électrode où, pour un couple oxydant/réducteur, se déroule la réaction suivante :



Cette réaction est à l'origine d'un courant d'oxydation (j_{ox}) et d'un courant de réduction (j_{red}), selon le sens de l'équation (1.39). Le courant faradique net (j_f^{net}) est défini par la différence entre la quantité d'électrons produit par la réaction d'oxydation (j_{ox}) et la quantité d'électrons que consomme la réaction de réduction (j_{red}) :

$$j_f^{net} = j_{ox} - j_{red} \quad (1.40)$$

A l'équilibre (c.-à-d. $\eta_{act} = 0$), les cinétiques des deux réactions sont égales. La densité nette de courant faradique (j_f^{net}) vaut alors zéro :

$$j_f^{net} = j_{ox} - j_{red} = 0 \quad (1.41)$$

On peut alors définir la densité de courant j_0 à l'équilibre par :

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

En supposant que les réactions électrochimiques sont d'ordre 1, les densités de courant liées à la réaction d'oxydation (1.43) et à la réaction de réduction (1.44) s'écrivent à partir des constantes de vitesse des réactions k_{red} et k_{ox} , et des concentrations des espèces produites par l'oxydation et la réduction c_{ox} et c_{red} .

$$j_{ox} = nF \cdot k_{ox} \cdot c_{red} \quad (1.43)$$

$$j_{red} = nF \cdot k_{red} \cdot c_{ox} \quad (1.44)$$

On a rappelé précédemment que ces réactions d'oxydation et de réduction nécessitent un processus d'activation. La surtension d'activation (η_{act}) peut être définie par la différence entre le potentiel de l'électrode V_m et le potentiel d'équilibre du couple redox $E_{ox/red}$:

$$\eta_{act} = V_m - E_{ox/red} \quad (1.45)$$

La théorie des complexes activés (présentée plus longuement dans [4, 10, 53, 54]) nous permet de réécrire nos équations (1.43) et (1.44) qui deviennent ¹⁰ :

$$j_{ox} = j_0 \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_{act}}{RT}\right) \quad (1.46)$$

$$j_{red} = j_0 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta_{act}}{RT}\right) \quad (1.47)$$

Ici, le terme α (compris entre 0 et 1) représente le coefficient de transfert de charges qui caractérise la réversibilité de la réaction. Pour un α proche de 1, la réaction d'oxydation est prédominante et pour un α proche de 0, la réaction de réduction est prédominante. En exprimant l'équation (1.40) en fonction des expressions de j_{ox} (1.46) et j_{red} (1.47) qui viennent d'être obtenues, il vient :

$$j_f^{net} = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_{act}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta_{act}}{RT}\right) \right] \quad (1.48)$$

Nous venons d'écrire une expression (1.48) plus connue sous le nom d'équation de *Butler-Volmer*. Elle décrit la relation entre la surtension et la densité de courant nette produite par la réaction électrochimique. Cette relation, considérée comme la pierre angulaire de la cinétique électrochimique, nous enseigne que plus on veut produire du courant, plus les pertes de tension (surtensions) sont importantes.

La production d'un courant net peut affecter la concentration des espèces et des réactifs à la surface de l'électrode. Il faut alors prendre en compte l'évolution des concentrations des espèces. En se plaçant dans les conditions standards, la relation (1.48) devient :

$$j_f^{net} = j_0 \cdot \left[\frac{c_{red}}{c_{red}^0} \cdot \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta_{act}}{RT}\right) - \frac{c_{ox}}{c_{ox}^0} \cdot \exp\left(\frac{-\alpha nF\eta_{act}}{RT}\right) \right] \quad (1.49)$$

où c_{ox}^0 et c_{red}^0 sont les concentrations de référence de l'oxydant et du réducteur. La surtension est généralement exprimée en fonction du potentiel d'équilibre du couple redox dans les conditions standards : $\eta_{act} = V_m - E_{ox/red}^0$.

Pour les PEMFC en particulier, il est intéressant de remarquer que lorsque $|\eta_{act}|$ est élevée, il est possible pour chaque électrode de négliger une des exponentielles (le processus réactionnel est considéré comme irréversible) et deux cas sont à considérer. Par convention, à l'anode ($red = H_2$), η_{act}^a est positif et à la cathode ($ox = O_2$), η_{act}^c est négatif. Les équations de Butler-Volmer peuvent donc être réécrites de manière simplifiée pour chaque électrode :

10. On rappelle que les surtensions d'activation écrites dans ce chapitre englobent également les surtensions de concentration.

$$\text{A l'anode :} \quad j_f^a = j_0 \left[\frac{c_{H_2}}{c_{H_2}^0} \cdot \exp \left(\frac{\alpha_{H_2} n F}{RT} \eta_{act}^a \right) \right] \quad (1.50)$$

$$\text{A la cathode :} \quad j_f^c = -j_0 \left[\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^0} \cdot \exp \left(\frac{-\alpha_{O_2} n F}{RT} \eta_{act}^c \right) \right] \quad (1.51)$$

Les équations (1.50) et (1.51) peuvent être réécrites sous la forme :

$$\eta_{act}^a = a_{H_2} + b_{H_2} \cdot \ln(j_f^a) \quad (1.52)$$

$$\eta_{act}^c = a_{O_2} + b_{O_2} \cdot \ln(j_f^c) \quad (1.53)$$

Les équations (1.52) et (1.53) sont connues sous le nom de *loi de Tafel*. Les termes a et b dépendent de la cinétique de réaction (à travers α et j_0) ; b est appelé pente de Tafel. Ainsi, la pente de Tafel est donnée pour :

- la réaction d'oxydation de l'hydrogène

$$b_{H_2} = \frac{RT}{\alpha_{H_2} n F} \quad (1.54)$$

- la réaction de réduction de l'oxygène

$$b_{O_2} = \frac{RT}{\alpha_{O_2} n F} \quad (1.55)$$

On obtient alors a_i ($i = H_2, O_2$) par :

$$a_i = -b_i \cdot \ln \left(j_0 \frac{c_i}{c_i^0} \right) \quad (1.56)$$

a et b (ou j_0 et α) peuvent être déterminés à partir des courbes de polarisation ou à partir de la spectroscopie d'impédance électrochimique (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS). Dans la littérature, les valeurs proposées sont aussi dispersées que les conditions expérimentales utilisées. Pour illustrer, on peut donner l'ordre de grandeur des densités de courant d'échange j_0 pour l'HOR et l'ORR sur du platine [54, 76, 77] :

- pour l'HOR : $j_0 \sim 1.10^{-3} A/m_{Pt}^2$;
- pour l'ORR : $j_0 \sim 1.10^{-9} A/m_{Pt}^2$.

Par conséquent, il apparaît que l'ORR est la réaction dont la cinétique est la plus lente.

1.2 Architecture d'une PEMFC et principales dégradations

L'amélioration de la durée de vie des PEMFC passe par la compréhension des mécanismes de dégradation qui touchent les différents éléments : la membrane, les électrodes, les couches poreuses et les plaques distributrices. Sous certaines conditions, les différents composants peuvent être soumis à des dégradations de nature chimique, électrochimique et/ou mécanique. Bien que de nombreux mécanismes de dégradations ont été mis en évidence ces dernières années, certains restent encore discutés [51, 78, 79]. Nous allons présenter dans la section suivante, les différents éléments composant une PEMFC et les principales dégradations associées.

1.2.1 La membrane

Dans les PEMFC, le rôle de l'électrolyte est assuré par une membrane polymère d'une épaisseur comprise actuellement entre 25 et 50 μm . La membrane garantit le transport des protons depuis l'anode vers la cathode tout en préservant une isolation électronique entre les deux compartiments. Par ailleurs, elle doit offrir une faible perméabilité aux gaz. Parmi les différentes familles de membrane utilisées dans les PEMFC (figure 1.19), les membranes acides perfluorosulfoniques (PFSA) répondent au mieux à ces critères [51, 80]. La structure chimique de ces membranes est rappelée par la figure 1.20.

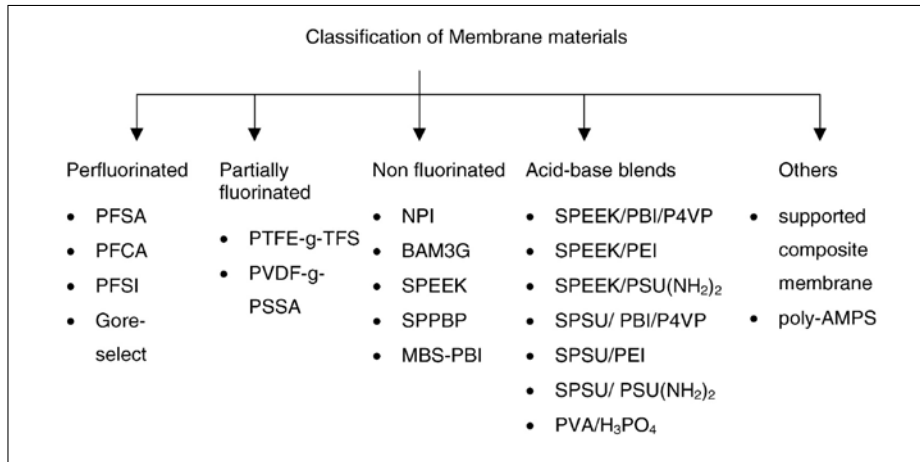


FIG. 1.19 – Différentes familles de membranes [80].

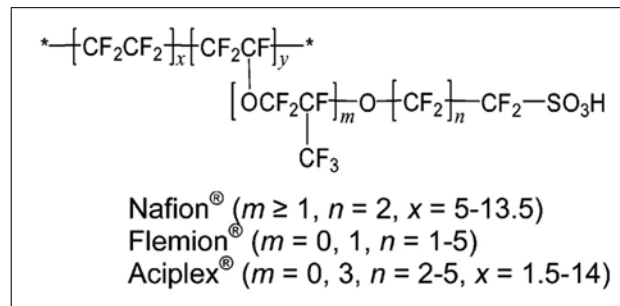


FIG. 1.20 – Structures chimiques des membranes PFSA [51].

Plus particulièrement, le Nafion est aujourd'hui l'électrolyte le plus connu. Il s'agit du nom commercial d'une membrane de la famille des PFSA développée et commercialisée par DuPont depuis le milieu des années 1960. Le Nafion est un polymère composé d'un squelette fluoro-carboné hydrophobe (dérivé du polytétrafluoroéthylène -PTFE-) sur lequel sont greffées des chaînes pendantes se terminant par des groupements sulfonates (SO_3^-) hydrophiles, neutralisés par un contre-ion (H^+ en milieu acide) -figure 1.20-. Les membranes en Nafion se distinguent par une bonne conductivité protonique de l'ordre de 0.1 S.cm^{-1} , qui varie selon l'état d'humidification de la membrane. De plus, elles présentent une faible perméabilité aux gaz : inférieure à $10^{-12} \text{ mol}_{H_2}.\text{cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$ pour l'hydrogène et inférieure à $10^{-11} \text{ mol}_{O_2}.\text{cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$ pour

l'oxygène [81]. Cependant, des dégradations de natures chimiques et/ou mécaniques peuvent être à l'origine d'une baisse de performance ou de durée de vie (par exemple, baisse de la conductivité protonique et/ou augmentation de la perméabilité aux gaz).

1.2.1.1 Mécanismes de dégradations chimiques

La dégradation chimique des membranes a été révélée *in situ*, par la présence d'ions dans les eaux récoltées aux électrodes. Dans le même temps, plusieurs produits de dégradation (acide fluorhydrique par exemple) ont été mis en évidence par le biais de techniques telles que la spectroscopie de masse ou la résonance magnétique nucléaire (RMN) [82–84]. Des tests *ex situ* de vieillissement du Nafion en présence de peroxyde d'hydrogène ont permis de mettre en évidence certains mécanismes de dégradation. Il s'agit de tests de « Fenton » recommandés par le DoE. Ce test consiste à traiter le Nafion dans une solution de H_2O_2 (concentrée à 30%) contenant des cations de métaux de transition [85]. Après plusieurs jours, l'analyse de la composition chimique de la solution permet de proposer des mécanismes de dégradation.

Parmi l'ensemble des mécanismes proposés dans la littérature, on citera celui proposé par LaConti et *al.* [84] où la dégradation chimique de la membrane résulte d'une attaque par des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) ou hydroperoxydes ($\bullet OOH$). LaConti et *al.* [84] proposent un mécanisme en cinq étapes :

1. A l'anode, la molécule de dihydrogène réagit sur le platine pour former deux radicaux d'hydrogène :



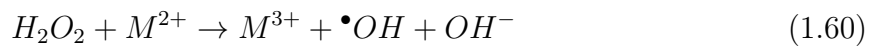
2. L'oxygène qui traverse la membrane (de la cathode vers l'anode) réagit avec les radicaux d'hydrogène pour former des radicaux hydroperoxydes :



3. Les radicaux hydroperoxydes sont à l'origine de la formation de peroxydes d'hydrogène :



4. Les réactions (1.57), (1.58) et (1.59) se déroulent à l'anode. Cependant les peroxydes d'hydrogène formés peuvent diffuser à travers la membrane (vers la cathode). Une rencontre avec un cation métallique de transition M^{2+} (venant de la dissolution du platine, de la corrosion des plaques bipolaires ou des impuretés liées aux réactifs ou aux processus de fabrication de la membrane [51, 84, 86–88]) peut conduire à la formation de radicaux hydroxyles :



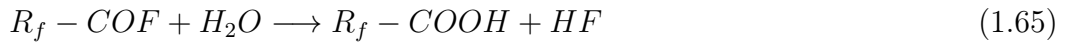
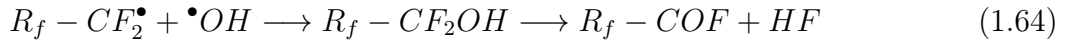
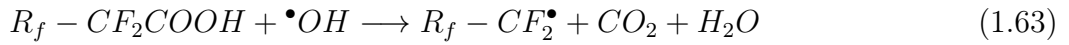
5. Finalement, le radical hydroxyle réagit avec une autre molécule de peroxyde d'hydrogène pour produire un radical hydroperoxyde, cette fois-ci situé dans la membrane :



A noter que la réduction de l'oxygène à la cathode peut également être à l'origine de la formation d'une faible quantité de peroxyde d'hydrogène (1.62) : moins de 1% par rapport à la quantité d'eau formée [89]. Les peroxydes d'hydrogène formés par le biais de l'ORR (1.62) peuvent également conduire à la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes suivant les étapes (1.60) et (1.61).



Pour comprendre comment la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes dégrade la membrane, plusieurs mécanismes sont proposés dans la littérature. Parmi eux, on citera celui proposé par Curtin et *al.* [85] qui traduit l'attaque des radicaux hydroxyles sur les groupements carboxyles ($-CF_2COOH$) situés en bout de chaînes : équations (1.63) à (1.65) où R_f désigne la chaîne carbonée.



Les groupements terminaux du polymère contenant un proton labile (tels que $-CF_2COOH$) favorisent la dégradation par mécanisme radicalaire. Comme présenté ci-dessus, (1.63) à (1.65), le mécanisme de dégradation initié par le groupement $-CF_2COOH$ conduit à la consommation progressive des bouts de chaîne qui se transforment en groupements $-COOH$ (1.65). Ainsi, ce mécanisme conduit à une dépolymérisation de la membrane (ou *unzipping mechanism*).

Dans le cas d'une utilisation en PEMFC, certaines conditions de fonctionnement peuvent accélérer la dégradation chimique de la membrane. Parmi les conditions de fonctionnement les plus endommageantes, on a le fonctionnement en circuit-ouvert (OCV). Dans ce cas, le *crossover* des gaz est maximal ce qui précipite la dégradation chimique de la membrane. En effet, à l'OCV les pressions partielles des réactifs sont élevées aux interfaces membrane/électrodes (pas de consommation de réactifs) ce qui favorise la perméation de l'hydrogène. Une faible épaisseur, une humidité des gaz importante et une température de fonctionnement élevée sont également des facteurs qui accélèrent la dégradation de la membrane [90].

1.2.1.2 Dégradations sous l'effet de contraintes mécaniques

En fonctionnement, les membranes sont soumises à des variations de température et d'humidité. La présence d'eau est à l'origine d'un gonflement de la membrane, tandis que l'augmentation de la température provoque une évaporation responsable de sa contraction. Lorsqu'elles sont trop souvent répétées, les variations de température et d'humidité génèrent des contraintes mécaniques pouvant provoquer des fissures (*cracks*) ou des petits trous (*pinholes*) préjudiciables pour les performances. Les propriétés mécaniques du Nafion peuvent être déterminées à partir des courbes de traction qui lient la contrainte à la déformation. Elles se composent de deux parties : une partie élastique à faible déformation dont la pente donne le module d'Young et d'une partie plastique qui s'étend jusqu'à la rupture. La figure 1.21 montre les propriétés mécaniques de différents AME soumis à un cyclage en humidité : 100 cycles avec une humidité relative (HR) comprise entre 30 et 100% à 65 °C [91]. Les résultats montrent une baisse de la résistance mécanique de la membrane, avec l'augmentation du nombre de cycles.

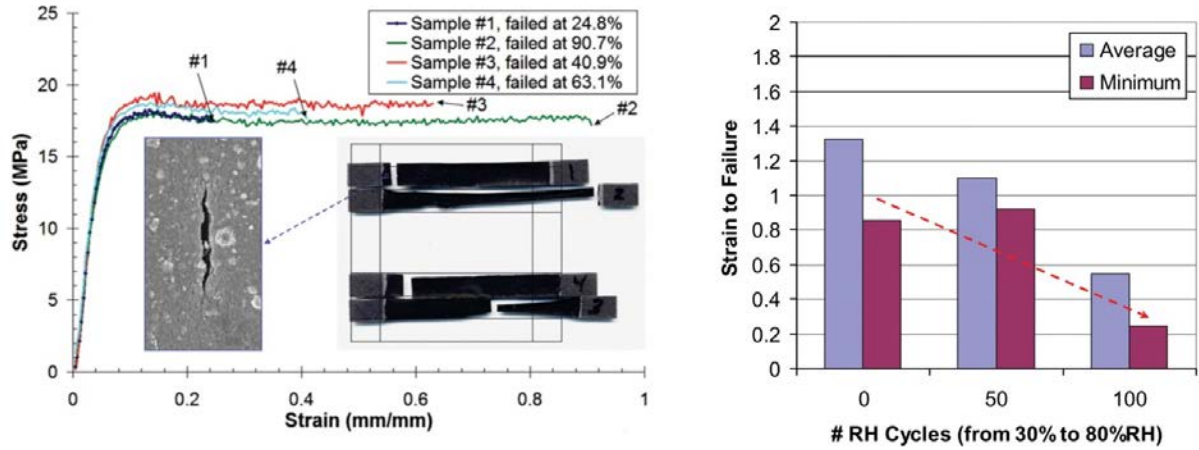


FIG. 1.21 – (Gauche) : courbes de traction d'un AME après 100 cycles où l'humidité relative varie de 30 à 80% à une température de 65 °C. L'image de la micro-fissure est obtenue par microscopie électronique à balayage. (Droite) : contraintes de ruptures minimales et moyennes en fonction du nombre de cycles en humidité [91].

La résistance mécanique de la membrane est également dépendante de la température. La figure 1.22 montre l'évolution des courbes contrainte-déformation pour du Nafion 112 à 50% HR pour différentes températures. Les membranes PFSA ont une température de transition vitreuse comprise entre 100 et 150 °C [92]. Ainsi une augmentation de la température conduit à une diminution de la phase amorphe, ce qui a pour conséquence de diminuer le module d'Young (et donc la contrainte à la rupture).

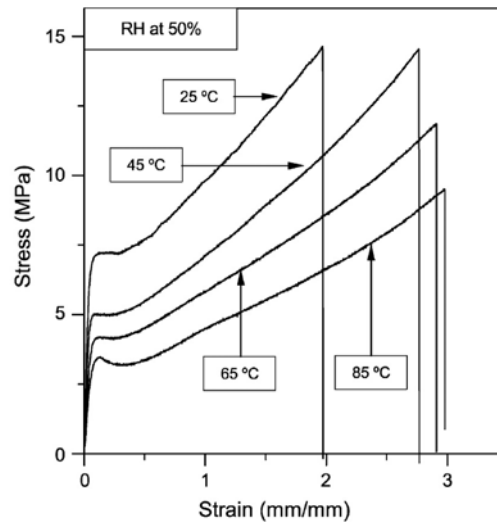


FIG. 1.22 – Courbes contrainte-déformation pour du Nafion 112 à 50% HR pour différentes températures [93].

Il faut noter qu'en plus de ces contraintes, il faut ajouter celles liées aux phénomènes de cisaillement/compression de la membrane causés par le serrage et la géométrie des plaques

(dents/canaux). Une synthèse des causes et des effets des différents mécanismes de dégradation des membranes PFSA dans les PEMFC est proposée par de Bruijn et *al.* [79] (cf. figure 1.23).

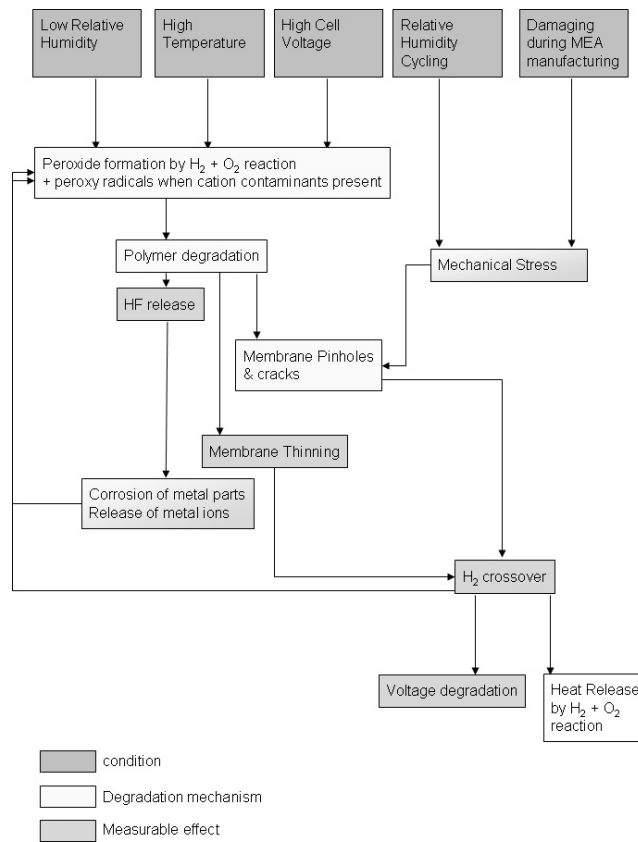


FIG. 1.23 – Synthèse des principales causes et des principaux mécanismes de dégradation des membranes PFSA dans les PEMFC proposée par de Bruijn et *al.* [79].

1.2.1.3 Axes de développement et perspectives

Il est clair que les membranes Nafion sont d'excellentes candidates tant elles proposent une bonne conductivité protonique et une bonne stabilité chimique [94]. Bien que des durées de vie avoisinant les 60.000 heures à 80 ° C aient pu être atteintes [80], la durée de vie des membranes reste un facteur limitant qui peut conduire à l'arrêt du système. De plus, le processus de fabrication des membranes Nafion reste coûteux puisque celles-ci se vendent autour de 700 \$ /m² [95]. D'autre part, elles ne sont pas adaptées à des fonctionnements à haute température, car au-delà de 80-90 ° C la conductivité protonique peut diminuer d'un facteur 10 comparée à un fonctionnement à 60 ° C à cause d'un assèchement de la membrane [80]. C'est pour ces raisons que la température de fonctionnement des PEMFC se situe souvent entre 50 et 80 ° C.

De nombreuses recherches -récapitulées et discutées dans [80, 96–99]- se concentrent sur la mise au point d'un successeur au Nafion. On citera par exemple, les membranes PFSA modifiées telles que celles développées par Gore et qui sont renforcées par du e-PTFE. On peut également citer les membranes renforcées Aciplex, ou encore les membranes Nafion-Teflon. Il peut s'agir de polymères sulfonés alternatifs tels que les SPSF, SPEEK, PBI ou PVDF ; ou de polymères

acido-basiques tels que les membranes Nafion-PBI. Face à cette diversité, on peut envisager que plusieurs matériaux soient utilisés selon l'application (automobile, portable ou stationnaire). Néanmoins, les coûts de fabrication et les problèmes de stabilité chimique de ces membranes alternatives masquent encore aujourd'hui l'émergence d'un ou de plusieurs matériaux.

1.2.2 Les électrodes

Les électrodes (ou couches actives, CA) sont les lieux des demi-réactions électrochimiques : oxydation de l'hydrogène à l'anode (1.3) et réduction de l'oxygène à la cathode (1.4). Elles doivent combiner plusieurs caractéristiques parfois antagonistes :

- supporter le catalyseur de réaction (platine ou alliages de platine) ;
- permettre la diffusion des gaz jusqu'aux sites réactionnels et l'évacuation des produits (milieu poreux) ;
- assurer la conduction ionique (présence du ionomère) ;
- être conducteur électronique (support carboné conducteur).

Ces couches à la structure complexe (figure 1.24) sont élaborées à partir d'une poudre de noir de carbone (taille des particules comprise entre 20 et 50 nm), de nanoparticules de platine (2 à 4 nm) et d'électrolyte [100]. Puisque la cinétique de l'ORR est plus lente que celle de l'HOR (c.f. § 1.1.4.4), la quantité de platine à la cathode est plus importante. Typiquement, pour les AME commerciaux, le chargement en platine à l'anode est de 0.05 - 0.2 mg_{Pt}/cm^2 et de 0.1 - 0.5 mg_{Pt}/cm^2 à la cathode [101, 102].

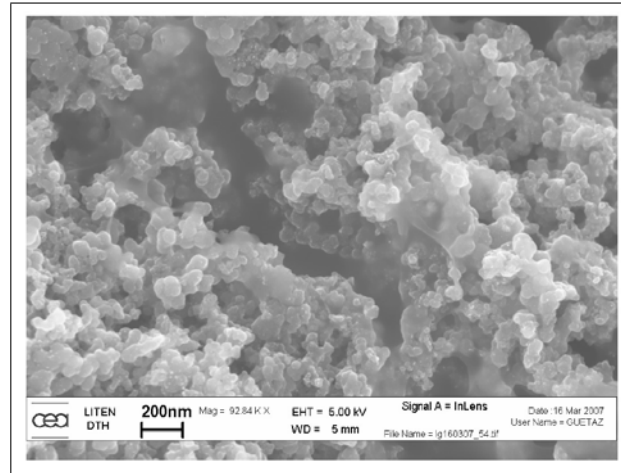


FIG. 1.24 – Image de couche active Pt/C réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) [102].

Suivant le procédé de fabrication, la couche catalytique peut être déposée soit sur la membrane (*catalyst coated membrane*, CCM) soit sur la couche de diffusion (*catalyst coated substrate*, CCS). Dans le cas d'un procédé CCM on parle d'assemblage membrane-électrodes (figure 1.25), et dans le cas d'un procédé CCS, on parle d'ensemble gaz-diffusion électrodes (GDE).

De nombreuses études ont montré que le procédé CCM (AME) offre de meilleurs performances que le procédé CCS (GDE). En effet, le transfert du catalyseur est plus limité sur la GDL que sur la membrane. De ce fait, le procédé CCM permet d'obtenir une meilleure connection entre la membrane et le ionomère de la couche catalytique [103–108].

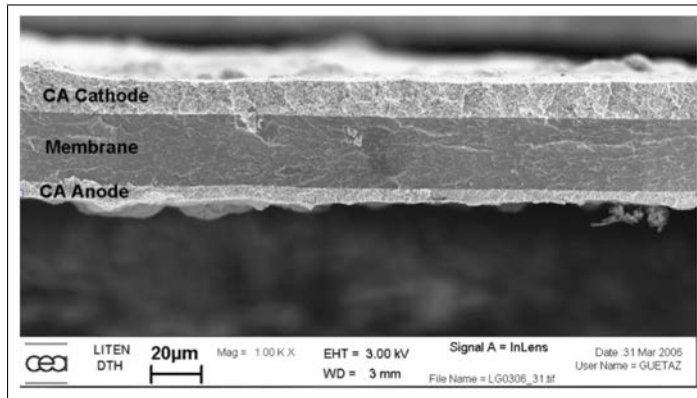


FIG. 1.25 – Coupe d'un AME (Nafion Pt/C) observé au MEB [102].

1.2.2.1 Sites réactionnels : concept de la zone de « triple contact »

Les réactions électrochimiques dans les électrodes se déroulent dans une zone confinée appelée « point de triple contact (*Triple Phase Boundary*, TPB) ». Ce concept a été introduit afin de faciliter la compréhension des mécanismes réactionnels. Il stipule que l'ORR et l'HOR ne peuvent avoir lieu qu'à l'interface entre le platine, le gaz et l'électrolyte [109]. La figure 1.26a représente, de manière schématique, le mécanisme de TPB, dans le cas d'une électrode Pt/C (côté cathode).

En pratique, les mécanismes qui se déroulent au sein de l'électrode restent mal définis. La séparation de charges dépend d'un couplage complexe entre des processus réactionnels et de transports par diffusion [109]. Pour les PEMFC, les investigations pour caractériser la TPB (pour des électrodes types Pt/C et ionomère Nafion) restent difficiles à mettre en œuvre [109, 110]. En effet, la structure de la couche catalytique se compose d'un mélange stochastique de ionomère, de particules de platine, du support carboné pour former un réseau de pores. La figure 1.26b est une observation au microscope électronique en transmission (MET) de nanoparticules de platine supportées par du carbone (Vulcan XC-72).

La présence du carbone permet d'assurer la conductivité électronique. Sa grande surface spécifique ($\sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le Vulcan XC-72) permet une grande activité catalytique [100, 101]. Le présence du ionomère garantit le passage des protons ; la structure poreuse de la couche catalytique (ainsi que de la GDL) permet d'assurer l'acheminement des réactifs et l'évacuation des produits. Puisque les électrodes sont des éléments stratégiques du cœur de pile (en terme de coût et de durée de vie), elles font l'objet de nombreuses recherches. Celles-ci s'orientent autour du catalyseur et de son support afin de (i) comprendre les mécanismes de dégradation et améliorer la durée de vie ; (ii) faire diminuer le coût des électrodes -cela passe également par la recherche de nouveaux matériaux-.

1.2.2.2 Oxydation du support carboné

L'utilisation du carbone dans les électrodes est motivée par plusieurs critères. En plus d'être très disponible et peu coûteux, le carbone assure une bonne stabilité mécanique de l'électrode et une grande conductivité électronique. De plus, il résiste relativement bien à la corrosion en

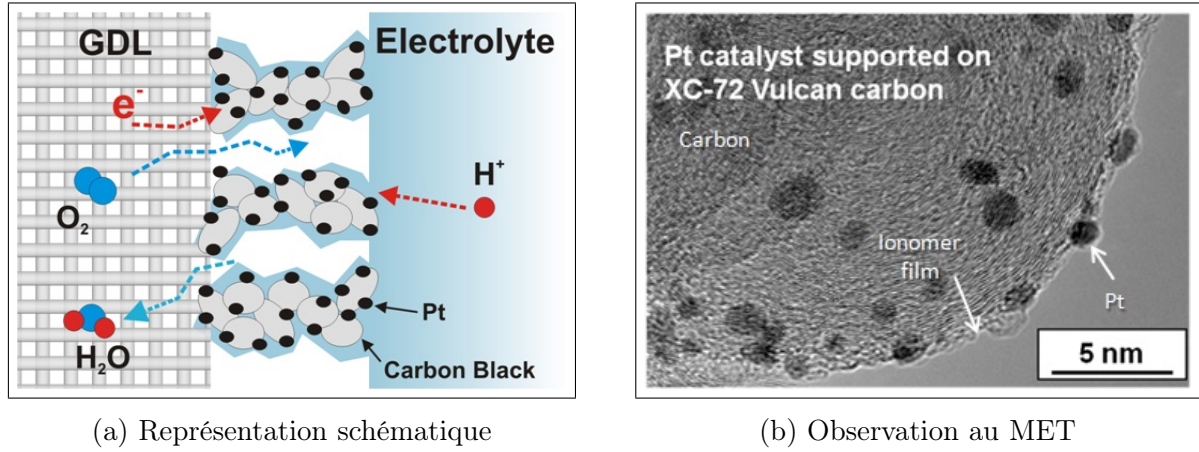


FIG. 1.26 – (a) : Représentation schématique du mécanisme réactionnel dans la zone de triple contact (côté cathode) [10]. (b) : Observation au MET de nanoparticules de platine supportées par du carbone Vulcan XC-72 [111].

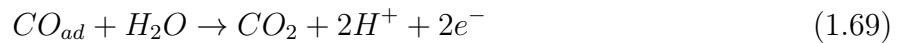
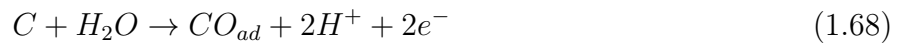
milieu oxydant (présence d'eau, d'air, potentiels élevés, membrane acide, etc.) [63].

En fonctionnement, la tension de cellule U (avec $U \simeq \phi^c$ en supposant que $\phi^a \simeq 0$ V - c.f. § 1.1.4.2 -) est généralement comprise entre 0.5 et 0.9 V. Ces conditions sont susceptibles d'oxyder le support carboné à la cathode, pour former du CO_2 et du CO . En effet, les potentiels de référence des couples C/CO_2 et C/CO sont respectivement environ égaux à 0.2 et 0.5 V *vs. RHE*. En fonctionnement, les réactions d'oxydation du carbone (1.66) et (1.67) sont donc thermodynamiquement possibles.



Pour la plage de température couverte par les PEMFC, les cinétiques de corrosion du carbone sont lentes en dessous de 1 V [112]. Par ailleurs, la cinétique de formation du CO est souvent négligée face à celle du CO_2 [113, 114]. Maass et *al.* [113] ont mesuré le taux de corrosion du carbone d'une électrode (type Pt/C) soumise à différents potentiels. Les résultats montrent que (à un instant donné) la cinétique de corrosion du carbone augmente significativement au-delà de 1 V (cf. figure 1.27).

Il est généralement admis que la réaction (1.66) se déroule en deux étapes. Dans un premier temps (1.68), des oxydes de surface sont formés sur le carbone (CO_{ad}). Dans la deuxième étape (limitante), les oxydes de carbone sont oxydés en CO_2 (1.69) [113, 115].



La seconde étape (1.69) peut être catalysée par la présence de platine. Maass et *al.* [113] proposent un mécanisme où les oxydes de carbone en surface (CO_{ad}) se transforment en CO_2 au contact des oxydes de platine ($Pt - OH_{ad}$) :

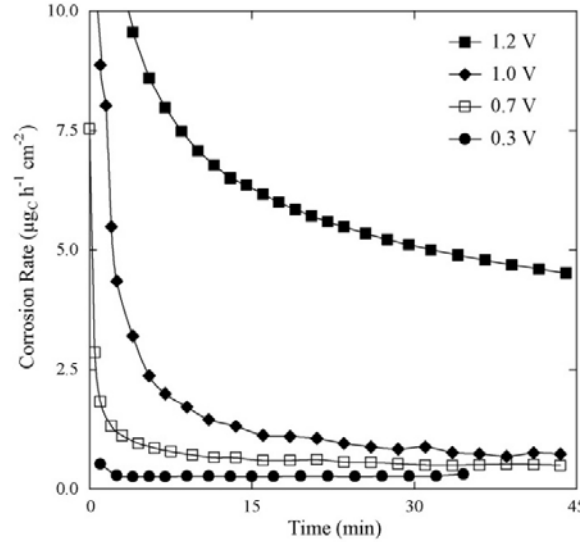
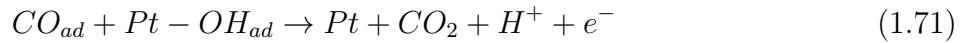
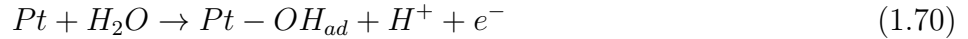


FIG. 1.27 – Taux de corrosion du carbone (en $\mu g_c.cm^{-2}.h^{-1}$) mesurés par spectroscopie infrarouge, en fonction du temps, pour différents potentiels. A instant donné, la cinétique de corrosion du carbone augmente significativement pour un potentiel supérieur à 1 V [113].



En fonctionnement, certaines conditions (démarrage/arrêt, *fuel starvation*¹¹, cyclage en potentiel, etc.) sont susceptibles d'accélérer la corrosion du carbone [78]. Outre une baisse de la conductivité électronique, la corrosion du carbone peut se traduire par des phénomènes d'agglomération ou de détachement des nanoparticules de platine. Cela se caractérise par une chute de performance, par une baisse de l'épaisseur des électrodes et par une baisse de la surface active de l'électrode (c.-à-d. baisse de la surface du catalyseur en contact avec les réactifs). La figure 1.28 montre l'évolution de l'épaisseur de la cathode pour un AME neuf (figure 1.28a) et pour un AME obtenu après 136 cycles de démarrage/arrêt (figure 1.28b) dans la zone en entrée d'air (sortie hydrogène). Ces analyses *ex situ* montrent que la corrosion du support carboné est à l'origine d'une diminution importante de l'épaisseur de l'électrode. La présence d'une bande de platine (*Pt band*) au sein de l'électrolyte est attribuée aux phénomènes de dissolution/précipitation des particules de platine dans la membrane (cf. 1.2.2.3) [116].

Le carbone peut également être oxydé de manière chimique, en présence de peroxydes d'hydrogène, à des potentiels inférieurs à 0.3 V. Les H_2O_2 oxydent le carbone et forment des oxydes de carbone en surface (1.72). Ces oxydes de surface peuvent être réoxydés et former du CO_2 (1.73) [113]. Comme la cinétique de formation des H_2O_2 est faible et que l'énergie

11. Le *fuel starvation* ou *hydrogen starvation* désigne le phénomène qui conduit à un déficit local en hydrogène. Celui-ci peut intervenir lors de phases de fonctionnement stationnaires ou transitoires. Le *fuel starvation* se caractérise par une hétérogénéité dans la distribution de l'hydrogène le long d'une cellule pouvant causer une montée locale des potentiels anode et cathode (ϕ^a et ϕ^c) qui dégradent de manière prématurée la cathode. Davantage de détails sur les causes et les conséquences du *fuel starvation* sont donnés dans le chapitre 2.

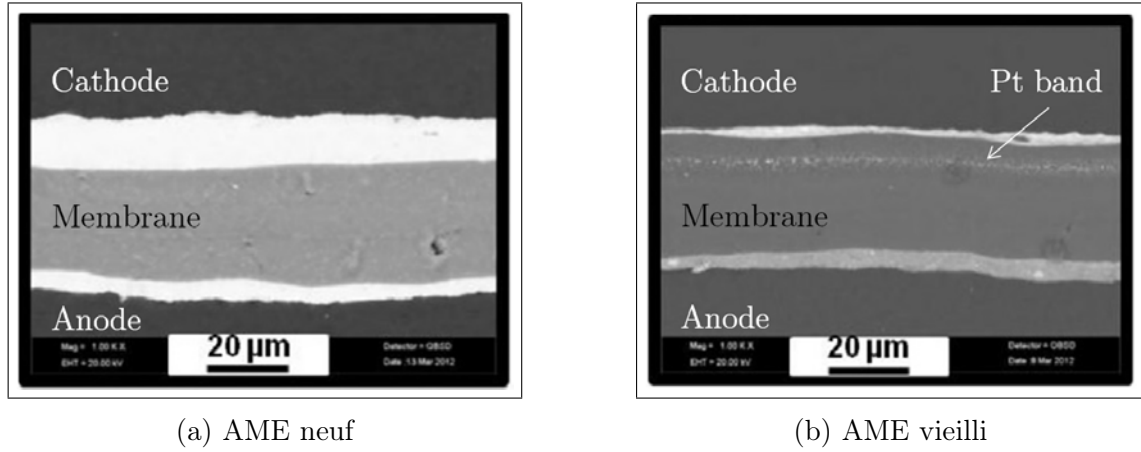


FIG. 1.28 – Coupes transversales obtenues au MEB (grossissement x1000) d'un AME neuf (a) et d'un AME après 136 cycles de démarrage/arrêt (b). L'échantillon observé en (b) est situé près de l'entrée air/sortie hydrogène. On observe, après vieillissement, une bande de platine au sein de l'électrolyte [116].

d'activation de l'oxydation chimique du carbone est élevée, les cinétiques des réactions (1.72) et (1.73) sont faibles [117].



Toutefois, ce mécanisme de dégradation chimique du carbone n'a pas été mis en évidence pour un fonctionnement en pile.

1.2.2.3 Mécanismes de dégradation du catalyseur

Dans la littérature, de nombreuses études se sont intéressées aux mécanismes de dégradation du catalyseur. Shao-Horn et *al.* [118] ont classé les principaux mécanismes de dégradation en quatre grandes familles :

1. le détachement des particules de platine (conséquence de la corrosion du support carboné) ;
2. mécanismes de migration et de coalescence des particules de Pt ;
3. mécanismes de dissolution/précipitation électrochimique du Pt ;
4. mécanismes de dissolution/précipitation dans la membrane.

La figure 1.29 présente de manière schématique, les principaux mécanismes de dégradation des électrodes (Pt/C).

Le détachement des particules de platine est une conséquence directe de la corrosion du support carboné. Une fois le carbone oxydé, les particules de platine ne sont plus fixées sur leurs supports et sont libres de se mouvoir. Ainsi, il est possible qu'elles se placent dans une région où elles ne sont plus en contact avec le carbone et/ou le ionomère (perte de la zone de triple contact). Dans ce cas, ces particules ne participent plus à la réaction (baisse de la surface active) ce qui contribue à faire diminuer les performances de la cellule.

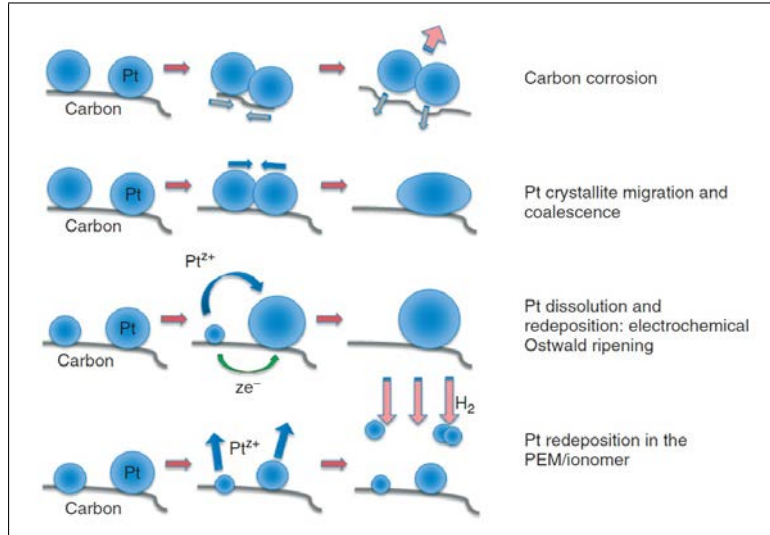
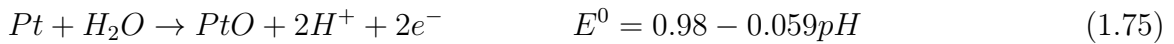
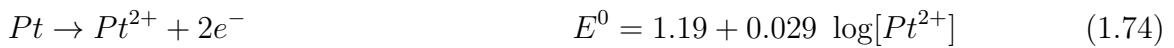


FIG. 1.29 – Représentation schématique des quatre principaux mécanismes de dégradations des électrodes Pt/C [119].

Le phénomène de migration et de coalescence traduit la tendance des nanoparticules de platine (situées à la surface du carbone) à vouloir s'agglomérer afin de minimiser leurs énergies de surface totales. En effet, la coalescence de deux cristaux séparés, donne naissance à une particule plus grosse avec un plus faible rapport surface/volume. Il en résulte une perte de la surface active.

Mécanisme de dissolution du platine traduit les phénomènes de dissolution et de précipitation des nanoparticules de platine sur des particules plus grosses. La dissolution du platine peut se faire en une seule étape (1.74) ou, selon Rinaldo et *al.* [120], en deux étapes : production d'un film d'oxydes (1.75) et réaction chimique en milieu acide (1.76).



Les espèces dissoutes (Pt^{2+}) se déplacent (à l'échelle nanométrique) vers une plus grosse particule à travers le ionomère, tandis que les électrons se déplacent par l'intermédiaire du support carboné. La disparition de petites particules au profit de particules plus grosses est à l'origine de la baisse de la surface active. Certaines études ont montré que la taille des particules augmente au dessus de 0.8 V tandis que la quantité de platine dans l'électrode diminue. Cela suggère que pour des potentiels élevés, le mécanisme de dissolution/précipitation est prédominant face au mécanisme de migration/coalescence [121, 122]. Dans la pratique, il n'est pas simple de distinguer la contribution de ces deux phénomènes sur la diminution de la surface active et sur la baisse des performances. La distribution de la taille des particules de platine est parfois employée pour différencier les deux phénomènes (figure 1.30). D'autres auteurs suggèrent une combinaison simultanée des deux phénomènes [121, 123, 124].

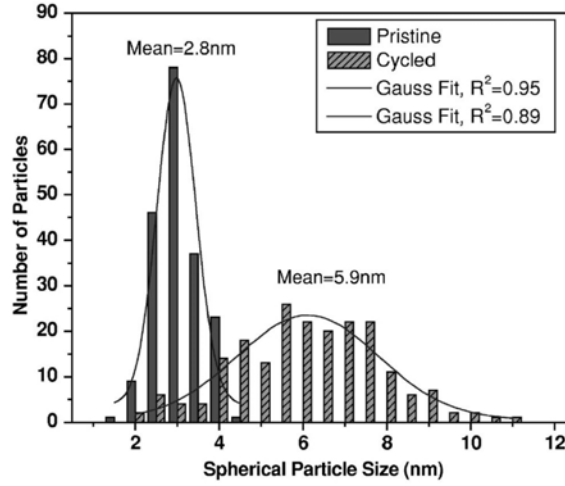


FIG. 1.30 – Distribution de la taille des particules de platine dans une électrode Pt/Vulcan pour un échantillon neuf (*pristine*) et pour un échantillon provenant de la cathode d'un AME (interface couches poreuses/cathode) ayant subi un cyclage répété en potentiel entre 0.6 et 1 V *vs. RHE* (cathode sous azote à 80 °C). Les mesures ont été effectuées sur 200 particules de formes sphériques sélectionnées de manière arbitraire [125].

Mécanisme de dissolution et précipitation dans la membrane (ou *long range Ostwald ripening*) implique également la dissolution du platine. Dans ce cas, les ions platine diffusent dans la membrane où ils sont réduits chimiquement par l'hydrogène qui traverse la membrane (depuis l'anode). Le déplacement se fait à l'échelle micrométrique, ce qui explique le terme de *long range*. La preuve directe de l'existence de ce mécanisme est l'observation d'une bande de platine dans la membrane après fonctionnement (figure 1.28b). Les forces motrices à l'origine du transport des espèces de platine dissoutes dans la membranes peuvent être le déplacement électro-osmotique et/ou une diffusion via un gradient de concentration [126, 127]. Le contre-anions des cations Pt^{z+} n'a pas été clairement identifié. Néanmoins, selon Guilminot et *al.* [127], il s'agit toutefois des ions fluorure (produits de dégradation de la membrane). En effet, ils ont constaté que la concentration de fluorure autour des nanoparticules de platine est plus importante dans le cas d'une membrane vieillie que dans le cas d'une membrane neuve.

La position de la bande de platine dans la membrane est déterminée par le potentiel mixte au sein de celle-ci [128, 129]. Ce potentiel dépend du *crossover* d'hydrogène et d'oxygène à travers la membrane. Les espèces platiniques quittent la cathode et migrent dans la membrane jusqu'à atteindre une région où le potentiel est suffisamment faible (c.-à-d. une région où la pression partielle de l'hydrogène est suffisamment grande face à celle de l'oxygène) pour être réduites. Lorsque la cellule est alimentée avec de l'air et de l'hydrogène à pression identique, la bande de platine est proche de la cathode. Dans ce cas, le potentiel mixte dans la membrane chute rapidement lorsque l'on s'éloigne de la cathode. En effet, l'oxygène représente moins de 21% de la quantité d'air qui alimente la cellule. De plus, le coefficient de diffusion de l'hydrogène à travers la membrane est plus élevé que celui de l'oxygène (respectivement 4.10^{-9} et 1.10^{-9} m^2/s [4]). Il a été montré (c.f. § 1.2.1.1) que le platine déposé reste actif et participe à la dégradation de la membrane. A noter que dans certaines conditions, les ions de platine dissous

peuvent migrer dans la membrane jusqu'à atteindre l'anode où ils sont réduits.

Une synthèse des causes et des mécanismes de dégradation des électrodes types Pt/C dans les PEMFC est proposée (figure 1.31) par de Bruijn et *al.* [79].

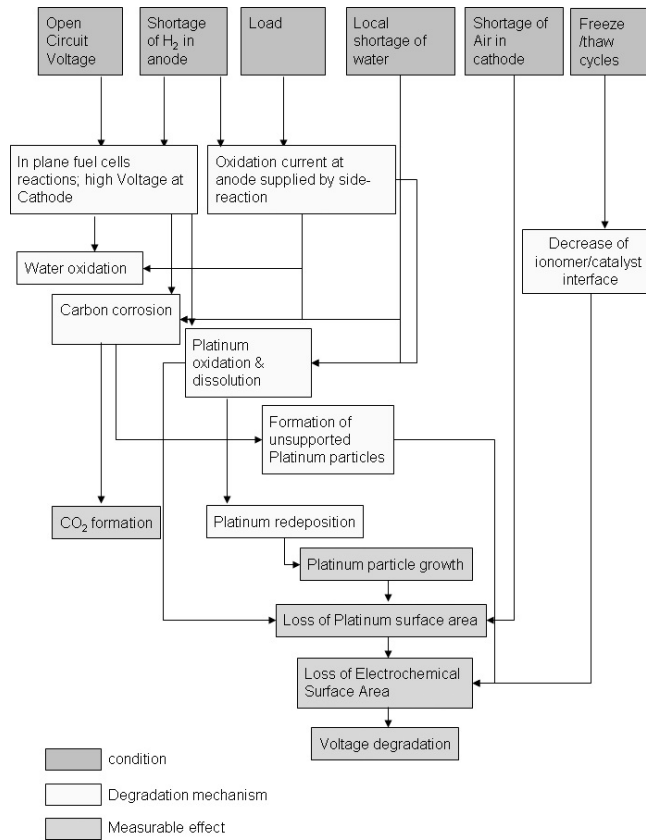


FIG. 1.31 – Principales causes et principaux effets des mécanismes de dégradation des électrodes (Pt/C) dans les PEMFC proposés par de Bruijn et *al.* [79].

1.2.2.4 Axes d'améliorations concernant les électrodes

Le support catalytique reste principalement constitué de noir de carbone. De nombreux travaux ont été entrepris pour développer des supports offrant une meilleure durée de vie (autres formes de carbone ou autres matériaux). On peut citer par exemple :

- **les nanotubes de carbone (CNT)**. Il s'agit de cylindres nanométriques obtenus à partir de graphène, dont les propriétés en font d'excellents candidats en tant que support de catalyseurs. En effet, les CNT présentent une grande conductivité électronique et une grande surface spécifique, offrant de meilleures performances comparées au noir de carbone [130]. Certains tests [51, 131] ont également montré une meilleure résistance à la corrosion des CNT lorsqu'ils sont soumis à des potentiels de 0.9 et 1.2 V. Bien que les CNT semblent prometteurs, leur développement est freiné par un coût de fabrication très supérieur à celui du noir de carbone.
- **les céramiques et les oxydes métalliques dopés** tels que les oxydes de titane (TiO_x) [132, 133] ou le carbure de tungstène (WC) [134, 135]. Ces matériaux ont une assez bonne

conductivité électronique à faible température et sont assez stables dans l'environnement PEMFC. En revanche, leur faible surface spécifique est la cause d'une faible activité électrochimique.

- **le carbone mésoporeux ordonné** est constitué de mésopores monodispersés d'un diamètre contrôlé supérieur à 2 nm [136]. En comparaison, le noir de carbone présente, dans sa majorité, des micropores (taille < 2nm), ce qui limite l'accès aux particules de platine et contribue à diminuer l'activité électrocatalytique. En plus de présenter de faibles coûts de fabrication, ce matériau est bon conducteur électronique et sa structure poreuse améliore le transfert de masse. Néanmoins, le faible degré de graphitisation (comparé au noir de carbone), rend ce matériau peu résistant à l'oxydation. Une amélioration du degré de graphitisation engendre des procédés de fabrication complexes et coûteux [137].

Dans le même temps, d'autres études s'intéressent au développement de catalyseurs moins coûteux et plus durable. On citera par exemple :

- **Les alliages de platine.** L'utilisation d'alliages de platine binaires tels que les Pt-Ru, Pt-Co ou Pt-Pd ou ternaires tels que les Pt-Ru-Ni, ont pour objectifs de réduire la quantité de platine utilisée dans la fabrication des électrodes. L'utilisation de Pt-Co est devenue très courante et permet d'augmenter l'activité catalytique de l'électrode comparée à l'utilisation de platine pur [138]. Néanmoins, Dubau et *al.* [139] ont montré que la stabilité du cobalt à long terme peut être problématique. En effet, ce métal va avoir tendance à s'oxyder à la cathode, ce qui peut entraîner une migration du cobalt dans la membrane (sous forme ionique) où le potentiel n'est pas assez important pour qu'il se réduise ($E_{Co^{2+}/Co}^0 = -0.28 \text{ V vs. RHE}$). Outre une baisse de la conductivité ionique, la présence de cobalt dans la membrane pourrait causer des dommages irréversibles à la membrane ainsi qu'aux électrodes. Néanmoins, il n'existe pas d'évidence claire de cette migration après un fonctionnement en pile.
- **Les métaux nobles** tels que l'Au [140] ou le Pd [141, 142], offrent une plus faible activité catalytique que le platine. Cependant, dans le cas du palladium, l'activité catalytique peut être améliorée en utilisant un alliage de Pd binaire ou ternaire. Contrairement au platine, ces matériaux sont moins coûteux et plus abondants. Néanmoins, leur durée de vie en fonctionnement reste à évaluer.
- **Les métaux non-nobles** tels que le Ni, le Cu, le Fe ou encore les oxydes de vanadium [143]. Pour ces métaux, des problèmes de dissolution subsistent [138, 144]. Les recherches doivent encore avancer et des tests doivent encore être fait pour déterminer leur résistance dans un environnement PEMFC.

Les recherches concernant le catalyseur et son support ne sont pas disjointes. Ainsi de nombreuses publications proposent à la fois une alternative au catalyseur platine mais également au support en noir de carbone. Les matériaux sont parfois étudiés simultanément (par exemple, électrode Au/CNT [145]). Jusqu'ici aucune alternative aux couples Pt/C et Pt-Co/C ne s'est montrée convaincante pour les PEMFC.

1.2.3 Les couches poreuses

1.2.3.1 Couche de diffusion (GDL)

Les couches de diffusion (*Gas Diffusion Layers*, GDL) sont des composants poreux placés entre les électrodes et les plaques distributrices de part et d'autre de la cellule. Elles assurent une répartition homogène des réactifs (issus des canaux des plaques d'alimentation) le long des électrodes et facilitent l'évacuation des produits. De plus, les GDL contribuent à améliorer la conductivité électronique entre les électrodes et les plaques. Enfin, elles assurent la bonne tenue mécanique de l'AME.

Les couches de diffusion (figure 1.32) sont des milieux fibreux réalisées à partir de fibres de carbone. Elles sont traitées avec du PTFE (entre 10 et 40% en masse) pour augmenter leur hydrophobicité et faciliter l'évacuation de l'eau [146].

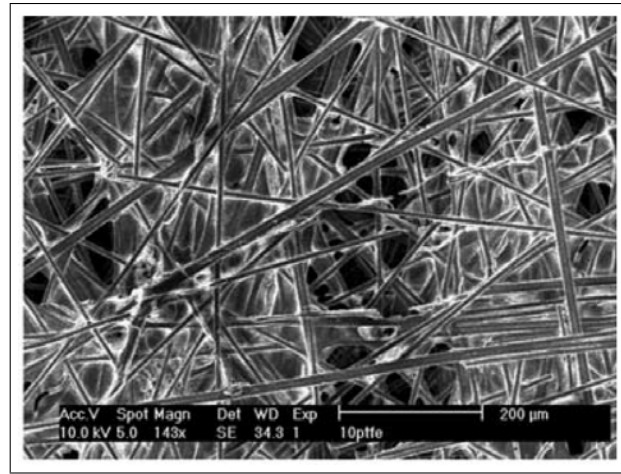


FIG. 1.32 – Observation au MEB d'une GDL en fibre de carbone traitée avec 10% de PTFE [146].

Aucune réaction électrochimique ne se déroule au niveau des GDL. Toutefois, à l'interface GDL/couches catalytiques, la présence d'eau et d'oxygène peut faciliter la corrosion du carbone qui constitue la GDL et former du CO_2 , ou d'autres oxydes de surface [147]. En environnement PEMFC, les GDL peuvent être attaquées chimiquement par les peroxydes d'hydrogène selon les réactions suivantes :



Ce mécanisme de dégradation nécessite une production de peroxyde d'hydrogène et sa diffusion à travers la GDL. Ces deux conditions sont difficiles à satisfaire et l'attaque chimique des GDL reste relativement limitée comparée aux dégradations chimiques de la membrane par exemple. Le PTFE utilisé dans le traitement des GDL, peut également être source de dégradations et faire perdre son caractère hydrophobe à la GDL. Toutefois, les effets et les mécanismes de la dégradation du PTFE au niveau des GDL restent encore aujourd'hui mal connus [148]. Quoi qu'il en soit, la dégradation des GDL et la décomposition du PTFE sont à l'origine d'une modification dans le transport des réactifs et des produits. En plus d'une augmentation de la difficulté d'acheminer les réactifs, il devient plus délicat d'évacuer l'eau aux électrodes [148, 149].

1.2.3.2 Couche microporeuse (MPL)

Dans la plupart des cas, une couche microporeuse (*Microporous Layer*, MPL) est insérée entre la GDL et l'électrode. Les MPL sont constituées d'un mélange de noir de carbone (grains de tailles comprises entre 10 et 100 nm) et de PTFE. La MPL est très hydrophobe (davantage que la GDL) et selon Thomas et *al.* [150] son principal rôle est d'empêcher un éventuel flux d'eau de la GDL vers l'électrode. Les auteurs montrent que sa présence permet d'améliorer significativement les performances globales de la cellule.

Comparées aux dégradations de la membrane et des électrodes, les dégradations des couches poreuses restent limitées. La question de la durée de vie des couches poreuses pourrait devenir plus centrale avec la découverte de nouveaux matériaux qui amélioreraient considérablement la durée de vie de la membrane et/ou des électrodes.

1.2.4 Les plaques distributrices

Les plaques distributrices sont des composants multifonctionnels qui doivent permettre de collecter le courant, d'évacuer ou d'acheminer les espèces et de réguler la température de la pile. Pour répondre à ces exigences, le matériau utilisé doit, entre autres, avoir une bonne conductivité électronique, une faible perméabilité aux gaz, une bonne résistance à la corrosion, une bonne tenue mécanique, une faible résistance thermique, etc. Certains de ces matériaux sont utilisés dans des systèmes développés et commercialisés. D'autres sont encore en phase de développement et de test. On peut citer parmi les différents matériaux [98, 151, 152] :

- **Le graphite.** Il s'agit du matériau le plus attractif et le plus utilisé dans la conception de plaques distributrices. Il est très résistant à la corrosion et à toutes autres attaques chimiques. Il présente également une faible densité et une grande conductivité thermique et électronique. Cependant, le graphite est coûteux, difficile à usiner et très cassant, ce qui le rend peu résistant aux chocs et aux vibrations. Une solution consiste à utiliser des plaques en composites graphite bien que les conductivités thermique et électronique soient moins bonnes [153].
- **L'acier inoxydable avec traitement de surface.** Les plaques en inox présentent une bonne conductivité électronique, une excellente tenue mécanique et un faible coût. Dans les conditions de fonctionnement des PEMFC (milieu acide et humide), la corrosion des plaques peut toutefois conduire à la formation de nombreux cations multivalents à l'origine d'une pollution de la membrane et des électrodes. De plus, l'utilisation de plaques en inox entraîne une augmentation de la résistance de contact entre la plaque et la GDL. Ce phénomène est attribué à la formation d'une fine couche d'oxyde (non conductrice) à la surface des plaques. Pour surmonter ces limites, il est possible de traiter la surface des plaques avec des matériaux ayant une grande conductivité électronique ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. On peut citer les composites carbone-polymères [154], l'or [155] ou les matériaux à base de nitrure (TiN [156]) et de carbure (CrN/Cr [157]). Les plaques alors conçues présentent des résultats prometteurs bien que le coût des procédés de revêtement et la durée de vie sur le long terme restent à discuter. Pour plus de détails sur les plaques bipolaires métalliques, une revue de la littérature est proposée par Tawfik et *al.* [158].

1.3 Conclusions

Dans le mix énergétique de demain, le vecteur hydrogène aura sans doute un rôle à jouer. Les PEMFC, présentent des caractéristiques intéressantes et offrent une alternative sérieuse aux moteurs à combustion, en complément des batteries. Pour une commercialisation à grande échelle, les PEMFC doivent cependant atteindre des objectifs ambitieux mais réalistes de coût ($< 30\$/kW$) et de durée de vie (c.-à-d. $> 5.000/40.000$ heures pour les applications automobile/stationnaire).

Le premier chapitre s'est attelé à présenter les différentes familles de PàC, avant de se concentrer sur les PEMFC. Leurs principales applications et les différents verrous ont également été abordés. La question de la durée de vie est complexe et nécessite de prendre en compte de nombreux mécanismes de dégradation de nature chimique, électrochimique et/ou mécanique. Parmi les phénomènes à l'origine d'une dégradation prématurée des AME, on retrouve le déficit en hydrogène (ou *fuel starvation*) rencontré en fonctionnement établi ou lors de phases transitoires. Très étudié dans le cas des démarrages/arrêts (front mobile H_2/O_2 à l'anode), le *fuel starvation* associé à une accumulation progressive d'eau et/ou d'azote est peu abordé dans la littérature. Les quelques études qui s'y rapportent (cf. chapitre 2) ne s'intéressent que peu ou pas à la question de la dégradation.

Dans le chapitre suivant, les différentes approches pour étudier les effets du *fuel starvation* en fonctionnement seront présentées. Parmi elles, nous focaliserons notre attention sur le mode bouché qui consiste à fonctionner avec la sortie anodique fermée. Ce mode d'alimentation en hydrogène permet de limiter la complexité des systèmes tout en garantissant une consommation minimale de l'hydrogène (stœchiométrie égale à 1). Toutefois, lorsque la sortie hydrogène est maintenue fermée trop longtemps, ce mode de fonctionnement conduit à une accumulation d'eau et/ou d'azote (issus de la cathode) près de la sortie hydrogène. Ces conditions sont favorables à une dégradation de l'électrode (cathode) induite par des hausses localisées de potentiel à l'interface membrane/électrode.

Chapitre 2

Fuel starvation

Sommaire

2.1	<i>Fuel starvation</i> lors des phases de démarrage/arrêt	50
2.1.1	Phases de démarrage	50
2.1.2	Phases d'arrêt	53
2.1.3	Stratégies d'atténuation des dégradations	55
2.2	<i>Fuel starvation</i> lié aux modes d'alimentation en hydrogène	56
2.2.1	Généralités sur les modes d'alimentation	56
2.2.2	<i>Fuel starvation</i> en mode bouché	62
2.3	Conclusions	65

Comme présenté dans le chapitre 1, le phénomène de *fuel starvation* dans les PEMFC fait référence à une mauvaise distribution de l'hydrogène au sein d'une cellule. Plusieurs phénomènes à l'origine d'un appauvrissement local en hydrogène sont recensés dans la littérature [112, 114, 159–162]. Ils peuvent être causés par un débit d'hydrogène insuffisant (par exemple, augmentation brusque de la demande en courant) ou par la présence d'espèces en excès à l'anode telles que l'eau, l'air, l'azote et/ou toutes sortes d'impuretés lors de phases transitoires (démarrage/arrêt) ou lors d'un fonctionnement en régime stationnaire (mauvaise évacuation de l'eau liquide, mode bouché, etc.).

Dans la première partie de ce 2^e chapitre, nous nous intéresserons aux dégradations des électrodes lors des phases de démarrage/arrêt. Cette problématique a été largement étudiée dans la littérature et de nombreux mécanismes ont été proposés. Dans une deuxième partie, le *fuel starvation* lié à l'accumulation d'eau (et éventuellement d'azote) à l'anode est discuté dans le cas d'un fonctionnement (quasi) stationnaire. Après quelques généralités sur les différents modes d'alimentation en hydrogène, nous focaliserons notre attention sur le *fuel starvation* lié au mode bouché (ou *dead-end*). Ce mode de fonctionnement repose sur une conception assez simple des systèmes et limite la consommation en hydrogène en maintenant la sortie anodique fermée. Toutefois, le mode bouché peut conduire à un appauvrissement localisé en hydrogène en cas d'accumulation excessive d'eau et/ou d'azote (issus de la cathode), ce qui peut provoquer des dommages à l'AME.

Contrairement aux démarrages/arrêts, peu d'études se sont intéressées aux conséquences du déficit d'hydrogène en mode bouché. Cette thèse s'inscrit donc dans une volonté de comprendre l'impact du *fuel starvation* dans une PEMFC alimentée en mode bouché.

2.1 *Fuel starvation* lors des phases de démarrage/arrêt

Lorsque la PEMFC est arrêtée, le compartiment anodique, préalablement rempli d'hydrogène, est généralement balayé avec de l'air. Cette procédure sécuritaire permet d'évacuer l'hydrogène résiduel, ce qui limite les risques d'incendie. Un front air/hydrogène se propage alors à l'anode jusqu'à atteindre un équilibre air/air (figure 2.1). A l'inverse, le démarrage s'opère en injectant de l'hydrogène dans un compartiment anodique rempli d'air (figure 2.1). Dans les deux cas, la présence temporaire (de l'ordre de quelques secondes) d'un front mobile hydrogène/air, entraîne des augmentations locales du potentiel à la cathode. Celui-ci peut alors dépasser 1 V, ce qui accélère la dégradation des électrodes [116, 163].

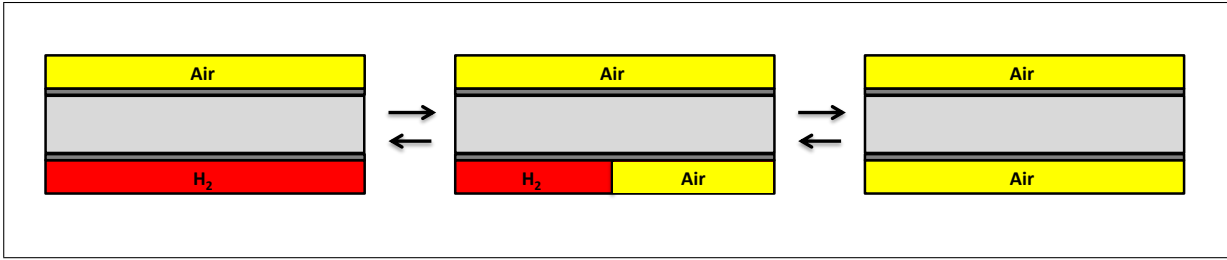


FIG. 2.1 – Représentation schématique des phases de démarrage ($\leftarrow$) et d'arrêt ($\rightarrow$) d'une PEMFC. Ces deux phases transitoires sont à l'origine de la création d'un front mobile air/hydrogène à l'anode.

Les mécanismes de dégradation liés aux démarrages/arrêts ont été mis en évidence par de nombreux auteurs et sont largement documentés dans la littérature [62, 116, 164–173]. Une brève synthèse est proposée dans la suite (cf. sous-sections 2.1.1 et 2.1.2).

2.1.1 Phases de démarrage

Reiser et *al.* [62] ont été les premiers à décrire l'augmentation de potentiel à la cathode lors des phases de démarrage. Lorsqu'un front air/hydrogène s'établit à l'anode, il faut distinguer deux régions au sein de la cellule :

- Une région, notée A sur la figure 2.2, correctement alimentée en hydrogène. Dans cette zone, également appelée partie active, la cellule fonctionne normalement : l'hydrogène est oxydé à l'anode et l'oxygène est réduit à la cathode.
- Une région, notée B sur la figure 2.2, avec une configuration air/air. Cette zone est également appelée partie passive.

2.1.1.1 Distribution des potentiels

Reiser et *al.* [62] ont représenté la distribution des potentiels d'une cellule lors d'un démarrage. Les résultats sont donnés à l'instant où le front air/hydrogène se situe exactement à égale distance entre l'entrée et la sortie anodique (figure 2.2). La grande conductivité électronique des électrodes permet de supposer que V_m^a et V_m^c sont constants dans les deux régions. Ils valent respectivement (à cet instant) 0 V et 0.85 V à l'anode (V_m^a) et à la cathode (V_m^c). Le potentiel

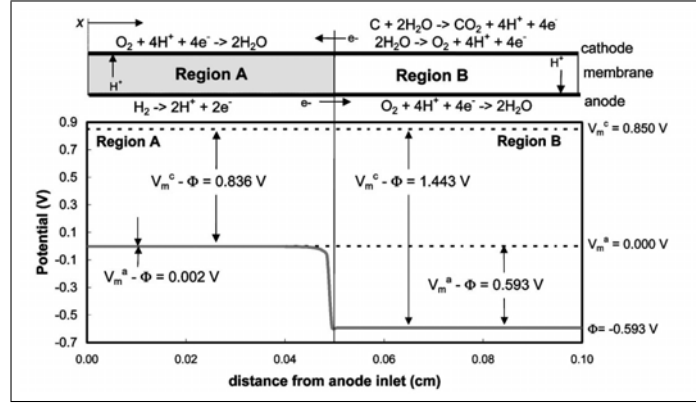


FIG. 2.2 – Exemple de distribution des potentiels le long de la cellule lors de l'existence d'un front air/hydrogène proposé par Reiser et *al.* [62]. La première moitié du compartiment anodique proche de l'entrée (région A) est occupée par de l'hydrogène. La partie passive (région B) se trouve dans une configuration air/air. $V_m^{a,c}$ font référence aux potentiels métalliques à l'anode et à la cathode. ϕ fait référence au potentiel de l'électrolyte, noté V_e dans ce manuscrit (cf. § 1.1.4.2).

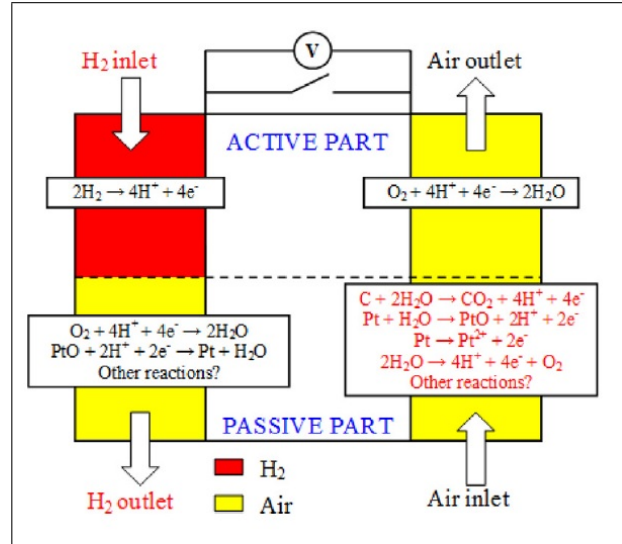


FIG. 2.3 – Représentation schématique des réactions électrochimiques possibles, proposées par Dillet et *al.* [165], dans la partie passive de la cellule lors de la phase de démarrage en circuit-ouvert.

de l'électrolyte (V_e) est supposé constant dans l'épaisseur de la membrane mais peut varier dans le plan (le long des canaux).

Dans la région A, la présence de l'hydrogène permet de maintenir l'équilibre : $V_m^a - V_e = E_{H^+/H_2}^0$. Ainsi, le potentiel de l'électrolyte V_e est proche de V_m^a . Dans la région B, la présence de l'air impose le respect de l'équilibre $V_m^a - V_e = E_{O_2/H_2O}^0$. Comme V_m^a est pris comme référence (c.-à-d. égal à 0 V), cet équilibre entraîne la baisse de V_e qui atteint -0.593 V. La diminution de V_e est à l'origine d'une augmentation du potentiel d'interface membrane/cathode ($V_m^c - V_e$) dans cette région qui atteint 1.443 V. Cette hausse importante du potentiel à la cathode conduit, entre autres, à la réaction d'électrolyse de l'eau (OER) et à la corrosion du carbone responsable

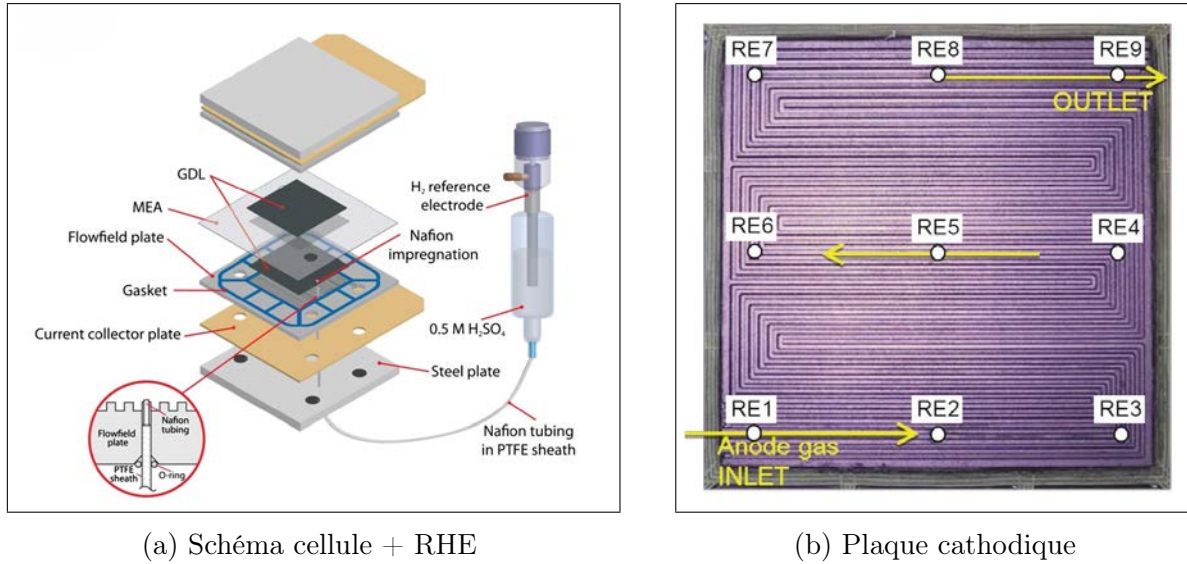


FIG. 2.4 – (a) Schéma de principe de la cellule équipée d'électrodes de référence (RHE) développée par Brightman et Hinds [163]. (b) Plaque cathodique et localisations des neuf électrodes de référence (numérotées dans le sens de circulation de l'hydrogène).

de la dégradation de l'électrode. Dillet et *al.* [165] proposent également que ces variations de potentiel conduisent à des réactions mettant en jeu le catalyseur platine (figure 2.3).

Plus récemment, Brightman et Hinds [163] ont développé une cellule équipée de neuf électrodes de référence (figure 2.4) qui permettent de mesurer les potentiels locaux à l'anode et à la cathode (en mesurant la différence de potentiels entre l'électrode de travail et l'électrode de référence) lors des phases de démarrage/arrêt. Chaque électrode de référence (figure 2.4a) se présente sous la forme d'un fin tube de Nafion entouré d'une gaine en PTFE. Afin d'assurer une bonne hydratation du Nafion et une conductivité protonique maximale, le tube en PTFE est rempli d'eau déionisée. Une extrémité de ce pont salin est plongée dans un récipient contenant 0.5 M d'acide sulfurique (H_2SO_4). L'autre extrémité est insérée dans la cellule à travers un petit trou réalisé sur la plaque distributrice (figure 2.4b). Afin d'assurer une conductivité ionique à travers la GDL, cette dernière est imprégnée de Nafion au niveau du point de contact avec le pont salin. Pour ce faire, la GDL est imprégnée par 2 μL d'un mélange 50-50 d'une solution d'eau / Nafion (à 10%) et d'une solution de 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol. Les neuf électrodes de référence sont disposées à travers la plaque cathodique d'une surface de 7 cm x 7 cm (figure 2.4b). Les AME utilisés sont de types *Pt/C* avec un chargement en platine de 0.38 mg/cm² à la cathode et 0.07 mg/cm² à l'anode. La figure 2.5 montre l'évolution des potentiels mesurés à la cathode dans le cas d'un démarrage en circuit ouvert. Les résultats sont en accord avec les prévisions de Reiser et *al.* [62] et montrent que certaines zones de la cathode (celles qui font face à la sortie hydrogène) sont soumises à des potentiels élevés pouvant dépasser 1.4 V.

2.1.1.2 Courants inverses

Bien que le mécanisme de « courant inverse » ait été initialement introduit par Reiser et *al.* [62], Siroma et *al.* [171] ainsi que Maranzana et *al.* [174] ont été les premiers à les mesurer dans une PEMFC lors de démarrages. Ce mécanisme suggère que dans la partie passive, les protons issus des réactions d'oxydation à la cathode traversent la membrane puis sont consommés afin

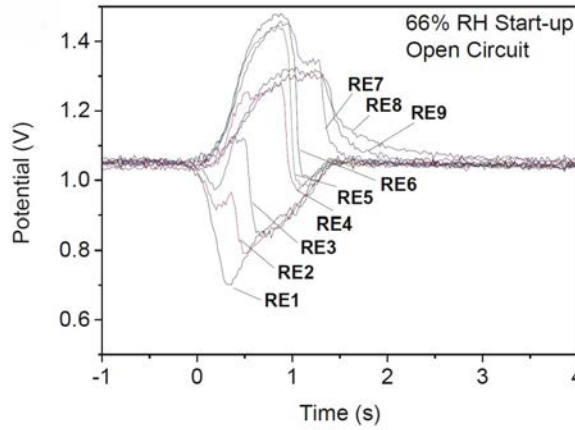


FIG. 2.5 – Évolutions des potentiels locaux à la cathode lors de la phase de démarrage en circuit-ouvert mesurés avec la cellule développée par Brightman et Hinds [163]. Les potentiels sont mesurés grâce à la présence de 9 RHE dans le sens de l'écoulement de l'hydrogène. Les gaz sont humidifiés à 66% (RH). Le débit de l'air est maintenu constant (1 nL/min) tandis que l'hydrogène est injecté à 0.2 nL/min .

de réduire l'oxygène présent à l'anode. Ce transfert de charge est à l'origine d'un courant inverse dirigé dans la direction opposée à celui de la partie active. Récemment, Dillet et *al.* [165] ont mis au point une cellule instrumentée (similaire à celle décrite dans la partie 3.2.1 mais non équipée d'électrodes de référence) permettant de mesurer ces courants (figure 2.6).

Les profils de courant internes permettent d'évaluer de manière quantitative les différentes charges échangées, entre la zone active et la zone passive, lors des démarrages/arrêts. Les mesures électriques ont été couplées à la mesure de la concentration de CO_2 en sortie cathode afin de quantifier la corrosion du support carboné. Parmi les résultats intéressants, Dillet et *al.* [165] ont montré que les charges liées à la corrosion du carbone représentent au maximum, 25% du total des charges échangées (selon le débit d'injection de l'hydrogène et les matériaux utilisés aux électrodes). Le reste des charges provient probablement d'une combinaison entre l'oxydation partielle du carbone, la réaction d'électrolyse de l'eau et les réactions réversibles/irréversibles liées à l'oxydation du platine.

2.1.2 Phases d'arrêt

Dans le cas d'un arrêt, le front air/hydrogène provient de la purge du compartiment anodique par de l'air (figure 2.1). A l'instar des phases de démarrage, les phases d'arrêt sont également responsables d'une augmentation de potentiel à la cathode qui favorise la dégradation de l'électrode (figure 2.8).

Bien que les réactions électrochimiques soient sensiblement les mêmes que dans le cas des démarrages, la dégradation de la cathode est atténuée pour les arrêts. En effet, le compartiment anodique étant préalablement rempli d'hydrogène, le platine à l'anode se trouve sous forme réduite lorsque l'air est injecté. L'augmentation de potentiel à l'anode consécutive à la présence de l'air entraîne la formation d'oxydes de platine (partie passive). Ainsi les électrons et les protons produits vont participer à la réduction de l'oxygène présent à l'anode (dans cette même

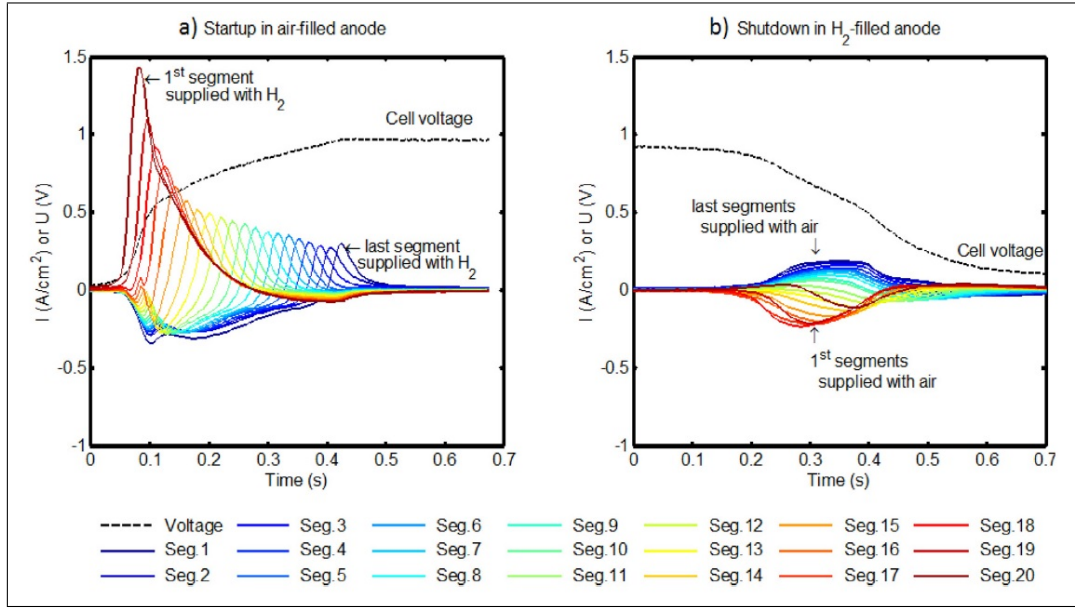


FIG. 2.6 – Mesures réalisées par Dillet et *al.* [165] qui montrent les évolutions des densités de courant locales (traits colorés) et de la tension de cellule (ligne noire en pointillé) pour un AME Ion Power (similaire à celui décrit en § 3.2.1.3) de dimensions 30 cm x 1 cm lors d'un démarrage et d'un arrêt en circuit-ouvert. (a) Phase de démarrage : l'hydrogène est injecté dans un compartiment anodique préalablement rempli d'air avec un débit de 10 nL/h. (b) Phase d'arrêt : de l'air est injecté dans un compartiment anodique préalablement rempli d'hydrogène avec un débit de 10 nL/h. Les gaz circulent à contre-courant et les segments sont numérotés de 1 à 20 dans la direction d'écoulement de l'air (c.-à-d. segment n° 20 : sortie air / entrée hydrogène).

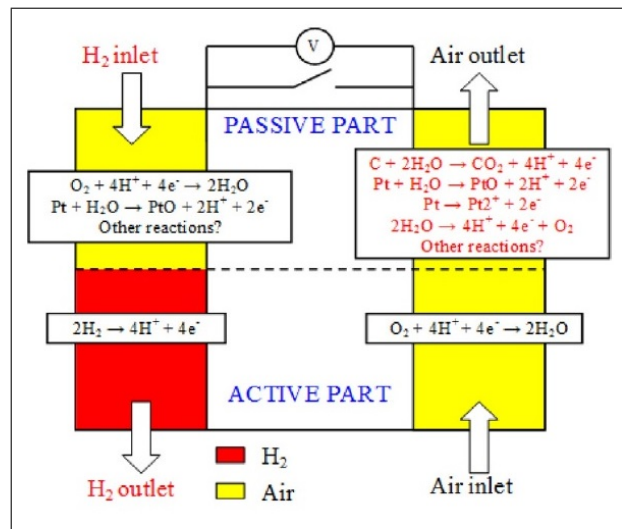


FIG. 2.7 – Représentation schématique des réactions électrochimiques possibles dans la partie passive de la cellule lors de la phase d'arrêt en circuit-ouvert (purge du compartiment anodique avec de l'air). Figure proposée par Dillet et *al.* [165].

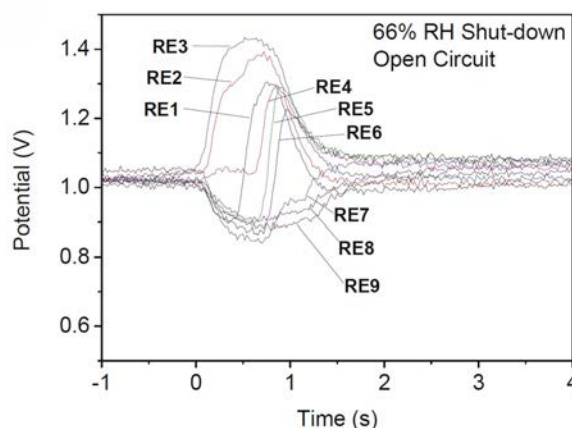


FIG. 2.8 – Évolutions des potentiels locaux à la cathode lors de la phase d'arrêts en circuit-ouvert obtenues par Brightman et Hinds [163]. Les mesures sont réalisées dans les mêmes conditions que celles présentées par la figure 2.5.

région) et limiter l'apport de charges liées aux réactions d'oxydation à la cathode (figure 2.7). Ainsi, les courants inverses sont moins importants lors des phases d'arrêt (figure 2.6), ce qui a pour effet d'atténuer la dégradation de la cathode.

La répétition des cycles de démarrage/arrêt peut donc s'accompagner d'une baisse de la surface active qui contribue à faire chuter les performances. C'est ainsi que plusieurs méthodes ont été imaginées en vue de limiter ces dommages.

2.1.3 Stratégies d'atténuation des dégradations

Dans la littérature, différentes stratégies sont proposées afin d'atténuer les dégradations causées par le *fuel starvation* lors des démarrages/arrêts. On peut citer les récentes propositions faites par Maranzana et *al.* [175]. Celles-ci peuvent être synthétisées selon deux axes majeurs :

- Le premier axe concerne les spécifications des matériaux utilisés aux électrodes :
 - Le chargement en platine des électrodes doit être optimisé. A l'anode, il doit être faible afin de limiter la réduction de l'oxygène. A la cathode, le chargement doit être élevé afin de favoriser les réactions réversibles d'oxydation du platine (effet pseudo-capacitif) et limiter la corrosion du support carboné.
 - Pour les mêmes raisons que précédemment, l'utilisation d'alliages de platine (par exemple, Pt-Ru [162]) permet de limiter l'activité de la réduction de l'oxygène à l'anode. A la cathode, le catalyseur doit favoriser la réaction d'électrolyse de l'eau, préférable à la corrosion du carbone (par exemple, catalyseur Pt-Co [98]).
 - L'utilisation de carbone graphitisé permet également d'améliorer la durée de vie des électrodes mais au détriment des performances. Le choix du support de catalyseur doit donc résulter d'un compromis entre les performances, la durée de vie et les coûts de fabrication.
 - Interposer entre la couche catalytique anodique et la plaque distributrice un matériau qui serait conducteur dans un environnement hydrogène et non-conducteur en présence

d'oxygène. On peut citer par exemple, l'oxyde d'étain [176].

- Le second axe concerne les aspects « système » (conditions de fonctionnement, géométrie des canaux, gestion des gaz, etc) :
 - Limiter le temps de présence du front air/hydrogène à l'anode. Cela peut passer par l'utilisation d'un débit élevé d'injection des gaz (cf. figure 3.9, sous-section 3.1.4), par une optimisation de la géométrie des canaux ou par une purge de l'anode avec de l'azote ou un gaz appauvri en oxygène. Avant les démarrages, il est également possible de consommer tout l'oxygène présent à l'anode.
 - Pour diminuer la cinétique de corrosion du carbone, il peut être envisagé de diminuer la température de la pile avant les démarrages/arrêts. Pour les mêmes raisons, la présence d'eau à la cathode peut être réduite (par exemple, faible HR) avant chaque cycle.
 - Limiter les hausses de potentiel à la cathode lors des démarrages/arrêts, en plaçant une résistance, une capacité ou une charge fictive (*dummy load*) [177] en parallèle du système.

Des solutions complémentaires sont également présentées dans les travaux de Yu et *al.* [63] ou encore dans ceux de Brightman et Hinds [163].

2.2 *Fuel starvation* lié aux modes d'alimentation en hydrogène

La gestion de l'eau dans les PEMFC est intimement liée aux performances. En effet, la conductivité protonique de la membrane augmente avec sa teneur en eau [178]. En revanche, une mauvaise évacuation de l'excès d'eau (issu de la réaction électrochimique et, le cas échéant, de l'humidification des gaz) et éventuellement d'azote (dans le cas d'une alimentation en air) peut entraîner une accumulation de ces espèces à l'anode [179, 180]. Un appauvrissement local de l'hydrogène peut conduire à une chute des performances réversible dans un premier temps, puis irréversible en cas de dégradations des matériaux de l'AME. Le mode d'alimentation en hydrogène est donc un facteur important pouvant influencer sur la durée de vie des systèmes.

2.2.1 Généralités sur les modes d'alimentation

2.2.1.1 Le mode ouvert

Le mode ouvert (figure 2.9) consiste à fonctionner avec les sorties anodique (hydrogène) et cathodique (air/oxygène) ouvertes. Dans ce cas, l'excès d'eau (et éventuellement d'azote) est évacué par les réactifs eux-mêmes. Ces derniers sont envoyés dans des conditions stœchiométriques (quantités supérieures à celles nécessaires aux réactions). Dans ce cas, l'excès de réactifs permet d'évacuer l'eau et l'azote qui s'accumulent dans les canaux (anode et cathode). Ce mode de fonctionnement est surtout utilisé en laboratoire, pour s'assurer que la pile soit correctement alimentée en réactifs. En revanche, la perte d'une partie du combustible contribue à faire diminuer le rendement global du système. Pour des applications commerciales, ce mode de fonctionnement n'est donc pas viable. Une solution consiste à récupérer l'excès d'hydrogène en sortie anodique afin de le réutiliser.

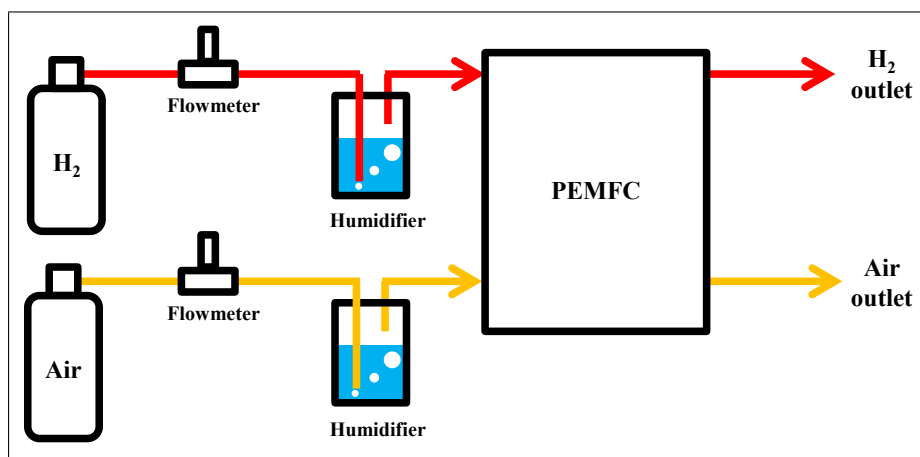


FIG. 2.9 – Représentation schématique d'une PEMFC fonctionnant en mode ouvert. Les gaz sont préalablement humidifiés et alimentent la cellule dans des proportions sur-stœchiométriques.

2.2.1.2 La recirculation de l'hydrogène

La recirculation (figure 2.10) consiste à récupérer et réutiliser l'excès d'hydrogène qui sort de l'anode. La boucle de recirculation est composée d'une pompe (et/ou d'un éjecteur basé sur l'effet Venturi), et d'un séparateur d'eau liquide. Ces éléments permettent d'évacuer l'excès d'eau à l'anode. Pour éviter une accumulation excessive d'azote dans la boucle de recirculation, celle-ci doit être purgée de manière périodique (ouverture à intervalle régulier de la sortie anodique pendant un cours instant) ou continue (« fuite » contrôlée d'une faible fraction du débit de sortie) tout en minimisant les pertes en hydrogène [181].

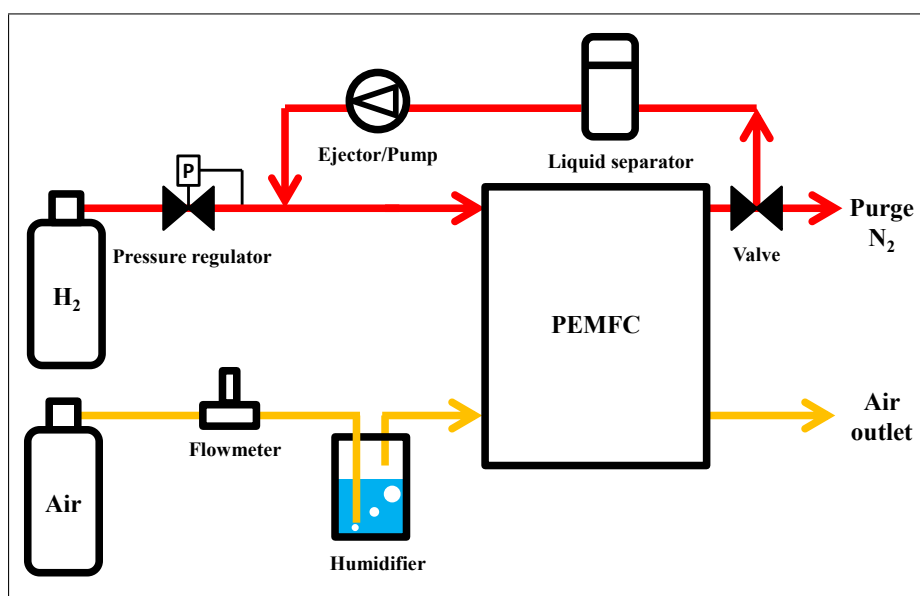


FIG. 2.10 – Représentation schématique d'une pile avec une boucle de recirculation à l'anode (pompe/éjecteur + séparateur d'eau).

Ce mode de fonctionnement s'accompagne de quelques inconvénients. Parmi eux, la pré-

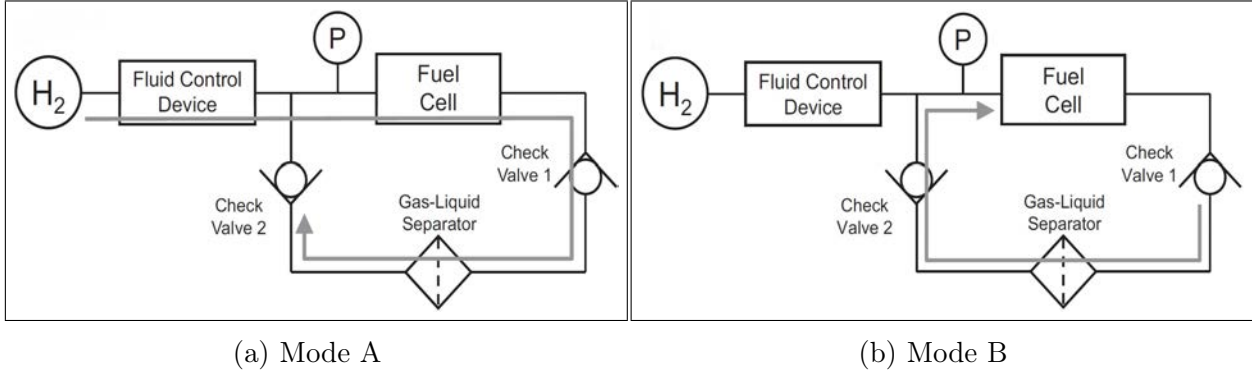


FIG. 2.11 – Représentation du flux de circulation à l’anode proposée par Uno et *al.* [185]. Le système est composé d’un débitmètre, d’un capteur de pression, de deux clapets anti-retour et d’un séparateur de phases gaz-liquide. Les modes A et B se succèdent de manières alternées.

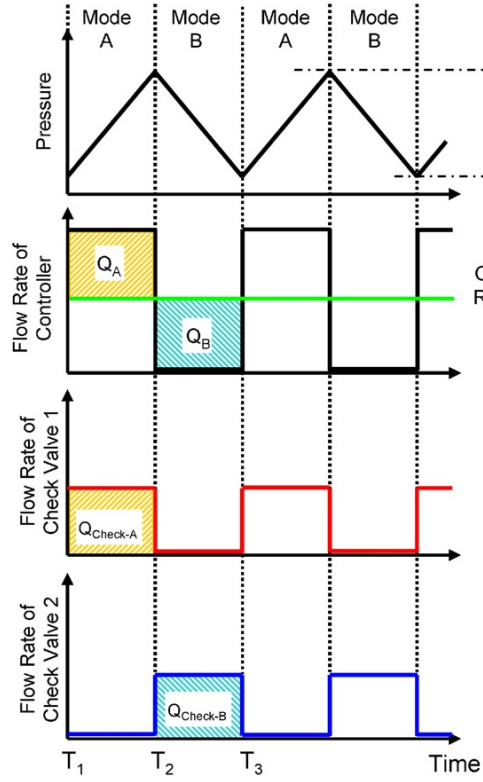
sence de nombreux auxiliaires contribue à augmenter le poids et le coût des systèmes. De plus, la consommation électrique de la pompe fait diminuer le rendement total du système. Le remplacement des pompes par des éjecteurs dont le fonctionnement est passif (pas de consommation électrique) est une voie d’amélioration prometteuses mais qui se limite encore au stade de développement [182–185]. En effet, l’efficacité de ce dispositif est liée à sa géométrie et aux conditions de fonctionnement. De plus, il peut s’avérer instable lors de phases transitoires ou à faible densité de courant [183, 184].

2.2.1.3 Le *pressure swing*

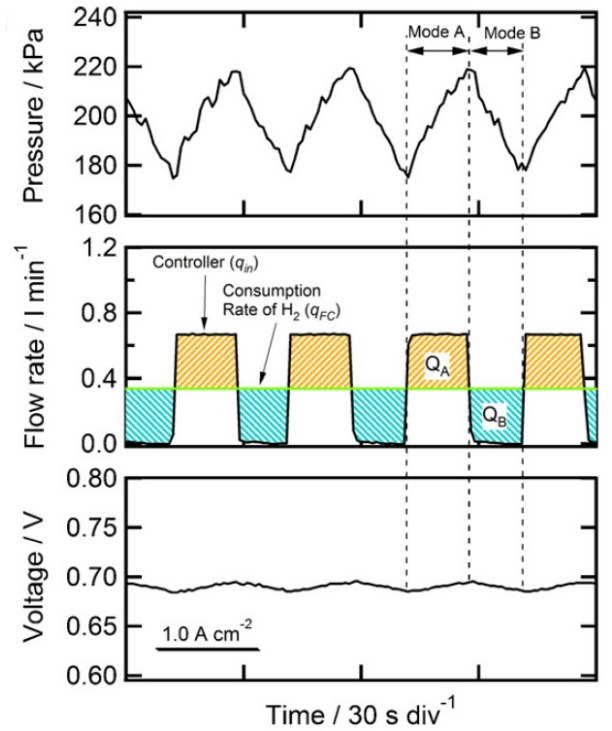
Le *pressure swing* (figure 2.11) présente une alternative à la recirculation. Il s’affranchit de l’utilisation d’une pompe et/ou d’un éjecteur et intègre deux clapets anti-retour (ou *check valve*). Comme présenté par Uno et *al.* [185], le *pressure swing* alterne deux modes de fonctionnement : A (figure 2.11a) et B (figure 2.11b).

La figure 2.12a montre les évolutions théoriques de la pression et des différents débits. Lors du mode A (figure 2.11a), le clapet anti-retour 1 est passant ($Q_{check-A} > 0$) tandis que le 2 ne l’est pas ($Q_{check-B} = 0$). La cellule est alimentée en hydrogène avec une stœchiométrie supérieure à 1 (Q_A supérieur au débit nécessaire à la réaction). La pression en amont de la cellule augmente alors depuis une valeur basse (P_L) vers une valeur haute (P_U) et l’hydrogène en excès est stocké dans le volume mort (canaux + canalisation). L’excès d’eau liquide entraîné par l’excès d’hydrogène est évacué via le séparateur de phase (pour des raisons de clarté, les auteurs [185] n’ont pas représenté la purge de ce séparateur sur la figure 2.11). Lorsque la limite supérieure de pression (P_U) est atteinte, on bascule vers le mode B (figure 2.11b). Dans ce cas, le clapet anti-retour 1 se ferme et le 2 s’ouvre ($Q_{check-A} = 0$ et $Q_{check-B} > 0$). La cellule n’est plus alimentée en hydrogène par la boucle extérieure (c.-à-d. par la bouteille d’hydrogène) et $Q_B = 0$. En revanche, c’est l’hydrogène contenu dans le volume mort qui est consommé. La consommation de cet hydrogène se fait jusqu’à ce que la pression en entrée chute et atteigne P_L .

L’écart ($P_U - P_L$), fixé par l’utilisateur, dépend des conditions opératoires et du type de cellule. Pour rappel, la loi de Nernst prévoit que la tension de cellule est dépendante de la pression partielle des réactifs. L’écart entre P_U et P_L doit donc être le plus grand possible



(a) Evolutions théoriques



(b) Evolutions expérimentales

FIG. 2.12 – (a) Représentations théoriques de la pression en entrée de cellule ainsi que des différents débits (débitmètre et clapets anti-retour). (b) Représentations expérimentales de la pression et du débit en entrée ainsi que de la tension de cellule (à $1 A/cm^2$ avec $P_U - P_L = 400 mbar$). La surface active de la moco-cellule utilisée par Uno et *al.* [185] est de $49 cm^2$.

mais tout en évitant des fluctuations de tension trop importantes. La figure 2.12b montre les évolutions de pressions, de débits et de tension pour un fonctionnement à une densité de courant de 1 A/cm^2 . L'alternance des modes A et B permet d'obtenir une tension de cellule assez stable. Un fonctionnement sur 10 heures montre également une tension de cellule quasi-constante. Toutefois, Ichikawa et al. [186] ont mis en évidence une accumulation d'azote dans les canaux lors du fonctionnement en mode *pressure swing*.

Le *pressure swing* suscitent encore beaucoup d'interrogations. Il serait par la suite, intéressant de mener une étude pour un fonctionnement à long terme. Il faudra alors se poser la question des dégradations et de la durée de vie de l'AME. En effet, les contraintes engendrées par la répétition des cycles en pression peuvent conduire à des dégradations mécaniques au niveau de la membrane. Une accumulation d'eau et d'azote peut être responsable d'une dégradation des électrodes.

2.2.1.4 Le mode bouché ou *dead-end*

Le mode bouché (figure 2.13) consiste à fonctionner avec la sortie anodique fermée. Ce mode d'alimentation minimise le prix et l'encombrement des systèmes puisqu'il nécessite très peu d'équipements : seul un régulateur de pression et une vanne solénoïde (pour contrôler la purge du compartiment anodique) sont requis. De plus, le mode bouché offre la possibilité d'alimenter la cellule en hydrogène sec et donc de s'affranchir d'un humidificateur à l'anode. L'humidification de l'hydrogène se fait par l'intermédiaire d'un flux d'eau diffusif (de la cathode vers l'anode) qui traverse la membrane. Ce flux, initié par un gradient de concentration entre l'anode et la cathode, assure une auto-humidification de l'hydrogène le long des canaux [187]. Le régulateur de pression permet quant à lui de maintenir une pression constante dans les canaux. La cellule est alors alimentée avec juste la quantité d'hydrogène nécessaire à la réaction (c.-à-d. avec une stoechiométrie en hydrogène égale à 1) et le recours à un débitmètre ou à un contrôleur de débit à l'anode n'est plus nécessaire [188].

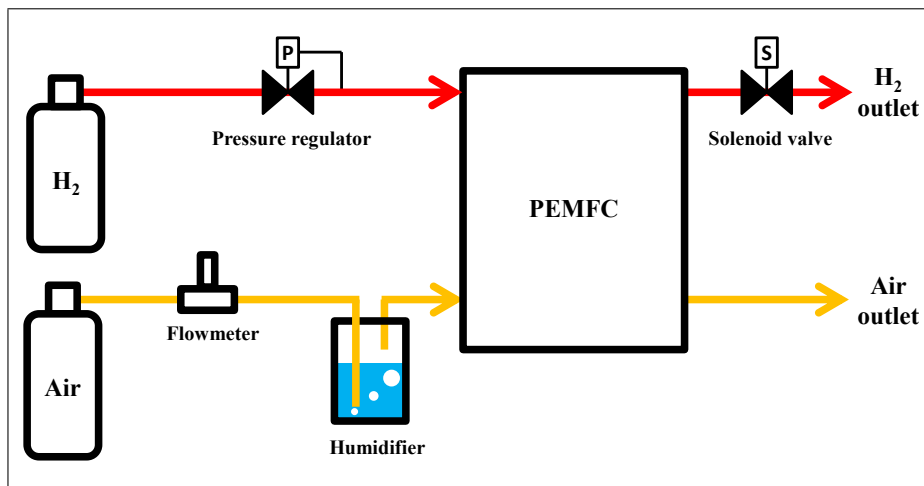


FIG. 2.13 – Représentation schématique d'une PEMFC fonctionnant en mode bouché (sortie anode fermée) et alimentée avec de l'hydrogène sec à une pression supérieure à la pression atmosphérique (imposée par le régulateur de pression). Une ouverture brève et périodique de la vanne solénoïde située en sortie hydrogène permet de purger le compartiment anodique.

En fonctionnement, de l'eau liquide ou vapeur peut s'accumuler (côté anode) au niveau de la GDL, de la couche active et/ou obstruer un ou plusieurs canaux [189–191]. Lorsque la cellule est alimentée en air, la perméation d'azote à travers la membrane peut également conduire à son accumulation dans les canaux [181, 192, 193]. Néanmoins, la contribution de l'azote et de l'eau dans le *fuel starvation* est encore aujourd'hui discutée. En effet, Siegel et *al.* [190] ont utilisé l'imagerie neutronique pour mettre en évidence le lien entre la présence d'eau liquide à l'anode et la chute de performance lors d'un fonctionnement en mode bouché. Selon d'autres auteurs, tels que Baik et Kim [194] ou encore Yu et *al.* [195], c'est l'accumulation d'azote à l'anode qui représente la principale cause de déficit en hydrogène. Comme il sera présenté dans le chapitre 6, nos études mènent à la conclusion que c'est majoritairement l'eau qui contribue au *fuel starvation* bien que la contribution de l'azote ne soit pas totalement négligeable.

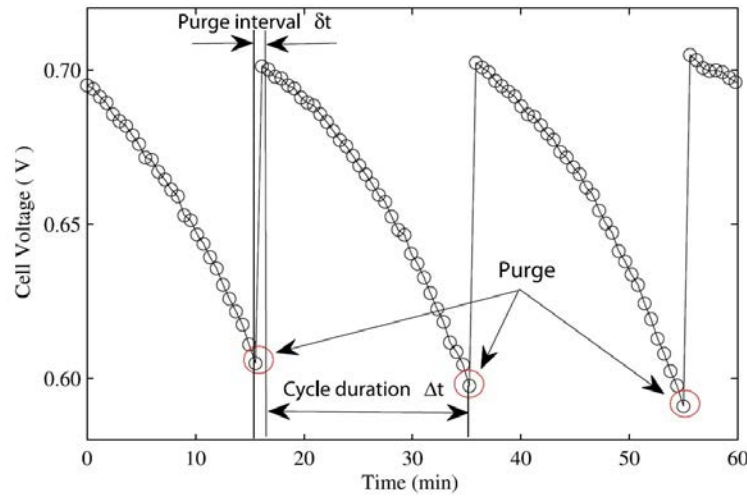


FIG. 2.14 – Évolutions de la tension d'une cellule fonctionnant en mode bouché mesurées par Chen et *al.* [188]. Une purge du compartiment anodique est réalisée toutes les 20 minutes, ce qui permet de restaurer momentanément les performances à leur niveau d'origine.

Une fois à l'anode, l'eau et/ou l'azote sont transportés par la convection de l'hydrogène et s'accumulent près de la sortie (bouchée) [190, 192, 196]. Une présence excessive de ces fluides peut conduire à un déficit localisé de l'hydrogène, à l'origine d'une chute de performance visible sur l'évolution de la tension de cellule -en mode galvanostatique- (figure 2.14). Lorsque la chute de performance devient trop importante, le compartiment anodique est purgé (brève ouverture de la vanne solénoïde en sortie anode). La purge permet de bénéficier de la surpression de l'hydrogène, dont la vitesse d'écoulement assure l'évacuation des espèces accumulées. Les performances utiles de la pile sont alors retrouvées (figure 2.14).

Toutefois, le processus de purge peut s'avérer partiellement efficace. En effet, les études de Cœuriot et *al.* [197] ont montré que lorsqu'un canal est obstrué par de l'eau liquide, les réactifs empruntent un autre chemin qui oppose moins de résistance à leur passage. La sortie anodique doit donc rester ouverte suffisamment longtemps afin d'assurer une évacuation complète de l'eau liquide tout en minimisant les pertes en hydrogène (cf. optimisation des paramètres de purges § 2.2.2.2).

2.2.2 *Fuel starvation* en mode bouché

2.2.2.1 Phénomène global

Lorsque la purge d'un *stack* est mal réalisée, l'évacuation des espèces accumulées peut être hétérogène selon les cellules. En effet, les différentes cellules sont alimentées en parallèles et l'hydrogène circule plus facilement dans celles qui opposent le moins de résistance à son passage (chemins de moindres pertes de charge). Par conséquent, lorsque de l'eau liquide bloque l'acheminement de l'hydrogène au niveau d'une cellule, moins de gaz la traverse et l'évacuation des espèces se fait moins bien. Cet effet « boule de neige » peut conduire à la non-alimentation complète d'une cellule d'un *stack* [51, 198, 199]. Dans ce cas, la tension aux bornes de la cellule diminue jusqu'à devenir négative (figure 2.15). En effet, les différentes cellules sont connectées électriquement en série et le courant fourni par chacune d'entre elles doit donc être le même (en mode galvanostatique). Or, pour la cellule non-alimentée en hydrogène, le courant ne peut pas être fourni par la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Dans ce cas, le potentiel à l'anode peut augmenter jusqu'à atteindre des valeurs permettant l'oxydation d'espèces capables de fournir le courant imposé par la charge [198, 200]. Selon le potentiel atteint à l'anode, les réactions d'oxydation mises en jeu peuvent être : les réactions de dissolution du platine, l'oxydation du carbone et l'électrolyse de l'eau [112, 162, 201]. Ce phénomène, connu sous le nom de *cell reversal* est difficilement détectable, à l'échelle d'un *stack*, et entraîne une dégradation irréversible de l'anode. C'est pour cela que des précautions doivent être prises dans la programmation des purges.

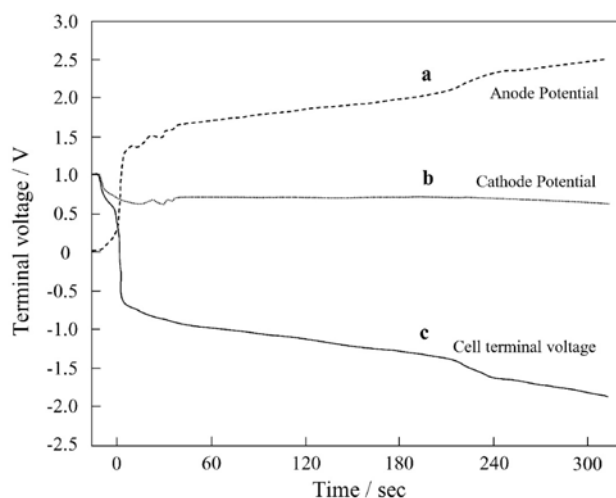


FIG. 2.15 – Potentiels d'électrodes et tension aux bornes d'une cellule traversée par un courant après que l'alimentation en hydrogène soit interrompue. Cette expérimentation mise au point par Taniguchi et al. [201] tend à reproduire le comportement d'une cellule (dans un *stack*) non-alimentée en hydrogène et connectée électriquement en série à une cellule qui fonctionne correctement.

2.2.2.2 Optimisation des paramètres de purge

Pour un *stack* fonctionnant en mode bouché, des paramètres optimaux, en termes de durées et de fréquences entre les purges, peuvent être déterminés. Ils doivent permettre à la fois de

maintenir un niveau de performance acceptable, d'assurer une bonne évacuation des espèces accumulées (afin d'éviter le phénomène de *cell reversal*) et de minimiser les pertes en hydrogène. Dans le cadre du programme H2E, les paramètres optimaux de purge ont été déterminés pour une mono-cellule (87 cm^2) issue des *stacks* commercialisés par Axane (cellule « G0 », cf. § 3.1.6.4). Ces paramètres sont ceux qui permettent de minimiser l'énergie perdue lors de la purge : la somme de l'énergie -électrique- perdue à cause de la chute de performance en mode bouché et de l'énergie de l'hydrogène perdu lors de la purge. Les résultats obtenus [202] ont mis en évidence l'existence d'une zone qui permet de minimiser à la fois les pertes liées à la chute de performance et celles liées à la perte d'hydrogène. Cette zone correspond à un temps de fermeture entre deux purges consécutives compris entre 300 et 600 secondes et l'énergie perdue est inférieure à 0.5% de celle délivrée par la cellule. De plus, dans cette plage de temps de fermeture, l'énergie perdue est peu dépendante de la géométrie des canaux de la plaque anodique (à profondeur fixée : 0.5 mm), du débit d'hydrogène lors de la purge (entre 12 et 25 nL/h , c.-à-d. 2 à 4 fois plus que le débit de consommation de l'hydrogène) et du temps d'ouverture de l'anode (entre 0.2 et 2 secondes).

Cependant, il faut garder à l'esprit que les résultats obtenus en mono-cellules ne sont pas directement transposables aux *stacks*. En effet, il est difficile de garantir que chaque cellule reçoit le même débit d'hydrogène lors de la purge. De plus, la distribution de température au sein du *stack* est hétérogène au cours du fonctionnement [203]. Il en résulte une répartition non-uniforme d'eau liquide et des dégradations associées selon les différentes cellules. Pour préserver les systèmes des conséquences liées au *fuel starvation*, les *stacks* sont, de manière générale, purgés plus souvent et à plus fort débit que les mono-cellules [199].

De plus, l'optimisation des paramètres de purge en mode bouché est obtenue pour un système et des conditions de fonctionnement données. Toujours est-il que cet optimum peut générer des dégradations locales en cas de déficit en hydrogène (par exemple, pour une purge inefficace) difficilement détectables à l'échelle d'un *stack*. L'étude *in situ* de ces aspects n'est permise qu'à travers le développement d'outils spécifiques qui donnent accès aux variations locales de courant et/ou de potentiels au sein de la cellule.

2.2.2.3 Phénomènes locaux

Lors d'un épisode de *fuel starvation*, certaines zones sont pauvres en hydrogène, tandis que dans d'autres, sa pression partielle augmente, ce qui limite les surtensions (et améliore le transfert de masse) [162]. Par conséquent, la densité de courant se répartit de manière hétérogène au sein de la cellule.

Pour reproduire un appauvrissement localisé en hydrogène, Liang et *al.* [204] ont étudié la distribution de la densité de courant d'une cellule soumise à différentes stœchiométries d'hydrogène (de 0.2 à 1). Leur cellule, décrite plus longuement en [205], est composée de cinq segments (segment n° 1 : entrées air et hydrogène). La figure 2.16 montre les évolutions des densités de courant locales (avec un courant global maintenu à 46 A) lorsque la cellule est alimentée avec de l'hydrogène, à une stœchiométrie égale à 1. Initialement la répartition de la densité de courant est assez homogène. La consommation progressive de l'hydrogène entraîne une baisse de concentration depuis la sortie anodique, ce qui a pour conséquence de diminuer la densité de courant locale dans la zone du segment n° 5 (sortie). Au fur et à mesure, cette baisse s'étend aux segments amont (de 5 à 2). En parallèle, on observe que la baisse de la densité de courant

d'un segment est compensée par une hausse du courant fourni par les segments correctement alimentés. A la fin du cycle, les densités de courant des segments n° 2 à 5 sont proches de zéro. Pour le segment n° 1, la densité de courant est en revanche passée de 10 A à plus de 40 A. Durant ce laps de temps, la tension de cellule a chuté de 0.75 V vers une valeur proche de 0 V. Lors de cette étude, Liang et al. [204] ont donc montré les évolutions locales de la densité de courant pour un épisode de *fuel starvation*. En revanche, ils n'ont pas abordé la question des dommages causées à l'AME.

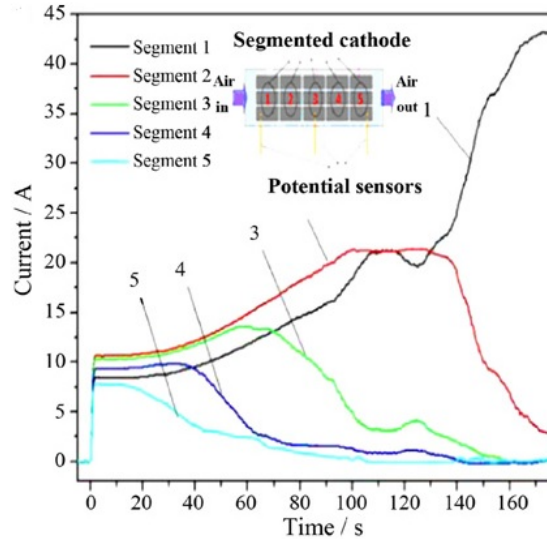


FIG. 2.16 – Évolutions des densités de courant locales pour une cellule segmentée développée par Liang et al. [204]. L'anode est alimentée par de l'hydrogène (pur à 99.5%) à une stœchiométrie de 1. L'air et l'hydrogène circulent en co-courant et les segments sont numérotés dans la direction d'écoulement des gaz (c.-à-d. segment n° 1 : entrées air et hydrogène). La densité de courant globale est maintenue à 46 A par la charge. L'AME (230 cm²) est composé d'une membrane Nafion 212 et de deux couches catalytiques avec pour chacune d'entre elles un chargement en platine de 0.8 mg/cm².

Baumgartner et al. [206] se sont intéressés à l'évolution des potentiels locaux (anode et cathode) lors d'épisodes de *fuel starvation* d'une cellule fonctionnant en mode bouché. Pour mener leurs investigations, ils ont utilisé une cellule équipée de quatre électrodes de référence placées du côté de l'anode (figure 2.17). Le potentiel de l'électrolyte est mesuré par l'intermédiaire d'une bande de Nafion dont une extrémité est en contact avec la membrane (côté anode). L'autre extrémité est plongée dans un récipient contenant 2 mL d'acide sulfurique à 0.1 M et dans lequel plonge également une électrode de référence au sulfate mercurique. Afin de garantir une bonne conductivité protonique, la bande de Nafion est humidifiée en passant à travers une solution d'eau distillée (figure 2.17a).

La figure 2.18b montre les évolutions de la tension de cellule et des potentiels à l'anode et à la cathode aux niveaux des positions 1 (entrées air/hydrogène) et 4 (sorties air/hydrogène) lors du fonctionnement en mode bouché. L'accumulation d'eau et/ou d'azote est à l'origine d'une chute de la tension aux bornes de la cellule. Le compartiment anodique est purgé lorsque la tension de cellule atteint 0.4 V. Environ 500 secondes sont nécessaires pour passer d'une tension de cellule de 0.75 V à la valeur seuil qui déclenche la purge. L'évacuation des espèces accumulées

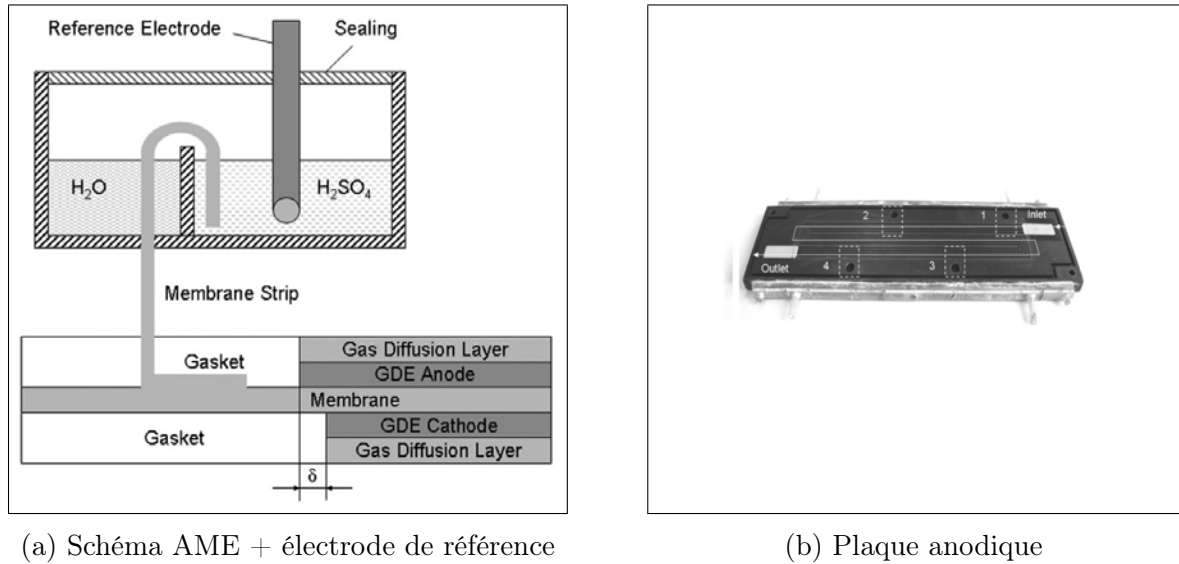


FIG. 2.17 – Dispositif expérimental utilisé par Baumgartner et *al.* [206] (a) Schéma qui présente la structure du montage de l'AME et la connection qui permet la mesure du potentiel de l'électrolyte. (b) Plaque distributrice à l'anode (surface active : 25 cm^2) et positions des quatre électrodes de référence. L'hydrogène circule à travers quatre canaux en triple serpentin.

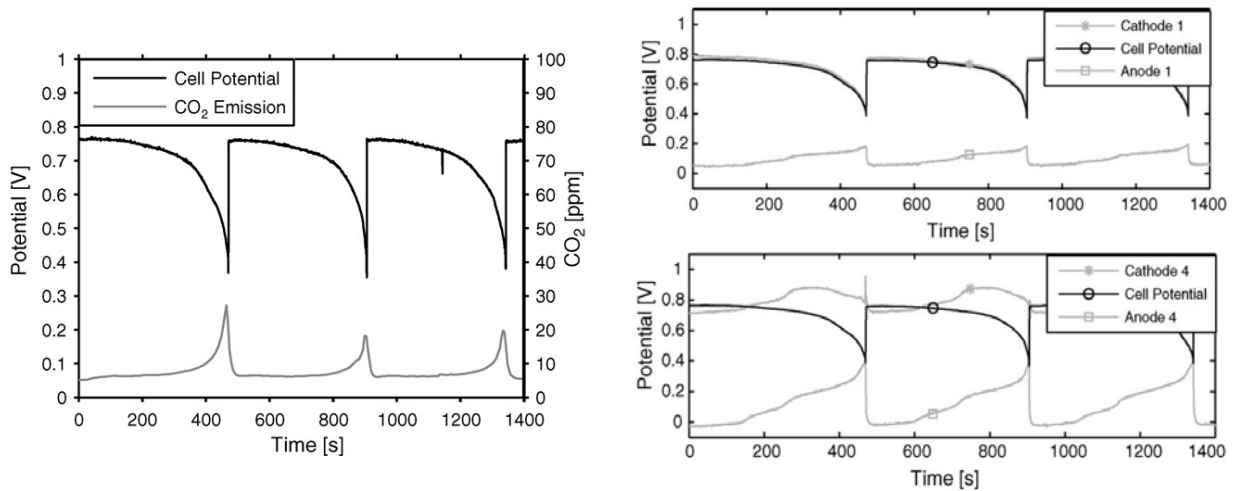
lors de la purge permet de retrouver les performances.

Dans la zone proche de l'entrée des réactifs (position 1), on observe une légère augmentation du potentiel à l'anode (de l'ordre de 0.1 V) à la fin du cycle. Les auteurs attribuent cette hausse à l'augmentation de la surtension de l'électrode négative suite à la baisse de pression partielle de l'hydrogène. Dans le même temps, la hausse (probable) de la densité de courant dans cette région crée une augmentation de la surtension au niveau de l'électrode positive ainsi qu'une augmentation de la chute ohmique (liée à la résistance protonique de la membrane). De ce fait, la tension aux bornes de la cellule diminue. Puisque les hausses de potentiel à l'anode sont faibles, le potentiel à la cathode reste proche de la tension de cellule.

Près de la sortie des réactifs (position 4), l'appauvrissement en hydrogène entraîne une hausse du potentiel à l'anode suivie d'une augmentation significative de potentiel à la cathode. La perméation de l'oxygène (depuis la cathode vers l'anode) à travers la membrane, la corrosion du carbone et les réactions liées au platine peuvent également contribuer à la hausse de potentiel aux interfaces membrane/électrodes. Quelques instants avant la purge, le potentiel à la cathode atteint 0.9 V . Ces augmentations localisées de potentiel s'accompagnent d'émissions de CO_2 en sortie air, qui témoignent de la corrosion du support carboné au niveau de l'électrode positive (figure 2.18a). Pour compléter ces observations, Matsuura et *al.* [207] ont mis en évidence la diminution de l'épaisseur de la cathode dans la zone soumise au *fuel starvation* après un fonctionnement en mode bouché.

2.3 Conclusions

La durée de vie limitée est l'une des principales barrières qui freinent la commercialisation à grande échelle des PEMFC. Parmi les phénomènes à l'origine d'une dégradation prématurée


 (a) Tension de cellule + émissions de CO_2

(b) Tension de cellule + potentiels locaux

FIG. 2.18 – (a) Tension de cellule et émissions de CO_2 (en ppm) lors d'un fonctionnement en mode bouché. La cellule conçue par Baumgartner et *al.* [206] est équipée de quatre électrodes de référence qui permettent de mesurer localement les potentiels à l'anode et à la cathode. Le compartiment anodique est purgé lorsque la tension de cellule atteint 0.4 V. (b) Évolutions de la tension de cellule et des potentiels locaux en position 1 (figure du haut) aux niveaux des entrées air/hydrogène et en position 4 (figure du bas) aux niveaux des sorties air/hydrogène lors d'un fonctionnement en mode bouché. La cellule (surface active de 25 cm^2) fonctionne à un courant imposé de 10 A et sa température est maintenue à 70°C . L'hydrogène en entrée est sec tandis que le compartiment cathodique est alimenté avec de l'air humidifié à 70% à une stœchiométrie de 2.2.

de l'ensemble membrane-électrodes, on retrouve le *fuel starvation*. Dans le cas des démarrages/arrêts, de nombreux efforts ont été fait pour comprendre les mécanismes de dégradation liés à la présence d'un front air/hydrogène à l'anode.

En ce qui concerne le mode bouché, peu d'études se sont intéressées aux dommages causés par le déficit en hydrogène. En effet, il s'agit de phénomènes essentiellement locaux difficiles à étudier à l'échelle d'un *stack*. Comme présenté au cours de ce chapitre (cf. § 2.2.2.3), Liang et al. [204] ont eu recours à l'utilisation d'une cellule segmentée pour mesurer la distribution locale de la densité de courant lors d'un épisode de *fuel starvation*. De leur côté, Baumgartner et al. [206] ont eu recours à l'utilisation d'électrodes de référence afin de mettre en évidence les hausses de potentiel (anode et cathode) près de la zone fermée pour quelques cycles de fonctionnement en mode bouché. Ces mesures ont été couplées à la mesure de CO_2 en sortie de cathode et à des analyses *post mortem* d'AME. Toutefois, la diversité des conditions de fonctionnement et des techniques utilisées ne conduisent qu'à une interprétation partielle des résultats. A notre connaissance, aucune étude ne s'est intéressée, pour l'heure, à l'impact sur le long-terme du *fuel starvation* en mode bouché.

Les objectifs des travaux présentés dans ce manuscrit sont donc de (i) comprendre les mécanismes de dégradation de l'AME lors d'un fonctionnement prolongé en mode bouché et (ii) contribuer au développement d'un nouveau test de vieillissement accéléré (AST) basé sur une dégradation rapide et localisée des matériaux en cœur de pile.

Pour répondre à ces objectifs, un banc d'essais a été mis en place (présenté dans le chapitre suivant). Il s'appuie sur l'utilisation d'une cellule segmentée équipée d'électrodes de référence qui permet une mesure simultanée des densités courant et des potentiels (anode/cathode) locaux. Ces mesures sont complétées par différentes caractérisations électrochimiques et par la mesure de la concentration de CO_2 en sortie air qui permet de quantifier la corrosion du support carboné.

Chapitre 3

Outils de diagnostic et descriptif du banc d'essai

Sommaire

3.1 Outils de diagnostic	70
3.1.1 Voltampérométrie cyclique et surface active	70
3.1.2 Courant de perméation	75
3.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	76
3.1.4 Concentration de CO_2	80
3.1.5 Cellules instrumentées	83
3.1.6 Les cellules segmentées au LEMTA	89
3.2 Dispositif expérimental	95
3.2.1 La cellule segmentée	95
3.2.2 Banc d'essais	99
3.3 Conclusions	100

L'utilisation de cellules segmentées permet la mesure locale de la densité de courant et de potentiels (anode et cathode). Ces grandeurs sont essentielles dans la compréhension du fonctionnement de la cellule et des réactions électrochimiques qui se déroulent aux interfaces membrane/électrodes. Couplées à des caractérisations électrochimiques appropriées telles que la voltampérométrie cyclique ou la spectroscopie d'impédance, les cellules segmentées sont des outils de diagnostic cruciaux pour caractériser le *fuel starvation*.

Dans la première partie, nous présentons les principales méthodes de diagnostic utilisées dans cette étude. Elles sont employées afin de caractériser l'évolution locale des dégradations au niveau de l'AME (surfaces actives et perméation).

Dans la seconde partie, le dispositif expérimental développé dans le cadre de cette thèse sera présenté. Il se compose, entre autres, d'une cellule segmentée équipée de 20 électrodes de référence. Elle permet de mesurer à la fois la distribution de la densité de courant et de potentiels, en fonctionnement ou lors d'étapes de caractérisation. Dans le but de quantifier l'oxydation du support carboné à la cathode, la concentration de CO_2 est mesurée en sortie air.

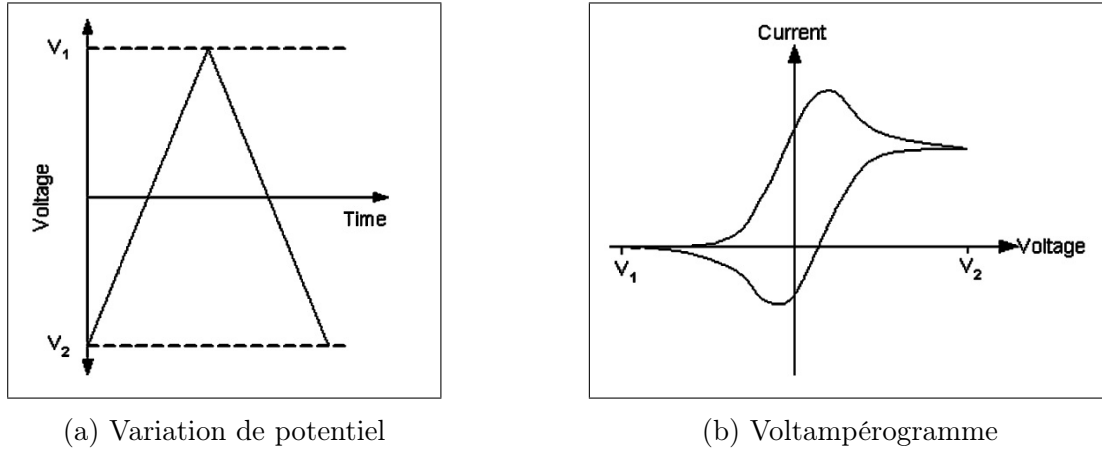


FIG. 3.1 – (a) Représentation schématique de la variation linéaire de potentiel (entre v_2 et v_1) en fonction du temps. (b) Voltampérogramme qui présente l'évolution typique de la réponse courant-potential pour un système électrochimique donné. Figures issues de O'Hayre et *al.* [54].

3.1 Outils de diagnostic

Différents outils expérimentaux (*in situ* ou *ex situ*) sont à notre disposition. Parmi ceux-ci, on trouve le tracé des courbes de polarisation (cf. § 1.1.4.2), la voltampérométrie cyclique (*cyclic voltammetry*, CV) ou encore la spectroscopie d'impédance électrochimique (*electrochemical impedance spectroscopy*, EIS). Ces méthodes peuvent, le cas échéant, être couplées à des techniques d'imagerie classiques (par exemple, utilisation de plaques transparentes [208]) ou spécifiques (imagerie neutronique [209], spectroscopie RMN [210], etc.) ; à des analyses physico-chimiques *post mortem* ou à l'utilisation de cellules instrumentées. Dans la suite, nous présenterons, de manière générale, les principales caractérisations électrochimiques et les principaux outils expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail.

3.1.1 Voltampérométrie cyclique et surface active

La voltampérométrie cyclique (CV) est une technique très utilisée en électrochimie. Elle permet d'étudier les phénomènes à une interface électrode/électrolyte. Elle consiste à appliquer à une électrode (de travail), une variation linéaire en potentiel (figure 3.1a) tout en mesurant la réponse en courant. Le résultat (courbe intensité-potential) est appelé voltampérogramme (figure 3.1b). Son analyse permet d'obtenir des informations sur les différentes étapes réactionnelles ainsi que sur leurs cinétiques. Lors de la mesure, la vitesse de balayage en potentiel v (en mV/s) est maintenue constante. Une contre-électrode permet la circulation des charges électriques (montage à trois électrodes). Parmi les applications, on peut citer l'utilisation de la voltampérométrie cyclique dans la caractérisation des électrodes en dioxyde de manganèse (MnO_2) des supercapacités [211].

3.1.1.1 Principe de mesure

Dans les PEMFC, la voltampérométrie cyclique est couramment utilisée pour estimer l'activité catalytique d'une électrode. Elle est réalisée hors-fonctionnement. La détermination *in situ* de la surface active est possible selon deux méthodes. La première est basée sur l'adsorp-

tion/désorption du CO : c'est la *CO stripping voltammetry*. Cette méthode n'a pas été retenue dans le cadre de ce travail car nos bancs d'essais ne sont pas adaptés à l'utilisation de CO (très toxique). La deuxième méthode se base sur l'adsorption/désorption de l'hydrogène : il s'agit de l'*hydrogen underpotential deposition*. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée dans ce travail. Dans ce cas, l'anode, alimentée par de l'hydrogène, agit à la fois comme électrode de référence et comme contre-électrode (figure 3.2). Le potentiel de l'électrode de référence (V_m^{ref}) doit être stable et la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode minimise les variations de potentiel ($V_m^{ref} = V_m^a \approx E_{H^+/H_2}^0$). Toutefois, le potentiel de référence dépend des conditions opératoires (température, pression partielle de l'hydrogène, etc.). Des précautions doivent donc être prises lors de l'analyse de voltampérogrammes obtenus dans différentes conditions. De son côté, la cathode joue le rôle de l'électrode de travail et son potentiel (V_m^w) est donné par rapport au potentiel de référence (V_m^{ref}). Dans le cas des PEMFC, le potentiel de l'électrode de travail (V_m^w) est donné directement par la tension aux bornes de la cellule ($U \approx V_m^w = V_m^c$).

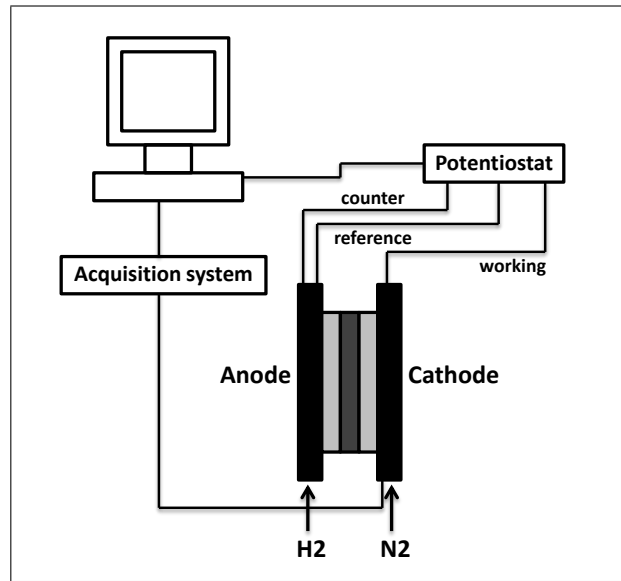


FIG. 3.2 – Schéma d'un dispositif expérimental lors d'une voltampérométrie cyclique réalisée pour un système PEMFC. Figure adaptée de Lamibrac et *al.* [4].

Avant la mesure, il faut s'assurer que tout l'oxygène, présent au niveau de l'électrode de travail, soit évacué. Pour ce faire, la cathode est balayée, pendant plusieurs secondes, par un gaz inerte (azote ou argon) avant le début de la voltampérométrie cyclique.

3.1.1.2 Réactions électrochimiques mises en jeux

L'électrode de travail étant préalablement balayée par un gaz inerte, seules les espèces occupant déjà les sites réactionnels ou celles ayant traversé la membrane (depuis l'anode) peuvent réagir : hydrogène, carbone, proton, eau, platine ; oxydes de platine, etc. Lors de la mesure, deux *scans* (comprenant chacun une montée et une descente en potentiel) sont généralement effectués. Le premier *scan* permet de saturer les sites catalytiques de l'électrode en hydrogène. En général, seuls les résultats du second *scan* sont interprétés (figure 3.3).

En pratique, l'hydrogène et le platine sont les principales espèces qui réagissent durant

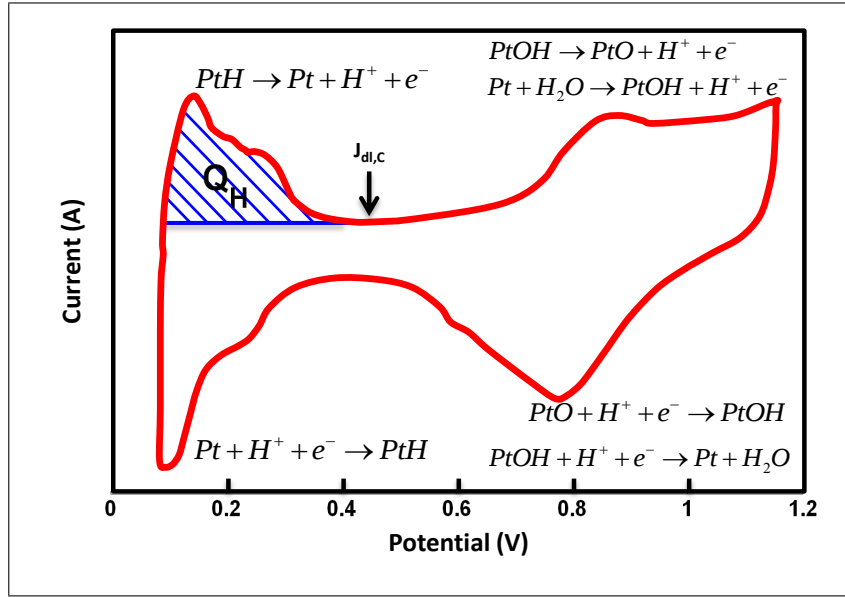


FIG. 3.3 – Voltampérométrie expérimentale (second *scan*) pour une voltampérométrie cyclique réalisée *in situ* entre 0.1 et 1.2 V pour une électrode *Pt/C*. Pour les AME utilisés dans ce manuscrit (cf. § 3.2.1.3), les courants maximum mesurés valent environ 0.4 A soit une moyenne de 20 mA/segment. On retrouve les principales réactions électrochimiques mises en jeu (hydrogène et platine). Le nombre de charges Q_H échangées lors de la désorption des atomes d'hydrogène permet de calculer la surface active électrochimique (ECSA). Figure adaptée de Lamibrac et *al.* [4].

la voltampérométrie cyclique. A bas potentiel, l'hydrogène est adsorbé sur le platine. Lors de la montée en potentiel, l'hydrogène s'oxyde et un pic de courant positif apparaît sur le voltampérométrie. Ce pic de désorption de l'hydrogène s'étend de 0.1 V à environ 0.4 V (figure 3.3). La détermination du nombre de charges échangées (Q_H) lors de la désorption de l'hydrogène permet de calculer la surface active électrochimique (*electrochemical surface area*, ECSA).

A haut potentiel, les pics de courant sont liés à l'oxydation des espèces platine. Toutefois, les différents mécanismes réactionnels restent encore discutés dans la littérature [212, 213]. Il faut noter que d'autres espèces peuvent réagir (eau ou carbone) mais la distinction entre les différentes contributions reste difficile [101]. Lors de la descente en potentiel, les espèces précédemment oxydées sont réduites et des pics négatifs de courant apparaissent. Pour l'hydrogène, la descente en potentiel conduit à l'adsorption des protons (précédemment désorbés) sur le platine.

3.1.1.3 Surface active (ECSA)

La valeur de l'ECSA est représentative de la surface de catalyseur qui participe à la réaction électrochimique. Cette valeur se déduit à partir des charges totales échangées (Q_H) lors de la désorption de l'hydrogène. L'estimation de la valeur d'ECSA à partir de la voltampérométrie cyclique se fait en deux étapes :

1. La contribution du courant capacitif doit être soustraite du courant global. En effet, le courant global j_c mesuré est la somme des contributions faradiques $j_{f,c}$ (associées aux

transferts de charge à l'interface électrode/électrolyte) et capacitives $j_{dl,c}$:

$$j_c = j_{f,c} + j_{dl,c} \quad (3.1)$$

Le courant capacitif $j_{dl,c}$ est associé à la modification de la répartition des charges électroniques à l'interface électrode/électrolyte. Il existe à cette interface une double couche électrochimique qui se comporte en première approximation comme un condensateur. Le courant $j_{dl,c}$ peut s'écrire en fonction de la capacité de double couche ($C_{dl,c}$) et de la variation de potentiel (E_c) appliquée à cette double couche :

$$j_{dl,c}(t) = C_{dl,c} \frac{dE_c(t)}{dt} \quad (3.2)$$

Lors de la voltampérométrie cyclique, la vitesse de balayage en potentiel (v) est constante. En supposant que la capacité de la double couche ($C_{dl,c}$) ne varie pas en fonction du potentiel, la contribution capacitive $j_{dl,c}$ est considérée comme constante :

$$j_{dl,c}(t) = v \cdot C_{dl,c} = j_{dl,c} \quad (3.3)$$

Le courant capacitif est donné par la valeur de courant mesurée en l'absence de réactions faradiques. C'est pourquoi la valeur de $j_{dl,c}$ est estimée dans la zone de transition entre les réactions liées à l'hydrogène et au platine. Sur la figure 3.3, cela correspond à la valeur minimale de courant mesurée sur la plage de potentiel comprise entre 0.4 et 0.6 V.

2. Une fois la contribution capacitive déduite, le nombre de charges échangées Q_H (en $\mu C.cm^{-2}$) est estimé en intégrant le courant faradique $j_{f,H}$, lié à la désorption de l'hydrogène, entre 0.1 et 0.5 V :

$$j_{f,H} = j - j_{dl,c} \quad (3.4)$$

$$Q_H = \int j_{f,H}.dt \quad (3.5)$$

L'ECSA est exprimée en surface de platine par unité de masse (m_{Pt}^2/g_{Pt}). Sa valeur peut être calculée à partir du nombre de charges pouvant réagir à la surface du platine ($210 \mu C.cm_{Pt}^{-2}$ [4, 214, 215]) et du chargement en platine L_{Pt} de l'électrode (en $g_{Pt}.m^{-2}$).

$$ECSA = \frac{Q_H}{210.L_{Pt}} \quad (3.6)$$

La valeur de l'ECSA calculée permet de caractériser la capacité d'une électrode à fournir du courant. Plus cette valeur est élevée, meilleures sont les performances de l'électrode. Il faut également noter que la valeur de l'ECSA dépend de la taille des particules de platine présentes sur l'électrode. En effet, de petites particules offrent un ratio surface/volume plus grand et donc une surface spécifique plus grande [216]. Les particules de platine dans les électrodes généralement utilisées en PEMFC sont de l'ordre de 2 à 4 nm en début de vie [215, 217, 218].

3.1.1.4 Principales limites

Bien que la voltampérométrie cyclique soit un outil intéressant pour estimer la surface active d'une électrode, elle présente quelques limites qui peuvent être classées en deux grandes catégories. La première d'entre-elles concerne la mesure de l'ECSA et son interprétation :

- La surface active de platine obtenue par voltampérométrie cyclique est en fait la somme des contributions de différents plans cristallographiques. Le pic de désorption de l'hydrogène (obtenu entre 0.1 et 0.5 V sur la figure 3.3) peut être déconvolué en trois pics. Chaque pic correspond à une orientation cristalline donnée (plans réticulaires $\{111\}_{Pt}$, $\{100\}_{Pt}$ et $\{110\}_{Pt}$) proposant chacun une activité catalytique spécifique [219–221]. La voltampérométrie cyclique et la valeur d'ECSA obtenue ne permettent pas de différencier la contribution de chaque plan cristallographique.
- La détermination du courant capacitif ($j_{dl,c}$) reste discutable. L'hypothèse qui consiste à dire que la capacité de double couche ne varie pas selon le potentiel est assez forte. De plus, la valeur de $j_{dl,c}$ diffère selon le sens de balayage en potentiel (croissant ou décroissant). En pratique, la valeur considérée est la moyenne entre les valeurs obtenues dans les deux sens de balayage.
- Il est généralement admis que le nombre de charges qui réagissent à la surface du platine est de $210 \mu C.cm_{Pt}^{-2}$. Toutefois, cette valeur est dépendante du plan cristallin considéré. Le standard arbitraire de $210 \mu C.cm_{Pt}^{-2}$ a été proposé par Biegler et al. [222] dans le cas d'une surface polycristalline présentant une distribution des plans $\{111\}_{Pt}$, $\{100\}_{Pt}$ et $\{110\}_{Pt}$.
- La voltampérométrie cyclique surestime la valeur de l'ECSA en comptabilisant des sites catalytiques qui ne sont pas atteints par l'oxygène et/ou les protons lors d'un fonctionnement normal. En effet, lors de la mesure de l'ECSA (voltampérométrie cyclique), les cinétiques de réaction de l'hydrogène sont très rapides. En revanche, en fonctionnement, les limitations liées aux transports de l'oxygène diminuent la fraction de catalyseur qui participe à la réaction (côté cathode) [223].

Dans la seconde catégorie, c'est le caractère non-intrusif de la mesure d'ECSA qui est discuté.

- La voltampérométrie cyclique nécessite d'arrêter le système et de balayer la cathode avec de l'azote. Des précautions doivent donc être prises pour éviter une éventuelle dégradation de l'électrode lors des procédures de démarrage/arrêt [4].
- La variation de potentiel lors de la voltampérométrie cyclique peut conduire à des dégradations irréversibles. Soumis à des hauts potentiels, le catalyseur peut s'oxyder et migrer au sein de l'électrolyte. De plus, au dessus de 1 V, la cinétique de corrosion du carbone augmente de manière significative [115]. Répétée un grand nombre de fois, la voltampérométrie cyclique ne peut pas être considérée comme non-intrusive. Toutefois, la thèse d'Adrien Lamibrac [4] a montré que pour un nombre limité de cycles (inférieur à 20) effectués entre 0.1 et 1.2 V, les dégradations engendrées restent négligeables devant celles causées par le *fuel starvation* (lors des phases de démarrage/arrêt). Dans le cadre de ce travail, un nombre maximal de 10 cycles de voltampérométrie cyclique est effectué pour chaque AME. Pour atténuer les dégradations liées aux hauts potentiels, la voltampérométrie cyclique est réalisée dans la suite entre 0.1 et 0.8 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. Le débit d'hydrogène (HR 80%) lors de la mesure est de 10 Nl/h alors que

la température de la cellule est maintenue à 65 ° C.

La voltampérométrie cyclique est un moyen simple et rapide de caractériser une électrode. Les valeurs de l'ECSA mesurées (dans les mêmes conditions) sont fiables et assez répétables. Pour illustrer cette répétabilité, 10 AME Solvicore (H400E) issus du même lot ont été testés en début de vie (juste après le conditionnement). La valeur de l'ECSA moyenne obtenue est de $43 \text{ m}^2/g_{Pt}$ avec un écart-type de $4 \text{ m}^2/g_{Pt}$ qui témoigne de la faible dispersion des valeurs. Ainsi, la voltampérométrie cyclique et les valeurs de l'ECSA déduites sont des bons indicateurs qui seront utilisés dans le suivi des dégradations causées par le *fuel starvation*.

3.1.2 Courant de perméation

La perméabilité de la membrane est un paramètre important qui permet d'évaluer son état (cf. sous-section 1.2.1). Pour évaluer ce paramètre, on a recours à la mesure du courant de perméation généré suite au passage de l'hydrogène depuis l'anode vers la cathode. Pour ce faire, on applique aux bornes de la cellule, un potentiel supérieur à E_{H^+/H_2}^0 lors d'un fonctionnement en mode H_2/N_2 . Sous l'effet de cette différence de potentiels, les molécules d'hydrogène vont traverser la membrane depuis l'électrode négative vers l'électrode positive contenant l'azote. En atteignant l'électrode positive, les molécules d'hydrogène vont s'oxyder instantanément (figure 3.4).

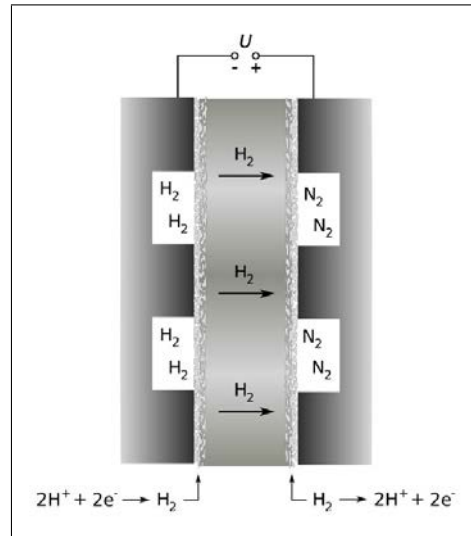


FIG. 3.4 – Schéma de principe qui illustre la mesure du courant de perméation de l'hydrogène à travers la membrane. Figure issue de Linse et *al.* [101].

Il en résulte un courant de perméation j_{perm} proportionnel au nombre de molécules d'hydrogène ayant traversé la membrane. Un courant élevé est le signe d'une dégradation de la membrane (micro-fissure, *pinhole*, etc.). Comme la perméation n'est pas gouvernée par les forces électrostatiques, le courant de perméation est en principe indépendant du potentiel appliqué. Cependant, la faible conductivité électronique de la membrane peut conduire à une chute ohmique proportionnelle au courant de perméation (et donc au potentiel appliqué). Les courants de perméation ne sont donc à comparer que lorsqu'ils sont obtenus à un même potentiel. Dans notre cas, la différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule est de 0.6 V.

Les conditions de fonctionnement lors de la mesure sont rappelées dans le tableau 3.1.

	Hydrogène	Azote
débit (Nl/h)	10	75
HR (%)	80	80

TABLE 3.1 – Débits et humidités relatives utilisés de l'azote et de l'hydrogène lors de la mesure de courant de perméation. La différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule est de 0.6 V alors que la température de la cellule est maintenue à 65 °C.

3.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est un outil de diagnostic qui permet de caractériser un système électrochimique de manière *in situ* ou *ex situ*. L'EIS consiste à appliquer une perturbation harmonique dans un système et à mesurer son impédance sur une gamme de fréquences donnée. Dans le cas *in situ*, la caractérisation se fait pour un fonctionnement à courant constant et ne nécessite pas l'arrêt du système. L'interprétation des résultats permet d'identifier les principaux facteurs qui limitent les performances (cinétique, ohmique et transport de masse). A titre d'exemple, Antoine et *al.* [72] ont eu recours à l'EIS pour étudier la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (côté cathode). De leur côté, Ciureanu et Roberge [72] ont utilisé l'EIS afin d'optimiser les conditions de fonctionnement de leur cellule. L'EIS peut également être utilisée pour déterminer les propriétés électroniques des composants et des différentes interfaces. On peut citer les travaux de Guo et *al.* [224], Fouquet et *al.* [225] ou encore ceux de Le Canut et *al.* [226]. Bien que d'autres méthodes lui soient préférées, Reid et *al.* [227] ont même utilisé l'EIS pour estimer la surface active d'une électrode.

3.1.3.1 Principe de mesure

L'EIS consiste à appliquer au courant (ou au potentiel), une faible perturbation sinusoïdale et à mesurer la réponse associée en potentiel (ou en courant) pour une fréquence (ν) donnée. Il est alors possible de déterminer la fonction de transfert (impédance) de la cellule qui est interprétée par l'intermédiaire d'une analogie électrique. En fonction de la variable de contrôle, l'EIS peut être réalisée en mode galvanostatique ou potentiostatique. Yuan et *al.* [228] ont montré que les résultats obtenus sont peu dépendants du mode choisi. Toutefois, pour une PEMFC présentant une courbe de polarisation de faible pente, une petite perturbation de la tension peut entraîner une grande variation du courant. De ce fait, le mode galvanostatique est généralement préféré.

Dans ce cas, une faible perturbation sinusoïdale $\Delta I(t)$ est ajoutée au courant continu (CC) $\langle I(t) \rangle$:

$$\Delta I(t) = I(t) - \langle I(t) \rangle = \Delta \bar{I} e^{i\omega t} \quad (3.7)$$

avec ω la vitesse angulaire ($\omega = 2\pi\nu$) et i l'unité imaginaire ($i^2 = -1$). La fonction de transfert associée est par essence définie pour un système linéaire et stationnaire. Or les PEMFC

ne vérifient pas la première condition puisque la relation de Butler-Volmer prévoit une variation exponentielle entre le courant et le potentiel (figure 3.5). Par conséquent, la réponse en potentiel $U(t)$ dépend de plusieurs harmoniques (principe de superposition). Néanmoins, si l'amplitude de la perturbation est suffisamment faible, la relation entre le courant et le potentiel peut être considérée comme quasi-linéaire (figure 3.5).

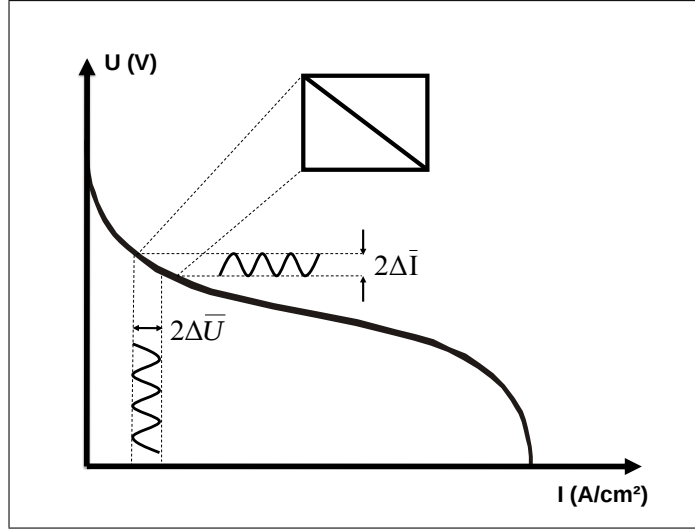


FIG. 3.5 – Courbe de polarisation et domaine d'application de la mesure par EIS. La faible amplitude de la perturbation permet de supposer une relation quasi-linéaire entre le courant et le potentiel. Figure adaptée de Mainka et *al.* [10].

Dans ce cas, la réponse en potentiel est alors donnée par :

$$\Delta U(t) = U(t) - \langle U(t) \rangle = \Delta \bar{U} e^{i(\omega t + \varphi)} \quad (3.8)$$

où φ représente le déphasage entre le courant et le potentiel. L'impédance Z est alors définie comme le ratio entre la réponse en potentiel et la perturbation en courant :

$$Z = \frac{\Delta U(t)}{\Delta I(t)} = \frac{\Delta \bar{U} e^{i(\omega t + \varphi)}}{\Delta \bar{I} e^{i\omega t}} = \bar{Z} e^{i\varphi} \quad (3.9)$$

L'amplitude de la perturbation est un paramètre clé dans l'EIS. Elle doit être suffisamment faible pour satisfaire la condition de linéarité mais suffisamment élevée pour différencier le signal du bruit de mesure. Une amplitude comprise entre 5 et 10% de la valeur du courant nominal en fonctionnement est préconisée par plusieurs auteurs [229–231].

Le diagramme de Nyquist est la façon la plus usuelle de représenter le spectre d'impédance. Il consiste à tracer la partie imaginaire de l'impédance Z en fonction de sa partie réelle. Le diagramme obtenu contient alors généralement un ou plusieurs arcs de cercle selon le domaine fréquentiel. La gamme de fréquence choisie dépend des phénomènes que l'on souhaite observer. Les faibles fréquences sont adaptées à l'étude des phénomènes dont la cinétique est lente (par exemple, le transport de masse lié à la réaction de réduction de l'oxygène). Par opposition, les fréquences élevées sont utilisées pour étudier les mécanismes plus rapide, tels que la charge ou la décharge de la capacité de double couche. Pour les PEMFC, la gamme de fréquence généralement utilisée s'étend de 5 *mHz* à 10 *kHz*.

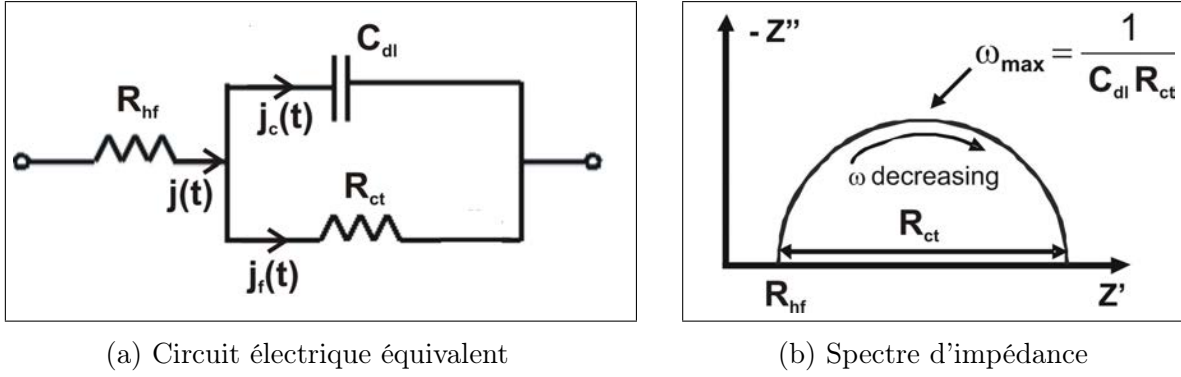


FIG. 3.6 – (a) Circuit électrique de Randles (b) Spectre d'impédance associé (diagramme de Nyquist). Figures issues de O'Hayre et *al.* [54].

3.1.3.2 Analogies électriques et interprétations

Le spectre d'impédance peut être interprété par l'intermédiaire de modèles. L'analogie électrique consiste à décrire le système comme un ensemble de résistances R , de capacités C et éventuellement d'inductances L . Ces paramètres s'adaptent aux résultats expérimentaux et chacun d'entre eux permet de décrire les phénomènes physiques qui se déroulent au sein de l'AME (cinétiques électrochimiques, conductions électroniques et ioniques, transferts de masse, etc.). Dans la littérature, on retrouve de nombreux circuits électriques équivalents, plus ou moins complexes. Parmi les différents circuits, celui proposé par Randles [232, 233] est le plus couramment utilisé (figure 3.6a).

Ce modèle consiste en une résistance R_{ct} et une capacité C_{dl} en parallèle qui caractérisent l'interface où se déroule la réaction électrochimique. R_{ct} correspond à la résistance de transfert de charges et C_{dl} à la capacité de double couche. Ces éléments sont placés en série avec une résistance R_{hf} (haute fréquence) qui tient compte de la résistance protonique de la membrane. Elle tient également compte des résistances protoniques et électroniques des différents éléments de l'AME ainsi que des différentes interfaces.

Les résistances ont un comportement purement réel et leurs impédances sont données par :

$$Z_R(\omega) = \frac{\Delta \bar{U} e^{i(\omega t)}}{\Delta \bar{I} e^{i(\omega t)}} = R \quad (3.10)$$

A l'inverse, l'impédance capacitive est purement imaginaire et peut être exprimée en fonction du courant. Pour une perturbation sinusoïdale du potentiel ($\Delta U(t) = \Delta \bar{U} e^{i\omega t}$), l'équation (3.2) est modifiée et devient :

$$\Delta I(t) = i\omega C_{dl} \Delta \bar{U} e^{i\omega t} = \omega C_{dl} \Delta \bar{U} e^{i(\omega t + \frac{\pi}{2})} \quad (3.11)$$

Ainsi,

$$Z_C(\omega) = \frac{\Delta U(t)}{\Delta I(t)} = \frac{\Delta \bar{U} e^{i\omega t}}{i\omega C_{dl} \Delta \bar{U} e^{i\omega t}} = \frac{1}{i\omega C_{dl}} \quad (3.12)$$

A noter que l'impédance capacitive tend vers zéro dans le domaine des hautes fréquences.

Au final, l'impédance électrique du circuit de Randles (figure 3.6a) est alors exprimée par :

$$Z(\omega) = R_{hf} + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + i\omega C_{dl}} \quad (3.13)$$

Le diagramme de Nyquist qui en résulte, consiste en un demi-cercle de diamètre R_{ct} avec une impédance maximale obtenue à $\omega_{max} = 1/(C_{dl}R_{ct})$ (figure 3.6b). L'intersection avec l'axe des réels dans le domaine des hautes fréquences permet d'obtenir la résistance haute fréquence R_{hf} . Toutefois ce modèle ne tient pas compte des limitations liées aux transports de masse et peut devenir insuffisant dans la description des phénomènes physiques, notamment à basses fréquences. Ces principales limites sont essentiellement liées au processus de diffusion de l'oxygène vers les sites catalytiques. Parmi les différentes façon de tenir compte de ces limites, l'ajout d'une impédance de Warburg [232–234] montre un bon accord entre la modélisation et les résultats expérimentaux et davantage de détails sont disponibles dans les travaux de Mainka et *al.* [10] ainsi que dans l'ouvrage de O'Hayre et *al.* [54]. La figure 3.7 montre le circuit électrique équivalent d'un AME à partir du modèle de Randles qui prend en compte l'impédance de Warburg. Cette figure présente également le spectre d'impédance théorique associé pour une PEMFC.

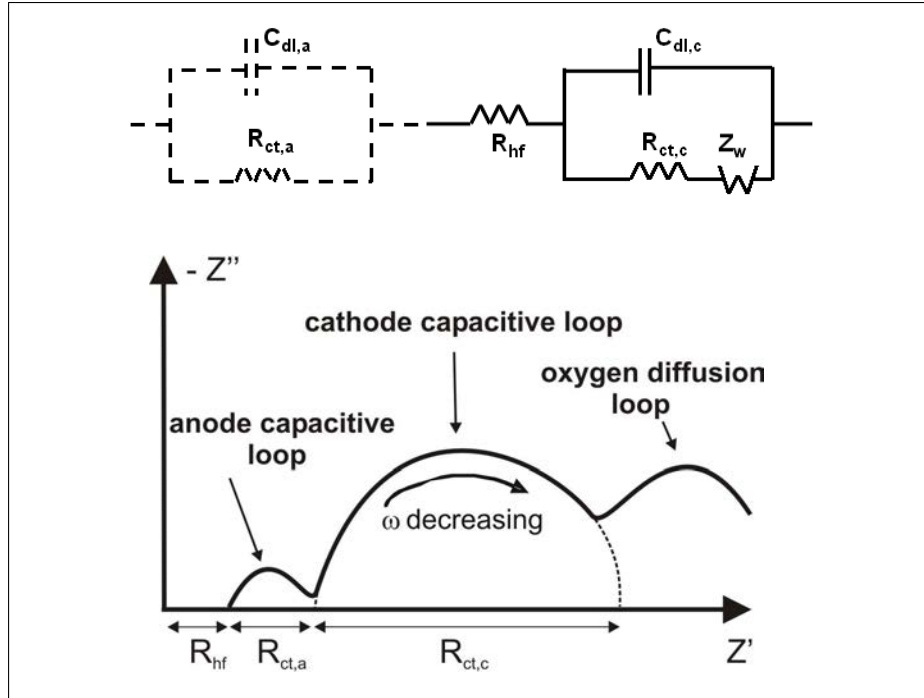


FIG. 3.7 – Circuit équivalent électrique et diagramme de Nyquist qui donne le spectre d'impédance théorique pour une PEMFC idéale. A travers l'ajout d'une impédance de Warburg, ce modèle prend en compte les limites liées au transport de masse relatif à la réduction de l'oxygène. Figures adaptées de Mainka et *al.* [10]

Ainsi à partir du spectre d'impédance expérimental, il est possible d'estimer les différents paramètres qui composent le circuit électrique équivalent. L'EIS nous permet donc de suivre l'évolution temporelle de l'impédance du système et de chaque paramètre physique associé (en terme de cinétique électrochimique, de résistance protonique, de transfert de masse, etc.). Il

s'agit donc d'une technique d'analyse puissante dont découlent de nombreuses informations. De plus, cette technique est non intrusive et ne nécessite pas l'arrêt de la PEMFC. Néanmoins, les résultats obtenus doivent être interprétés avec prudence.

3.1.3.3 Principales limites

L'EIS est sensible à de nombreux paramètres et l'interprétation des résultats en est difficile. Parmi les principales limites on peut citer deux phénomènes :

- Le premier concerne l'interprétation locale de l'EIS. En cas de dégradation, la distribution locale de la densité de courant (cellule segmentée) peut être très hétérogène le long de la cellule. Puisque l'EIS varie selon le point de fonctionnement, il devient alors impossible d'interpréter les évolutions des spectres d'impédance locaux. Pour illustrer ce phénomène, quelques spectres locaux obtenus avant et après un fonctionnement de 24 heures en mode bouché seront présentés au cours du chapitre 4.
- Le second phénomène concerne l'interprétation de la boucle basse fréquence (c.-à-d. pour des fréquences inférieures à 10 Hz). En effet, Schneider et *al.* [235, 236] ont montré que la perturbation du courant lors de l'EIS entraîne une oscillation de la concentration en oxygène le long des canaux. Cet effet, également modélisé par Maranzana et *al.* [237], rend difficile l'étude des phénomènes se déroulant aux basses fréquences (par exemple, transfert de masse). L'EIS doit alors se limiter aux paramètres obtenus à moyenne et haute fréquence (R_{hf} et C_{dl}).

Face à ces limites, le travail présenté dans ce document ne s'appuiera pas sur la technique de spectroscopie d'impédance. A noter qu'à l'heure actuelle, une technique de caractérisation locale par spectroscopie d'impédance haute fréquence est en cours de développement au LEMTA. La mise au point de cet outil de caractérisation s'inscrit dans la cadre de la thèse de Thomas Gaumont (2014 - 2017) menée en collaboration avec le Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA). La cellule est similaire à celle utilisée dans ce travail (décrite dans la sous-section 3.2.1). La cathode est alors alimentée en azote (hydrogène à l'anode) et les spectres obtenus permettent de remonter à la résistance protonique (R_p) dans l'électrode, à la capacité de double couche (C_{dl}) et à la résistance haute fréquence (R_{hf}). L'identification de ces paramètres permet de suivre, entre autres, les dégradations causées à l'électrode, à la membrane et au ionomère présent dans l'électrode, selon plusieurs protocoles de vieillissement accélérés (OCV, cycles automobile, etc). L'apport d'analyses *ex situ* supplémentaires (MEB, TEM, etc) permet d'établir différents scénarios de vieillissement.

3.1.4 Concentration de CO_2

Comme présenté au cours du chapitre 1 (cf. § 1.2.2.2), l'électro-oxydation (irréversible) du support carboné de l'électrode se traduit par la formation de dioxyde de carbone gazeux. La mesure de la concentration de CO_2 en aval de la cathode permet d'estimer la quantité de carbone dégagée. Cette mesure nécessite l'utilisation de techniques spécifiques : chromatographie en phase gazeuse (*Gas Chromatography*, GC), absorption infrarouge non dispersif (*Non-Dispersive Infrared*, NDIR) ou spectrométrie de masse (*Mass Spectrometry*, MS).

3.1.4.1 Mesures par analyses NDIR

Au cours de ce travail, nous avons utilisé un analyseur de gaz type « 600 series¹ », fabriqué par California Analytical Instrument (figure 3.8). Cet appareil bénéficie d'un des meilleurs temps de réponse du marché et offre la possibilité de mesurer simultanément les concentrations en O_2 , CO_2 et/ou CO (variable selon les trois configurations acquises par le LEMTA). La concentration des gaz peut être mesurée lors de différentes phases de fonctionnement : échelons courant/potentiel, voltampérométrie cyclique, démarrages/arrêts, régime bouché, etc.



FIG. 3.8 – Analyseur de dioxyde de carbone à absorption infrarouge non dispersif à faisceau unique type 600 series fabriqué par California Analytical Instrument. Il est utilisé pour mesurer la concentration de CO_2 en sortie de cathode.

Un appareil similaire a été utilisé par Dillet et *al.* [165] dans le but de quantifier les émissions de CO_2 en sortie cathode lors de phases de démarrage et d'arrêt. La figure 3.9a présente les émissions de CO_2 lors de démarrages réalisés à différents débits d'introduction d'hydrogène (avec anode initialement remplie d'air). A partir de la concentration en CO_2 et du débit d'air, les auteurs ont calculé la quantité massique de carbone perdue à l'électrode en fonction du débit d'injection de l'hydrogène et ce pour plusieurs spécifications d'AME (figure 3.9b). L'ensemble de ces résultats montrent que l'augmentation du débit d'introduction d'hydrogène conduit à une atténuation des dégradations. Cela s'explique par une diminution du temps de résidence du front air/hydrogène à l'anode. A débit d'injection fixé, la quantité de carbone perdue est dépendantes des spécification de l'AME (notamment du chargement en platine et du type de support carboné). A noter qu'au cours de ces différents tests, la concentration en CO est restée très faible comparée à celle en CO_2 . Par ailleurs, les auteurs ont également tenté de mesurer la concentration de CO_2 en sortie anode pour différents tests. Toutefois, aucune variation notable n'a été observée.

Dans la suite de ce manuscrit, un appareil similaire à été utilisé afin de quantifier l'oxydation du carbone à la cathode lors d'épisodes de *fuel starvation* en mode bouché. Les résultats seront présentés plus en détail au cours du chapitre 4.

3.1.4.2 Analyses locales de gaz

La technique de mesure présentée précédemment permet de quantifier la corrosion du carbone à l'électrode d'un point de vue global (pour l'ensemble de la cathode). Cependant, la corrosion du support carboné causée par les montées en potentiel est localisée. Afin d'apporter une analyse locale, Büchi et *al.* [117, 173, 238–240] ont développé un dispositif expérimental

1. Spécifications communiquées par le constructeur : http://www.gasanalyzers.com/uploads/product/data_sheet/13/600_Series_NDIR-02_Data_Sheet.pdf.

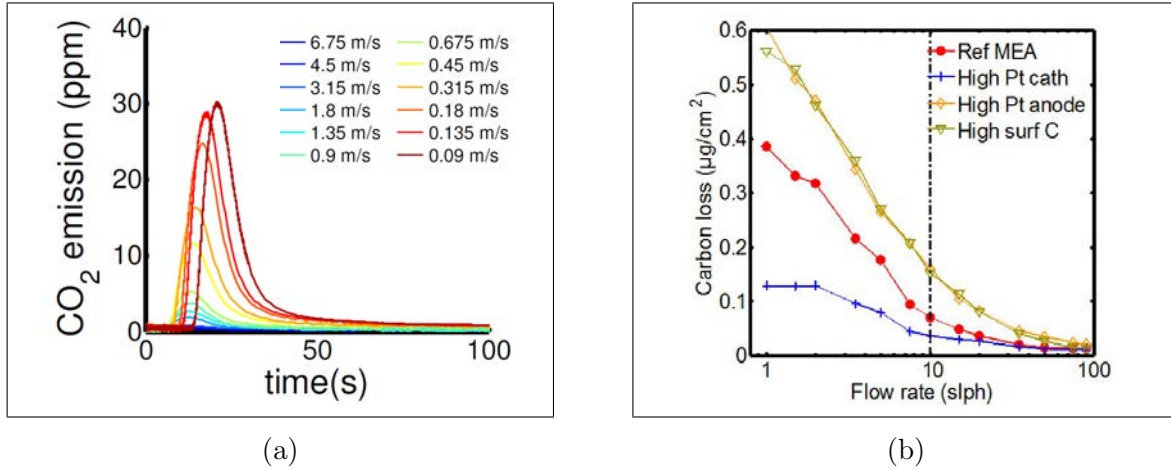


FIG. 3.9 – (a) Concentration en CO_2 en sortie cathode lors de démarrages réalisés à différents débits (vitesses) d'injection en hydrogène (anode initialement remplie d'air). Ces résultats obtenus par Dillet et *al.* [164] montrent que plus le débit d'hydrogène est élevé, moins la quantité de carbone oxydée est importante. L'AME utilisé (Ion Power) est similaire à celui qui constitue notre référence (cf. § 3.2.1.3). (b) Résultats obtenus par Dillet et *al.* [165] qui représentent la quantité de carbone perdue par démarrage en fonction du débit d'injection pour différentes spécifications d'AME (Ion Power). Le matériau de référence est similaire à celui utilisé dans ce travail (cf. § 3.2.1.3). L'ensemble des mesures est réalisé à 80 °C avec des gaz à 90% HR.

remarquable. Celui-ci permet de mesurer localement la concentration en CO_2 à différentes positions le long de l'écoulement des gaz. A chaque point de mesure, une fraction du débit de gaz (côté anode et/ou cathode) est prélevée puis analysée à travers un spectromètre de masse. Un faible débit d'extraction permet de supposer que la mesure ne perturbe pas les écoulements. La figure 3.10 présente une vue schématique de la plaque distributrice et des 11 ports d'extraction.

Les mesures locales de CO_2 ne sont pas simultanées et l'analyse de gaz est réalisée pour une seule position à chaque démarrage. Un total de 11 démarrages (dans les mêmes conditions) est donc nécessaire pour établir un profil de la perte en carbone le long de l'électrode. Puisque la cinétique de corrosion du carbone diminue de manière exponentielle en fonction du temps (cf. § 1.2.2.2), les mesures sont obtenues après un vieillissement préalable de l'électrode (répétition de 100 démarrages/arrêts). Cette étape permet de s'assurer que les mesures sont réalisées dans un domaine où la cinétique de corrosion du carbone est peu dépendante du nombre de cycle. Les résultats présentés (figures 3.10 B et C), montrent une augmentation croissante des pertes en carbone depuis l'entrée vers la sortie hydrogène. Pour les phases d'arrêt (purge de l'anode par de l'air), les profils de perte en carbone sont décroissants et présentent des valeurs plus faibles que pour les démarrages.

Büchi et *al.* [238–240] ont également utilisé ce dispositif dans l'étude de la dégradation locale des membranes Nafion pour différents tests de vieillissement (mécanique et/ou chimique). Ces observations sont complétées par un recours à d'autres techniques de caractérisation *ex situ* (MEB, microscopie à rayons X, etc) ou *in situ* (cellules segmentées et mesures de courant locales).

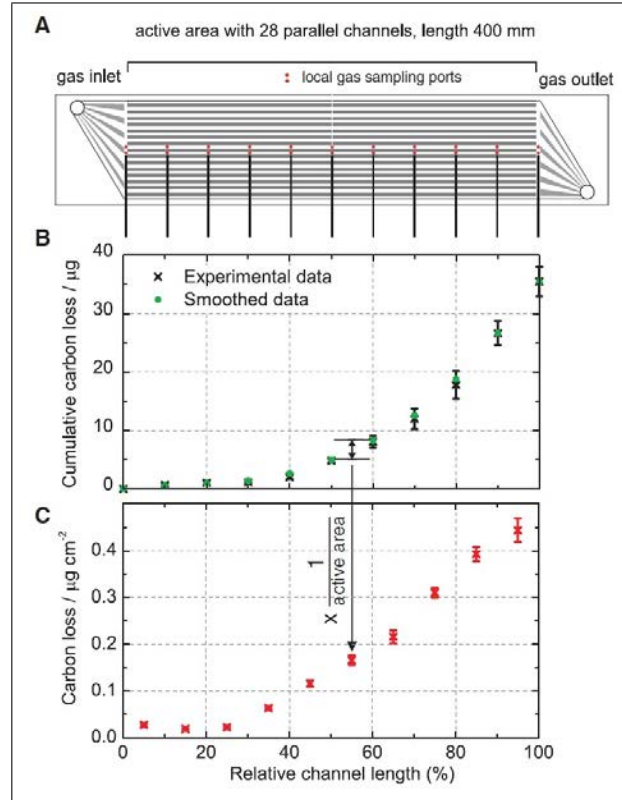


FIG. 3.10 – Mesures locales de concentration de CO_2 à la cathode réalisées par Büchi et *al.* [117, 173, 238–240] (A) Vue schématique d’une plaque distributrice équipée de 11 ports d’extraction qui permettent une analyse locale de la concentration en CO_2 par spectrométrie de masse. Les mesures sont réalisées le long d’un canal situé à mi-largeur de la surface active. (B) Distribution des pertes massiques en carbone cumulées (en μg) le long des canaux. (C) Pertes locales en carbone par unité de surface (en $\mu\text{g cm}^{-2}$) obtenues par la soustraction de 2 points adjacents à partir de la figure (B) et normalisées par rapport à la surface active de l’électrode (200 cm^2). [173]

3.1.5 Cellules instrumentées

Les PEMFC peuvent être soumises à des conditions de fonctionnement très hétérogènes qui peuvent conduire à une dégradation localisée de l’AME. La distribution de la densité de courant et des potentiels (aux interfaces membrane/électrodes) sont des informations capitales qui renseignent sur le fonctionnement local de la cellule. Coupler ces informations aux principales caractérisations électrochimiques, décrites précédemment, permet d’étudier *in situ* les mécanismes de dégradation à l’échelle locale. La mesure de la distribution de la densité de courant requière la segmentation d’au moins une plaque distributrice (et éventuellement de la GDL). La mesure locale de potentiels nécessite la présence d’électrodes de référence en contact avec l’électrolyte (ou l’électrode de travail). De nombreux dispositifs expérimentaux sont décrits dans la littérature. Par la suite, nous présenterons de manière non exhaustive les différentes approches qui rendent possibles les mesures locales de courant et/ou de potentiels.

3.1.5.1 La segmentation

Pour observer les possibles hétérogénéités d'un assemblage membrane-électrode celui-ci ne doit pas être segmenté. Par ailleurs, la segmentation de la membrane et des électrodes n'est pas nécessaire car leur conductivité électronique (de l'ordre de ² $10^{-3} S/cm$ pour la membrane [241, 242] et entre 1 et 5 S/cm pour les électrodes [243, 244]) est négligeable devant celle de la GDL (environ ³ 200 S/cm dans le plan et 20 S/cm dans l'épaisseur [245]). Une première solution consiste donc à segmenter la GDL et la plaque distributrice pour un côté de la cellule [246]. Les segments de la GDL sont isolés électriquement les uns des autres par des joints en Téflon [247] ou en Téflon/Silicone [248]. La segmentation de la plaque distributrice peut se faire directement à partir du bloc en graphite (ou en métal). Les différents segments qui composent la plaque distributrice sont généralement assemblés et fixés avec de la résine époxy [249], de l'adhésif Kapton [168] ou par une feuille de PTFE [165]. Les plaques métalliques sont recouvertes d'une fine couche d'or (ou d'argent) qui permet : (i) de minimiser les résistances de contact entre la GDL et la plaque et (ii) protéger les segments de la corrosion.

Toutefois, la segmentation de tous ces éléments est assez complexe et un mauvais alignement de l'électrode ou de la GDL peut entraîner une dégradation prématurée de l'AME [250]. Pour faciliter le montage expérimental, certains auteurs ont montré que l'utilisation d'un ensemble électrode/GDL non segmenté reste acceptable. C'est le cas de Noponen et al. [251, 252] qui mesurent une différence inférieure à 10% sur la mesure de la densité de courant locale lorsque la GDL est segmentée et lorsqu'elle ne l'est pas. Cette différence s'explique par la circulation d'un faible courant entre les différents segments dans le plan de la GDL lorsque celle-ci n'est pas segmentée (cf. § 3.1.5.2).

3.1.5.2 Mesure des courants locaux

Une fois la segmentation de la cellule effectuée, le choix se porte sur la méthode qui permet de mesurer le courant. On peut distinguer trois techniques :

- L'utilisation de circuits imprimés (*printed circuit board*, PCB). Il s'agit d'une plaque de fine épaisseur (quelques millimètres) dont la surface est couverte de circuits électroniques qui permettent de collecter localement le courant. La PCB est insérée entre la plaque distributrice et la plaque de compression, ce qui permet de minimiser l'impact sur les transferts de charge, de matière et de chaleur au sein du système. Le substrat de la PCB est généralement en PTFE [253] ou composé d'une matrice époxy renforcée par de la fibre de verre [254]. Pour minimiser les résistances de contact et protéger la PCB de la corrosion, la surface qui permet de collecter le courant est recouverte d'une couche d'or. Cette méthode n'a pas été utilisée dans ce manuscrit mais elle offre la possibilité de mesurer la densité de courant locale pour différentes cellules que composent un *stack*.
- La seconde technique, utilisée dans ce travail, s'appuie sur une méthode appelée « réseau de résistances ». Dans cette approche, la plaque distributrice (anode ou cathode) est divisée en plusieurs segments électriquement isolés les uns des autres. La mesure de la densité de courant peut se faire en connectant (en série) chaque segment à une résistance de *shunt*. Les différentes résistances sont ensuite connectées entre-elles à une même ligne

2. Selon le type de membrane, son état d'hydratation, la température, la pression, etc.

3. Valeurs variables selon le type de GDL, la contrainte de compression, les conditions de pression et de température, etc.

de potentiel. Ainsi, pour chaque segment, le courant peut être mesuré à partir de la chute de tension à travers la résistance de *shunt*. La figure 3.11 illustre la mesure de la densité de courant locale par cette méthode. Pour garantir une mesure précise et éviter une conduction du courant dans le plan de la GDL, la résistance utilisée doit être la plus faible possible. Dans notre cas, l'impédance des *shunts* utilisés est de $5\text{ m}\Omega$. Entre deux segments, on estime que la résistance électrique liée au circuit décrit par les *shunts* (en incluant les connectiques) est de l'ordre de $15\text{ m}\Omega$ (cf. le circuit en vert de la figure 3.13). Cette valeur est négligeable devant la résistance électrique (dans le plan) de la GDL (type 24 BC) mesurée entre deux segments consécutifs : environ $200\text{ m}\Omega$ (cf. circuit en rouge de la figure 3.13). Ainsi, on peut supposer que l'essentiel du courant produit au niveau d'un segment est mesuré par les *shunts*. L'erreur commise sur la mesure locale de courant est donc inférieure à 10% et ces observations sont en accord avec celles de Noponen et *al.* [251]. Dans la littérature, les valeurs généralement retenues pour les *shunts* sont comprises entre 5 et $100\text{ m}\Omega$ selon le type de GDL utilisé [251, 255–258].

- La dernière technique consiste à placer un capteur à effet Hall sur chaque fil de sortie d'un segment (isolé électroniquement des autres). Comme son nom l'indique, ce type de capteur exploite l'effet Hall, qui énonce que lorsqu'un conducteur de courant baigne dans un champ magnétique, une tension est générée perpendiculairement à ce champ. Dans le cadre d'une utilisation pour une cellule segmentée, la densité de flux magnétique qui passe à travers l'élément de Hall détermine la tension de sortie du capteur. Cette tension de sortie est proportionnelle au courant généré par le segment [259–261].

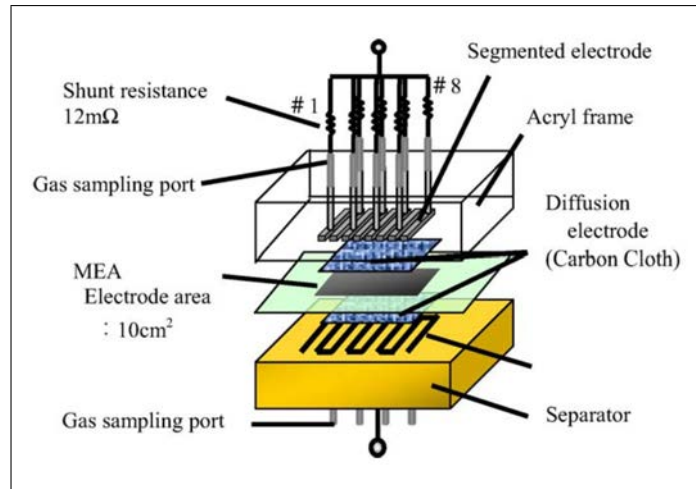


FIG. 3.11 – Illustration d'une cellule de 10 cm^2 utilisée par Araki et *al.* [257]. L'une des deux plaques distributrices est segmentée. La densité de courant est mesurée grâce à 8 résistances de *shunt* d'impédance $12\text{ m}\Omega$.

Quelques approches non-intrusives ont également été développées afin de permettre une mesure de courant locale sans modification du système. Néanmoins, ces méthodes sont basées sur une utilisation coûteuse d'appareils sophistiqués de mesure de champ magnétique (dispositif supraconducteur à interférences quantiques (SQUID), techniques tomographiques, etc.) [262, 263]. La figure 3.12 résume les principales approches permettant une mesure locale de la densité de courant.

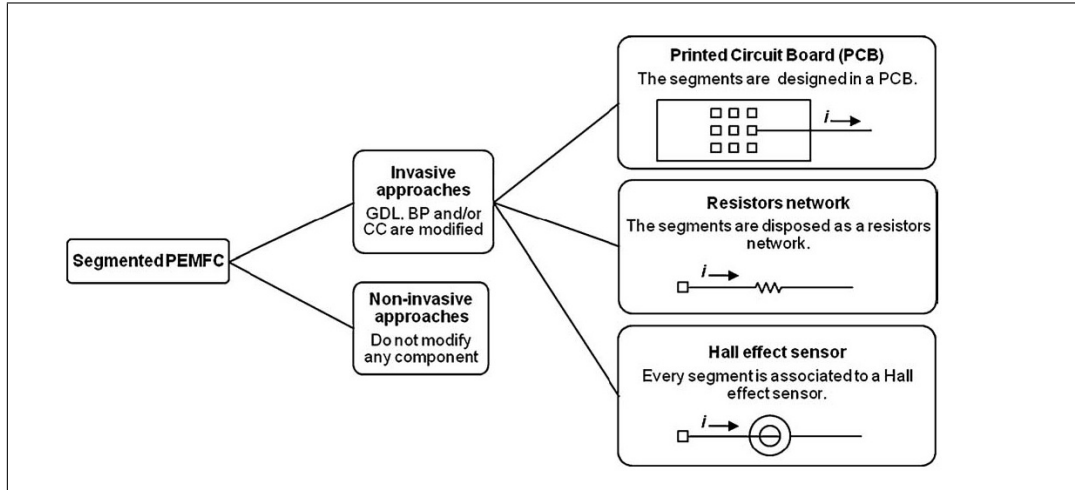


FIG. 3.12 – Schéma proposé par Pérez et *al.* [249] qui résume les principales approches utilisées pour la mesure du courant local. L'approche « invasive » nécessite la segmentation de un ou plusieurs éléments : GDL, plaque distributrice (BP) et/ou électrode (CC). La densité de courant locale peut être mesurée via l'utilisation d'une carte électronique (PCB), de résistances de *shunt* ou via des capteurs à effet Hall. L'approche non invasive ne nécessite pas de modification de la cellule.

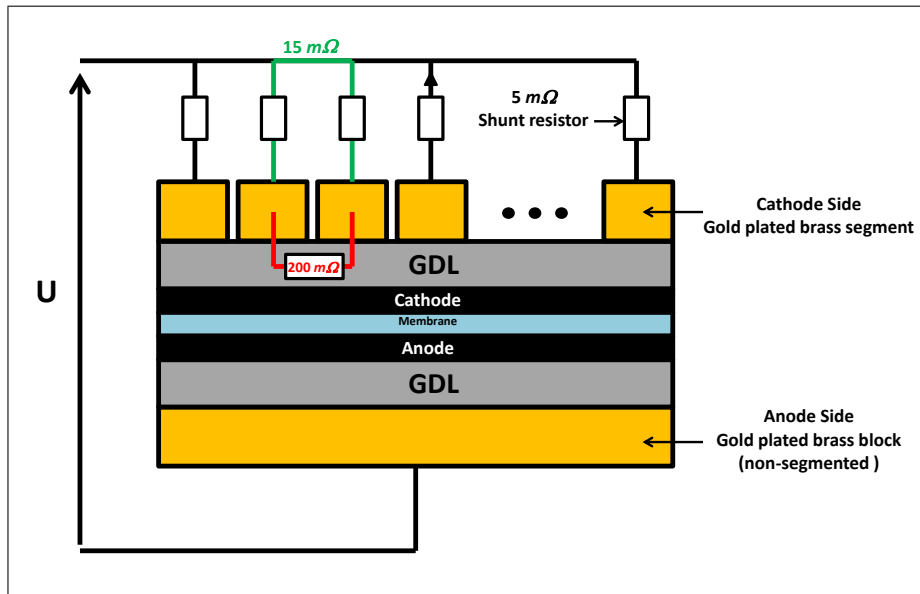


FIG. 3.13 – Schéma de la cellule segmentée utilisée dans ce travail. Entre deux segments (en vert) la résistance électrique du circuit décrit par les *shunts* est de l'ordre de 15 mΩ (en incluant la résistance liée aux connectiques). Cette valeur est négligeable devant la résistance dans le plan de la GDL mesurée entre deux segments : environ 200 mΩ (en rouge). La mesure de résistance a été réalisée avec un milliohmètre (fréquence=1000Hz) en plaçant une GDL (type 24BC) entre une feuille de Téflon de 210 μm d'épaisseur (déposée sur l'anode) et la cathode. La cellule a été assemblée avec une pression de serrage similaire à celle en fonctionnement (c.-à-d. 5 Nm).

3.1.5.3 Mesure de potentiels locaux

Les potentiels à l'anode et à la cathode (respectivement ϕ^a et ϕ^c) sont des indicateurs utiles à la compréhension des mécanismes de dégradation des électrodes. La distinction entre ces deux potentiels peut se faire à l'aide d'une troisième électrode, dite de référence. Elle permet d'introduire dans la PEMFC un potentiel constant dont la valeur est connue. Dans ce cas, le potentiel de l'électrolyte peut alors être mesuré par rapport à ce potentiel de référence. Ainsi, il est possible de déterminer les potentiels aux interfaces membrane/électrodes. En vue d'une utilisation dans les PEMFC, les électrodes de référence peuvent être placées de deux manières : entre deux membranes ou en bordure de membrane.

Dans la première configuration, une fine électrode est insérée entre deux membranes. Ohishi et al. [264] ont, par exemple, placé deux fils de platine (l'un faisant face au canal et l'autre à la dent) entre deux membranes au sein d'un AME (figure 3.14). Chaque fil de platine agit comme une électrode réversible à hydrogène (*reversible hydrogen electrode*, RHE) et permet de mesurer le potentiel de l'électrolyte par rapport à un potentiel connu et stable. Cette configuration est facile à mettre en œuvre mais elle conduit à une augmentation considérable de la résistance de la membrane. De plus, l'insertion d'électrodes de référence peut interférer avec les transports de charge et d'eau au sein de l'AME [265].

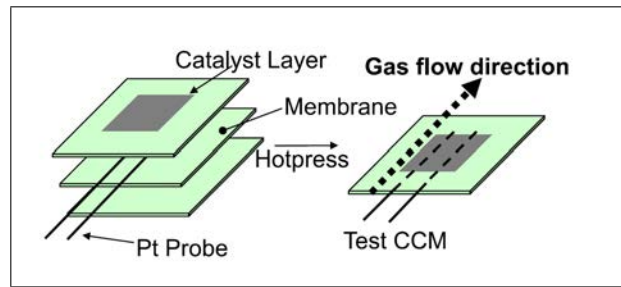


FIG. 3.14 – Représentation schématique du dispositif utilisé par Ohishi et al. [264]. Deux électrodes de référence (fils de platine) placées entre deux membranes. Elles agissent comme des RHE et permettent de mesurer le potentiel de l'électrolyte par rapport à un potentiel de référence. L'une des électrodes fait face à un canal et la seconde à une dent. L'ensemble est pressé à chaud avant une utilisation en pile.

Dans la seconde configuration, l'électrode de référence est moins intrusive. Elle est en contact avec une partie de l'électrolyte située en-dehors de la surface active. Plongée dans une atmosphère contenant de l'hydrogène, le potentiel de l'électrode de référence est alors très stable. Dans la littérature, on recense deux types d'électrodes de référence :

- L'électrode dynamique à hydrogène (*dynamic hydrogen electrode*, DHE) consiste à imposer un faible courant électrique (quelques dizaines de μA) entre deux fils de platine en contact avec la membrane (figure 3.15). Parmi les auteurs ayant utilisés ce type d'électrode, on peut citer Siroma et al. [266], Ohs et al. [267] ou encore Li et Pickup [265]. Le courant électrique permet de former, à la surface d'un des deux fils de platine, de l'hydrogène à partir de la réaction d'électrolyse de l'eau. L'électrode de référence est constituée par le fil de platine sur lequel l'hydrogène se forme. La seconde électrode agit comme une contre-électrode. Le courant d'électrolyse assure une couverture constante du fil en hydrogène et permet d'obtenir un potentiel constant. Cependant, l'utilisation de la DHE est difficile à

mettre en œuvre. En effet, le potentiel de référence est dépendant de la valeur du courant imposé, du positionnement dans la cellule et des conditions opératoires.

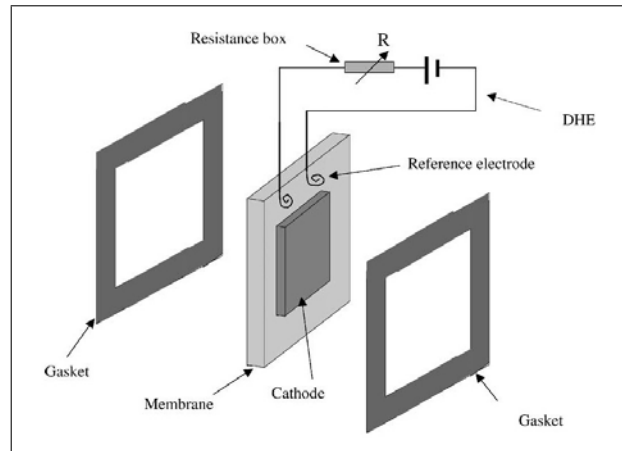


FIG. 3.15 – Représentation schématique d'une mesure de potentiel via une DHE. Dans cette cellule mise au point par Li et Pickup [265], deux fils de platine sont en contact avec la membrane. Un courant d'électrolyse est imposé à l'électrode de référence. La seconde électrode est une contre-électrode.

- L'électrode réversible à hydrogène (*reversible hydrogen electrode*, RHE) est également en contact avec l'électrolyte. Ce contact peut se faire de manière direct ou indirect (figure 3.16) :
 - Dans le cas direct (figure 3.16a), l'électrode de référence est placée dans la cellule. L'électrode est alors un fil de platine ou assemblage GDE.
 - Dans le cas indirect (figure 3.16b), l'électrode de référence et l'électrolyte sont séparés par un pont salin. Dans ce cas, le type d'électrode peut être variable. Par exemple, Brightman et Hinds [163] ont eu recours à une RHE tandis que Baumgartner et *al.* [206] ont utilisé une électrode au sulfate mercurieux. A noter que dans le cas de la mesure indirecte, la présence d'un pont salin liquide entre l'électrode de référence et l'électrolyte crée un potentiel de jonction à l'interface liquide/membrane (effet Donnan). La valeur du potentiel mesuré doit alors être corrigée [268]. L'utilisation d'une bande [64] (ou d'un tube [206]) de Nafion permet toutefois de s'affranchir des problèmes liés aux potentiels de jonctions.

Que le contact avec l'électrolyte soit direct ou indirect, l'utilisation de RHE doit s'accompagner de certaines précautions :

- Les RHE sont sensibles à la présence d'impuretés (notamment de CO) dans l'hydrogène. Il est alors préférable de les alimenter avec de l'hydrogène pur via un canal indépendant [266].
- Pour maintenir une mesure de potentiel stable, la membrane doit être bien hydratée afin d'assurer une conductivité protonique élevée. Il convient alors d'alimenter la cellule et les RHE (dans le cas d'un canal indépendant) en hydrogène humide. Dans le cas d'une mesure indirecte, le pont salin doit également être humidifié.

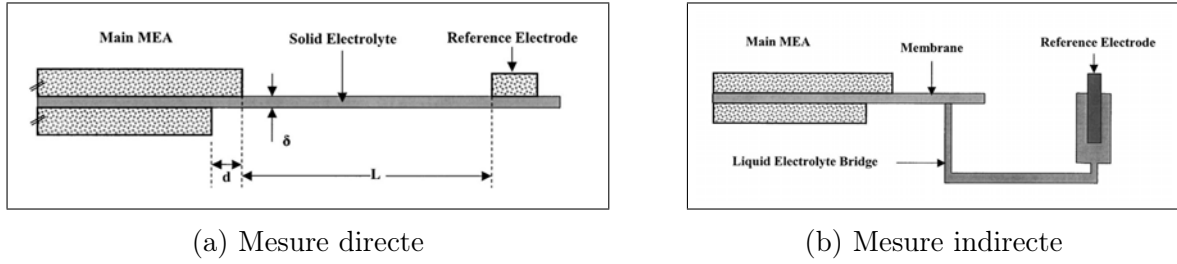


FIG. 3.16 – Électrodes réversibles à hydrogène utilisées par He et Nguyen [268]. (a) Mesure directe : l'électrolyte et la RHE sont en contact. On note L la longueur entre l'électrode de référence et l'électrode la plus proche ; d l'écart entre les électrodes dû à un éventuel mauvais alignement ; δ l'épaisseur de la membrane. (b) Mesure indirecte : l'électrolyte et la RHE sont séparés par un pont salin liquide. Ce dernier peut également être sous forme solide (tube de Nafion par exemple).

- Le positionnement de la RHE est à considérer lors de la mesure de potentiel. En effet, He et Nguyen [268] ont montré qu'un mauvais alignement des électrodes (par exemple, causé par le procédé de fabrication) influe sur la distribution de potentiel le long de l'électrolyte. Ainsi, la mesure du potentiel de la RHE est dépendante de la distance entre cette dernière et le bord de l'électrode. Pour une mesure stable, ils préconisent une distance d'au moins trois fois l'épaisseur de la membrane entre la RHE et le bord de l'électrode la plus proche (c.-à-d. $L > 3\delta$ sur la figure 3.16a).

Les cellules segmentées donnent accès à la distribution locale de densité de courant et de potentiels au sein des PEMFC. Combinées aux principales caractérisations électrochimiques (CV, EIS, perméation, etc.), les cellules instrumentées sont des outils de poids qui permettent d'étudier les phénomènes de vieillissement engendrés par le fonctionnement hétérogène des PEMFC. Au cours de ces dernières années, plusieurs cellules segmentées se sont succédées au LEMTA. Un aperçu des différentes générations conçues au laboratoire est proposé dans la suite.

3.1.6 Les cellules segmentées au LEMTA

Le développement des cellules segmentées au LEMTA fait suite à la volonté d'observer le fonctionnement hétérogène des PEMFC à travers une mesure locale (entrée/sortie ou sur plusieurs segments) du courant et/ou des potentiels aux interfaces membrane/électrodes. Dans la suite, les différentes cellules seront brièvement présentées dans un ordre quasi-chronologique. Cette démarche permet d'apprécier l'évolution des dispositifs expérimentaux utilisés, jusqu'à aboutir au banc d'essais utilisé dans ce manuscrit. L'essentiel des informations provient du mémoire d'habilitation à diriger les recherches soutenue en 2013 par le Pr. Gaël Maranzana [269].

3.1.6.1 Cellule linéaire segmentée : 1^{ère} génération

La première génération de cellule segmentée fabriquée au LEMTA est constituée de 20 segments électriquement indépendants (cf. figures 3.17 et 3.18). Elle permet la mesure locale du courant et de la température à l'interface GDL/canal. La collecte du courant pour chaque segment est assurée par des fils d'or disposés sur la périphérie de la surface active. La mesure de température est assurée par la présence d'un thermocouple sur la dent centrale de chaque segment. Les gaz circulent à travers 5 canaux droits en parallèle de 1 mm largeur et de profondeur. Cette géométrie permet de simplifier les modèles (alors en deux dimensions) et facilite



FIG. 3.17 – Cellule linéaire de 1^{ère} génération constituée de 20 segments électriquement indépendants. La collecte du courant est réalisée par des fils d'or disposés sur la périphérie de la surface active. Pour chaque segment, la dent du canal central est équipée d'un thermocouple.

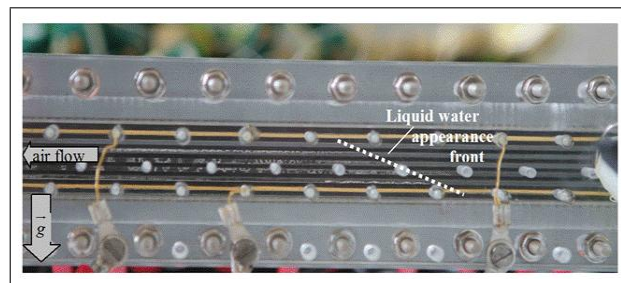


FIG. 3.18 – Vue rapprochée du côté cathode en fonctionnement. L'utilisation d'une plaque transparente en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) permet d'observer les écoulements et de repérer le front de condensation de l'eau liquide en cours de fonctionnement.

les confrontations avec les résultats expérimentaux [174, 270, 271]. Cette cellule a permis d'observer différents phénomènes. On peut citer l'effet de l'auto-humidification des gaz en fonction de la stoechiométrie et l'impact de l'alimentation à contre et co-courant sur la gestion de l'eau. C'est également avec cette cellule que les courants internes lors des démarrages ont été observés pour la première fois par l'équipe.

Toutefois, la mesure de courant introduit une importante résistance électrique série du fait de (i) la conduction du courant dans le plan de la GDL et (ii) de la surface de contact réduite entre la GDL et les collecteurs en or.

3.1.6.2 Mini-pile mono-canal

La mini-pile mono-canal est une cellule proposant une surface active de 7.87 cm^2 . Elle possède un canal unique en serpentín formé par les collecteurs de courant (cf. figure 3.19). Cette cellule a été développée dans le cadre de la thèse de Julia Mainka [10] pour la mise en place de la technique de spectroscopie d'impédance locale. Elle a également été utilisée par Dillet et *al.* [208] pour caractériser les régimes d'écoulement de l'eau dans les canaux.

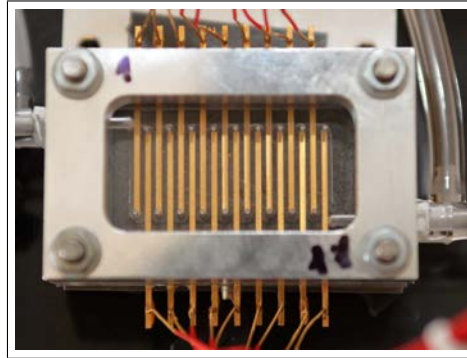


FIG. 3.19 – Mini-pile mono-canal proposant une surface active de 7.87 cm^2 . Les collecteurs de courant forment un canal en serpentin.

3.1.6.3 Cellule linéaire segmentée : 2^e génération

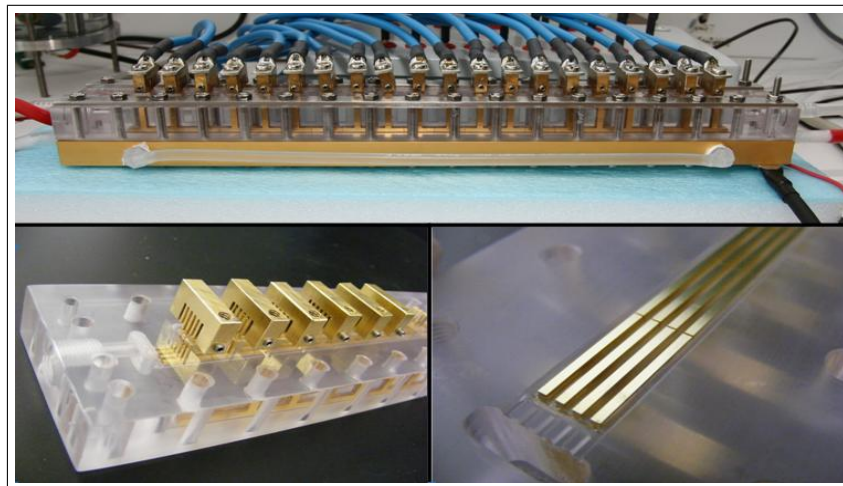


FIG. 3.20 – Cellule linéaire de 2^e génération. Les dents des canaux font office de collecteur de courant. Seule la plaque anodique (non-segmentée) est thermalisée.

Cette cellule (figure 3.20) a été développée pour palier les problèmes de collecte de courant rencontrés avec la 1^{ère} génération (cf. § 3.1.6.1). Dans ce cas, le courant est collecté par des lamelles en laiton doré qui constituent également les dents des canaux. Les lamelles sont encastrées dans un bloc en polycarbonate transparent. Elles sont séparées par une feuille de kapton afin de les isoler électriquement les unes des autres. Les performances proposées par la cellule sont alors semblables à celles des cellules industrielles. Cette génération de cellule a été utilisée dans le cadre de la thèse d'Adrien Lamibrac [4] pour la mise en place de la technique de voltampérométrie cyclique locale qui permet d'estimer la surface active (ECSA) le long de l'électrode.

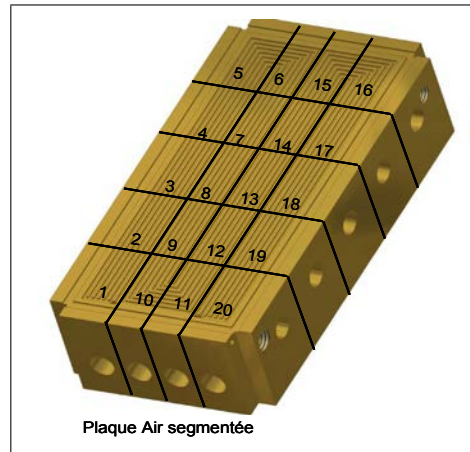


FIG. 3.21 – Plaque cathodique segmentée G0 dont la géométrie est basée sur celle des systèmes Axane.

3.1.6.4 Cellule segmentée Axane : G0

Dans le cadre du projet H2E, une mono-cellule segmentée, basée sur la géométrie de la pile G0 d'Axane, a été fabriquée au LEMTA (figure 3.21). L'utilisation de cette cellule a permis de caractériser localement des AME ayant fonctionné en système. Couplée à d'autres techniques de mesure *ex situ*, l'utilisation de cette cellule a permis d'établir différents scénarios de vieillissement localisés suite à un fonctionnement prolongé en système. Une partie des résultats est présentée par Dubau et *al.* [78].

3.1.6.5 Cellule linéaire segmentée : 3^e génération



FIG. 3.22 – Cellule linéaire segmentée de 3^e génération. La plaque cathodique est composée de 20 segments électriquement indépendants (séparés par une feuille de PTFE). Les plaques anodique (non-segmentée) et cathodique sont en laiton doré et chacune d'entre-elles est déposée sur une plaque en dural. La grande conductivité thermique de ces matériaux assure une meilleur thermalisation de la cellule.

Cette 3^e génération (cf. figure 3.22) a été développée dans le cadre de la collaboration avec le laboratoire de Los Alamos (LANL). La cellule devait tolérer un fonctionnement à 80 ° C, c.-à-d. dans les conditions des protocoles de vieillissement fixés par le DoE. Cette température étant trop élevée pour la 2^e génération en polycarbonate, la 3^e génération est obtenue à partir de blocs de laiton sur lesquels des canaux sont usinés. A la cathode, la segmentation de la plaque

est assurée par une découpe au fil. Les différents tronçons sont isolés les uns des autres par une feuille de PTFE. L'utilisation de plaques distributrices en laiton et de plaques de compression en dural garantit une meilleure régulation de la température de cellule. Ce critère additionnel fait suite à la thèse d'Anthony Thomas [272] qui a permis de mettre en évidence l'impact de la température sur le fonctionnement des PEMFC (cf. chapitre 6). C'est avec cette cellule que les études de vieillissement liées aux cycles de démarrage/arrêt ont été réalisées en collaboration avec le LANL [164, 165].

3.1.6.6 Cellule segmentée Axane : G1

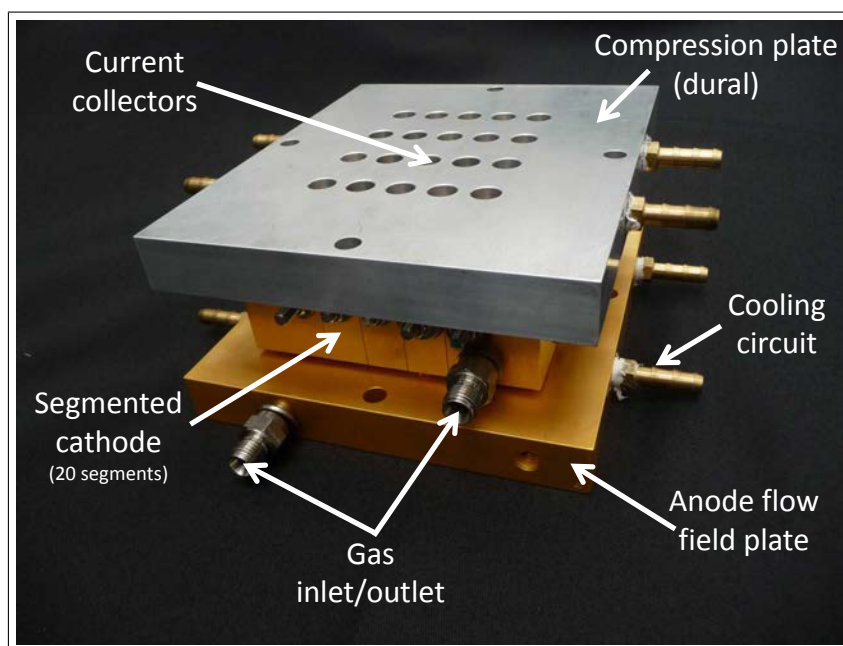


FIG. 3.23 – Mono-cellule G1 basée sur la géométrie actuelle des systèmes Axane.

La figure 3.23 présente la cellule segmentée G1 basée sur la géométrie actuelle des systèmes Axane. À la cathode (segmentée en 20 morceaux) et à l'anode, les gaz circulent à travers plusieurs canaux parallèles en serpentins. La cathode est composée de 20 blocs en laiton dorés (indépendants électriquement) déposés sur une plaque en dural thermostatée. L'anode (également thermostatée) est constituée d'un mono-bloc en laiton dans lequel les canaux sont usinés.

3.1.6.7 Cellule linéaire segmentée : 4^e génération

Il s'agit de la cellule linéaire segmentée la plus récente (cf. figure 3.24). La géométrie des plaques est similaire à celle de la génération précédente (cf. § 3.1.6.5). C'est cette cellule qui a été utilisée dans le travail présenté dans ce document. Elle sera décrite plus en détails dans la sous-section 3.2.1.

A noter qu'en parallèle des travaux présentés dans ce manuscrit, des cellules similaires sont utilisées au LEMTA dans (i) l'étude du vieillissement liée aux démarrages/arrêts (en partenariat avec le LANL) et (ii) dans l'étude des phénomènes de vieillissement liés aux cycles automobiles (en partenariat avec le CEA). Dans ce dernier cas, une technique de mesure locale de la

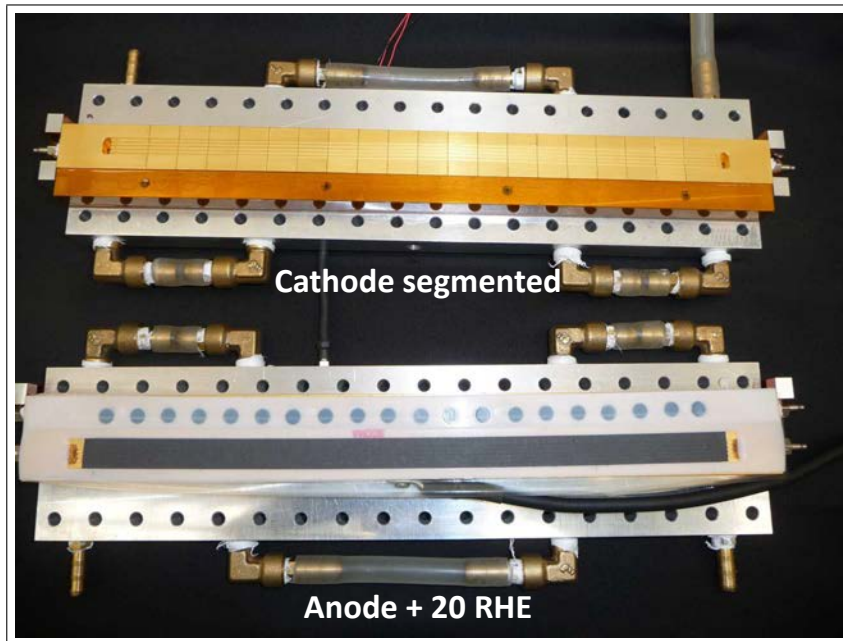


FIG. 3.24 – Vue globale de la cellule linéaire segmentée de 4^e génération utilisée dans ce manuscrit. Elle est décrite plus en détail dans la sous-section 3.2.1.

résistance protonique dans l'électrode est en cours de développement (cf. § 3.1.3.3). Elle doit permettre de suivre la dégradation locale du liant ionomère dans l'électrode.

3.1.6.8 Prochaine génération

A l'heure où ces quelques lignes sont écrites, une nouvelle génération de pile segmentée est en cours de développement (figure 3.25a). Il s'agit d'une cellule carrée (5cm x 5cm) composée de 20 segments, développée dans le cadre d'une collaboration avec le CEA. Cette cellule doit permettre de caractériser localement des AME fabriqués par ce partenaire. Pour répondre au cahier des charges fixés par le CEA, la cellule doit, entre autres, être résistante à l'utilisation de gaz sous pression (2 à 3 bar). Pour répondre à ce dernier critère, les techniques d'assemblage de segments utilisées jusqu'ici (PTFE ou adhésif Kapton) ne permettent pas de garantir l'étanchéité de la cellule. Pour surmonter cette limite, les différents morceaux (en laiton doré) seront assemblés et fixés par une résine polyépoxydes (appelée couramment époxy) qui assure également l'isolation électrique entre les différents segments. Une fois la résine coulée et après durcissement, un surfacage permet de garantir la planéité de la cellule. Les canaux sont ensuite usinés directement sur l'ensemble segments en laiton/résine. Des tests préliminaires d'assemblage et d'usinage ont déjà été effectués (figure 3.25). Les différents segments ont été assemblés dans un cadre en aluminium. Pour le prototype prochainement fabriqué, le cadre sera certainement en laiton. Cela permettra d'avoir un assemblage composé de matériaux homogènes, ce qui assurera une uniformité de la dilatation de la cellule sous l'effet de la température. Dans la suite, la cellule devra être testée en fonctionnement. Il faudra alors s'assurer que la résine époxy soit chimiquement stable sur le long terme. En effet, elle ne doit pas être source de pollution ou de contamination de l'AME. En cas de résultat satisfaisant, cette méthode d'assemblage pourra être envisagée pour fabriquer une cellule similaire à la cellule linéaire segmentée de 4^e

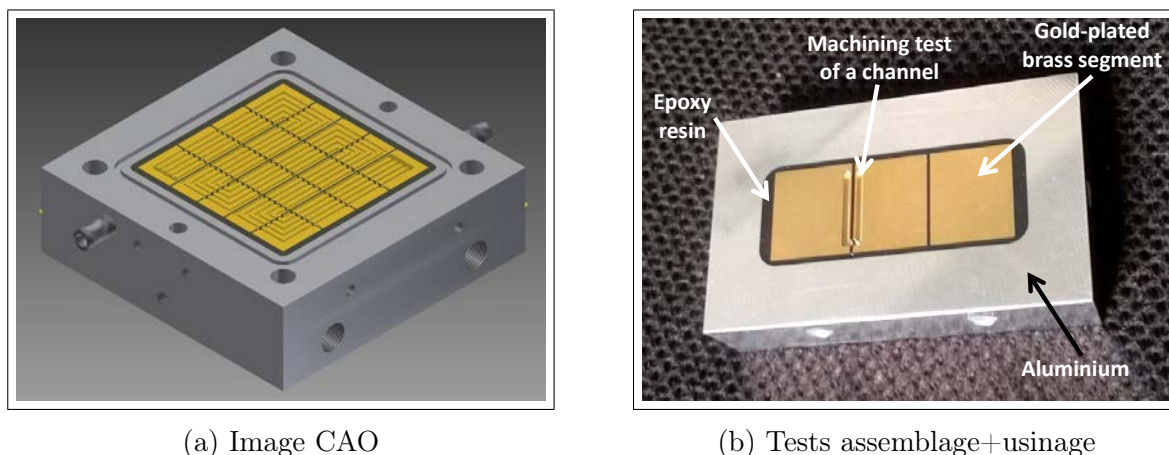


FIG. 3.25 – Prochaine génération de pile segmentée carrée (25 cm^2) développée au LEMTA dans le cadre d’une collaboration avec le CEA. (a) Image obtenue à partir de la phase de conception assistée par ordinateur (CAO). La collecte des courants sera assurée sur la face arrière de la plaque cathodique. (b) Tests préliminaires : assemblage de trois segments par la résine époxy et essai d’usinage d’un canal.

génération (présentée dans le § 3.1.6.7).

3.2 Dispositif expérimental

Les résultats expérimentaux présentés dans ce travail ont été obtenus à l’aide d’une cellule linéaire segmentée de 4^e génération (cf. § 3.1.6.7) avec électrodes de référence (RHE) le long des canaux d’écoulement de l’hydrogène (figure 3.26). Le banc d’essais développé permet de mesurer simultanément les densités de courant locales, les potentiels locaux et la concentration de CO_2 en sortie air (c.-à-d. à la sortie cathode). Ces grandeurs peuvent être mesurées lors des phases de fonctionnement stationnaires, transitoires (démarrage/arrêt) ou lors des étapes de caractérisations (courbes de polarisation, CV, EIS et perméation).

3.2.1 La cellule segmentée

Les plaques distributrices à l’anode et à la cathode sont réalisées à partir de blocs en laiton dans lesquels sont usinés des canaux. Un canal indépendant (également usiné dans un bloc en laiton) permet d’alimenter les électrodes de référence en hydrogène. La segmentation de (i) la plaque cathodique et (ii) du canal qui alimente les RHE ont été obtenue par une découpe au fil (de diamètre 0.35 mm). Pour les protéger de la corrosion, ces différents éléments sont recouverts successivement d’une couche de Nickel (obtenue par nickelage chimique de diffusion haut phosphore) de $30\text{ }\mu\text{m}$ d’épaisseur (valeur moyenne), puis d’une fine couche d’or de $3.5\text{ }\mu\text{m}$ d’épaisseur (minimum garanti). Ce dépôt assure également une meilleure conductivité électronique et contribue à diminuer les résistances de contact entre les plaques et les GDL. Les réactifs (à l’anode et à la cathode) circulent à travers cinq canaux en parallèles d’une longueur totale de 30 cm et d’une largeur de 1 mm . Cette géométrie simple permet de s’affranchir de la complexité des écoulement en deux dimensions. Pour la cathode, la profondeur des canaux est fixe tout au long de cette étude : 0.7 mm . Pour la plaque anodique, trois profondeurs de canaux sont utilisées : $0.7 - 0.5$ et 0.3 mm (cf. section 5.4).

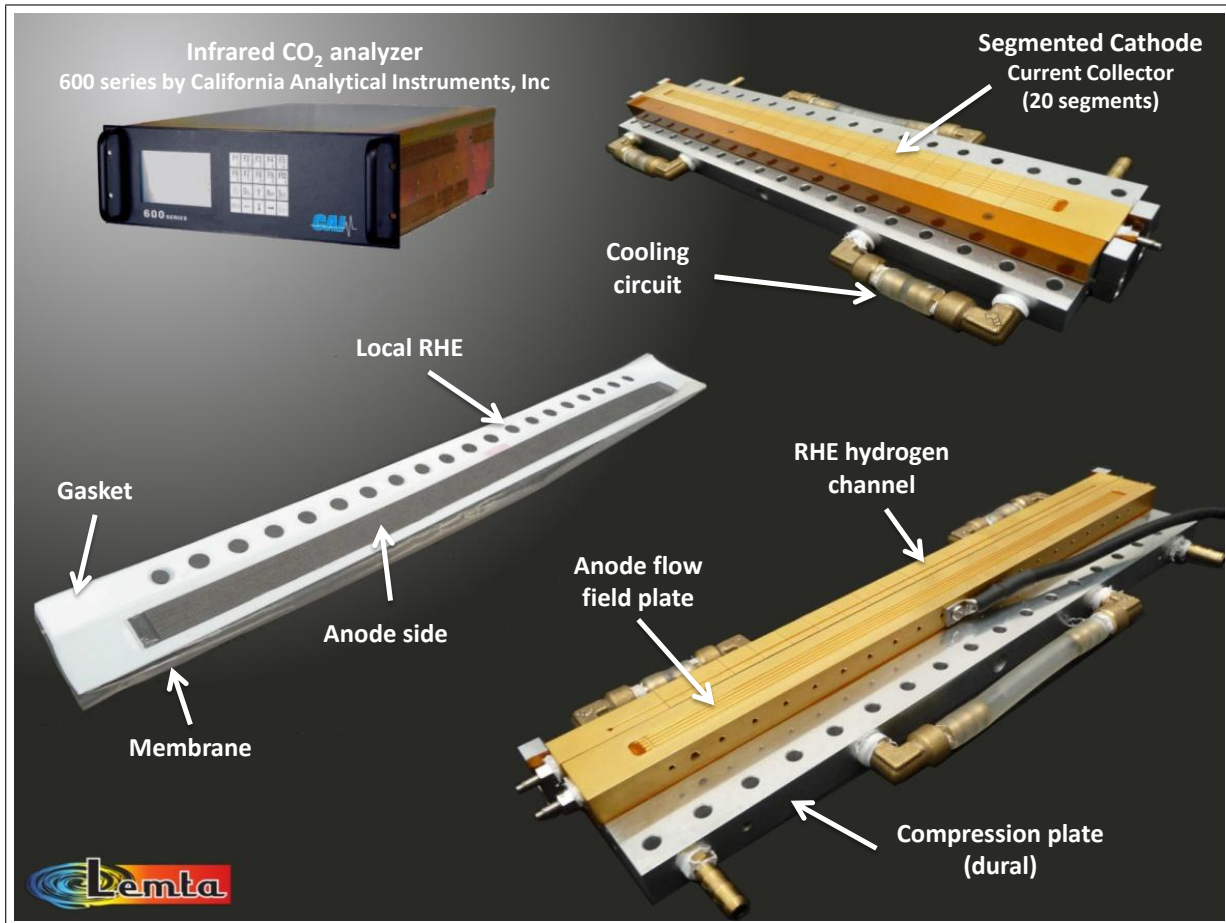


FIG. 3.26 – Présentation de la cellule : la plaque cathodique est composée de 20 segments isolés électriquement. Un canal d'alimentation (segmenté) permet d'alimenter les 20 électrodes de référence en hydrogène humide. La plaque anodique n'est pas segmentée. Un capteur infrarouge (non-dispersif) est utilisé pour mesurer la concentration de CO_2 en sortie de cathode (air).

3.2.1.1 Compartiment cathodique

La plaque cathodique (figure 3.26) est constituée de 20 segments disposés le long de l'écoulement des gaz. Ils sont isolés électriquement les uns des autres ainsi que des différents éléments avec lesquels ils sont en contact. Ainsi, il est possible de mesurer la densité de courant locale pour chaque segment (soit pour une surface active de 1.5 cm^2). Les différents éléments sont isolés par du film Kapton adhésif (polyimide de DuPont de Nemours) d'une épaisseur de $120 \mu\text{m}$. Les plaques distributrices (cathode et anode) sont disposées sur une plaque en dural (alliage d'aluminium et de cuivre). La grande conductivité thermique de ces deux matériaux (environ 120 et $150 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ pour le laiton et le dural) permet d'assurer une bonne régulation thermique de l'ensemble du compartiment. La plaque en dural est traversée par un circuit hydraulique alimenté par de l'eau issue d'un bain thermostaté (LAUDA RE-306). Une sonde à résistance de platine (sonde Pt100) fixée sur la plaque en dural permet de vérifier sa température. La température moyenne de la cellule est maintenue à 65°C tout au long de cette étude. Néanmoins, l'utilisation de deux bains thermostatés offre la possibilité de réguler les compartiments anodique et cathodique à des températures différentes tout en maintenant une

température moyenne (entre les plaques) de 65 ° C (cf. chapitre 6).

3.2.1.2 Compartiment anodique et mesures de potentiels

Les GDE utilisées sont de types SGL 25BC (fabriquées par SGL Carbon) avec un chargement en platine de $1 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$. Elles sont découpées en cercles de 7 mm de diamètre et partagent le même électrolyte que l'électrode (anode). Chacune d'entre-elles peut être considérée comme une électrode réversible à hydrogène (RHE). Pour éviter le *crossover* de gaz, un joint d'étanchéité en Téflon est placé entre la plaque anodique et la plaque d'alimentation des RHE.

Afin d'introduire la mesure locale de potentiels, la figure 3.27 présente une coupe transversale de la cellule et des différentes mesures électriques. La figure 3.28 présente quant à elle, une vue d'ensemble de la cellule, dans le cas d'un fonctionnement en mode bouché.

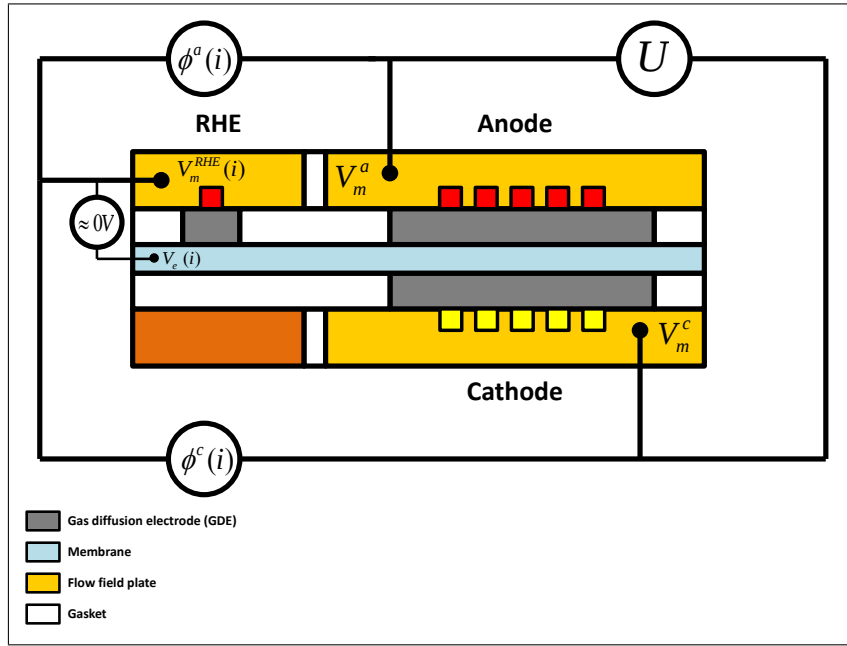


FIG. 3.27 – Coupe transversale de la cellule équipée de RHE. Pour chaque segment i , les RHE donnent accès au potentiel local d'électrolyte $V_e(i)$. Il devient alors possible d'exprimer les potentiels à l'anode $\phi^a(i)$ et à la cathode $\phi^c(i)$ pour chaque segment.

Le potentiel à l'anode d'un segment i , noté $\phi^a(i)$, peut être exprimé par :

$$\phi^a(i) = V_m^a - V_e(i) \quad (3.14)$$

avec V_m^a le potentiel métallique de l'anode et $V_e(i)$ le potentiel de l'électrolyte au segment i . Or, le potentiel local de chaque RHE, noté $\phi^{RHE}(i)$, peut être défini par :

$$\phi^{RHE}(i) = V_m^{RHE}(i) - V_e(i) \quad (3.15)$$

avec $V_m^{RHE}(i)$ le potentiel métallique de la RHE. L'utilisation d'une membrane fine (quelques dizaines de micromètres) permet de supposer que le potentiel de l'électrolyte est constant dans l'épaisseur. Par ailleurs, on suppose que le potentiel de l'électrolyte est également constant dans

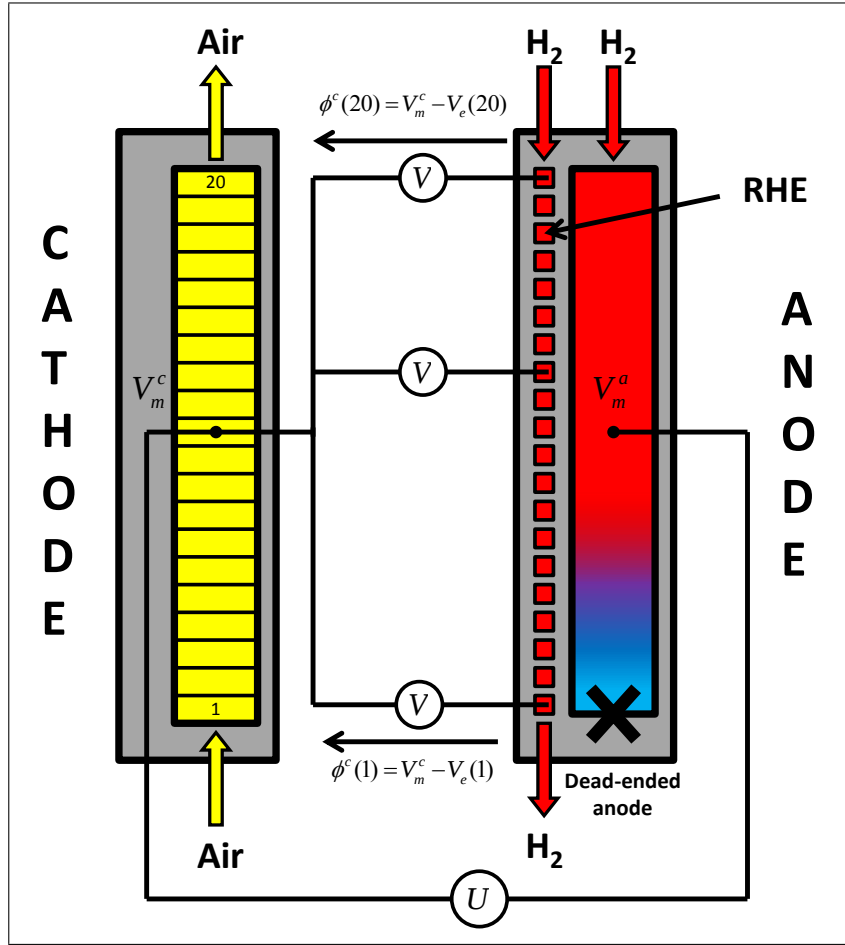


FIG. 3.28 – Schéma de la cellule segmentée équipée d'électrodes de référence lors d'un fonctionnement en mode bouché. Les RHE permettent une mesure de la distribution des potentiels locaux à l'anode et à la cathode en cours de fonctionnement.

la largeur de la membrane. Cela revient à faire l'hypothèse que $\phi^{RHE}(i)$ est constant. Ainsi, le potentiel métallique d'une RHE nous donne accès au potentiel local de l'électrolyte :

$$V_m^{RHE}(i) = V_e(i) \quad (3.16)$$

Il devient alors possible d'exprimer le potentiel à l'anode d'un segment i par :

$$\phi^a(i) = V_m^a - V_m^{RHE}(i) \quad (3.17)$$

Par convention, V_m^a vaut 0 V lorsque l'anode est alimentée en hydrogène. Côté cathode on a :

$$\phi^c(i) = V_m^c - V_m^{RHE}(i) \quad (3.18)$$

A partir de la tension de cellule U et du potentiel à l'anode $\phi^a(i)$, on peut donc exprimer le potentiel local à la cathode par :

$$\phi^c(i) = \phi^a(i) + U \quad (3.19)$$

La relation (3.19) permet de comprendre pourquoi le potentiel de la cathode augmente lors d'un épisode de *fuel starvation*. L'évolution des potentiels en mode bouché est présentée dans le chapitre 4.

3.2.1.3 Assemblages membrane-électrodes

La cellule est équipée d'AME de surface active de 30 cm x 1 cm. En revanche, l'utilisation de RHE nécessite une membrane plus large d'une surface totale d'environ 200 cm². Les AME utilisés au cours de ce travail proviennent de deux fabricants : Ion Power, Inc et Solvicore GmbH & Co. KG.

- Les AME Ion Power nous sont fournis dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de Los Alamos. Les spécifications des différents types d'AME utilisés sont présentées plus en détails au cours des chapitres 4 et 5. Des AME similaires sont également utilisés par Dillet et al. [164, 165] dans l'étude des démarrages/arrêts.
- Les AME acquis auprès de Solvicore portent la dénomination commerciale H400E. Bien que leurs spécifications restent confidentielles, on suppose un chargement en platine de 0.4 mg_{Pt}/cm² à la cathode lors du calcul de l'ECSA. Les résultats obtenus avec ces AME sont présentés dans le chapitre 6.

Les GDL utilisées sont de type 24 BC et fabriquées par SGL Carbone. Elles se présentent sous la forme de feuilles au format A3 que nous découpons aux dimensions voulues : 10 mm x 14 mm x 310 mm.

3.2.2 Banc d'essais

3.2.2.1 Lignes de gaz

La figure 3.29 représente les principaux éléments constitutifs du banc d'essai ainsi que les lignes de gaz (hydrogène, air et azote). L'alimentation de la cellule en air et en hydrogène se fait à contre-courant. En dehors de l'hydrogène lors du fonctionnement en mode bouché, les gaz sont à pression atmosphérique. Les segments sont numérotés de 1 à 20 dans la direction de l'air (c.-à-d. segment n° 1 : entrée air/sorties hydrogène et segment n° 20 : sortie air/entrées hydrogène). Sept régulateurs de débit (fabriqués par Brooks Instrument) permettent d'alimenter la cellule en gaz lors des phases de fonctionnement ou lors des phases de caractérisation. Les RHE sont alimentées par de l'hydrogène humide (à 80% RH) à un débit constant de 3 nL/h. En fonctionnement, la cathode est alimentée en air humide (70% RH). Pour le reste, l'alimentation en gaz est dépendante du mode de fonctionnement :

- Lors des phases de caractérisation, l'anode est alimentée avec de l'hydrogène humide (à 80% RH). Selon le débit d'alimentation, deux régulateurs de débit sont utilisés (0-1.5 nL/min et 0-6 nL/h). Lors de la CV ou de la mesure du courant de perméation, la cathode est alimentée avec de l'azote humide (70% RH).
- En mode ouvert, l'anode peut être alimentée en hydrogène sec ou en hydrogène humide.
- En mode bouché, de l'hydrogène sec sous pression (300 mbar -relatif- imposé par le régulateur de pression) alimente l'anode. Dans ce cas, la mesure de débit en entrée est faite par un orifice calibré de 210 µm de diamètre. A partir de la différence de pression entre l'amont et l'aval de l'orifice, on en déduit le débit d'hydrogène à l'entrée de la cellule.

Une vanne solénoïde permet de contrôler l'ouverture et la fermeture de la sortie anode. Une vanne à pointeau permet d'imposer une perte de charge, plus ou moins importante, en sortie anodique afin de limiter la quantité d'hydrogène perdue lors de la purge. La nature exacte du mélange (hydrogène, eau et azote) en sortie anode lors de la purge n'est pas connue. En effet, la quantification de ces différentes espèces lors des phases de purge n'a pas été entreprise au cours de ce travail. Dans le futur, il serait intéressant d'estimer les volumes de ces différents fluides afin d'obtenir des informations sur la dynamique du *fuel starvation*, sur les contributions relatives de l'eau et de l'azote au déficit en hydrogène et sur l'efficacité de la purge selon différentes conditions de fonctionnement.

Un capteur de CO_2 permet de mesurer la concentration en dioxyde de carbone de l'air en sortie de la cathode. Avant d'être analysé, cet air est asséché en passant à travers un déshumidificateur (fait maison) à membrane Nafion dont un côté est balayé par de l'air sec. Afin de garantir une mesure précise, le CO_2 contenu dans l'air en amont de la cellule est filtré à travers de la chaux sodée (ou *soda lime*).

3.2.2.2 Acquisition et traitement des données

La figure 3.30 présente les principales lignes d'acquisition et de mesure du banc d'essais. Une interface Labview permet de contrôler les différents instruments et de gérer l'enregistrement des données lors des phases de fonctionnement ou de caractérisation. Les différentes grandeurs sont enregistrées grâce à un boîtier d'acquisition (National Instrument) à une fréquence maximale de 100 kHz .

Différentes caractérisations électrochimiques peuvent ainsi être effectuées :

- Lors de la voltampérométrie cyclique, les réponses locales en courant sont faibles (inférieures à 30 mA/segment) et doivent être mesurées grâce à des capteurs à effet Hall (CT 0.1P - $\pm$ LEM 200mA) placés en série avec les résistances de *shunt*.
- Le courant de perméation (en configuration H_2/N_2) est mesuré en maintenant un potentiel de 0.6 V aux bornes de la cellule pendant 20 secondes.
- La spectroscopie d'impédance est réalisée à des fréquences comprises entre 0.05 et 1000 Hz . L'amplitude de la perturbation est fixée à 10% de la valeur du courant (global) de fonctionnement.
- Les courbes de polarisation sont tracées en mesurant la réponse en tension (durant 30 secondes) pour un courant (global) qui varie entre 0 et 1 A/cm^2 . Les courbes présentées par la suite sont obtenues en faisant la moyenne des courbes pour une intensité croissante et décroissante. Selon Thomas et *al.* [272], la différence entre les deux courbes provient de la formation de PtO à haut potentiel (dont l'activité est plus faible que celle du Pt) et à un état d'hydratation de la membrane différent entre la phase de montée et de descente. Les mesures locales de potentiels permettent également de tracer localement les courbes de polarisation de l'anode.

3.3 Conclusions

Plusieurs méthodes électrochimiques permettent de suivre et d'étudier les mécanismes de dégradation liés au *fuel starvation*. La voltampérométrie cyclique et le calcul de la surface active

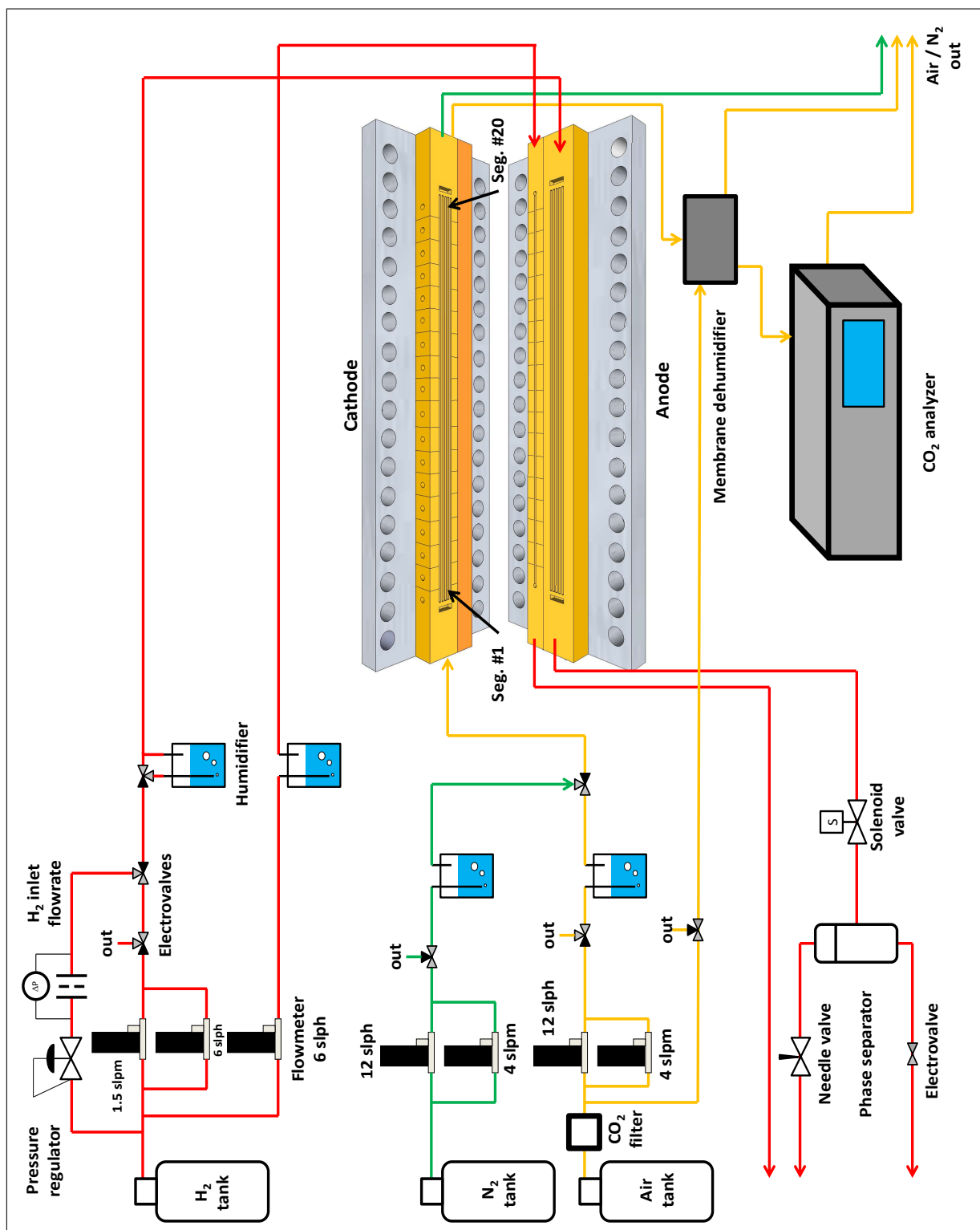


FIG. 3.29 – Principaux éléments constitutifs du banc d'essais et lignes de gaz : hydrogène (rouge), air (jaune) et azote (vert).

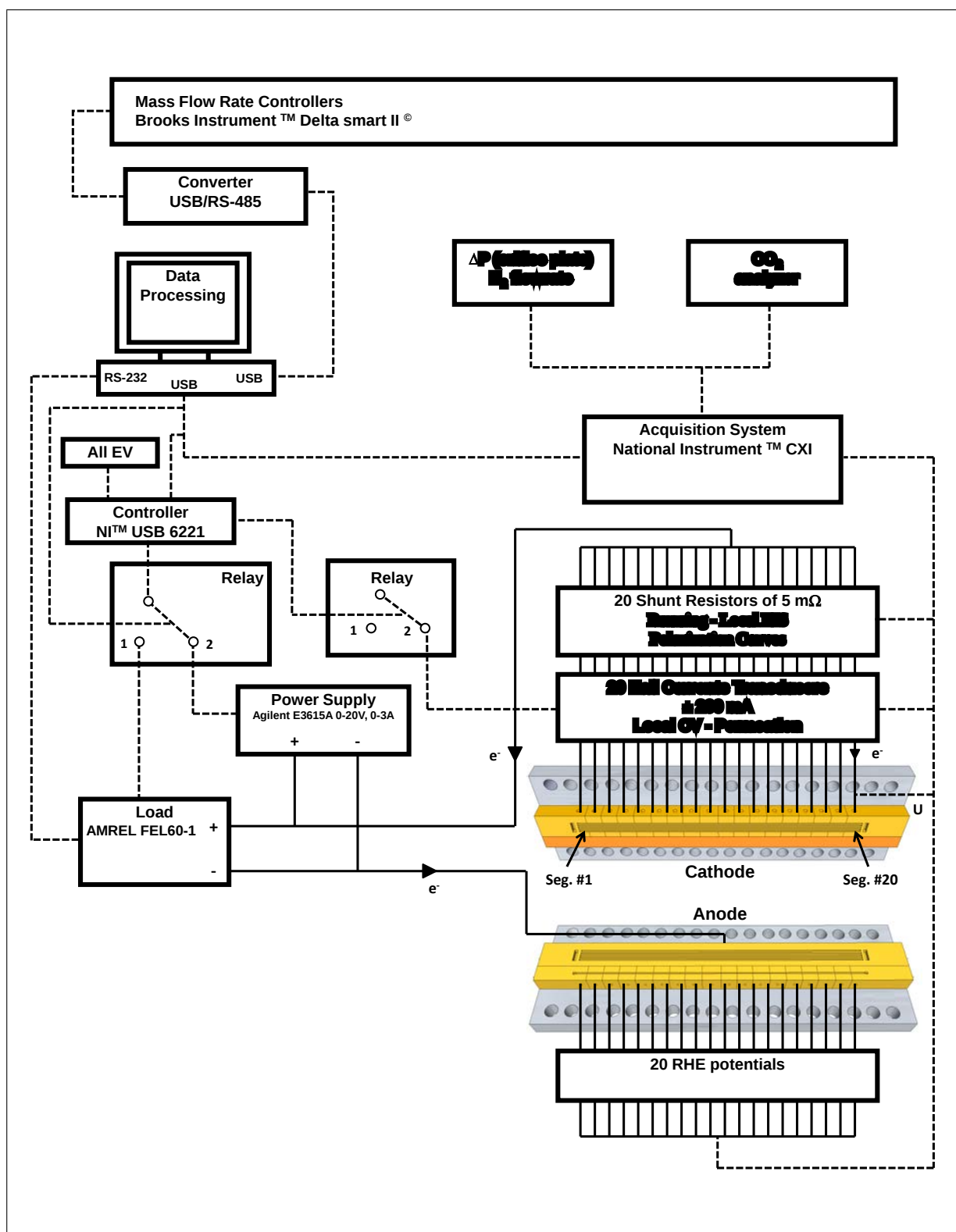


FIG. 3.30 – Principaux éléments constitutifs du banc d'essais et lignes d'acquisition.

(ECSA) permettent de caractériser *in situ* l'activité du catalyseur de l'électrode. Une baisse de la surface active entraîne inexorablement une chute de performance mise en évidence par le tracé des courbes de polarisation. La mesure de la concentration en CO_2 permet de témoigner d'une éventuelle corrosion du support carboné de l'électrode. Bien que ses résultats doivent être interprétés avec prudence, la spectroscopie d'impédance permet quant à elle de fournir des éléments d'information concernant les cinétiques électrochimiques et les aspects liés au transport (de charge et de masse). Le courant de perméation est également un bon marqueur qui fournit des indications sur l'état de la membrane.

Le phénomène de *fuel starvation* étant localisé, ces caractérisations électrochimiques doivent être couplées à l'utilisation de cellules instrumentées qui permettent une analyse à une échelle plus locale. En effet, les cellules instrumentées permettent d'accéder à la répartition de la densité de courant en fonctionnement ou pendant les phases de caractérisation (ECSA, courbes de polarisation, EIS, etc). Les différentes générations de cellules segmentées utilisées au LEMTA ont été présentées au cours de ce chapitre. La cellule segmentée utilisée au cours de ce travail se distingue par ses électrodes de référence qui permettent de mesurer le potentiel local de l'électrolyte et donc de déterminer les potentiels locaux aux interfaces membrane/électrodes. La connaissance de ces potentiels est une donnée clé pour décrire les réactions électrochimiques qui se déroulent aux électrodes et identifier les mécanismes de dégradation.

Le chapitre suivant présente l'évolution de la densité de courant, des mesures de potentiels et de l'évolution de la concentration en CO_2 lors de protocoles de vieillissement définis pour l'occasion.

Chapitre 4

Suivi localisé du *fuel starvation* en mode bouché

Sommaire

4.1	Déficit en hydrogène lors d'un cycle	106
4.1.1	Tension et courant moyen	106
4.1.2	Distribution locale de la densité de courant	108
4.1.3	Évolution des potentiels locaux	109
4.1.4	Corrosion du carbone et mesure de la concentration en CO_2	114
4.1.5	Synthèse des mécanismes	118
4.2	Protocole de référence : fonctionnement en mode ouvert	119
4.2.1	Tension de cellule, potentiels et courants locaux	121
4.2.2	Mesure de la surface active	123
4.2.3	Performances	124
4.3	Protocole de vieillissement : fonctionnement en mode bouché	125
4.3.1	Potentiels locaux	126
4.3.2	Émissions de CO_2	128
4.3.3	Mesure de la surface active	131
4.3.4	Performances	134
4.3.5	Spectroscopie d'impédance	136
4.4	Conclusions	138

Le déficit en hydrogène lié au fonctionnement en mode bouché peut entraîner une dégradation prématurée de la cathode dans la zone délaissée par le combustible (cf. chapitre 2). Le chapitre 3 nous a permis d'introduire les différents outils de diagnostic à notre disposition : notre cellule instrumentée nous permet de mesurer simultanément les densités de courant locales (cathode segmentée) et les potentiels locaux aux interfaces membrane/électrodes (présence de 20 électrodes de référence du côté de l'anode). Ces grandeurs peuvent être mesurées lors des phases de fonctionnement où lors d'étapes de caractérisation, ce qui offre la possibilité de suivre localement les évolutions de performance (courbes de polarisation) et de la surface active des électrodes.

Dans la première partie de ce chapitre (section 4.1), nous allons présenter les évolutions des différentes grandeurs mesurées (hors caractérisations) entre deux purges successives de l'anode.

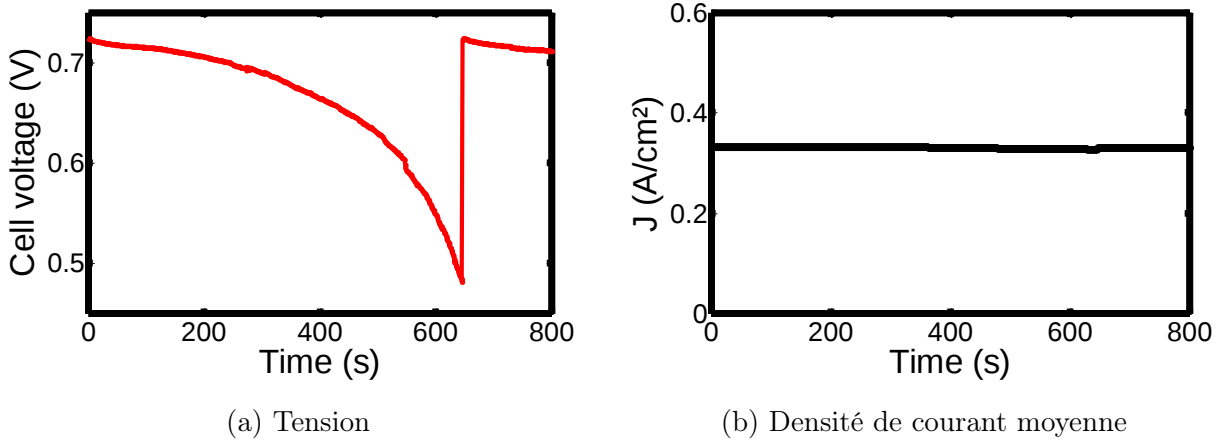


FIG. 4.1 – (a) Tension de cellule et (b) densité de courant moyenne entre deux purges successives pour un fonctionnement en mode bouché à 0.33 A/cm^2 .

Dans la seconde partie de ce chapitre, deux protocoles ont été mis en place pour étudier l'impact à long terme du *fuel starvation*. Le premier (cf. section 4.2) fait office de cas de référence et consiste à fonctionner durant 216 heures (9x24 heures) en mode ouvert. Une sur-stœchiométrie en hydrogène garantit que l'anode est correctement alimentée en hydrogène. Le second protocole (cf. section 4.3) consiste à fonctionner en mode bouché pendant la même durée de 216 heures. Les hausses importantes de potentiels observées sont à l'origine d'une dégradation localisée de la cathode (près de la sortie anodique). L'influence des paramètres expérimentaux (densité de courant, humidité relative de l'air, géométrie des canaux, etc) sera discutée dans le chapitre 5.

4.1 Déficit en hydrogène lors d'un cycle

Les résultats présentés ici ont été obtenus au début du protocole de vieillissement (décrit dans la section 4.3), c.-à-d. avant une dégradation importante causée par la répétition d'épisodes prolongés de *fuel starvation*. L'AME utilisé est fabriqué par Ion Power avec les spécifications qui constituent notre matériau de référence. Les électrodes sont constituées de platine (avec un chargement anode/cathode de $0.08/0.2 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) supporté par du carbone Vulcan XC-72. La membrane utilisée est fabriquée par DuPont. Il s'agit de Nafion « XL » (*extended-life*) renforcée d'une épaisseur de $25 \text{ }\mu\text{m}$. Les GDL (fabriquée par SGL Carbon), d'une épaisseur de $235 \text{ }\mu\text{m}$ (avec MPL), sont de types 24 BC. Pour ce même AME, l'ensemble des résultats sur 216 heures de fonctionnement en mode bouché sera présenté dans la section 4.3.

4.1.1 Tension et courant moyen

La figure 4.1 présente les évolutions de la tension et du courant (moyen) lors d'un cycle entre deux purges pour un fonctionnement à 0.33 A/cm^2 . Ce point de fonctionnement a été choisi pour deux raisons : premièrement, il est représentatif des conditions de fonctionnement utilisées en système (c.-à-d. relativement haut potentiel et donc à haut rendement électrique) ; deuxièmement, la tension de cellule élevée (de l'ordre de 0.7 V) permet d'obtenir des dégradations importantes à la cathode, ce qui limite la durée des tests. L'effet de la densité de courant

sur la dégradation de la cathode est discuté plus longuement dans la section 5.1 du chapitre 5.

La figure 4.1a montre que le déficit en hydrogène relatif à une accumulation importante d'eau et/ou d'azote à l'anode cause une chute de la tension aux bornes de la cellule. Afin d'amplifier les effets du *fuel starvation*, le compartiment anodique reste fermé tant que la tension de cellule est supérieure à 0.5 V. Pour le cycle présenté, la tension passe d'environ 0.72 V à 0.5 V en 645 secondes. Cette durée est en accord avec les ordres de grandeur qu'il est possible de trouver dans la littérature pour une mono-cellule fonctionnant dans des conditions proches des nôtres [191, 206, 273]. Toutefois, pour les systèmes (*stacks*), les purges sont généralement plus fréquentes (d'au moins un ordre de grandeur plus faible) afin de minimiser à la fois les fluctuations de performance et les pertes en hydrogène [274–276] (cf. § 2.2.2.2).

L'évacuation des espèces accumulées à l'anode est assurée par une brève ouverture (pendant 1 seconde) de la vanne en sortie anode, ce qui permet de retrouver momentanément de bonnes performances (figure 4.1a). La figure 4.2 présente l'évolution du débit d'hydrogène (mesuré en entrée à l'aide de l'orifice calibré, cf. figure 3.29) lors de la purge du compartiment anodique.

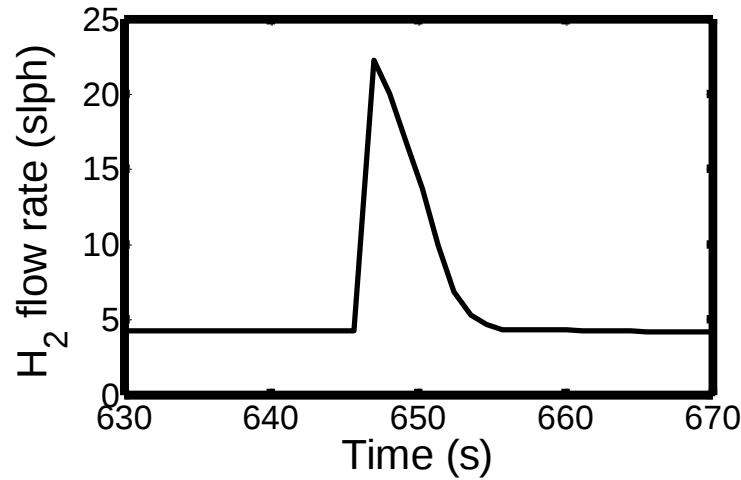


FIG. 4.2 – Débit d'hydrogène en Nl/h lors de la purge du compartiment anodique (pour le cycle présenté figure 4.1). Une quantité d'hydrogène supérieure à 20 fois la somme des volumes des canaux et de la GDL de l'anode permet d'évacuer l'excès d'eau et/ou d'azote.

Lors de la purge, le débit d'hydrogène passe de 4 Nl/h (sortie anode fermée) à un maximum de 22 Nl/h . L'ouverture de la sortie anodique affecte le débit d'hydrogène pendant environ 11 secondes. C'est le temps nécessaire pour que la pression à l'anode s'équilibre et atteigne de nouveau 1.3 bar (absolu). Durant ce laps de temps, la quantité d'hydrogène « frais » qui a balayée l'anode (c.-à-d. 0.04 l) est plus de 20 fois supérieure à la somme du volume des canaux et de la GDL de l'anode. A la suite de la purge, les performances reviennent à leur niveau initial ($U \simeq 0.7$ V) et un nouveau cycle débute. Néanmoins, une simple mesure de tension n'est évidemment pas suffisante pour étudier les effets du déficit en hydrogène.

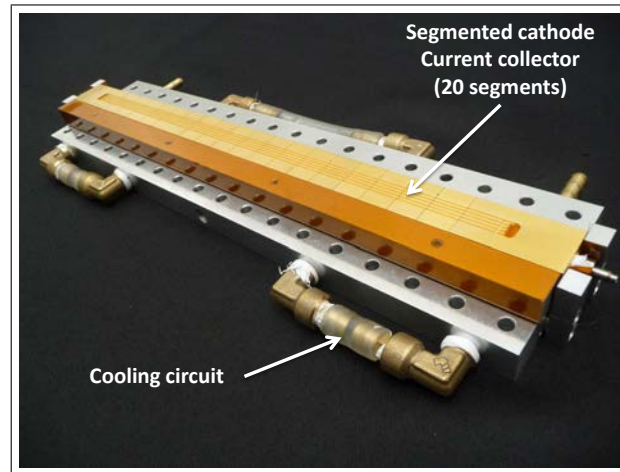


FIG. 4.3 – Plaque cathodique composée de 20 segments (offrant une surface active de 1.5 cm^2 chacun) électriquement isolés les uns des autres et disposés le long de l’écoulement des gaz (cf. § 3.2.1.1). Elle permet de mesurer, pour chaque segment, la distribution de la densité de courant. Les gaz circulent le long de 5 canaux en parallèles d’une longueur de 30 cm et d’une profondeur de 0.7 mm .

4.1.2 Distribution locale de la densité de courant

La segmentation de la plaque cathodique (figure 4.3) nous permet de mesurer la distribution de courant le long des canaux. La figure 4.4 montre son évolution entre deux purges successives (même intervalle de temps que figure 4.1).

Lorsque la sortie anodique est fermée, le déficit en hydrogène entraîne une chute progressive (et quasi-instantanée) de la densité de courant à partir du segment n° 1 (c.-à-d. celui situé le plus près de la sortie hydrogène). Il faut environ 200 secondes pour qu’elle atteigne 0 A/cm^2 . Ensuite, le phénomène se propage et les densités de courant des segments adjacents deviennent nulles à intervalle de temps régulier (en moyenne 40 secondes/segment).

Juste avant la purge (à $t \approx 645 \text{ s}$), les densités de courant des segments n° 1 à 12 sont proches de zéro (cf. figure 4.5) : près de la moitié de la cellule n’est plus alimentée en hydrogène et ne produit plus de courant. Toutefois, il faut garder à l’esprit que les résistances de *shunt* utilisées ici ne permettent pas de mesurer de faibles courants (c.-à-d. $< 1 \text{ mA/cm}^2$) ce qui ne permet pas non plus d’observer d’éventuels courants négatifs. En parallèle, les densités de courant des segments correctement alimentés en hydrogène (c.-à-d. de 13 à 20) augmentent (jusqu’à 900 mA/cm^2) afin de fournir le courant total imposé par la charge (10 A soit 330 mA/cm^2). Ces observations sont conformes à celles de Liang et *al.* [204] qui ont mesuré la distribution locale de la densité de courant lors d’un déficit en hydrogène (cf. § 2.2.2.3).

En fin de cycle, la baisse de la densité de courant causée par le déficit en hydrogène est suivie d’une augmentation locale du potentiel à la cathode (cf. § 4.1.3). Assez importantes, de telles hausses de potentiel sont à l’origine d’une dégradation du support carboné de la cathode (cf. § 4.1.4).

La purge de l’anode permet d’évacuer les espèces accumulées et retrouver une distribution de courant plus homogène (avec un minimum de 200 mA/cm^2 pour le segment n° 1 et de 400 mA/cm^2 pour le segment n° 14).

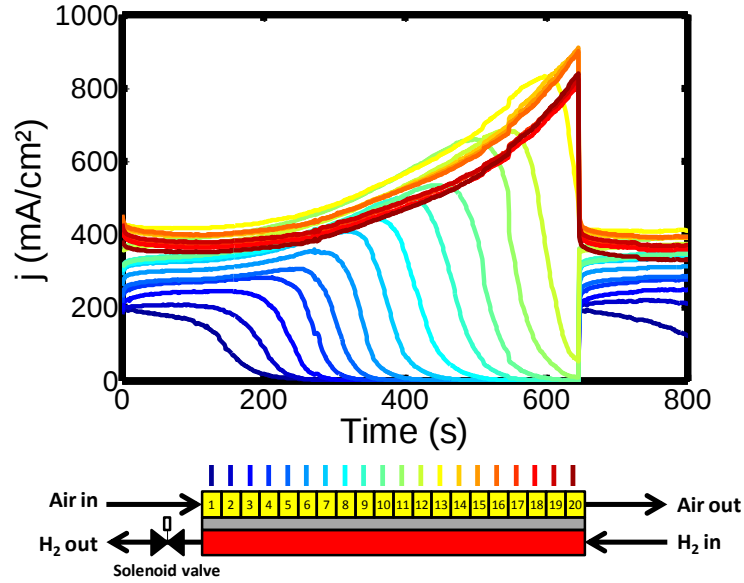


FIG. 4.4 – Densités de courant locales pour un cycle entre deux purges à une densité de courant (globale) de 0.33 A/cm^2 . La sortie anodique reste fermée tant que la tension de cellule est supérieure à 0.5 V (soit pendant 645 secondes). Les segments sont numérotés de 1 à 20 dans la direction de l'écoulement de l'air, c.-à-d. segment n° 1 : entrée air/sortie hydrogène (fermée) et segment n° 20 : sortie air/entrée hydrogène.

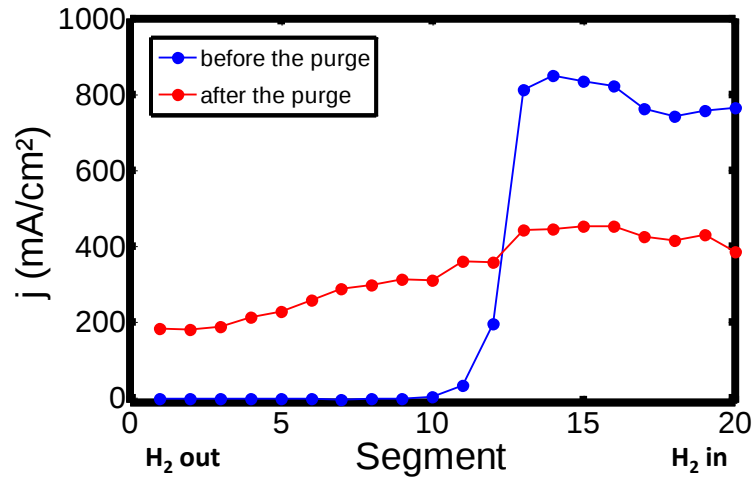


FIG. 4.5 – Distributions de la densité de courant le long des canaux (cas figure 4.4) 5 secondes avant la phase de purge (courbe en bleu) à $t = 640 \text{ s}$ et 5 secondes après la purge (courbe en rouge) à $t = 650 \text{ s}$.

4.1.3 Évolution des potentiels locaux

Outre une chute de la densité de courant locale, le *fuel starvation* affecte également la distribution des potentiels au sein de la cellule. En complément des mesures locales de courant assurées par la cathode segmentée, la présence de 20 électrodes de référence côté anode (figure 4.6), permet de mesurer les évolutions de potentiel aux interfaces membrane/électrodes à

l'anode ϕ^a et à la cathode ϕ^c (cf. § 3.2.1.2).

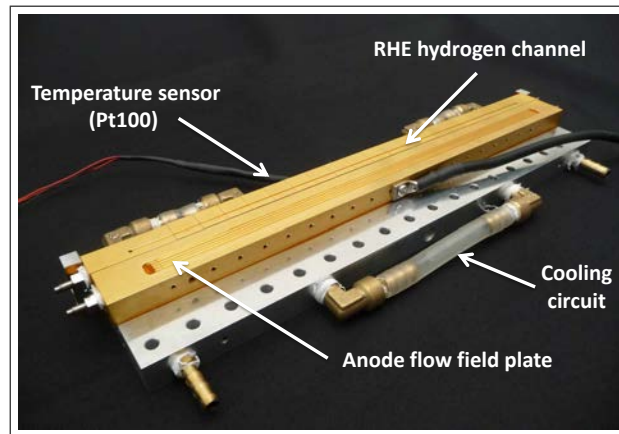


FIG. 4.6 – Plaque anodique non-segmentée et mono-canal (segmenté en 20 morceaux isolés électriquement les uns des autres ainsi que de la plaque anodique). Ce dernier permet d'alimenter les 20 RHE en hydrogène humide (HR 80% à un débit constant de 3 Nl/h). Une sonde à résistance de platine (Pt100) permet de réguler la température de la plaque.

4.1.3.1 Potentiels à l'anode

La figure 4.7 présente les évolutions des potentiels locaux à l'anode lors du cycle présenté précédemment.

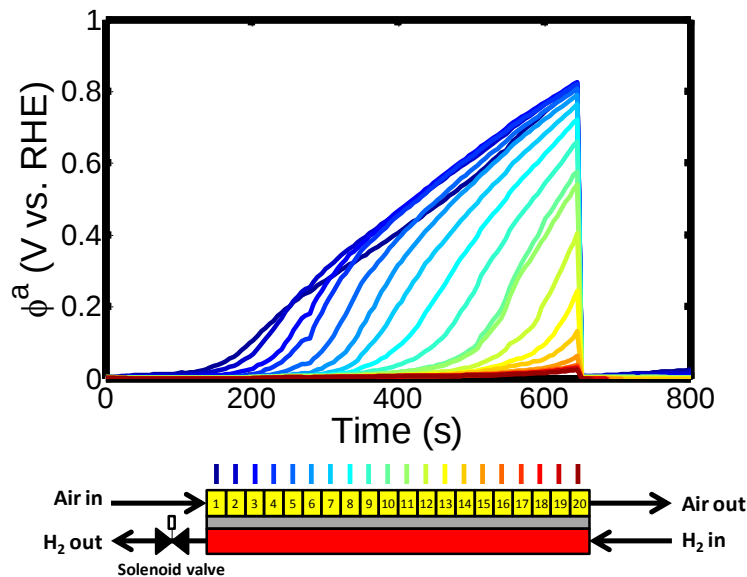


FIG. 4.7 – Évolution des potentiels à l'anode lors d'un cycle en mode bouché. Ces mesures sont réalisées simultanément avec celles présentées pour la tension (figure 4.1) et les densités de courant locales (figure 4.4).

En début de cycle, l'anode est correctement alimentée en hydrogène. Les potentiels locaux sont uniformes le long de la cellule et valent par définition 0 V. Le potentiel du segment n° 1 commence à augmenter environ 120 secondes après que la sortie anodique ait été fermée. Ensuite, ces hausses s'étendent progressivement aux segments suivants (42 secondes/segment en moyenne c.-à-d. avec le même intervalle de temps que la baisse des densités de courant). Durant le laps de temps pendant lequel l'anode est restée fermée (environ 645 secondes), le potentiel à l'anode atteint plus de 0.8 V *vs. RHE* dans les segments les plus proches de la sortie hydrogène. Pour les segments qui restent correctement alimentés en hydrogène (segments n° 16 à 20), le potentiel subit une faible hausse d'environ 20 mV en toute fin de cycle (cf. figure 4.8). Cette dernière peut être expliquée par une hausse notable de la surtension de l'électrode négative dans cette région (en fin de cycle) causée par une augmentation de la densité de courant. La purge de l'anode permet de retrouver une distribution de potentiel homogène. Bien évidemment, ces augmentations significatives de potentiel à l'anode impactent également la distribution de potentiel à la cathode.

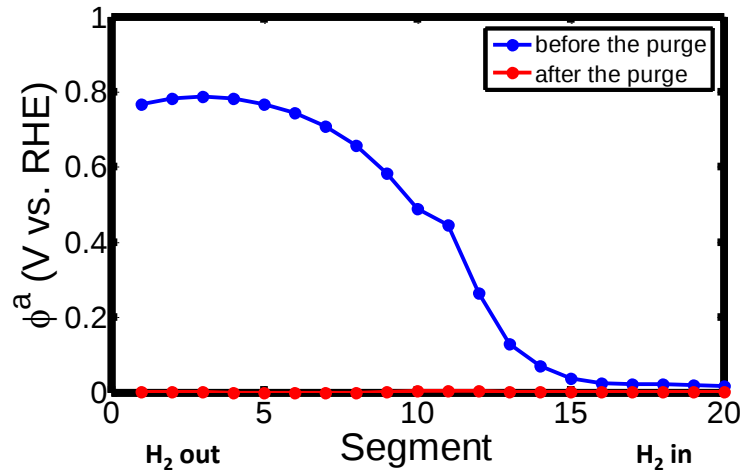


FIG. 4.8 – Distribution des potentiels locaux à l'anode 5 secondes avant (à $t = 640s$) et 5 secondes après la phase de purge (à $t = 650s$). Le mode bouché entraîne une augmentation de potentiel à l'anode causée par un déficit local en hydrogène (près de la sortie anode) lors d'une accumulation excessive d'eau et/ou d'azote.

4.1.3.2 Potentiels à la cathode

Pour rappel (cf. § 3.2.1.2), la relation (3.19) montre qu'il est possible d'exprimer le potentiel à la cathode, pour un segment i , à partir de la mesure de la tension de cellule et du potentiel à l'anode :

$$\phi^c(i) = U + \phi^a(i)$$

La figure 4.9 présente l'évolution des potentiels locaux à la cathode lors d'un cycle entre deux purges. Pour les segments qui souffrent du déficit en hydrogène (n° 1 à 13), on observe une hausse importante du potentiel à la cathode : au plus près de la sortie hydrogène (c.-à-d. des n° 1 à 4), le potentiel atteint environ 1.3 V *vs. RHE* (cf. figure 4.10). Ces hausses importantes

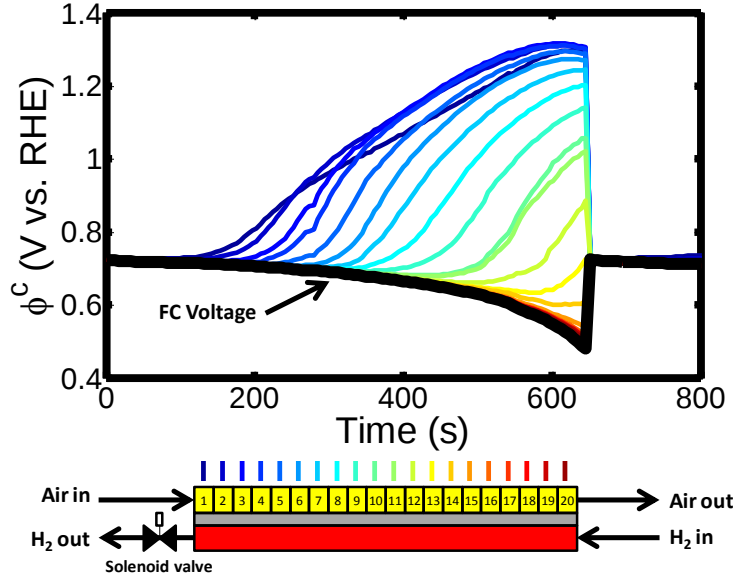


FIG. 4.9 – Évolution des potentiels à la cathode (traits colorés) et de la tension aux bornes de la cellule (en noir) lors d'un cycle en mode bouché. Le déficit en hydrogène localisé près de la sortie anodique entraîne une hausse de potentiel à la cathode (jusqu'à 1.3 V vs. RHE pour les segments n° 1 à 4). Pour les segments correctement alimentés en hydrogène, les valeurs de potentiel sont proches de la tension de cellule.

de potentiel peuvent être à l'origine d'une dégradation prématurée de la cathode : corrosion du carbone (cf. § 1.2.2.2) et dégradation du catalyseur platine (cf. § 1.2.2.3).

En revanche, pour les segments correctement alimentés en hydrogène (c.-à-d. ϕ^a proche de 0 V), la hausse de la densité de courant s'accompagne d'une baisse de la tension de cellule (et donc de ϕ^c) qui varie de 0.72 à 0.5 V . Ces observations sont conformes à celles de Baumgartner et al. [206] qui ont mesurés les potentiels aux interfaces membrane/électrodes à différents endroits de la cellule pour un fonctionnement en mode bouché (cf. § 2.2.2.3).

4.1.3.3 Temps caractéristiques

La mesure simultanée de la tension, des densités de courant locales et des potentiels à l'anode (et à la cathode) nous ont permis d'observer des phénomènes dont les temps caractéristiques paraissent distincts.

Tout d'abord, la montée des potentiels locaux est beaucoup plus rapide que la chute de la tension aux bornes de la cellule. On peut illustrer ceci en comparant la chute de tension et la montée en potentiel à un instant donné (cf. figure 4.9). A $t \simeq 400\text{ s}$, la tension de cellule est passée de 0.72 V à 0.66 V (soit une différence de -60 mV). Au même instant, le potentiel à la cathode du segment n° 1 est passé de 0.72 V vs. RHE à 1.1 V vs. RHE (soit une augmentation de $+350\text{ mV}$). Le *fuel starvation* local est donc difficilement détectable à travers la simple mesure de tension.

Dans un second temps, on remarque que de manière similaire aux évolutions de potentiel à l'anode, le potentiel à la cathode du segment n° 1 commence à augmenter 120 secondes après le

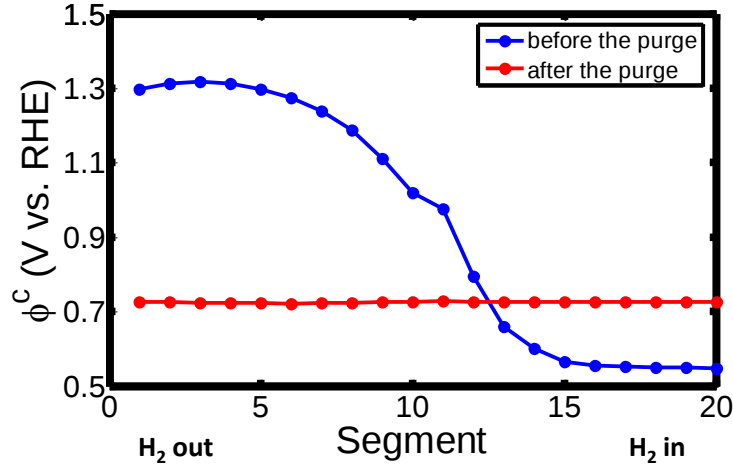


FIG. 4.10 – Distribution des potentiels locaux à la cathode 5 secondes avant (à $t = 640s$) et 5 secondes après la phase de purge (à $t = 650s$). Le déficit en hydrogène entraîne des hausses importantes de potentiel près de la sortie anode. Pour les segments correctement alimentés en hydrogène, les potentiels sont proches de la tension de cellule.

début du cycle (cf. figure 4.9). A cet instant, la densité de courant du segment n° 1 a quant à elle déjà chuté de 30% passant de 200 à 140 mA/cm^2 (cf. figure 4.4). Lorsque la densité de courant de ce segment devient nulle ($t \simeq 270s$), son potentiel à la cathode atteint 0.92 V *vs. RHE*. Ce dernier continue d'augmenter jusqu'à la fin du cycle ($t = 645s$) pour atteindre 1.3 V *vs. RHE*.

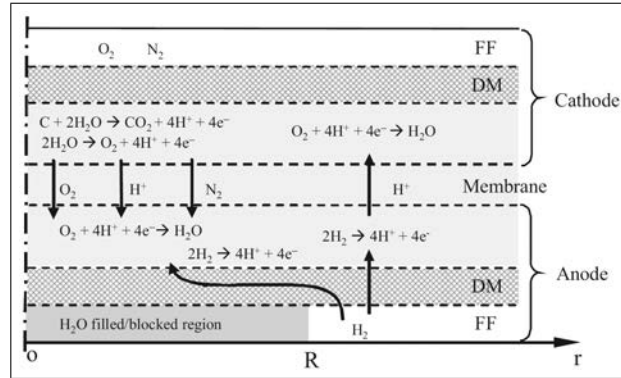


FIG. 4.11 – Mécanismes proposés par Yu et *al.* [277] pour expliquer l'origine de la corrosion du carbone à la cathode lors d'une accumulation localisée d'eau et/ou d'azote à l'anode. La perméation d'oxygène (depuis la cathode), dans la zone qui n'est plus alimentée en hydrogène, favorise la corrosion du carbone (dans la région qui fait face au déficit d'hydrogène). D'autres réactions mettant en jeu le platine peuvent également se dérouler aux électrodes. *FF* et *DM* désignent respectivement les plaques distributrices (*Flow Field*) et les couches de diffusion (*Diffusion Medium*).

Ces observations nous amènent à penser que l'augmentation des potentiels (anode et cathode) est liée à plusieurs phénomènes agissant avec un temps caractéristique spécifique. En parallèle du déficit en hydrogène, l'augmentation du potentiel peut par exemple être causée également par une perméation (*crossover*) de l'oxygène à travers la membrane (depuis la cathode

vers l'anode) qui conduit notamment à la corrosion du carbone à la cathode [112, 160, 277, 278] (cf. figure 4.11).

4.1.4 Corrosion du carbone et mesure de la concentration en CO_2

La perméation de l'oxygène à travers la membrane favorise l'augmentation de potentiel (anode et cathode), ce qui conduit à la corrosion du support carboné à la cathode. A partir des propriétés du Nafion, il est possible d'estimer qualitativement la cinétique de corrosion du carbone à la cathode causée par la perméation de l'oxygène (cf. § 4.1.4.1). Dans le paragraphe 4.1.4.2, cette valeur est comparée à celle déduite de la mesure de concentration de CO_2 en sortie air lors du cycle étudié dans cette section.

4.1.4.1 Estimation de la corrosion du carbone à partir de la perméation d'oxygène

La perméabilité à l'oxygène (K_{O_2} en $mol.m^{-1}.s^{-1}$) des membranes Nafion résulte des effets combinés de la solubilité de l'oxygène (S_{O_2} en $mol.m^{-3}$) côté cathode et de sa diffusion vers l'anode (avec un coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} en $m^2.s^{-1}$). En supposant que la concentration en oxygène soit négligeable à l'interface membrane/anode, on peut exprimer la perméabilité de la membrane à l'oxygène K_{O_2} comme :

$$K_{O_2} = S_{O_2}.D_{O_2} \quad (4.1)$$

Reference	[279]	[279]	[280]	[281]	[282]	[282]	[282]
Membrane	N112	N117	N117	N117	N117	N117	N117
T(° C)	65	60	60	60	40	60	80
K_{O_2} ($10^{-10} mol.m^{-1}.s^{-1}$)	26.4	22.2	6.5	25.9	11	15	25

TABLE 4.1 – Différentes valeurs de K_{O_2} issues de la littérature pour du Nafion 117 et 112. Les mesures sont réalisées à partir d'oxygène pur.

Dans la littérature, quelques auteurs se sont intéressés à l'estimation de la perméabilité expérimentale de l'oxygène à travers des membranes Nafion 117 [279–282] ou 112 [279]. Le tableau 4.1 résume les valeurs de K_{O_2} proposées. Celles-ci sont assez dispersées (entre $6.5 \cdot 10^{-10}$ et $26.4 \cdot 10^{-10} mol.m^{-1}.s^{-1}$) et nous permettent seulement de dégager un ordre de grandeur. Parmi les valeurs qui se rapprochent le plus de nos conditions de fonctionnement, on trouve celle donnée par Sethuraman et al. [279] pour du Nafion 112 : $K_{O_2} = 26.4 \cdot 10^{-10} mol.m^{-1}.s^{-1}$ (première colonne du tableau 4.1). Néanmoins, comme pour l'ensemble des résultats présentés dans le tableau 4.1, la mesure de K_{O_2} a été réalisée en utilisant de l'oxygène pur alors que nous travaillons avec de l'air. La solubilité de l'oxygène dans le Nafion obéissant à la loi de Henry (c.-à-d. qu'elle varie linéairement avec la pression partielle de l'oxygène à la cathode), il convient alors de diviser la valeur de K_{O_2} considérée, par 5 : soit $K_{O_2} \simeq 5.10^{-10} mol.m^{-1}.s^{-1}$. En négligeant le flux d'oxygène dissout lié au flux d'eau à travers la membrane, il est donc

possible d'exprimer le flux d'oxygène par perméation (N_{O_2} en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) vers l'anode en fonction de la perméabilité K_{O_2} :

$$N_{O_2} = \frac{K_{O_2}}{e_m} \quad (4.2)$$

avec e_m l'épaisseur de la membrane, équivalente à 25 μm . Si tout l'oxygène qui traverse la membrane participe à l'oxydation du carbone, il devient alors possible d'estimer le courant d'oxydation et la perte massique en carbone.

Courant d'oxydation du carbone (j_{COR})

Le flux d'oxygène à travers la membrane (N_{O_2}) permet d'estimer le courant d'oxydation du carbone (j_{COR}) :

$$j_{COR} = 4.F.N_{O_2} \simeq 1 \text{ mA.cm}^{-2} \quad (4.3)$$

La valeur du courant d'oxydation (j_{COR}) estimée est relativement faible ($< 1 \text{ mA.cm}^{-2}$). Il est intéressant de remarquer que Zhang et *al.* [283] ont récemment mesuré le courant de perméation de l'oxygène à travers la membrane, selon différentes conditions (pour du Nafion 212). Le courant de perméation de l'oxygène qu'ils proposent est du même ordre de grandeur que le courant d'oxydation du carbone que nous venons d'estimer, c.-à-d. un peu moins de 1 mA.cm^{-2} . D'un point de vue expérimental, un tel courant ne peut pas être mesuré à travers les résistances de *shunt* utilisées dans ce travail.

La perte massique de carbone (m_c)

Le flux d'oxygène à travers la membrane (N_{O_2}) permet également d'estimer la perte massique de carbone (m_c) :

$$m_c = 3600. \frac{M_C.N_{O_2}}{10^4} \simeq 80 \mu g_c.cm^{-2}.h^{-1} \quad (4.4)$$

Malgré la faible valeur du courant j_{COR} , la corrosion du carbone qui résulterait de la perméation de l'oxygène est à l'origine d'une perte importante de carbone au niveau de l'électrode de la cathode. Cela équivaldrait à perdre près d'un quart du carbone à la cathode en une heure de fonctionnement (pour les spécifications de notre AME de référence, cf. § 3.2.1.3).

Dans la suite, la mesure de la concentration de CO_2 en sortie air, lors du fonctionnement en mode bouché, nous permettra de confronter ces valeurs estimées (c.-à-d. j_{COR} et m_c) à celles observées expérimentalement.

4.1.4.2 Mesure de la concentration de CO_2

Les hausses de potentiel à la cathode en mode bouché accélèrent l'oxydation du support carboné de l'électrode. Pour suivre cette dégradation, la concentration de CO_2 en sortie cathode (air) est mesurée (cf. sous-section 3.1.4). Bien que Thomas et *al.* [150, 272] aient montré que le transport de l'eau dans les électrodes se fasse en phase vapeur, il n'est pas exclu qu'une partie du carbone soit évacuée sous forme solide par l'eau liquide et ne soit donc pas détectée par le capteur de CO_2 . Toutefois, nous ne savons pas dans quelle mesure ce phénomène peut se dérouler dans nos conditions de fonctionnement.

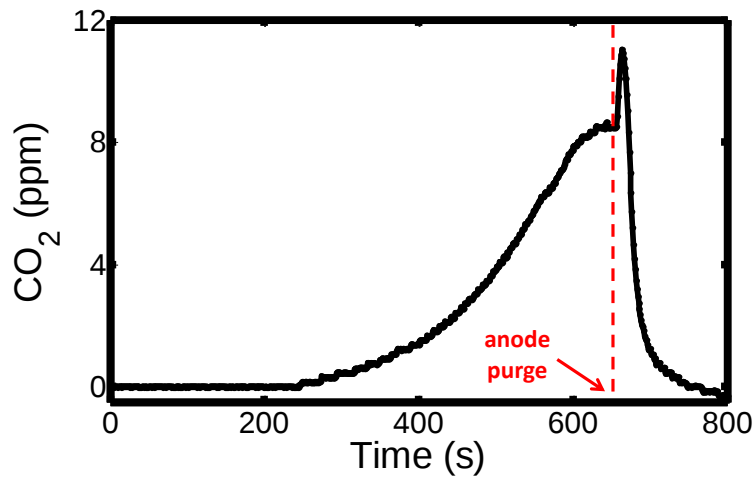


FIG. 4.12 – Évolution de la concentration de CO_2 (en ppm) mesurée en sortie cathode (avec un débit d'air en sortie cathode est de 28 Nl/h) pour un cycle en mode bouché.

La figure 4.12 montre l'évolution de la concentration de CO_2 lors du cycle de fonctionnement en mode bouché discuté dans cette section. En début de cycle, lorsque l'anode est correctement alimentée en hydrogène, la cinétique de corrosion du carbone est négligeable et les émissions de CO_2 sont trop faibles pour être mesurées. Environ 250 secondes après le début du cycle, les émissions de CO_2 commencent à augmenter légèrement. Cela coïncide avec les augmentations de potentiel à la cathode pour les segments situés près de la sortie anodique. A cet instant, les potentiels cathodiques des segments n° 1 à 3 sont proches de 1 V vs. RHE (cf. figure 4.9). Au fur et à mesure que la zone de *fuel starvation* s'étend et que les valeurs de potentiel augmentent, les émissions de CO_2 croissent. La cinétique de corrosion du carbone est dépendante de la température, du type de carbone (degré de graphitisation par exemple), de ses propriétés de surface, etc. Néanmoins, elle suit une loi de Butler-Volmer et varie de façon exponentielle avec le potentiel appliqué. Les résultats obtenus (figure 4.12) sont donc cohérents avec les différents modèles cinétiques de corrosion du carbone développés dans le cas d'électrodes types Pt/C pour des applications PEMFC [112, 277, 278].

Quelques instants avant la purge, la tension de cellule ayant chuté à 0.5 V , la cinétique de corrosion du carbone n'augmente plus. Juste après la purge de l'anode, on observe un bref pic de CO_2 . Celui-ci est attribué à la rapide réduction des oxydes/hydroxydes de platine lors de la chute des potentiels locaux à la cathode (pour les segments près de la sortie anode) au moment de la purge. En effet, à haut potentiel (c.-à-d. $> 1 \text{ V vs. RHE}$), le platine peut être passivé par des oxydes de surface et dans ce cas la réaction de corrosion du carbone est moins bien catalysée. Cependant, à un potentiel plus faible (c.-à-d. environ 0.7 V vs. RHE), la réduction des oxydes de platine se traduit par une brusque augmentation de la surface active, ce qui accélère significativement la corrosion du carbone (cf. § 1.2.2.2). Ces observations sont en accord, entre autres, avec celles de Linse et *al.* [115] ainsi qu'avec celles de Maass et *al.* [113] qui se sont intéressés à l'effet du platine sur la corrosion du carbone pour des électrodes de type

Pt/C .

Courant d'oxydation du carbone (j_{COR})

A partir de la concentration de CO_2 mesurée (en ppm), il est possible d'estimer de manière simple, le courant d'oxydation (j_{COR}) qui en résulte :

$$j_{COR} = 4.F \cdot \frac{Q_v}{S.V_0} \cdot [CO_2] \cdot 10^{-6} \quad (4.5)$$

avec Q_v le débit d'air en sortie de cathode (28 Nl/h), S la surface active (30 cm^2) et V_0 le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions normales de température et de pression (22.4 $l/mole$). La figure 4.13 présente les valeurs de j_{COR} obtenues à partir de l'équation (4.5).

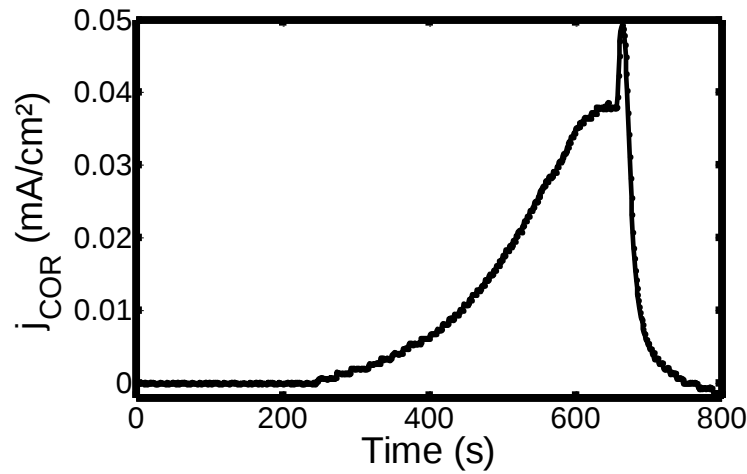


FIG. 4.13 – Courant d'oxydation du carbone (j_{COR}) estimé à partir de la concentration de CO_2 en sortie cathode lors d'un cycle entre deux purges. Le courant d'oxydation maximal atteint en fin de cycle (hors transitoire) est d'environ $4 \cdot 10^{-2} mA/cm^2$.

Comme les résultats le montrent, la valeur de j_{COR} calculée à partir de la mesure de CO_2 est environ 20 fois plus faible que celle estimée à partir de la perméabilité de la membrane à l'oxygène (cf. § 4.1.4.1). En pratique, une partie de l'oxygène ayant traversée la membrane est consommée par le platine et l'hydrogène résiduel à l'anode. Il est alors intéressant de poursuivre ce comparatif en calculant la perte massique de carbone liée au cycle bouché/purge.

La perte massique de carbone (m_c)

La mesure de la concentration de CO_2 nous offre également la possibilité de quantifier la perte massique de carbone en cours de fonctionnement. Pour ce faire, la concentration de CO_2 (figure 4.12) est intégrée au cours du cycle. L'intégration se fait jusqu'au retour de la concentration en CO_2 à des valeurs proches de 0 ppm (soit jusqu'à $t = 800s$). Cela nous permet de tenir compte des effets de la purge sur la corrosion du carbone. Ainsi, on exprime m_c la quantité de carbone perdue :

$$m_c = \frac{Q_v \cdot M_c}{S \cdot V_0} \int_{t=0s}^{t=800s} [CO_2] dt \quad (4.6)$$

Au cours de ce cycle, la perte en carbone s'élève à $1.2 \mu g_c.cm^{-2}.h^{-1}$ (ou $1.0 \mu g_c.cm^{-2}.h^{-1}$ si on n'intègre uniquement la partie avant la purge, c.-à-d. entre $t = 0s$ et $t = 645s$). La valeur de m_c déduite de la concentration en CO_2 est très faible devant celle estimée à partir du *crossover* d'oxygène ($80 \mu g_c.cm^{-2}.h^{-1}$, cf. § 4.1.4.1).

A noter que différents démarrages/arrêts ont été réalisés avec des AME similaires [164, 165]. Selon les scénarios, un démarrage peut entraîner une perte par oxydation du carbone (en $\mu g_c.cm^{-2}.h^{-1}$) jusqu'à 100 fois plus importante (pour les pires scénarios envisagés) que le cycle en mode bouché présenté ici. Dans le cas d'un arrêt, la perte de carbone est quant à elle 20 fois plus importante qu'en mode bouché. Toutefois, la répétition de plusieurs centaines de cycles de purge est à l'origine d'une dégradation importante des performances de la cellule (cf. section 4.3).

4.1.5 Synthèse des mécanismes

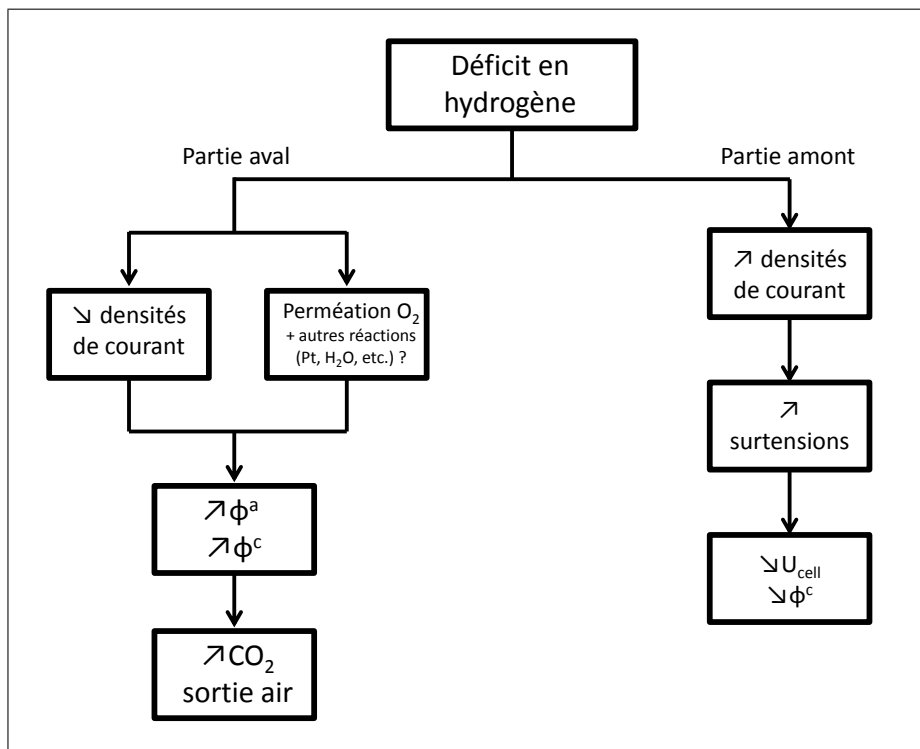


FIG. 4.14 – Synthèse des mécanismes mis en jeu pour les parties aval et amont (dans le sens de circulation de l'hydrogène) lors du déficit en hydrogène pour un fonctionnement en mode bouché.

La figure 4.14 résume les différents phénomènes mis en évidence lors d'un épisode de *fuel starvation* lors d'un cycle en mode bouché. À l'anode, on distingue une partie amont correctement alimentée en hydrogène et une partie aval peu ou pas alimentée.

- Dans la partie aval, l'accumulation d'eau et/ou d'azote fait progressivement diminuer la densité de courant jusqu'à $0 A/cm^2$ (pas de courants négatifs mesurés) -cf. sous-section 4.1.2-. En plus du déficit en hydrogène, la perméation d'oxygène (depuis la cathode vers l'anode) contribue à la hausse de potentiel qui peut atteindre $1.3 V$ vs. *RHE* à la

cathode (cf. § 4.1.3.2). Ces pics de potentiel accélèrent la cinétique de corrosion du carbone qui se manifeste par une augmentation de la concentration de CO_2 en sortie air. Cela traduit une dégradation irréversible du support carboné (cf. sous-section 4.1.4). A noter que d'autres réactions mettant en jeu l'eau et le platine peuvent contribuer à la hausse de potentiel à l'anode et à la cathode.

- Pour compenser les baisses de la partie aval, la production de courant augmente dans la partie amont (cf. sous-section 4.1.2). Ces hausses conduisent à une augmentation des surtensions pouvant se traduire par une baisse de la tension de cellule et donc des potentiels à la cathode ($U \simeq \phi^c$ car $\phi^a \simeq 0$ V) -cf. § 4.1.3.2-.

Il est important de noter que le *fuel starvation* (et les dégradations associées) peut rester très localisé sans qu'il ne se manifeste par une baisse sensible de la tension (tant que l'augmentation de courant dans la partie amont reste faible). Les sections 4.2 et 4.3 permettent de discuter des dégradations causées par la répétition d'épisodes de *fuel starvation* lors d'un fonctionnement prolongé en mode bouché.

4.2 Protocole de référence : fonctionnement en mode ouvert

Avant de s'intéresser au mode bouché, nous avons tout d'abord étudié un protocole de référence censé n'induire que de très faibles dégradations. Il consiste à fonctionner en mode ouvert et sert de base de comparaison pour comprendre les effets du *fuel starvation* en mode bouché. Ce protocole est constitué de différentes étapes (cf. figure 4.15).

Conditionnement de l'AME. L'AME à l'état neuf subit d'abord une étape de conditionnement durant laquelle la cellule est alimentée en hydrogène humide (HR 80%, stœchiométrie 1.2) et en air humide (HR 70%, stœchiométrie 3). Le protocole de conditionnement (proposé par le fabricant) consiste à répéter 50 fois la séquence suivante :

- fonctionnement à 0.6 V pendant 45 secondes,
- OCV pendant 30 secondes,
- fonctionnement à 0.3 V pendant 60 secondes.

La durée totale du conditionnement est d'environ 2 heures. Cette étape peut être assimilée à une période de « rodage » qui permet d'optimiser les performances de l'AME. La figure 4.16 présente l'évolution du courant (moyen) à 0.6 V en fonction du nombre de cycles. Les résultats montrent que les performances augmentent progressivement jusqu'à tendre vers une valeur maximale.

Dans la littérature, de nombreuses techniques de conditionnement sont proposées : plus ou moins longues, en galvanostatique, en potentiostatique, à température constante ou non, etc. Néanmoins, peu d'information sur l'impact du conditionnement sur les performances de l'AME sont disponibles. Quelques hypothèses sont toutefois formulées [284] :

- Le conditionnement a des effets bénéfiques sur le catalyseur : cela permet de le débarrasser des impuretés liées aux processus de fabrication ; d'activer les particules qui ne l'étaient pas et de créer des chemins préférentiels pour le passage des charges et des réactifs.

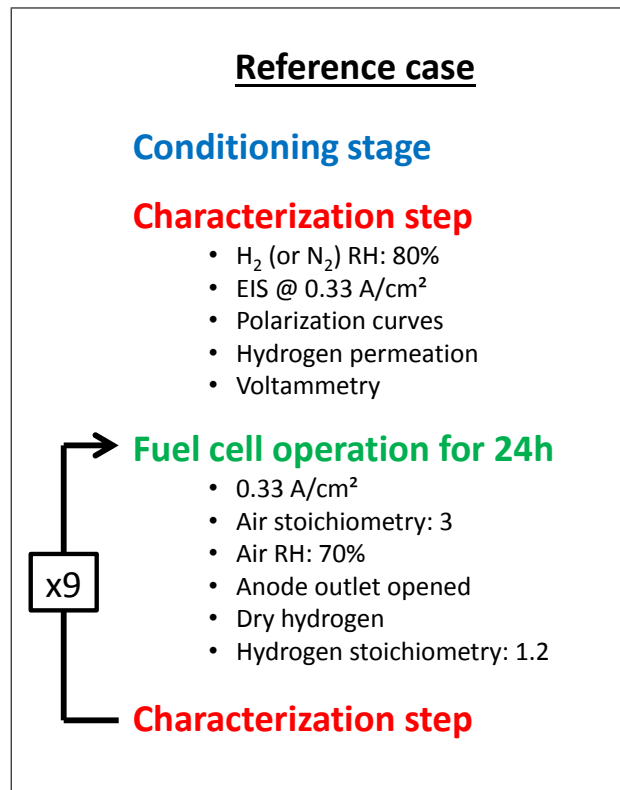


FIG. 4.15 – Protocole de référence : répétition de 9 cycles de fonctionnement en mode ouvert pendant 24 heures (soit 216 heures au total). En plus d’une caractérisation initiale (juste après le conditionnement), chaque cycle de 24 heures est suivi d’une étape de caractérisation comprenant spectroscopie d’impédance, courbes de polarisation, mesure du courant de perméation et voltampérométrie cyclique.

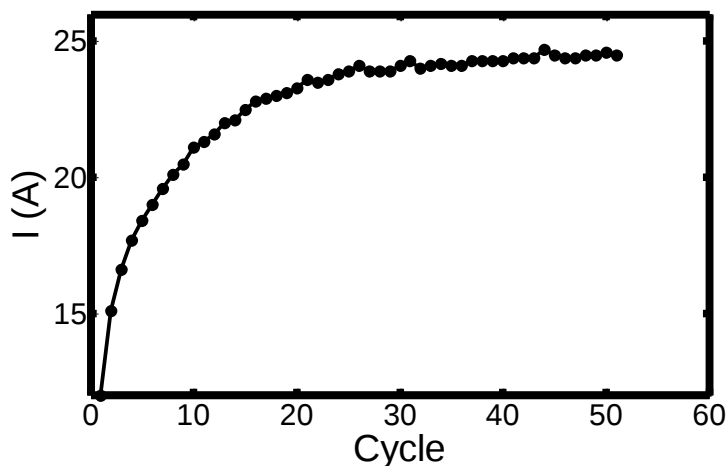


FIG. 4.16 – Évolutions du courant (moyen) mesuré à 0.6 V (moyenne sur les 5 dernières secondes) en fonction du cycle de conditionnement. L’étape de conditionnement dure environ deux heures et l’intervalle de temps entre deux cycles consécutifs est de 2 minutes et 15 secondes.

- La membrane est initialement sèche et elle a besoin de cette période pour s'hydrater. Cela lui permet également de se débarrasser d'éventuelles impuretés. Le ionomère présent dans l'électrode doit également s'hydrater afin d'améliorer les performances de l'électrode.

Étape de caractérisation. Une étape de caractérisation comprenant spectroscopie d'impédance (cf. sous-section 3.1.3), courbes de polarisation, mesure du courant de perméation (cf. sous-section 3.1.2) et voltampérométrie cyclique (cf. sous-section 3.1.1) est réalisée toute les 24 heures. Ces différentes grandeurs sont mesurées globalement (pour l'ensemble de la cellule) et localement (pour chaque segment). Pendant ces caractérisations, la cellule fonctionne avec la sortie anodique ouverte et les gaz qui alimentent la cellule sont humides (HR 80% pour l'hydrogène et l'azote, 70% HR pour l'air).

- La spectroscopie d'impédance (EIS) est réalisée à 0.33 A/cm^2 entre 50 mHz et 1 kHz . L'amplitude de la perturbation est fixée à $\pm 10\%$ par rapport à l'intensité (moyenne) nominale.
- La voltampérométrie cyclique est réalisée entre 0.1 et 0.8 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s pour la mesure de la surface active à la cathode (ECSA).
- Le courant de perméation à l'hydrogène est mesuré à 0.6 V . Au cours de 216 heures de fonctionnement en mode ouvert, le courant de perméation est resté constant au cours du temps (environ 1 mA/cm^2).
- Le tracé des courbes de polarisation à la cathode (et éventuellement à l'anode).

Fonctionnement en mode ouvert. A l'issue de la phase de caractérisation, la cellule fonctionne en mode ouvert (c.-à-d. avec la sortie anodique ouverte) à densité de courant (moyenne) constante (0.33 A/cm^2) pendant 216 heures (c.-à-d. la même durée que le protocole de vieillissement présenté dans la section suivante : 4.3). L'anode est alimentée en hydrogène sec à une stœchiométrie de 1.2 afin d'éviter un éventuel déficit d'hydrogène causé par une accumulation d'eau liquide. L'air est quant à lui humidifié à 70% et alimente la cathode avec une stœchiométrie de 3. Dans la suite, nous présenterons de manière détaillée les résultats obtenus.

4.2.1 Tension de cellule, potentiels et courants locaux

4.2.1.1 Tension de cellule

La figure 4.17 présente les évolutions de la tension de cellule au cours des 216 heures de fonctionnement en mode ouvert. Comme on peut le voir, les performances de la cellule ne varient quasiment pas durant ce test assez court. Néanmoins, les évolutions de la tension sont sujettes à des pertes réversibles qui disparaissent après l'étape de caractérisation. Sur un cycle de 24 heures, la tension de cellule en début de cycle est en moyenne de $730 \pm 5 \text{ mV}$ (moyennes sur les 500 premières secondes de chaque cycle) et de $715 \pm 5 \text{ mV}$ en fin de cycle (moyennes sur les deux dernières heures de chaque cycle). Ainsi, sur 24 heures, on perd en moyenne 0.7 mV/h pour un fonctionnement en mode ouvert. Néanmoins, la chute se fait en deux temps : une chute rapide d'environ 2.5 mV/h sur les 4-5 premières heures et une chute plus lente d'environ 0.15 mV/h sur environ 20 heures.

L'origine de ces pertes réversibles n'a pas été étudiée dans le cadre de ce travail. Néanmoins, elles peuvent être attribuées à différents phénomènes : accumulation progressive d'impuretés

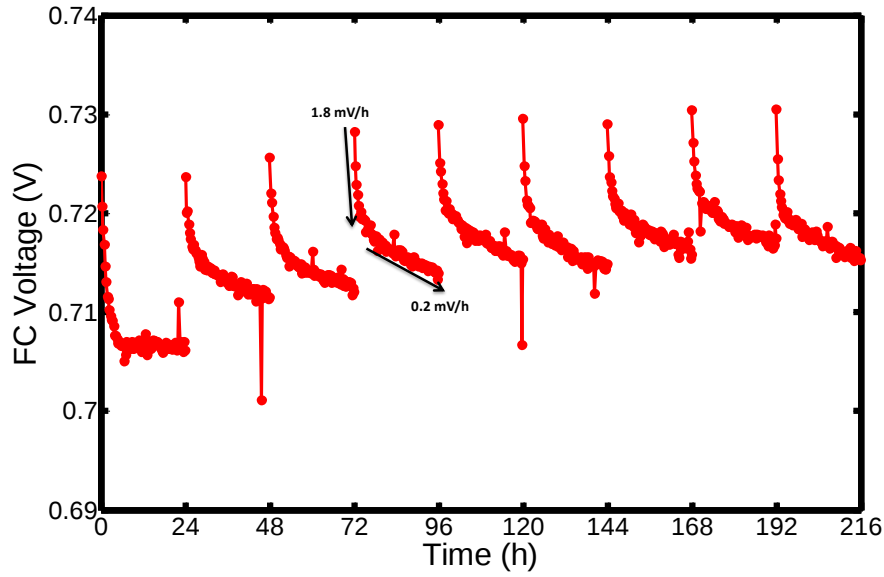


FIG. 4.17 – Évolutions de la tension de cellule en mode ouvert durant 216 heures. La chute de tension moyenne lors d'un cycle est de 0.7 mV/h . L'étape de caractérisation (chaque 24 heures) permet d'éliminer les pertes réversibles et de restaurer les performances à leur niveau d'origine.

au sein de l'AME, accumulation d'eau qui limite le transfert de masse, oxydation du platine qui diminue les performances, etc [285, 286]. Lors de l'étape de caractérisation, le changement de conditions opératoires (débits, HR) et le cyclage en potentiel peuvent éliminer les impuretés ou restaurer l'activité du catalyseur. Ainsi, les performances initiales sont retrouvées à l'issue de chaque étape de caractérisation.

4.2.1.2 Densités de courant locales

La figure 4.18 présente les évolutions de densités de courant locales pendant les 24 premières heures de fonctionnement. Comme attendu, elles restent constantes et relativement homogènes, du moins pour les segment n° 1 à 18 (avec un maximum de 391 mA/cm^2 pour le segment n° 8 et un minimum de 300 mA/cm^2 pour le segment n° 18). Pour les segments n° 19 et 20 (situés les plus près de l'entrée hydrogène), on observe une chute de faible pente au cours du temps. Les segments n° 19 et n° 20 sont respectivement 30 % et 60 % plus faibles que la moyenne des segments n° 1 à 18. De plus, la valeur du segment n° 20 est en moyenne 40 % plus faible que celle du segment n° 19. Ce comportement peut être lié à l'utilisation d'hydrogène sec pouvant provoquer un assèchement local (de la membrane et/ou de l'électrode).

4.2.1.3 Potentiels locaux et CO_2

La figure 4.19 présente les évolutions des potentiels locaux à la cathode ainsi que les émissions de CO_2 en sortie air, pour les 6 premières heures de fonctionnement en mode ouvert. Comme attendu, on n'observe pas d'évolutions de potentiel à la cathode lorsque la cellule est correctement alimentée en hydrogène. Par ailleurs, les émissions de CO_2 sont assez stables au cours du temps et se situent entre 0 et 1 ppm ce qui correspond à une perte massique de carbone

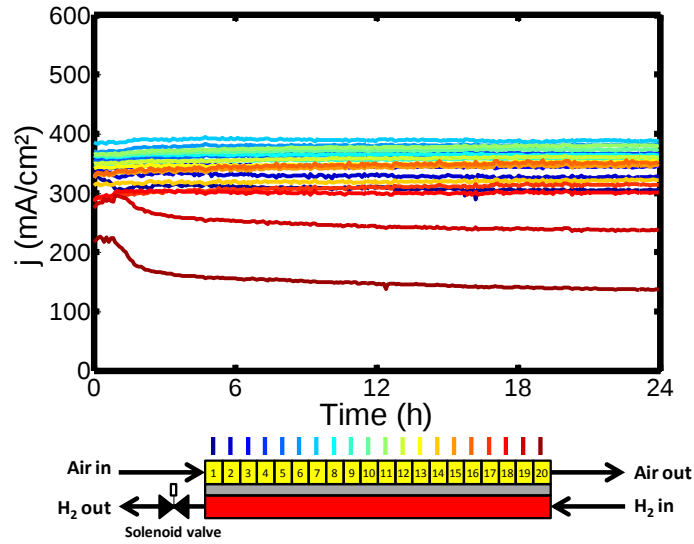


FIG. 4.18 – Évolutions des densités de courant locales sur les 24 premières heures de fonctionnement en mode ouvert.

(m_c) d'environ : $30 \mu g.cm^{-2}$ sur 216 heures soit $0.13 \mu g_c.cm^{-2}.h^{-1}$. Ces valeurs sont calculées uniquement pour le fonctionnement en mode ouvert et ne prennent pas en compte les émissions de CO_2 lors des caractérisations. La valeur de m_c calculée est très faible et il est difficile d'affirmer que le fonctionnement en mode ouvert soit à l'origine d'une corrosion du support carboné pour la durée considérée (c.-à-d. 216 heures). La valeur de m_c calculée peut servir de base pour confirmer les dégradations obtenues en mode bouché (cf. § 4.3.2) et donner une indication sur le bruit de mesure qui entoure la valeur de m_c . Dans la suite, nous allons nous intéresser aux évolutions des différentes grandeurs mesurées lors des phases de caractérisation.

4.2.2 Mesure de la surface active

La voltampérométrie cyclique, réalisée toute les 24 heures, permet de suivre l'évolution de la surface active de la cathode en moyenne pour la cellule ou bien pour chaque segment.

4.2.2.1 Surface active moyenne

La figure 4.20a présente les différents voltampérogrammes obtenus toutes les 24 heures à partir du courant moyen et des pics de désorption de l'hydrogène (figure 4.20b). On remarque que le fonctionnement en mode ouvert entraîne peu de variation de l'ECSA de la cathode. Toutefois, à l'issue des 216 heures, on observe une baisse d'environ 10 % (de 74.4 à $67.0 m^2/g_{Pt}$). Néanmoins, ces valeurs sont entachées d'une incertitude (d'environ 5 %) liée au bruit de mesure du courant (moyen) lors de la voltampérométrie cyclique. A noter que les valeurs que nous obtenons sont cohérentes avec celles mesurées dans le cadre d'une étude sur les démarrages/arrêts utilisant des AME similaires¹ [164, 165]. Pour ce précédent travail, l'ECSA moyenne de la ca-

1. Pour rappel, il s'agit d'AME de $30 cm^2$ fabriqués par Ion Power avec un chargement en platine anode/cathode de $0.08/0.2 m^2/g_{Pt}$. Le catalyseur est supporté par du carbone Vulcan XC-72 et la membrane (Nafion XL de $25 \mu m$ d'épaisseur) est fabriquée par DuPont (cf. § 3.2.1.3).

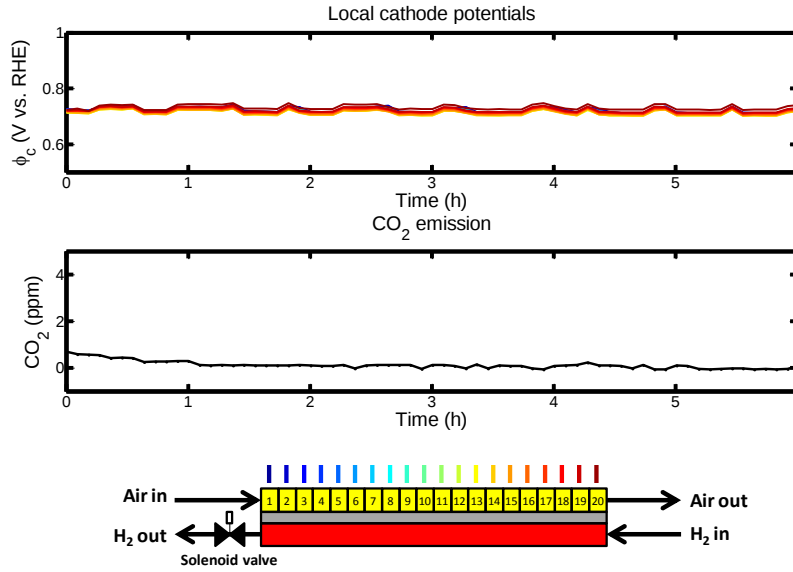


FIG. 4.19 – Évolutions des potentiels locaux à la cathode (figure du dessus) et concentration de CO_2 en sortie air (figure du dessous) lors des 6 premières heures de fonctionnement en mode ouvert. La concentration en CO_2 est mesurée pour un débit d'air en sortie de 28 Nl/h .

thode en début de vie était de $64.5 \pm 1.5 \text{ m}^2/g_{Pt}$ pour une mesure réalisée à 80°C (entre 0.1 et 1.2 V avec un balayage similaire au nôtre, c.-à-d. 50 mV/s).

4.2.2.2 Surface active locale

La figure 4.21 présente la distribution locale de l'ECSA de la cathode toutes les 24 heures. Après 216 heures de fonctionnement en mode ouvert, on ne constate pas de baisse nette de l'ECSA locale mais une fluctuation d'environ 10 à 15% associée aux bruits de mesures des courants locaux à travers les capteurs à effet Hall (cf. figure 4.22). Pour des raisons de clarté, les barres d'incertitudes ne sont pas représentées dans les profils locaux de l'ECSA (cf. figure 4.21).

4.2.3 Performances

Alors que les évolutions de l'ECSA ne présentent pas de chute nette, le tracé des courbes de polarisation permet de suivre l'évolution des performances. La figure 4.23 présente l'évolution de la courbe de polarisation globale toutes les 24 heures. On remarque que le fonctionnement en mode ouvert n'entraîne pas de chute des performances moyennes sur 216 heures. La figure 4.24 présente les évolutions des courbes de polarisation pour 4 segments : n° 1 et 5 (proches de la sortie hydrogène) et n° 16 et 20 (proches de l'entrée hydrogène). D'un point de vue local, aucune chute de performance n'est observée.

Le protocole de référence mis en place a démontré qu'une alimentation correcte de l'anode n'entraîne ni chute de performance ni chute nette de l'ECSA pour la durée considérée (c.-à-d. 216 heures). Dans la suite, un protocole de vieillissement accéléré est présenté. Il consiste à fonctionner en mode bouché durant 216 heures (c.-à-d. d'une durée équivalente au protocole de

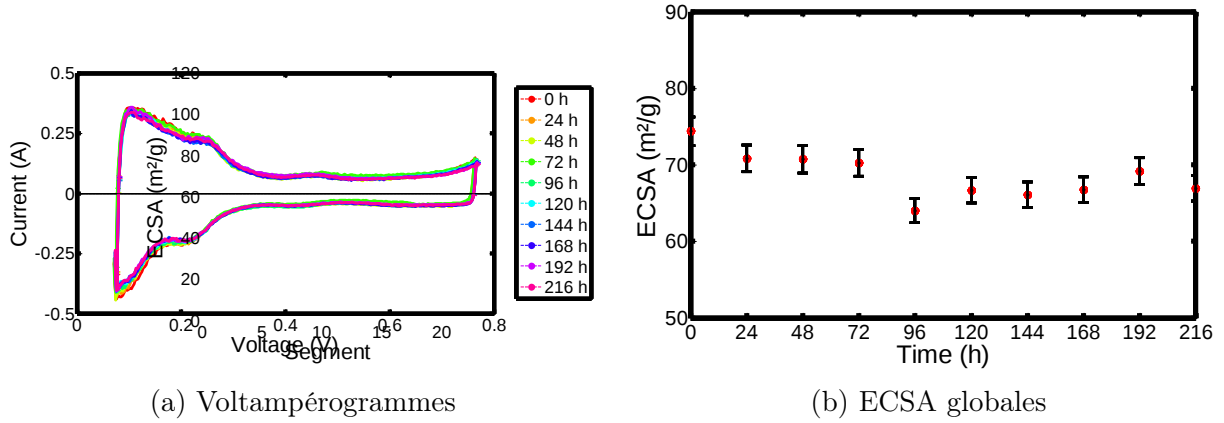


FIG. 4.20 – (a) Voltampérogrammes globaux obtenus toutes les 24 heures pour un balayage en potentiel de 50 mV/s entre 0.1 V et 0.8 V. Les pics de désorption de l'hydrogène permettent de calculer une valeur moyenne de l'ECSA de la cathode. (b) Évolutions de l'ECSA moyenne de la cathode à chaque 24 heures (elle passe de 74.4 à 67.0 m^2/g_{Pt} en 216 heures). Les valeurs sont données avec une incertitude de 5%.

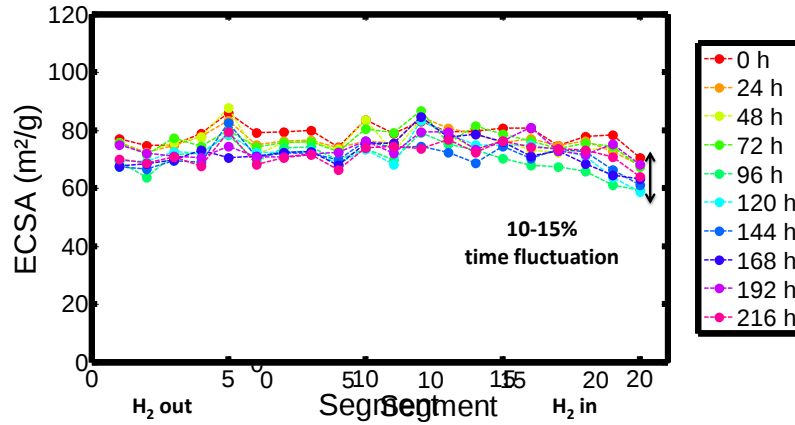


FIG. 4.21 – Évolution des ECSA locales de la cathode le long des canaux. Les segments sont numérotés dans la direction de l'air. Segment n° 1 : entrée air/sortie hydrogène et segment n° 20 : sortie air/entrée hydrogène. Pour une meilleure lisibilité, les barres d'incertitudes ne sont pas représentées pour les valeurs locales.

référence présenté dans cette section) : on pourra donc supposer que les dégradations observées (chutes de performance et de l'ECSA) sont imputables au *fuel starvation*.

4.3 Protocole de vieillissement : fonctionnement en mode bouché

Pour étudier les effets du *fuel starvation*, un protocole spécifique a été développé (figure 4.25). Il consiste à fonctionner en mode bouché, durant 216 heures, à une densité de courant (moyenne) de 0.33 A/cm^2 . Une étape de caractérisation (similaire à celle présentée pour le cas de référence,

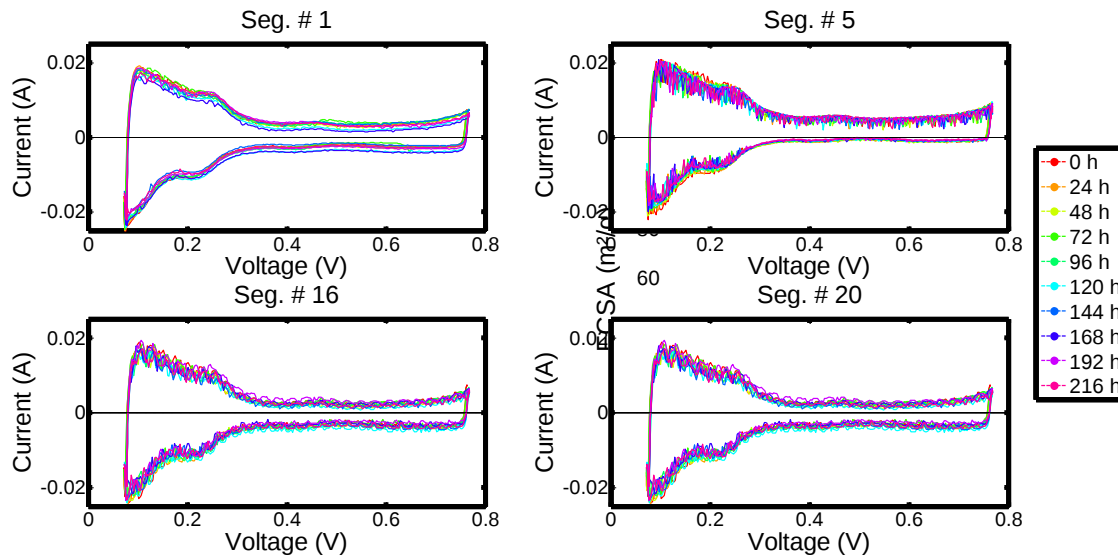


FIG. 4.22 – Évolutions des voltampérogrammes locaux pour 4 segments : n° 1 et 5 (situés près de la sortie hydrogène), n° 16 et 20 (près de l'entrée hydrogène). Le bruit de mesure entraîne une fluctuation (de 10 à 15 %) des mesures de l'ECSA déduites des pics locaux de désorption de l'hydrogène.

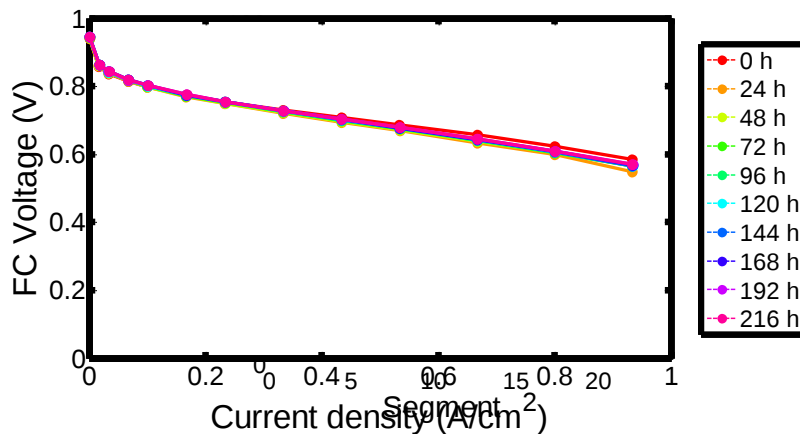


FIG. 4.23 – Évolutions des courbes de polarisation globales à chaque 24 heures dans le cas d'un fonctionnement en mode ouvert de 216 heures. Elles sont tracées pour une densité de courant (globale) qui varie entre 0 et $0.9 A/cm^2$.

cf. section précédente : 4.2) est réalisée toutes les 24 heures. La purge de l'anode est déclenchée lorsque la tension de cellule (moyennée sur les 20 dernières secondes) est inférieure à $0.5 V$.

4.3.1 Potentiels locaux

La figure 4.26 présente les évolutions des potentiels locaux à la cathode et les émissions de CO_2 lors des 3 premières heures de fonctionnement en mode bouché.

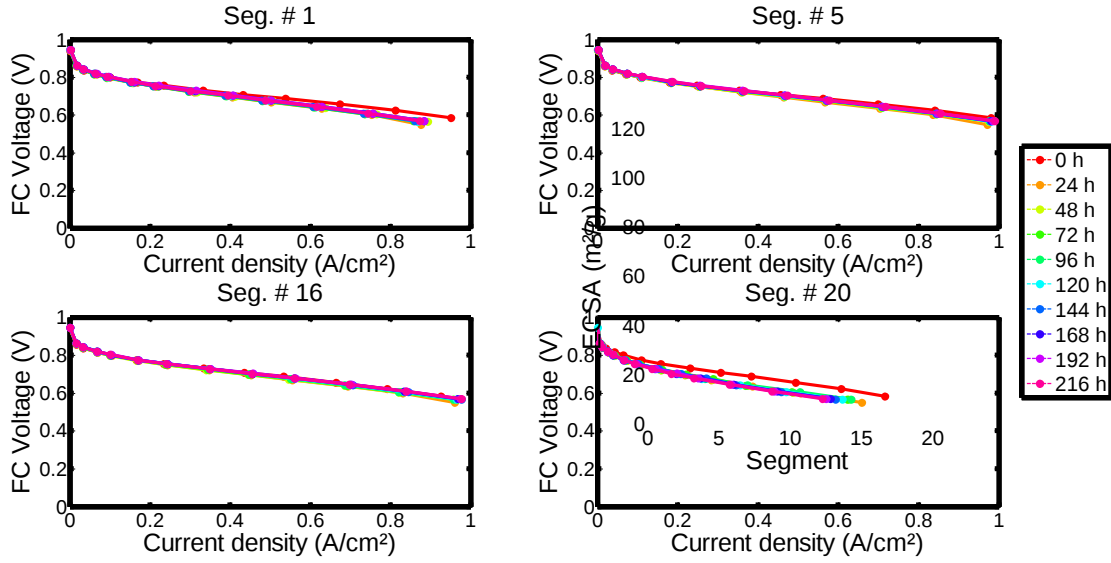


FIG. 4.24 – Évolutions des courbes de polarisation locales pour 4 segments : n° 1 et 5 (situés près de la sortie hydrogène) et n° 16 et 20 (situés près de l'entrée hydrogène). La densité de courant globale varie entre 0 et 0.9 A/cm^2 .

4.3.1.1 Durée des cycles

L'analyse du temps de fermeture entre deux purges successives est bon indicateur de la dynamique du *fuel starvation* en mode bouché. Au cours des 216 heures de fonctionnement en mode bouché, 814 cycles de purges ont été effectués. La durée moyenne du temps de fermeture entre deux purges successives ($\bar{T}$) est de 950 secondes. Néanmoins, la valeur de l'écart type relatif (*Relative Standard Deviation*, RSD) est de 45% ce qui traduit une dispersion importante de la durée des cycles au cours du vieillissement. La figure 4.27 présente la distribution du temps de fermeture entre deux purges sur l'ensemble du test.

On distingue clairement deux régimes : des cycles courts d'une durée inférieure à environ 900 secondes et des cycles longs d'une durée supérieure à 900 secondes. Le tableau 4.2 récapitule le nombre de cycles, les durées moyennes, les extremum et les valeurs de RSD pour les cycles longs, courts et le total des deux sur 216 heures. On remarque que les cycles courts sont majoritaires puisqu'ils représentent 64% du nombre total de cycles. Leur durée moyenne est de 640 secondes et ils présentent une bonne régularité (avec un RSD de 10%). Les cycles longs sont quasiment aussi réguliers (avec un RSD de 12%) et présentent une durée moyenne de 1500 secondes. Il est intéressant de remarquer que ce type de comportement se retrouve également lorsqu'un AME Solvico (H400E) est utilisé dans les mêmes conditions de fonctionnement. Les origines possibles de ces deux régimes distincts (cycles longs et cycles courts) sont discutées dans le chapitre 5.

4.3.1.2 Inversions de potentiel

La figure 4.28 présente les évolutions des densités de courant locales et celles des potentiels à la cathode au cours des 2000 premières secondes de fonctionnement en mode bouché. Les

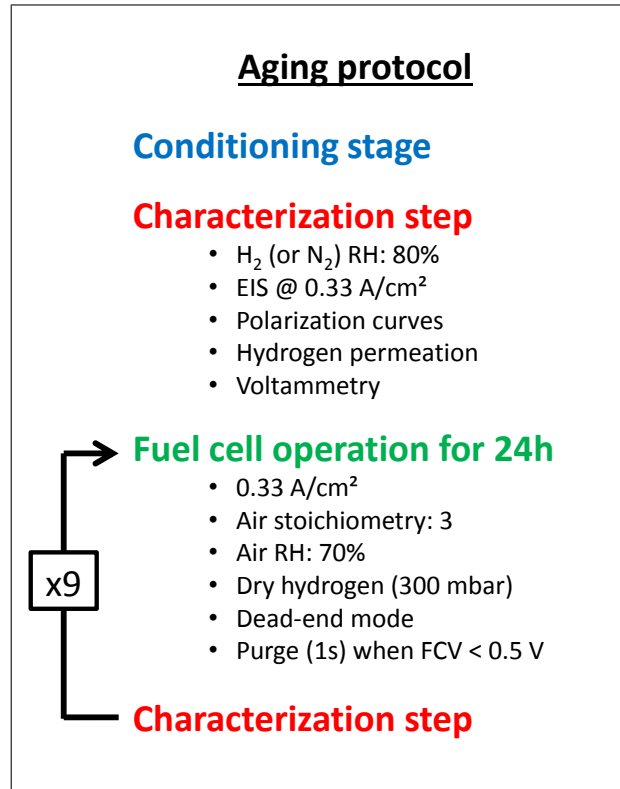


FIG. 4.25 – Protocole de vieillissement en mode bouché : répétition de 9 cycles qui consistent à fonctionner avec la sortie anodique fermée pendant 24 heures (soit 216 heures au total). Le compartiment anodique est purgé lorsque la tension de cellule atteint 0.5 V. Une étape de caractérisation, similaire à celle décrite pour le cas de référence en mode ouvert (cf. figure 4.15) est réalisée toutes les 24 heures.

évolutions des densités de courant confirment le fait que le *fuel starvation* débute au niveau du segment n° 1 (sortie anode) et se propage aux segments suivants. Les parties noyées ne produisent alors plus de courant.

Concernant les évolutions de potentiel, les hausses débutent également à partir du segment n° 1 et se propagent aux segments suivants. Néanmoins, la hausse du potentiel en fin de cycle est limitée à 1.1 V *vs. RHE* pour le segment n° 1 alors qu'elle atteint 1.2 V *vs. RHE* pour le segment n° 2. Les potentiels maximum sont atteints pour les segments n° 3 et 4 avec 1.3 V *vs. RHE*. Les origines de ces inversions de potentiel sont discutées dans le chapitre 5.

4.3.2 Émissions de CO_2

4.3.2.1 Cinétique de corrosion du carbone

Après 216 heures de fonctionnement en mode bouché, la quantité de carbone perdue à l'électrode est d'environ 0.19 mg_c/cm^2 . Cette quantité est équivalente à 60% de la quantité de carbone totale présente à la cathode (pour notre AME de référence). En moyenne, la cinétique de corrosion du carbone est de 0.88 $\mu g_c.cm^{-2}.h^{-1}$ sur les 216 heures de fonctionnement. Néanmoins, la cinétique de corrosion est très rapide en début de vie et diminue au cours du temps avant de tendre vers une valeur asymptotique. La figure 4.30 présente la quantité de carbone moyenne

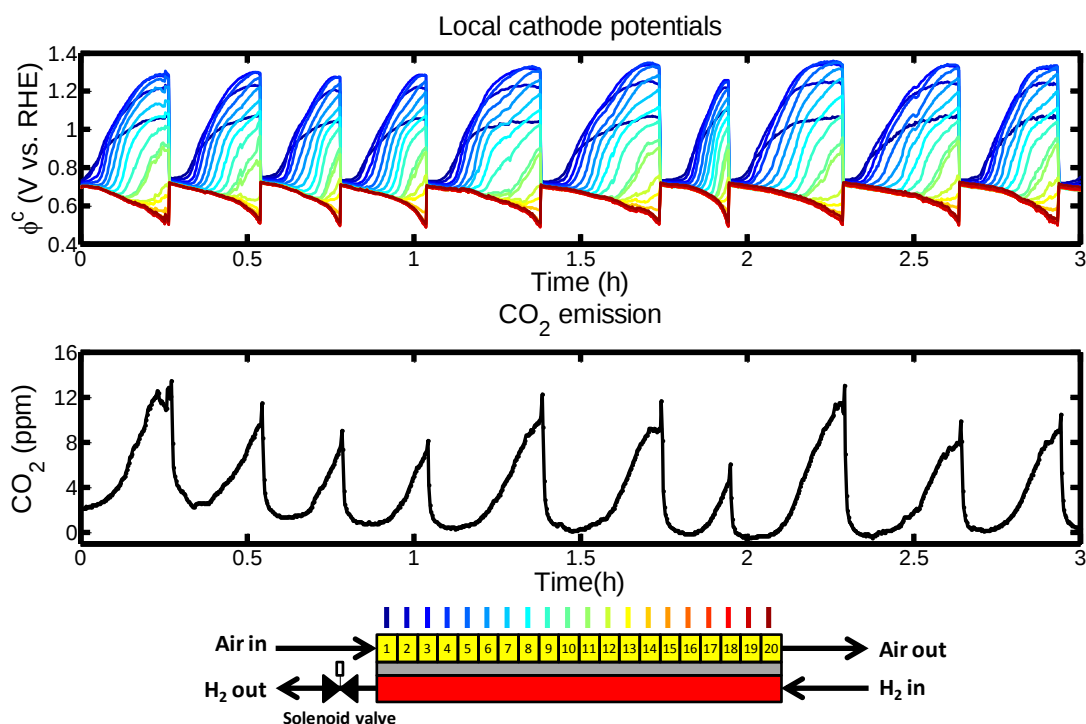


FIG. 4.26 – Évolutions des potentiels locaux à la cathode et concentration de CO_2 en sortie air lors des 3 premières heures de fonctionnement en mode bouché.

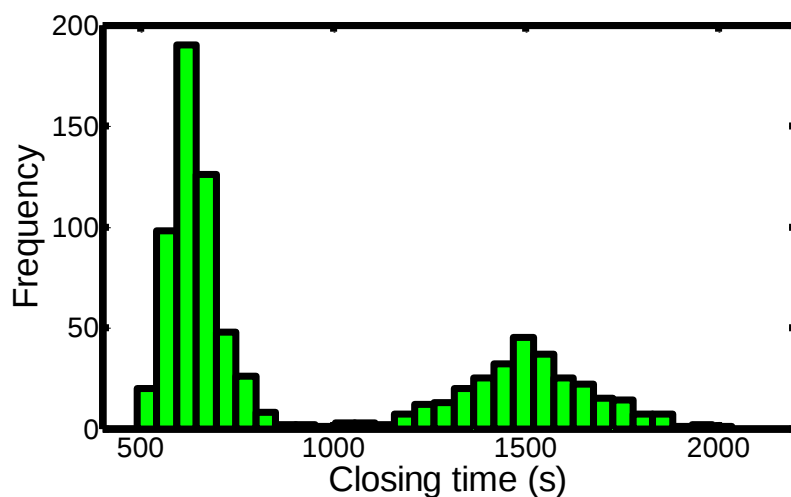


FIG. 4.27 – Distribution des temps de fermeture entre deux purges successives pour un fonctionnement en mode bouché durant 216 heures. On distingue deux régimes de cycles : courts avec une moyenne de 640 secondes (64% des cycles) et longs avec une moyenne de 1500 secondes (36 % des cas). Les valeurs sont réparties en 30 intervalles de temps réguliers (soit une résolution de 60 secondes).

perdue à l'électrode à chaque 24 heures. Pour les premières 24 heures, on note une perte massique de $52.7 \mu g_c/cm^2$, ce qui correspond à un taux de corrosion de $2.2 \mu g_c.cm^{-2}.h^{-1}$. A

Cycles	Courts	Longs	Total
Nombre de cycles	520 (64%)	294 (36%)	814 (100%)
$\bar{T}$ (s)	640	1500	950
max (s)	931	2035	2035
min (s)	490	980	490
RSD (%)	10	12	45

TABLE 4.2 – Tableau récapitulatif du nombre de cycles (courts, longs et total) avec les moyennes des temps de fermeture, les valeurs extremum et les écart-types relatifs (RSD) pour un fonctionnement en mode bouché durant 216 heures (avec une purge à 0.5 V).

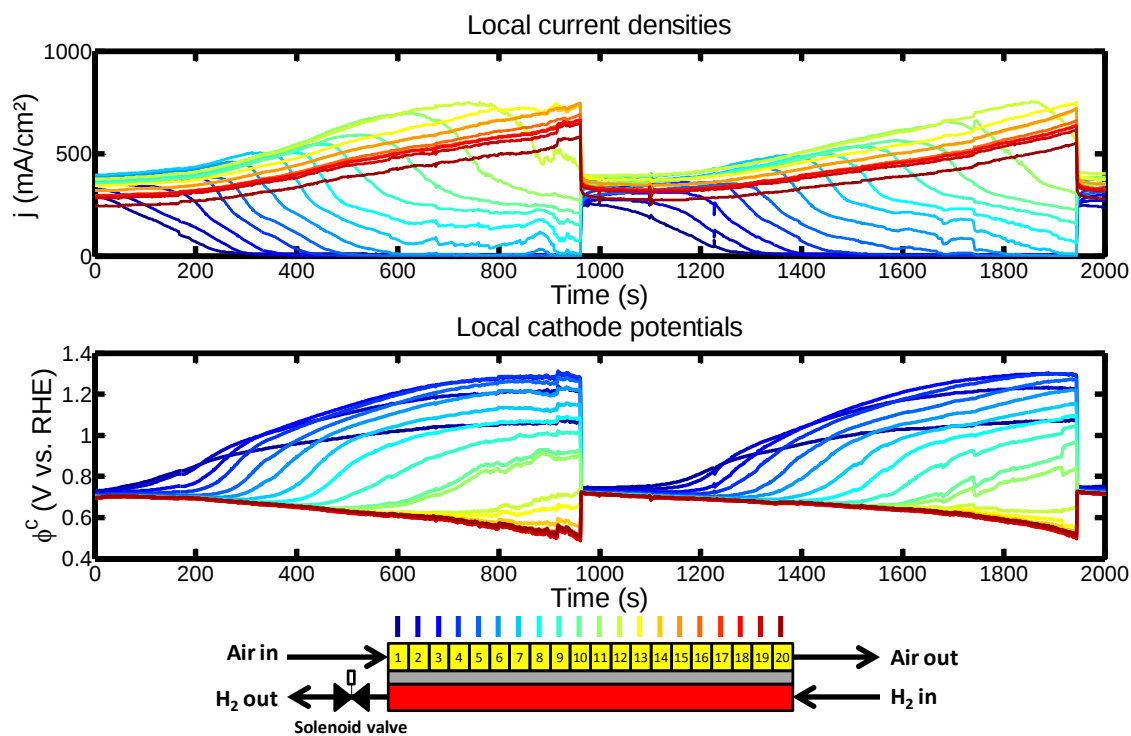


FIG. 4.28 – Évolutions des densités de courant locales et des potentiels locaux à la cathode pour les 2000 premières secondes de fonctionnement en mode bouché (soit pour deux cycles longs).

partir de la 120^e heure (soit après 445 cycles de purge sur les 814 au total), les pertes en carbone se stabilisent entre 10 et 15 $\mu\text{g}_c/\text{cm}^2$ pour atteindre 9.8 $\mu\text{g}_c/\text{cm}^2$ (soit 0.41 $\mu\text{g}_c.\text{cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) au cours des dernières 24 heures (c.-à-d. entre 192 et 216 heures). Enfin, il faut noter qu'il est possible qu'une partie du carbone de l'électrode soit évacué sous forme solide par l'eau liquide qui sort de la cathode (cf. § 4.1.4.2).

4.3.2.2 Cinétique de corrosion du carbone dans la littérature

Nos observations sont en accord avec les mesures réalisées (hors-fonctionnement) par Yu et al. [277] (figure 4.29). Les auteurs ont mesuré la concentration de CO_2 en fonction du temps (pendant 24 heures) en imposant un potentiel de cellule de 1.2 V *vs.* RHE à l'électrode de travail (c.-à-d. la cathode). L'AME utilisé est issu du commerce et présente des spécifications standards (avec des électrodes types Pt/C). Les résultats montrent que pour un support carboné type Vulcan-XC72 (similaire à celui utilisé pour nos AME Ion Power), le taux de corrosion du carbone diminue en fonction du temps. Ce comportement est probablement lié au degré de graphitisation inhomogène du carbone utilisé. En effet, une particule primaire de carbone (utilisée dans la fabrication d'électrodes Pt/C) se compose généralement d'un noyau amorphe (domaine désordonné) entouré d'une coquille présentant une structure graphitisée plus ordonnée. La résistance à la corrosion du carbone graphite (coquille extérieure) est de un à deux ordres de grandeurs plus importante que celle du carbone amorphe (noyau) [277].

Ces observations ont été confirmées par Dubau et al. [78, 119]. Dans le cadre du projet H2E dont le LEMTA est partenaire, les auteurs ont utilisé la spectroscopie Raman et la diffractométrie de rayons X (mesures *ex situ*) pour suivre l'évolution de la structure du carbone, au cours du temps. Ces mesures ont été couplées à des caractérisations *in situ* locales à travers l'utilisation de cellules segmentées (fabriquées au LEMTA), dont la géométrie est identique à celle utilisée par Axane. Les AME ont équipés des systèmes commercialisés par Axane ayant fonctionné jusqu'à 12.000 heures en conditions réelles (fonctionnement stationnaire avec plusieurs démarrages/arrêts). Les résultats montrent que dans le cas d'une sollicitation en potentiel, la corrosion des particules de carbone va se faire préférentiellement à partir du centre (noyau amorphe) et se propager vers le domaine graphite (extérieur). L'oxydation de ce dernier nécessite des sollicitations en potentiel plus longues et/ou plus importantes [147, 277, 278]. Ainsi, la cinétique de corrosion du carbone décroît au cours du temps.

La corrosion du carbone aux électrodes est à l'origine de plusieurs phénomènes. On peut citer parmi eux : le détachement/agglomération des particules de platine ; la baisse de l'hydrophobie de la couche catalytique qui affecte la gestion de l'eau de l'AME ; la perte de la porosité qui empêche le transport des réactifs vers les sites catalytiques, l'évacuation de l'eau et diminue le transfert de charge. Les conséquences directes sont visibles à travers une chute de performance de la cellule ainsi que d'une diminution importante de la surface active (ECSA) de l'électrode. Dans la suite, les mesures de performances et de surfaces actives ont été réalisées (de manière *in situ*) chaque 24 heures.

4.3.3 Mesure de la surface active

La voltampérométrie cyclique nous a permis de suivre les évolutions de la surface active de la cathode (toutes les 24 heures) lors du fonctionnement en mode bouché.

4.3.3.1 Surface active à la cathode

La figure 4.31 présente les évolutions des ECSA globales (relatives) pour les fonctionnements en mode ouvert (bleu) et bouché (rouge). Après 216 heures de fonctionnement en mode bouché, l'ECSA a chuté d'environ 35% (contre 10% en mode ouvert) en passant de 69 à 45 m^2/g_{Pt} . Le déficit en hydrogène est donc à l'origine d'une baisse plus prononcée de l'ECSA globale de la

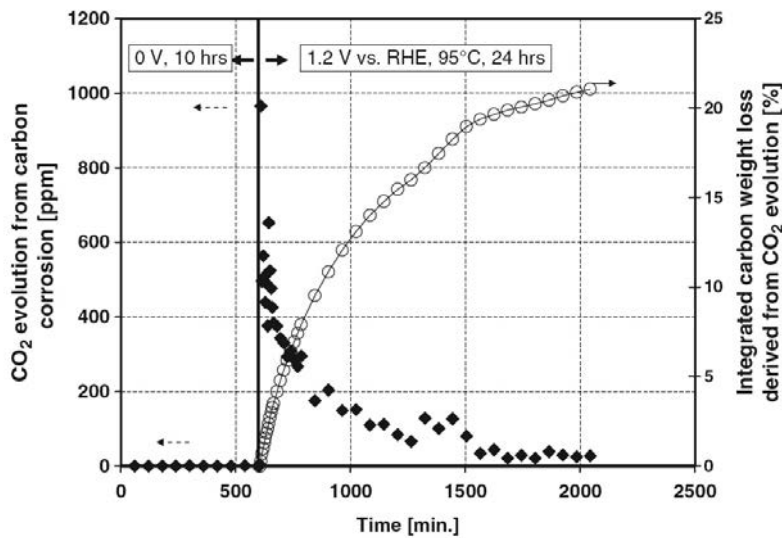


FIG. 4.29 – Concentration de CO_2 en sortie de cathode (losanges) et perte massique de carbone cumulée (cercles) en fonction du temps, pour un AME commercial type Pt/C. La cellule (50 cm^2) est alimentée par de l'azote (à $50\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$) à la cathode dont le potentiel est maintenu à 1.2 V vs. RHE pendant 24 heures. L'anode qui sert d'électrode de référence (et de contre-électrode) est alimentée par de l'hydrogène (à $200\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$). La température de cellule est de 95°C et les HR des gaz sont fixés à 80%. Les résultats montrent (à potentiel fixé) que la cinétique de corrosion du carbone de l'électrode diminue en fonction du temps [277].

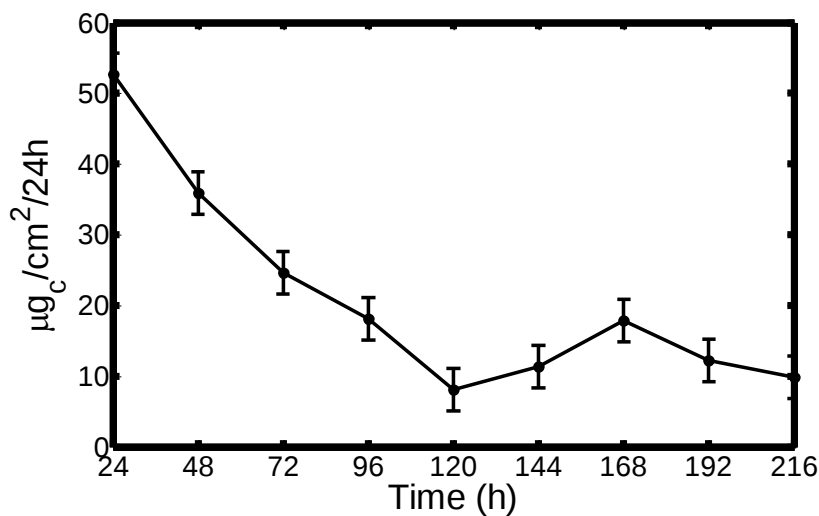


FIG. 4.30 – Taux moyen de corrosion du carbone, à chaque 24 heures, obtenus à partir de la concentration de CO_2 en sortie cathode pour un fonctionnement en mode bouché. Les valeurs calculées tiennent uniquement compte des phases de fonctionnement en mode bouché et n'intègrent pas les émissions de CO_2 lors des phases de caractérisation.

cathode, comparée au fonctionnement en mode ouvert. A l'instar de l'évolution du taux moyen de corrosion du carbone en mode bouché (figure 4.30), l'ECSA décroît rapidement lors des

premières heures puis se stabilise autour de -40%. L'utilisation d'une cellule segmentée nous permet de souligner le caractère local de la dégradation.

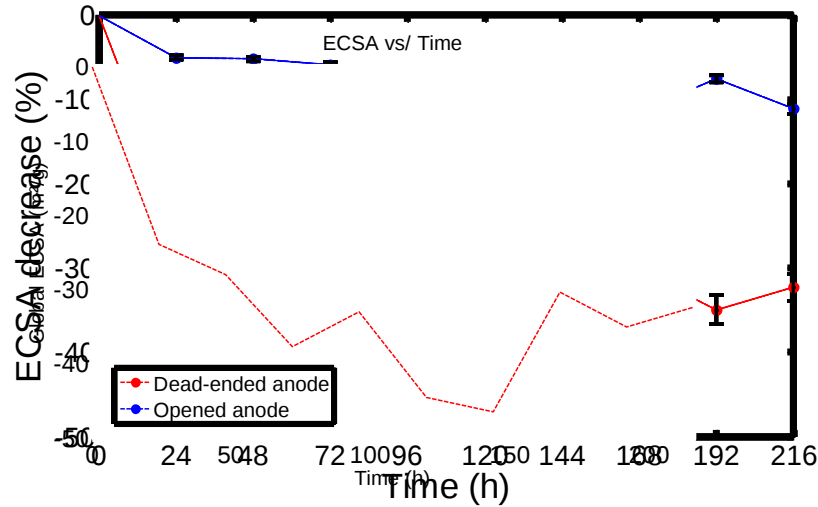


FIG. 4.31 – Évolutions relatives des ECSA globales dans le cas d'un fonctionnement en mode ouvert (en bleu) et en mode bouché (en rouge). Le fonctionnement en mode ouvert entraîne une baisse de 10% de la valeur de l'ECSA (de 74.4 à 67.0 m^2/g_{Pt}) tandis que le mode bouché provoque une chute de l'ECSA d'environ 25% après 216 heures (elle passe de 69 à 45 m^2/g_{Pt}).

La figure 4.32 présente la distribution de l'ECSA à la cathode à chaque 24 heures pour le fonctionnement en mode bouché. Les résultats montrent que la dégradation est localisée aux niveaux des segments les plus touchés par le déficit en hydrogène, à savoir les segments n° 1 à 10. Dans cette zone, la chute est proche de 100% pour les segments n° 2 à 4. Il s'agit des segments qui subissent les potentiels les plus élevés (jusqu'à 1.4 V *vs. RHE* pour certains cycles). Il est intéressant de remarquer que pour le segment n° 1, les dégradations sont atténuées (chute de 50% de l'ECSA après 216 heures). Cette atténuation est due au phénomène d'inversions de potentiel qui limite les hausses de potentiel (< 1.1 V *vs. RHE*) pour le segment n° 1 (cf. § 4.3.1.2). Ainsi, la cinétique de corrosion du carbone dans cette région est plus lente et les effets liés aux cyclages en potentiel lors des phases de purge sont limités par rapport aux segments adjacents. Dans le chapitre 5, le lien entre chute de l'ECSA et hausse de potentiel est discuté plus longuement.

Pour les segments correctement alimentés en hydrogène (segments n° 11 à 20), aucune chute de l'ECSA n'est observée. En effet, ces segments ne sont soumis à aucune hausse de potentiel. Il est intéressant de remarquer que le cyclage en potentiel (entre 0.5 et 0.7 V *vs. RHE*) lors des phases de purge (c.-à-d. pour 814 cycles) n'est pas source de dégradation de l'électrode dans les régions correctement alimentées en hydrogène.

4.3.3.2 Surface active à l'anode

A l'anode, les potentiels peuvent atteindre jusqu'à 0.8 V *vs. RHE*. En amplitude, cette variation est légèrement supérieure à celle de la cathode (c.-à-d. entre 0.72 et 1.4 V *vs. RHE*). A ce stade, il est donc légitime de s'interroger sur l'effet du cyclage en potentiel (entre 0.8

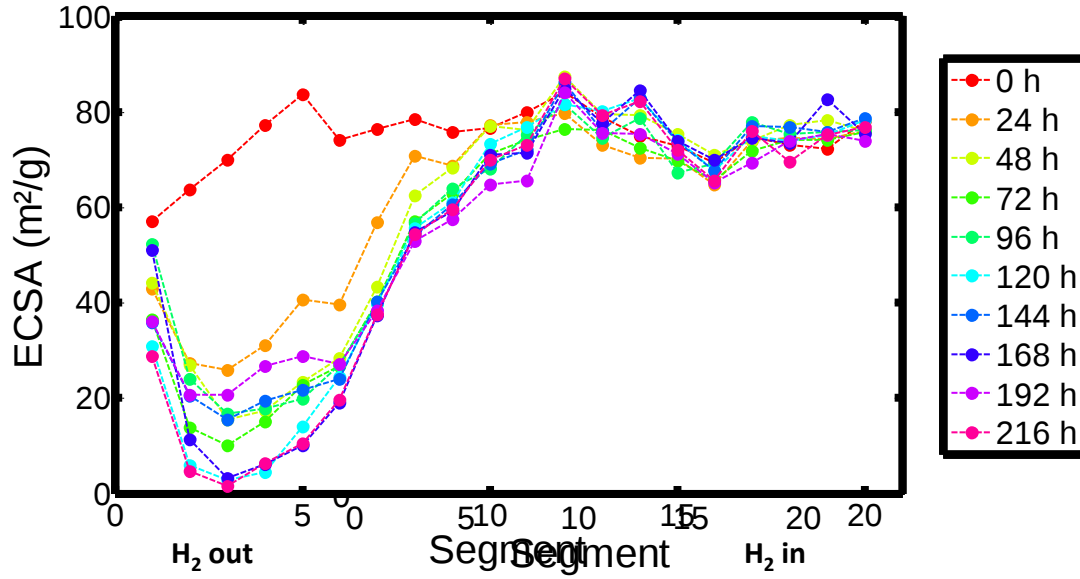


FIG. 4.32 – Distributions de l'ECSA (cathode) à chaque 24 heures pour un fonctionnement en mode bouché. La dégradation est localisée pour les segments touchés par le *fuel starvation* (c.-à-d. segments n° 1 à 10). Le phénomène d'inversion de potentiel est à l'origine d'une atténuation des dégradations au niveau du segment n° 1. Pour les segments correctement alimentés en hydrogène, aucune baisse de l'ECSA n'est observée malgré le cyclage en potentiel de la cathode entre 0.5 et 0.7 V.

V vs. RHE et 0 V) sur les matériaux de l'anode, d'autant qu'à 0.8 V vs. RHE le platine à l'anode se trouve (sans doute) sous forme légèrement oxydée.

Pour ce faire, nous avons tracé la distribution de l'ECSA à l'anode, en début de vie et après 216 heures de vieillissement en mode bouché (cf. figure 4.33). L'anode est alors balayée par de l'azote (électrode de travail) et la cathode (alimentée en hydrogène) sert d'électrode de référence (et de contre-électrode). Les résultats sont obtenus pour un AME similaire à celui utilisé dans cette partie (mais issu d'un lot différent). Ce second assemblage a subi le même protocole de vieillissement en mode bouché, dans des conditions de fonctionnement similaires à celles présentées jusqu'ici. Les résultats montrent que le déficit en hydrogène n'entraîne pas de dégradation notable de l'anode. Ces observations sont confirmées par le tracé des courbes de polarisation locales de l'anode qui ne montrent pas d'augmentation des surtensions (cf. sous-section suivante 4.3.4).

Ainsi, le *fuel starvation* est à l'origine d'une chute importante mais localisée de la surface active de la cathode qui se traduit par une baisse des performances de la cellule.

4.3.4 Performances

Le tracé des courbes de polarisation (intensité-potentiel) nous permet de suivre l'évolution des performances de la cellule au cours du temps (figure 4.34). Sans surprise, le *fuel starvation* entraîne une dégradation notable des performances. Pour illustrer cette baisse, on remarque que le courant produit à 0.6 V passe d'environ 0.8 à 0.5 A/cm² après 216 heures de fonctionnement. D'un point de vue local, les chutes de performances sont localisées pour les segments situés près

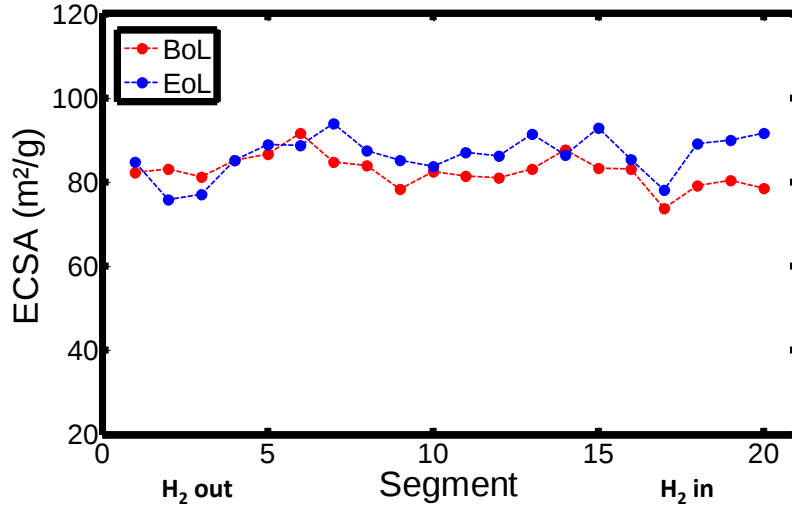


FIG. 4.33 – Distributions de l'ECSA (anode) en début de vie (*Beginning of Life*, BoL) et en fin de vie (*End of Life*, EoL) pour un AME (similaire à celui utilisé dans cette partie mais issu d'un lot différent) ayant fonctionné 216 heures en mode bouché. Le calcul de l'ECSA est réalisé pour un chargement en platine de $0.08 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$.

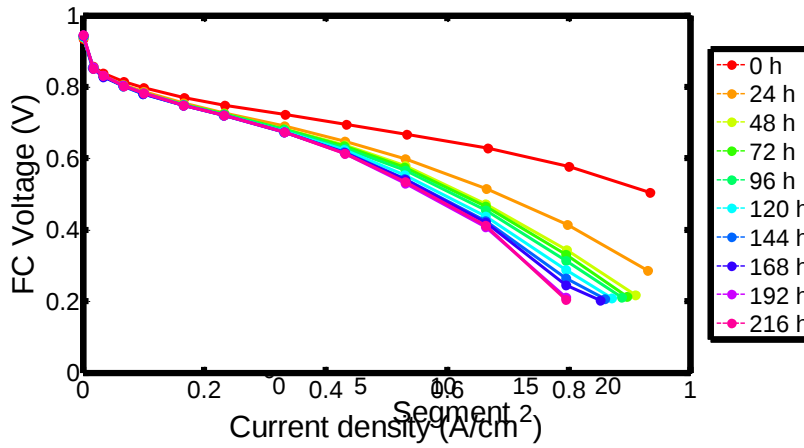


FIG. 4.34 – Évolutions des courbes de polarisation globales à chaque 24 heures dans le cas d'un fonctionnement de 216 heures en mode bouché. La répétition d'épisodes de *fuel starvation* est à l'origine d'une diminution prématurée des performances de la cellule.

de la sortie hydrogène. La figure 4.35 présente l'évolution des courbes de polarisation pour 4 segments (n° 1, 5, 16 et 20). Pour le segment n° 5, cette chute est brutale et importante. Après 48 heures de fonctionnement seulement, ce segment ne produit quasiment plus de courant. Sous l'effet des inversions de potentiel, la dégradation du segment n° 1 est amoindrie. En revanche, aucune chute de performance n'est observée pour les segments correctement alimentés en hydrogène. A noter que le courant (moyen) maximal imposé par la charge, durant le tracé des courbes de polarisation, est de $0.9 \text{ A}/\text{cm}^2$: lorsque les segments en sortie hydrogène se dégradent, la production du courant requis par la charge est assurée par les segments n° 10 à 20

qui fournissent jusqu'à 1.2 A/cm^2 .

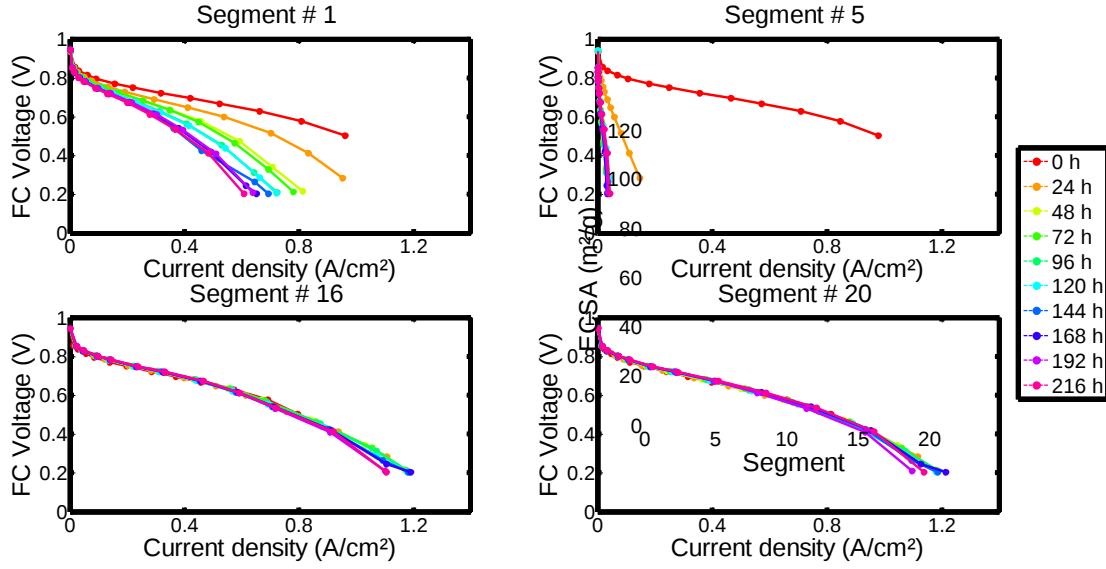


FIG. 4.35 – Courbes de polarisation locales au cours du test de vieillissement en mode bouché. Les segments n° 1 et 5 sont situés près de la sortie hydrogène. Les segments n° 16 et 20 sont situés près de l'entrée en hydrogène. Le *fuel starvation* est à l'origine d'une baisse importante de performance dans les segments localisés près de la sortie hydrogène.

L'utilisation d'électrodes de référence nous permet de tracer les courbes locales de polarisation à l'anode (c.-à-d. les surtensions locales de l'électrode négative). Dans ce cas, le potentiel de chaque segment $\phi^a(i)$ est donné en fonction de la densité de courant locale. La figure 4.36 présente les courbes de polarisation de l'anode obtenues pour 4 segments (n° 1, 5, 16 et 20). Ainsi, on remarque que le fonctionnement en mode bouché a très peu d'influence sur les courbes de polarisation de l'anode. En effet, les valeurs de surtensions d'activation restent limitées : inférieures à 0.2 mV à densité de courant élevée. Pour les segments n° 1 et 5, la baisse de la surtension avec le temps coïncide avec la dégradation de la cathode. Les zones touchées par le *fuel starvation* produisent de moins en moins de courant, ce qui explique la baisse de surtension à l'anode.

4.3.5 Spectroscopie d'impédance

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté des principales limites de la spectroscopie d'impédance et notamment lorsqu'elle est réalisée localement (cf. § 3.1.3.3). En effet, la distribution hétérogène de la densité de courant le long de la cellule rend son interprétation difficile. La figure 4.37 présente la répartition des densités de courant obtenues avant et après un fonctionnement de 24 heures en mode bouché. Premièrement, on remarque une répartition hétérogène des densités de courant locales pour la courbe initiale (à $t = 0 \text{ h}$). Ensuite, il apparaît que le déficit en hydrogène est à l'origine d'une baisse importante de la densité de courant pour les segments près de la sortie anodique (à l'exception du segment n° 1). Pour les segments correc-

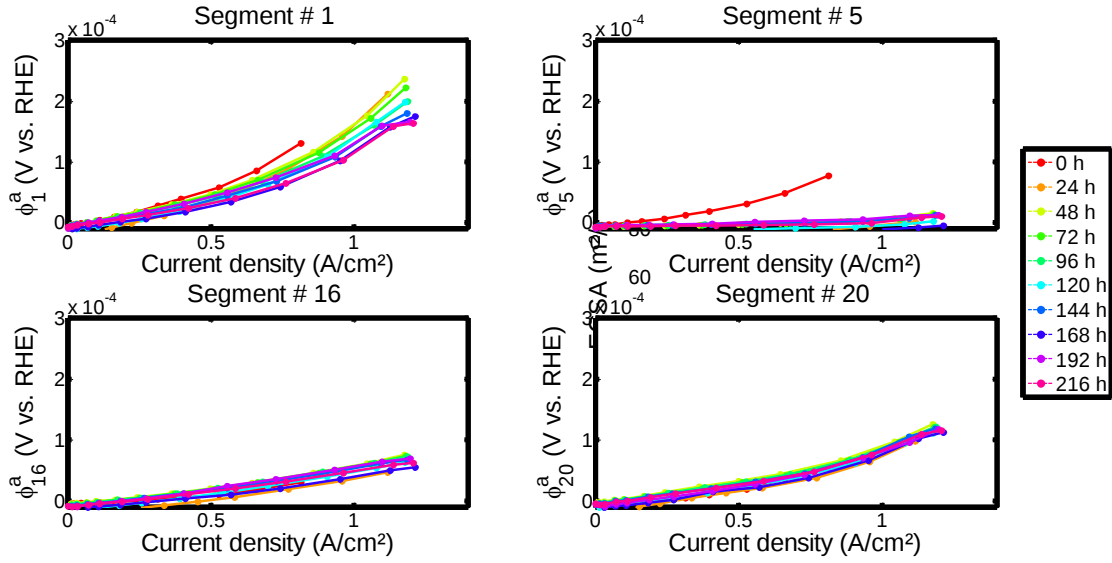


FIG. 4.36 – Courbes de polarisation à l'anode (à chaque 24 heures) pour les segments n° 1 et 5 (près de la sortie anode) ainsi que pour les segments n° 16 et 20 (près de l'entrée anode). Il s'agit des évolutions locales des potentiels (ou des surtensions) à l'anode pour chaque segment ($\phi^a(i)$) en fonction de la densité de courant locale.

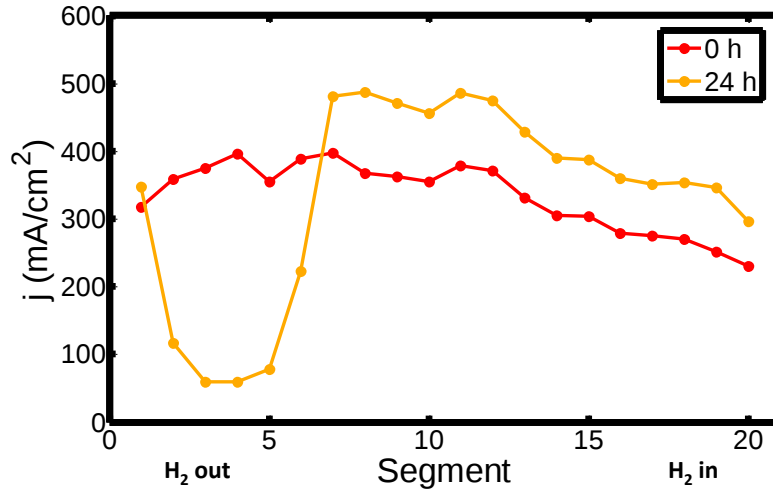


FIG. 4.37 – Distributions des densités de courant le long de la cellule. La courbe à 0 h (en rouge) représente les valeurs moyennes obtenues pour un fonctionnement de 500 secondes en mode ouvert à 0.33 A/cm^2 à l'issue de l'étape de caractérisation initiale (c.-à-d. juste avant les premières 24 heures de fonctionnement en mode bouché). La courbe à 24 h (en orange) représente les valeurs moyennes obtenues pour un fonctionnement de 500 secondes en mode ouvert à 0.33 A/cm^2 à l'issue des 24 premières heures de fonctionnement en mode bouché.

tement alimentés en hydrogène (n° 10 à 20), la densité de courant augmente d'environ 20-30 % après 24 heures de fonctionnement en mode bouché.

Bien que dans la suite les résultats de la spectroscopie d'impédance soient peu ou pas ex-

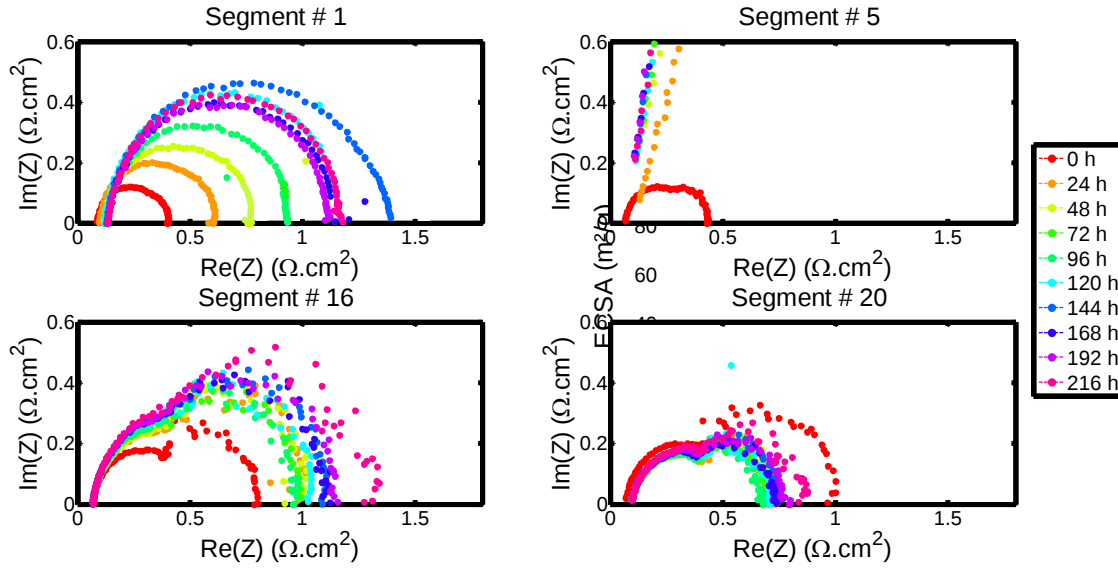


FIG. 4.38 – Évolutions des spectres d'impédance locaux pour 4 segments situés le long de l'écoulement des gaz (segments n° 1 et 5 : situés près de la sortie hydrogène/entrée air et segments n° 16 et 20 : situés près de l'entrée hydrogène/sortie air). La mesure est réalisée pour un fonctionnement à 0.33 A/cm^2 en mode ouvert. La fréquence de la perturbation sinusoïdale du courant est comprise entre 0.05 et 1000 Hz tandis que son amplitude est fixée à 10% de la valeur du courant global (c.-à-d. 0.33 A/cm^2). Durant la caractérisation, l'anode est alimentée en hydrogène humide (HR 80%) à une stœchiométrie de 1.2. La cathode est quant à elle alimentée en air (HR 70%) à une stœchiométrie de 3.

plottés, la figure 4.38 permet d'illustrer les évolutions locales (pour 4 segments) des spectres d'impédance (diagrammes de Nyquist) dans le cas d'un vieillissement en mode bouché. On s'aperçoit que dès le début du protocole de vieillissement, la dégradation de l'électrode rend difficile l'exploitation des spectres pour les segments les plus touchés par le déficit en hydrogène (cf. segment n° 5). Toutefois, le segment n° 1 présente une dégradation plus atténuée (suite aux inversions de potentiel). Pour ce segment, le déficit en hydrogène entraîne une augmentation de la résistance haute fréquence (R_{hf}) d'environ $45 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ probablement causée par une dégradation de l'électrode [287]. Pour les segments correctement alimentés en hydrogène (dont les segments n° 16 et 20), on remarque une augmentation de la boucle basse fréquence. Généralement, cette augmentation est attribuée à une augmentation de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) à l'interface électrode/électrolyte. Celle-ci peut se manifester, par exemple, lors d'une accumulation importante d'eau dans les couches poreuse (phénomène de « noyage ») [288]. Néanmoins, l'interprétation des évolutions de la boucle basse fréquence (y compris pour le segment n° 1) reste délicate à cause de la répartition inhomogène de la densité de courant.

4.4 Conclusions

Après plusieurs centaines de secondes en mode bouché (dans notre cas), de l'eau et/ou de l'azote (issus de la cathode) s'accumulent à l'anode. La cellule instrumentée développée au LEMTA (cf. § 3.2.1) nous permet de suivre les évolutions des densités de courant et de potentiels locaux (anode et cathode) lors d'un tel épisode de déficit en hydrogène.

Le *fuel starvation* est à l'origine d'une baisse de la densité de courant depuis le segment n° 1 (c.-à-d. près de la sortie anodique). Cette chute s'étend ensuite vers les segments situés en amont (tant que la sortie reste fermée). Dans la zone délaissée par l'hydrogène, les potentiels augmentent jusqu'à atteindre 1.3 V vs. RHE à la cathode pour les segments les plus proches de la sortie anode. Ces hausses de potentiel, en partie dues à une perméation d'oxygène depuis la cathode vers l'anode, accélèrent la corrosion du carbone mis en évidence par l'augmentation de la concentration de CO_2 en sortie cathode. Ce mécanisme est similaire à celui observé pour les phases de démarrage/arrêt (cf. chapitre 2) bien que des courants négatifs n'aient pu être mesuré en mode bouché (car trop faibles ou inexistants). Par conséquent, les principales causes de dégradation de la cathode (dans notre cas) sont les hausses de potentiel (et éventuellement le cyclage) et non les courants inverses.

Le fonctionnement en mode bouché sur 216 heures, nous a permis de mettre en évidence les effets du *fuel starvation* sur les performances de la cellule. Parmi les caractérisations, la voltampérométrie cyclique nous a permis de montrer que le déficit en hydrogène est à l'origine d'une dégradation importante de la cathode : baisse brutale et localisée de la surface active de la cathode (ECSA). Pour la durée de notre protocole (216 heures), aucune dégradation n'est observée pour les segments correctement alimentés en hydrogène. La mesure de l'ECSA à l'anode (avant et après vieillissement) nous a permis d'affirmer que les dégradations causées à l'anode restent limitées.

Par ailleurs, l'analyse des évolutions de potentiel ont mis en évidence l'existence deux régimes de cycles : courts et longs. De plus, les mesures de potentiel nous ont permis de montrer que le segment n° 1 est soumis à des hausses de potentiel plus faibles ($< 1.1 \text{ V vs. RHE}$) comparées à celles des segments adjacents (qui atteignent jusqu'à 1.3 V vs. RHE). Dans le chapitre suivant, la dynamique de *fuel starvation* et l'impact sur la dégradation sera discutée à travers une étude paramétrique. Les résultats permettent de conclure en ce qui concerne l'impact de la gestion de l'eau sur la dynamique du *fuel starvation* et sur l'évolution des potentiels.

Chapitre 5

Influence des paramètres expérimentaux sur le *fuel starvation*

Sommaire

5.1	Densité de courant	142
5.1.1	Durée des cycles	143
5.1.2	Potentiels à la cathode	143
5.1.3	Surface active	144
5.1.4	Conclusion partielle	146
5.2	Humidité relative de l'air	146
5.2.1	Durée des cycles	146
5.2.2	Potentiels à la cathode	147
5.2.3	Surface active	148
5.2.4	Conclusion partielle	148
5.3	Épaisseur de la membrane	149
5.3.1	Courant de perméation	150
5.3.2	Durée des cycles	150
5.3.3	Potentiels à la cathode	150
5.3.4	Surface active	152
5.4	Profondeur des canaux à l'anode	152
5.4.1	Durée des cycles	152
5.4.2	Potentiels à la cathode	154
5.4.3	Surface active	155
5.5	Épaisseur de la GDL côté anode	155
5.5.1	Durée des cycles	156
5.5.2	Potentiels à la cathode	156
5.5.3	Surface active	158
5.6	Impact du potentiel sur la chute de l'ECSA	158
5.6.1	Temps passé au dessus de 0.9, 1.0 et 1.1 V vs. RHE	159
5.6.2	Temps passé au dessus de 1.2 V vs. RHE	159
5.7	Conclusion	161

Dans le chapitre 4, nous montrons qu'un épisode de *fuel starvation* en mode bouché se caractérise par des baisses locales de densité de courant (cf. sous-section 4.1.2), d'abord au segment n° 1 (sortie hydrogène) puis vers les segments situés en amont (en référence au sens de circulation de l'hydrogène). Ces baisses de courant s'accompagnent d'augmentations locales de potentiel pouvant atteindre (dans les zones les plus proches de la sortie anode) 1.3 V vs. RHE à la cathode (cf. sous-section 4.1.3). La mesure de la concentration en CO_2 en sortie air nous permet de mettre en évidence les conséquences qui en résultent sur la corrosion du support carboné de la cathode (cf. sous-section 4.1.4).

Sur le long terme, l'impact du mode bouché a été étudié à travers le développement d'un protocole de vieillissement spécifique. Ce dernier consiste en un fonctionnement de 216 heures en mode bouché. La purge de l'anode est effectuée lorsque la chute de tension (causée par le déficit en hydrogène) atteint 0.5 V . Les courbes de polarisation et le suivi de la surface active ont permis de montrer le caractère local des dégradations (plus importantes près de la sortie anodique). Pour les segments correctement alimentés en hydrogène (n° 13 à 20), aucune dégradation significative n'a été observée.

L'analyse des évolutions de potentiel a conduit à l'observation de deux phénomènes. Le premier concerne la durée des cycles qui ont révélé deux régimes distincts : des cycles courts (< 900 secondes) et des cycles plus longs (cf. § 4.3.1.1). Le second phénomène concerne les inversions de potentiel (cf. § 4.3.1.2). Celles-ci se caractérisent par des hausses de potentiel plus faibles pour les segments 1 et 2 (les plus proches de la sortie hydrogène) que pour les segments 3 et 4.

Afin de mieux comprendre ces phénomènes, l'influence de différents paramètres est discutée dans ce chapitre :

- densité moyenne de courant,
- humidité relative de l'air,
- épaisseur de la membrane,
- profondeur des canaux anodiques et
- épaisseur de la GDL (côté anode).

Comparé au cas de référence présenté au chapitre 4 (cf. section 4.3), chaque test de vieillissement est réalisé en modifiant un seul paramètre à la fois. Les résultats sont discutés en focalisant notre attention sur la durée des cycles, les évolutions de potentiel (cathode) et sur les profils d'ECSA. Sauf indication contraire, les AME sont similaires à ceux décrits dans le chapitre 3 (cf. § 3.2.1.3) et utilisés dans le chapitre 4. Ils proviennent de deux lots différents : lot n° 1 (utilisé dans les sections 5.1, 5.2 et 5.3) et lot n° 2 (utilisé dans les sections 5.4 et 5.5). Dans la dernière partie de ce chapitre, nous tenterons de mettre en évidence le lien entre les dégradations de la cathode (chute de l'ECSA) et le temps passé à haut potentiel.

5.1 Densité de courant

Les résultats présentés dans le chapitre 4 ont été obtenus pour un fonctionnement à une densité de courant (moyenne) de 0.33 A/cm^2 . Or, une modification de la densité de courant

s'accompagne d'une variation de la tension de cellule et affecte également les potentiels ainsi que le flux d'eau produit à la cathode. Afin de discuter de l'impact de la densité de courant sur le fonctionnement en mode bouché, notre protocole de vieillissement a été répété à 0.6 et 0.9 A/cm^2 . En début de vie (BoL), les tensions de cellule associées à ces densités de courant valent respectivement (moyenne sur les 50 premières secondes de fonctionnement) : 0.71, 0.65 et 0.60 V (cf. tableau 5.1).

Dans la suite, nous présentons les effets de la densité de courant sur la dynamique du déficit en hydrogène et sur la variation des potentiels locaux à la cathode. Enfin, l'impact sur la dégradation sera discuté à travers les variations d'ECSA à la cathode.

5.1.1 Durée des cycles

L'augmentation de la densité de courant est à l'origine d'une baisse de l'intervalle moyen entre deux purges expliquée par (i) la diminution de la tension de cellule (cf. tableau 5.1), (ii) par l'augmentation de la production d'eau à la cathode et (iii) par une augmentation du débit d'hydrogène et donc de la quantité d'eau advectée vers la sortie anode. Sur 216 heures de fonctionnement en mode bouché, la durée moyenne des cycles passe de 950 à 282 secondes (soit une baisse de 70 %) lorsque la densité de courant augmente de 0.33 à 0.9 A/cm^2 . Cela revient à purger le compartiment anodique entre 814 (à 0.33 A/cm^2) et 2754 fois (à 0.9 A/cm^2).

Comme présenté dans le chapitre précédent (cf. § 4.3.1.1), les valeurs des temps de fermeture à 0.33 A/cm^2 sont assez dispersées. L'écart-type relatif (RSD) est de 45%, ce qui s'explique par une alternance de cycles longs et de cycles courts. A partir du tableau 5.1, on remarque que ces irrégularités s'estompent lorsque la densité de courant augmente. En effet, les valeurs de RSD diminuent pour atteindre respectivement 19 et 23% à 0.6 et 0.9 A/cm^2 .

Densité de courant (A/cm^2)	0.33	0.6	0.9
Tension cellule BoL (V)	0.71	0.65	0.60
Nombre de cycles	814	1111	2754
$\bar{T}$ (s)	950	699	282
RSD (%)	45	19	23

TABLE 5.1 – Tableau récapitulatif de la tension de cellule en début de vie (BoL), du nombre de cycles, des temps de fermeture moyens ($\bar{T}$) et des écart-types relatifs (RSD) pour 216 heures de fonctionnement en mode bouché à différentes densités de courant : 0.3, 0.6 et 0.9 A/cm^2 .

5.1.2 Potentiels à la cathode

Pour chaque densité de courant, la figure 5.1 présente les évolutions de potentiel à la cathode pour les 20 premiers cycles de purge. Ces évolutions illustrent les résultats présentés dans la

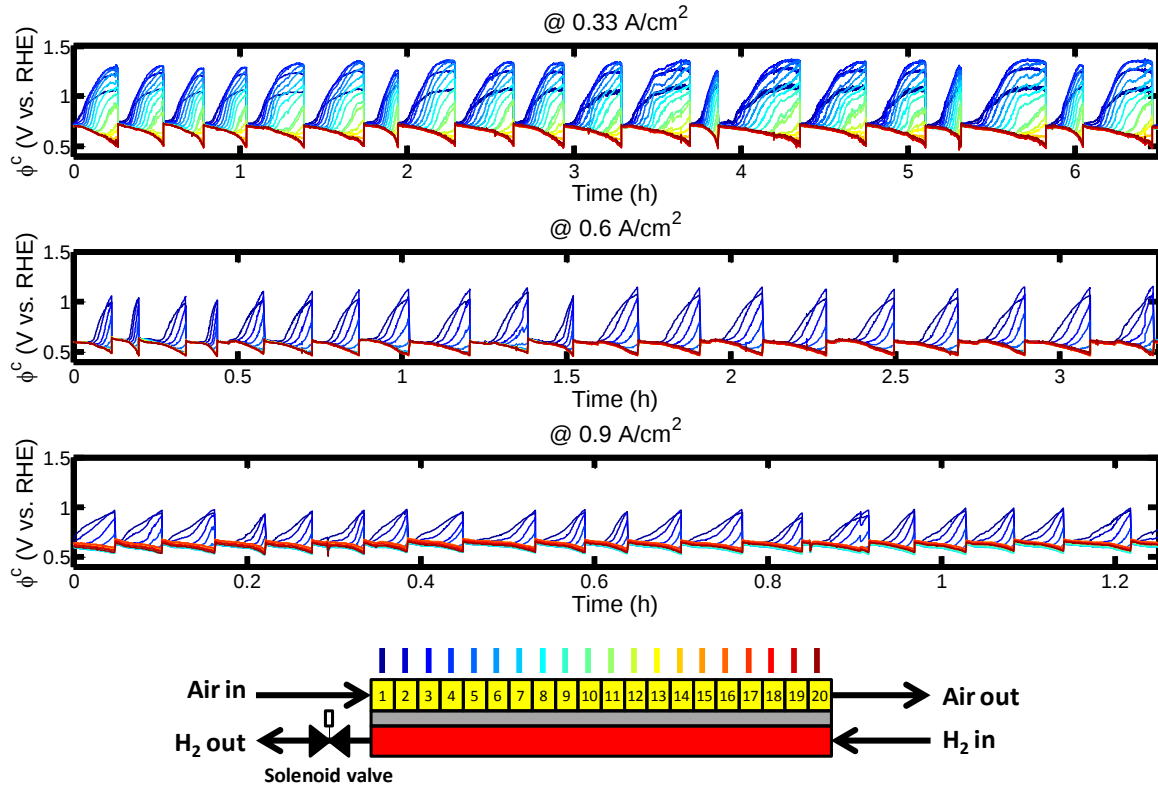


FIG. 5.1 – Évolutions des potentiels locaux à la cathode pour les 20 premiers cycles à différentes densités de courant (0.33, 0.6 et 0.9 A/cm^2).

sous-section précédente (cf. 5.1.1) : l'augmentation de la densité de courant contribue à diminuer la durée des cycles et à augmenter leur régularité.

Dans la zone touchée par le *fuel starvation*, les maximums de potentiel diminuent avec la densité de courant : en fin de cycle, les potentiels atteignent 1.3 V *vs. RHE* pour les segments n° 3 à 5 dans le cas d'un fonctionnement à 0.33 A/cm^2 contre seulement 1.1 V *vs. RHE* à 0.6 A/cm^2 et 1.0 V *vs. RHE* à 0.9 A/cm^2 . La baisse des pics de potentiel s'explique par la diminution de la tension de cellule lorsque la densité de courant croît. Pour les segments correctement alimentés en hydrogène, les potentiels restent proches de la tension de cellule.

Par ailleurs, on remarque que la hausse de la densité de courant limite les inversions de potentiel (cf. figure 5.1) : alors qu'elles sont très marquées à 0.33 A/cm^2 , elles s'atténuent à 0.6 A/cm^2 et disparaissent quasiment à 0.9 A/cm^2 . La voltampérométrie cyclique permet de mettre en évidence l'impact de ces hausses de potentiel sur les évolutions de l'ECSA.

5.1.3 Surface active

Les hausses de potentiel associées au déficit en hydrogène sont à l'origine d'une baisse de l'ECSA à la cathode (cf. sous-section 4.3.3). D'un point de vue global, le tableau 5.2 montre une chute de l'ECSA plus faible lorsque la densité de courant croît. En effet, 25% de la surface active (moyennée sur la surface totale de l'AME) est perdue après un fonctionnement de 216 heures en mode bouché à 0.33 A/cm^2 . Les baisses de l'ECSA ne s'élèvent plus qu'à 15 et 10%

pour des fonctionnement à 0.6 et 0.9 A/cm^2 . Ces observations s'expliquent par des hausses de potentiel à la cathode qui sont moins élevées à fort courant (cf. sous-section 5.1.2).

Densité de courant (A/cm^2)	0.33	0.6	0.9
Chute ECSA en 216h (%)	25	15	10

TABLE 5.2 – Chutes relatives de l'ECSA (moyenne) obtenues après 216 heures de fonctionnement en mode bouché pour différentes densités de courant.

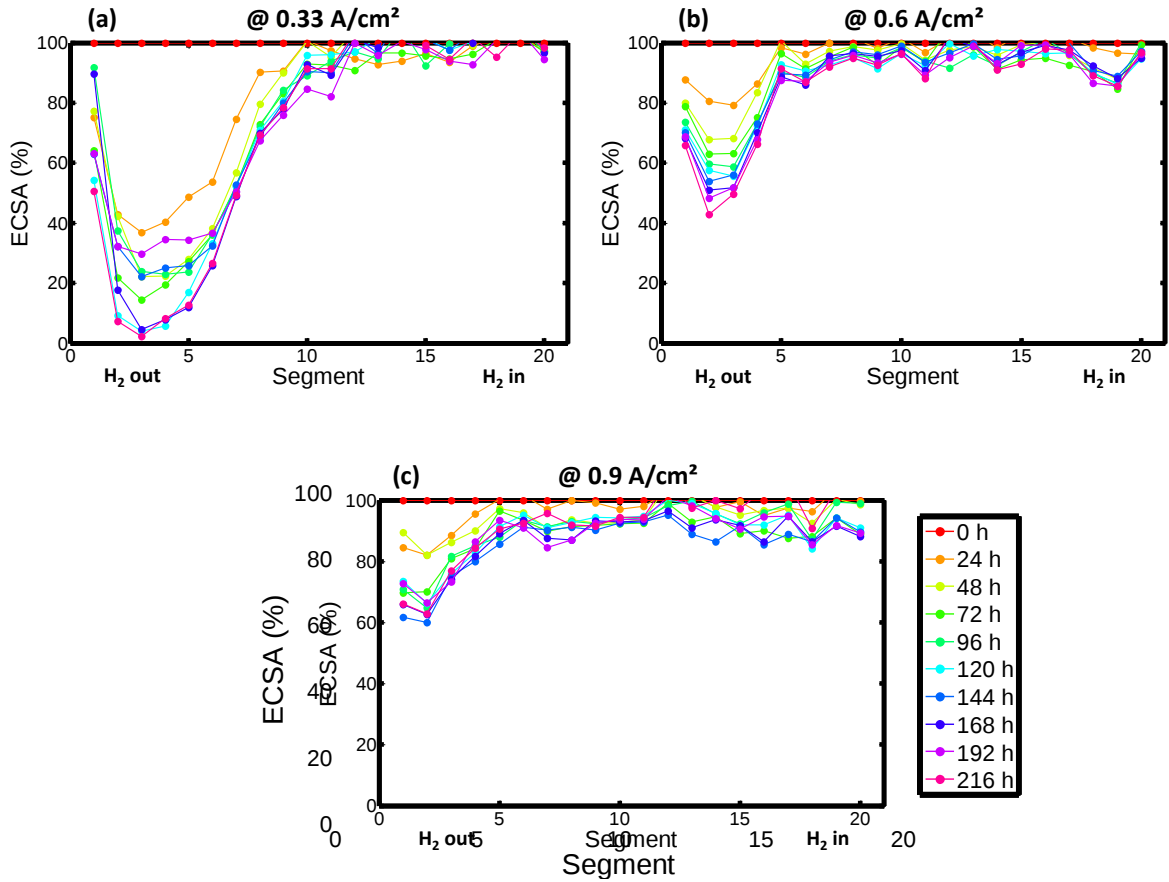


FIG. 5.2 – Distributions de l'ECSA à la cathode (relative) à chaque 24 heures pour un fonctionnement en mode bouché. Les valeurs locales sont normalisées par rapport à celles obtenues en début de protocole (après le conditionnement, c.-à-d. à 0h) : (a) 0.33 A/cm^2 (b) 0.6 A/cm^2 (c) 0.9 A/cm^2 .

D'un point de vue local, la figure 5.2 présente l'évolution des profils de l'ECSA pour les trois densités de courant choisies. Les valeurs sont données en référence à la caractérisation initiale (à 0h) en début de protocole (c.-à-d. juste après le conditionnement). On observe qu'une augmentation de la densité de courant s'accompagne de dégradations moins importantes. La zone touchée par le déficit en hydrogène est également moins étendue. Si on prend l'exemple

du segment n° 3, la chute de l'ECSA après 216 heures est proche de 100% dans le cas d'un fonctionnement à 0.33 A/cm^2 alors qu'elle atteint respectivement 60 et 40% environ pour les fonctionnements à 0.6 et 0.9 A/cm^2 . Ces résultats s'expliquent par (i) des cycles plus courts et (ii) des pics de potentiel moins importants lorsque la densité de courant augmente (cf. sous-section précédente 5.1.2).

A 0.33 A/cm^2 (figure 5.2 a), les inversions de potentiel permettent de ralentir la dégradation du segment n° 1 (et éventuellement celle du n° 2) par rapport aux segments adjacents (notamment les n° 3 et 4). A partir des figures 5.2 b et c, on observe que l'augmentation de la densité de courant limite les inversions de potentiel et donc leur impact sur les profils de l'ECSA. Après 216 heures, l'écart de l'ECSA entre les segments n° 1 et 2 est d'environ 50% pour le test à 0.33 A/cm^2 . Cet écart atteint 30% à 0.6 A/cm^2 et moins de 5% dans le cas du vieillissement à 0.9 A/cm^2 .

5.1.4 Conclusion partielle

L'augmentation de la densité de courant s'accompagne (i) de la diminution de la tension de cellule, (ii) de l'augmentation de la production d'eau à la cathode et (iii) de l'augmentation du débit d'hydrogène et donc de la quantité d'eau advectée vers la sortie anode. Puisqu'avec notre protocole, la tension seuil qui déclenche la purge est fixe (0.5 V), on observe une diminution de la durée des cycles pour des densités de courant croissantes (cf. sous-section 5.1.1). Par ailleurs, une tension de cellule plus basse permet de limiter les pics de potentiel à la cathode (cf. sous-section 5.1.3). Pour ces deux raisons, les dégradations sont moins importantes lorsque la densité de courant augmente.

En ce qui concerne les évolutions de potentiel, la hausse de la densité de courant (et donc de la production d'eau à la cathode) coïncide avec des cycles plus réguliers et une atténuation des inversions de potentiel (cf. sous-section 5.1.2). Afin de vérifier l'effet de l'eau sur ces évolutions de potentiel, différentes humidités de l'air sont utilisées dans la section suivante.

5.2 Humidité relative de l'air

En mode bouché, l'accumulation d'eau à l'anode est liée à la production d'eau à la cathode (c.-à-d. à la densité de courant) et à l'humidification de l'air en entrée puisque l'anode est alimentée en hydrogène sec. Dans la section précédente (cf. 5.1), nous avons discuté de l'influence de la densité de courant. Dans cette section, nous allons vérifier dans quelle mesure l'humidité relative de l'air modifie la dynamique du *fuel starvation*. Pour ce faire, trois vieillissements en mode bouché ont été réalisés pour de l'air à : 50, 70 (cas de référence, cf. section 4.3) et 100% HR alors que la densité de courant est maintenue à 0.33 A/cm^2 .

5.2.1 Durée des cycles

Selon l'humidité relative de l'air, le tableau 5.6 présente le nombre de cycles, le temps de fermeture moyen et l'écart-type relatif après 216 heures en mode bouché. Il apparaît que la variation de l'humidité relative impacte fortement la dynamique du *fuel starvation*. En effet, le déficit en hydrogène s'établit plus rapidement lorsque l'humidité relative de l'air augmente. En moyenne, le temps de fermeture à 100% HR est de 787 secondes. A 70% HR, il faut attendre en

moyenne 950 secondes (soit 20% de plus comparé à de l'air à 100% HR). Dans le cas de l'air à 50% HR, le temps de fermeture moyen est de 3436 secondes, soit environ 4 fois plus que lorsque l'air est humidifié à 70 ou 100%. On peut également noter que les cycles les plus réguliers sont obtenus pour de l'air à 50% HR (RSD de 23%).

Humidité relative de l'air (%)	50	70	100
Nombre de cycles	224	814	983
$\bar{T}$ (s)	3436	950	787
RSD (%)	23	45	40

TABLE 5.3 – Tableau récapitulatif qui donne le nombre de cycles et les temps de fermeture moyen (et RSD) en fonction de l'humidité relative de l'air. Les résultats sont obtenus pour un fonctionnement de 216 heures en mode bouché à une densité de courant de 0.33 A/cm^2 .

5.2.2 Potentiels à la cathode

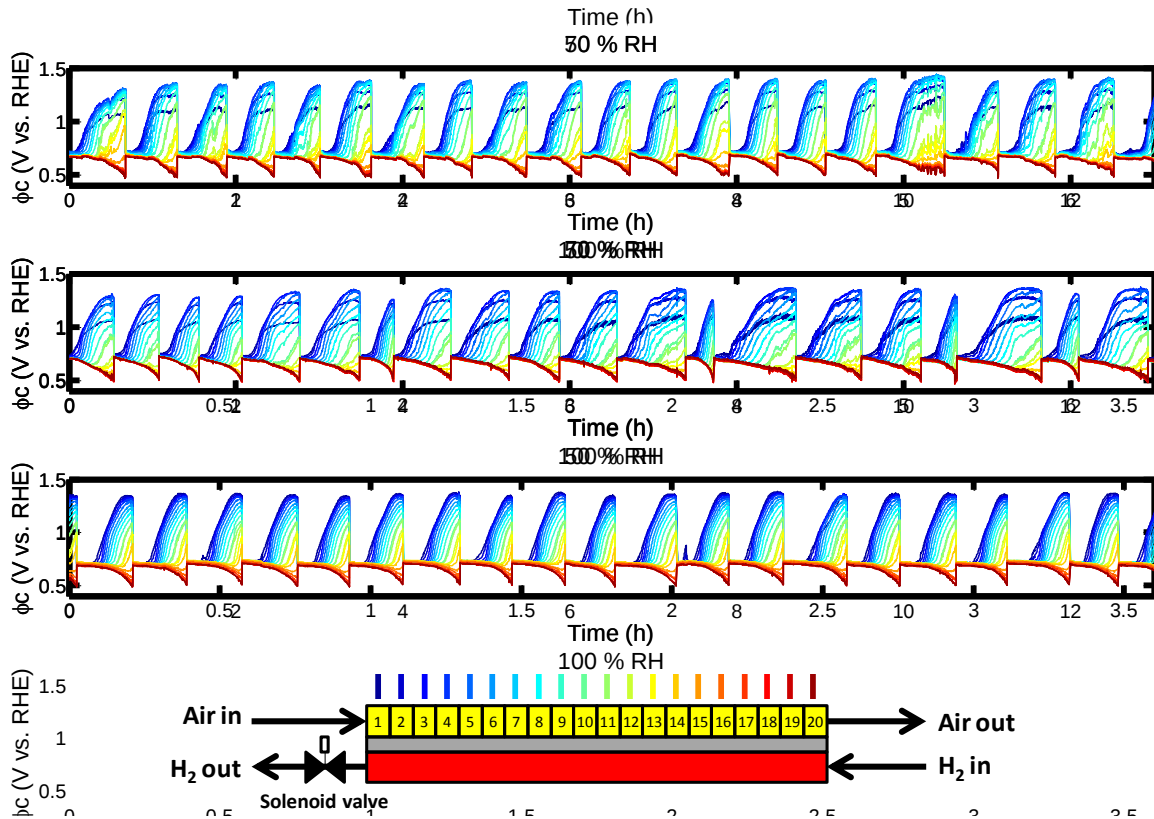


FIG. 5.3 – Évolutions des potentiels locaux à la cathode pour les 20 premiers cycles de purge pour différentes humidités relatives de l'air (50, 70 et 100 %).

La figure 5.3 présente les évolutions de potentiel pour les 20 premiers cycles de purge selon les différentes humidités relatives de l'air. Il est intéressant de remarquer que le fonctionnement à 100% HR donne lieu à une succession de cycles pour lesquels on n'observe pas d'inversion de potentiel (du moins sur les 20 premiers cycles). Il faut noter que sur l'ensemble du protocole, il est possible d'observer quelques cycles présentant des inversions de potentiel. Ces cycles sont minoritaires puisqu'on les retrouve dans moins de 8% des cas (c.-à-d. 76 cycles sur 983). Leur durée est supérieure au temps de fermeture moyen (787 secondes), ce qui explique la valeur élevée du RSD (40%).

5.2.3 Surface active

Le tableau 5.4 présente les chutes de l'ECSA moyenne après 216 heures pour différentes humidités relatives de l'air. La figure 5.4 présente quant à elle les évolutions locales de l'ECSA.

HR air (%)	50	70	100
Chute ECSA en 216h (%)	50	25	51

TABLE 5.4 – Chutes de l'ECSA (moyenne) relatives après 216 heures de fonctionnement en mode bouché pour différentes humidités relatives de l'air.

Comparé au cas avec de l'air à 70% HR, la chute de l'ECSA est plus rapide et plus importante pour de l'air à 50% HR. Cela s'explique par une durée des cycles et par un temps passé à haut potentiel plus important lorsque l'humidité relative passe à 50%, ce qui favorise les dégradations de la cathode (cf. section 5.6).

Malgré des temps de fermeture proches, les chutes de l'ECSA pour de l'air à 70% HR sont plus faibles que pour de l'air à 100% HR. En effet, l'utilisation d'un air à 100% HR limite les inversions de potentiel et conduit à des dégradations plus importantes aux niveaux des segments proches de la sortie anodique (c.-à-d. segments n° 1 et 2).

5.2.4 Conclusion partielle

Tout comme la densité de courant (cf. section 5.1), l'humidité relative de l'air impacte fortement le *fuel starvation*. En plus de réduire la durée des cycles, une augmentation de l'humidité relative de l'air permet d'atténuer les inversions de potentiel. Les résultats des sections 5.1 et 5.2 semblent donc confirmer que celles-ci sont liées à la diffusion de l'eau depuis la sortie anode (fermée) vers la cathode afin d'humidifier l'air en entrée (dont la vapeur n'est pas encore saturée). Puisque les espèces à l'origine du *fuel starvation* (c.-à-d. l'eau et éventuellement l'azote) diffusent à travers la membrane depuis la cathode vers l'anode, l'épaisseur de la membrane devient un facteur pouvant influencer sur le déficit en hydrogène. Afin de le déterminer, trois membranes d'épaisseurs différentes sont utilisées dans la section suivante.

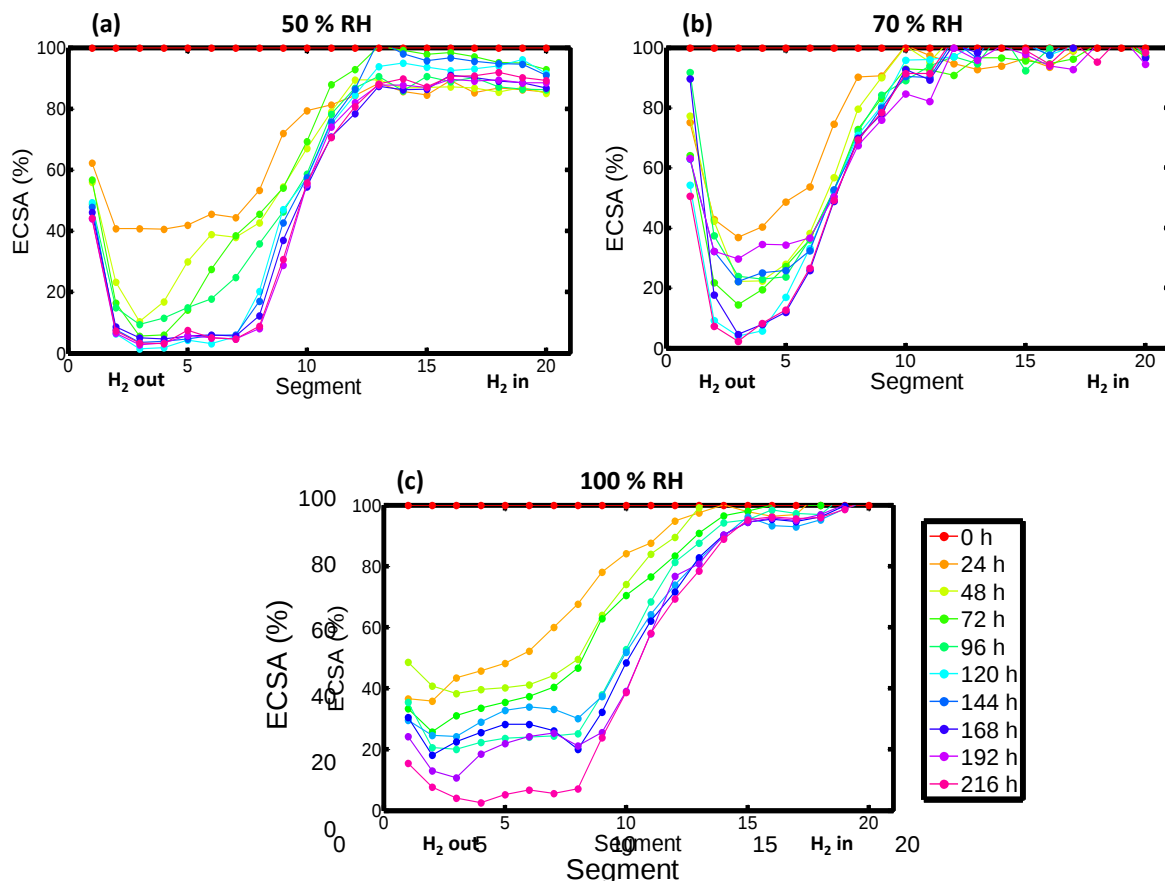


FIG. 5.4 – Profils de l'ECSA à la cathode à chaque 24 heures (en référence aux valeurs après le conditionnement, c.-à-d. à 0h). (a) Air 50% HR (b) Air 70 % HR et (c) Air 100 % HR.

5.3 Épaisseur de la membrane

L'épaisseur de la membrane influe sur la diffusion des espèces (eau, oxygène, hydrogène, azote, etc) depuis la cathode vers l'anode ou inversement. Afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur le *fuel starvation*, trois matériaux différents ont été utilisés. Le premier constitue notre matériaux de référence (cf. § 3.2.1.3), à savoir du Nafion XL (renforcé) d'une épaisseur de $25\ \mu\text{m}$ (cf. cas de référence, section 4.3). Les autres membranes testées sont constituées de Nafion 212 ($50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur) et de Nafion 117 ($175\ \mu\text{m}$ d'épaisseur). Les autres spécifications d'AME (chargement en platine, type de carbone, etc) et de GDL restent inchangées.

Il faut noter que les procédés de fabrication sont différents pour les trois matériaux utilisés. Néanmoins, l'interprétation des résultats ne considère que l'influence de l'épaisseur, ce qui revient à négliger les éventuels effets liés à la structure des matériaux. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats présentés dans la suite et notamment ceux qui montrent la corrélation entre l'épaisseur de la membrane et le courant de perméation à l'hydrogène (cf. tableau 5.5).

5.3.1 Courant de perméation

Tout au long des protocoles de vieillissement, une mesure du courant de perméation de la membrane à l'hydrogène est réalisée toutes les 24 heures (rappel du principe de mesure dans la sous-section 3.1.2). Pour l'ensemble des AME utilisés, aucune variation notable du courant de perméation n'a été observée pour les différents protocoles. Le tableau 5.5 présente les valeurs de courant de perméation à l'hydrogène moyens pour 10 mesures réalisées toutes les 24 heures, pour les 3 types de membrane : XL, NR-212 et N-117. Comme attendu, les résultats montrent une baisse du courant de perméation (c.-à-d. de la diffusion de l'hydrogène de l'anode vers la cathode) lorsque l'épaisseur de la membrane augmente : logiquement, cette augmentation limite la diffusion des autres espèces, donc de l'eau, entre l'anode et la cathode.

Membrane Nafion	XL	NR-212	N-117
Épaisseur (μm)	25	50	175
Courant de perméation (mA/cm^2)	1.2	0.75	0.13

TABLE 5.5 – Courants de perméation de l'hydrogène moyens (sur 10 mesures au total réalisées en 216 heures) pour différentes épaisseurs de membrane Nafion : XL (25 μm), NR-212 (50 μm) et N-117 (175 μm).

5.3.2 Durée des cycles

Pour le Nafion 117 (175 μm), la tension de cellule à 0.33 A/cm^2 est plus faible comparée au Nafion XL et 212 : 0.6 V pour le N-117 contre 0.71 V pour la membrane XL et 0.72 V pour le NR-212 (cf. tableau 5.6). En effet, la forte épaisseur du Nafion 117 contribue à augmenter la résistance de la membrane et à diminuer les performances.

Par rapport à la membrane XL (25 μm), l'utilisation de Nafion 212 (50 μm) limite la fréquence des purges d'un facteur 4. Malgré une tension de cellule plus faible, le temps de fermeture moyen pour le Nafion 117 (175 μm) est de 13.000 secondes (soit une purge toute les 4 heures environ). Par conséquent, la durée moyenne des cycles pour le N-117 est respectivement 13 fois et 3 fois plus importante que pour les membranes XL et NR-212.

5.3.3 Potentiels à la cathode

La figure 5.5 présente les évolutions de potentiel à la cathode pour les différentes épaisseurs de membrane. Les résultats sont donnés pour les premières 24 heures de fonctionnement en mode bouché. Le passage d'une membrane de 25 à 50 μm d'épaisseur conduit à des cycles plus longs et plus réguliers.

En effet, le temps de fermeture moyen est de 4231 secondes (RSD de 9%) pour le Nafion 212 et de 951 secondes (RSD de 45%) pour le Nafion XL (cf. tableau 5.6). En ce qui concerne les hausses de potentiel, elles sont du même ordre de grandeur dans les deux cas : entre 1.3 et

Membrane Nafion	XL	NR-212	N-117
Épaisseur (μm)	25	50	175
Tension BoL (V)	0.71	0.72	0.6
Nombre de cycles	814	187	58
$\bar{T}$ (s)	950	4231	13.000
RSD (%)	45	9	30

TABLE 5.6 – Tableau récapitulatif de la tension de cellule en début de vie (BoL), du nombre de cycles, des temps de fermeture moyens ($\bar{T}$) et des écart-types relatifs (RSD) pour un fonctionnement en mode bouché durant 216 heures pour différentes membranes Nafion : XL (25 μm), Nafion 212 (50 μm) et Nafion 117 (175 μm).

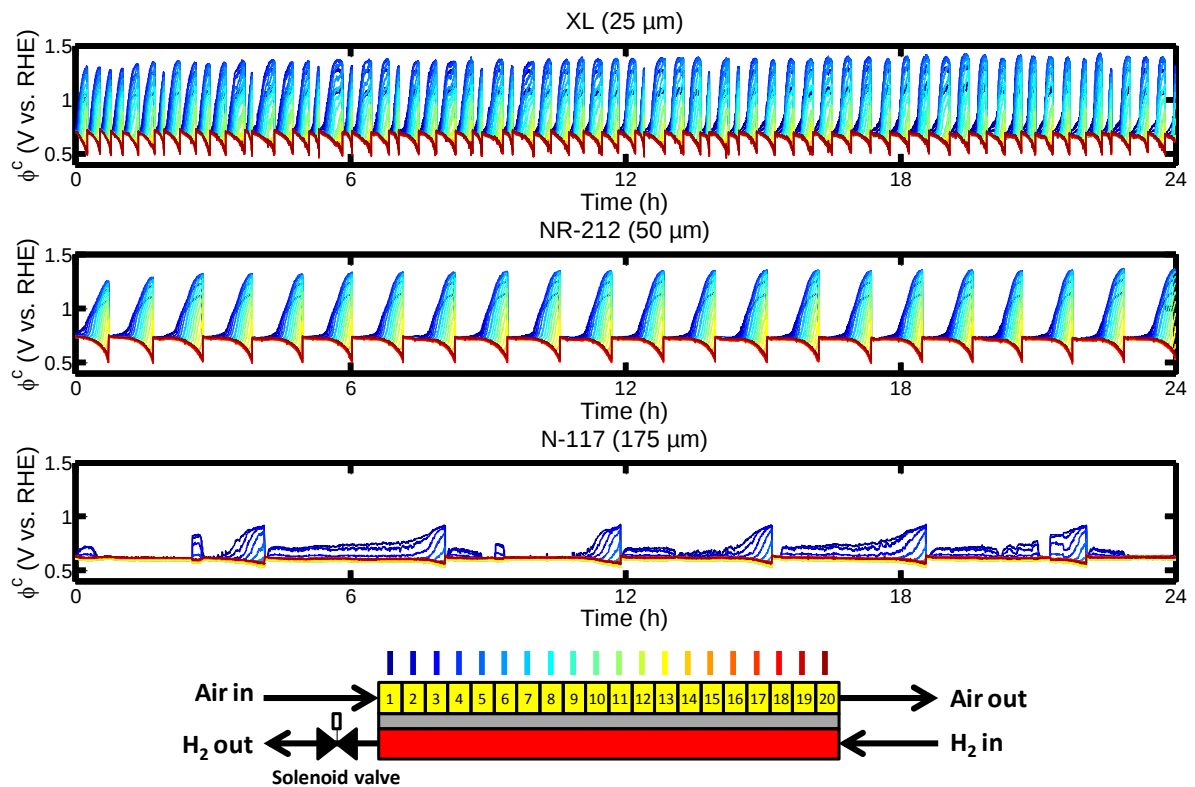


FIG. 5.5 – Évolutions des potentiels locaux à la cathode selon différentes épaisseurs de membranes Nafion (25, 50 et 175 μm). Les résultats sont donnés pour les premières 24 heures de fonctionnement en mode bouché.

1.4 V *vs. RHE* en fin de cycle (cf. figure 5.5). Il faut noter que pour le Nafion 212, seuls des cycles avec inversions de potentiel sont observés.

Pour la membrane N-117, les temps de fermeture sont très longs alors que le potentiel à

la cathode reste inférieur à 1 V *vs.* RHE. L'impact de l'épaisseur de la membrane sur les évolutions de l'ECSA est présenté dans la suite.

5.3.4 Surface active

Malgré une durée moyenne des cycles plus longue, les chutes de l'ECSA moyennes sont faibles pour la membrane N-117 (cf. tableau 5.7). Ce résultat semble indiquer qu'il y a une valeur seuil du potentiel (discutée dans la section 5.6) à partir de laquelle les dégradations deviennent importantes, seuil qui n'est pas atteint avec le N-117 en raison des performances plus faibles de la cellule. Pour les membranes XL et NR-212, les baisses de l'ECSA sont plus marquées.

Membrane Nafion	XL	NR-212	N-117
Épaisseur (μm)	25	50	175
Chute ECSA en 216h (%)	25	54	9

TABLE 5.7 – Chutes relatives de l'ECSA moyenne après 216 heures de fonctionnement en mode bouché pour différentes épaisseurs de membrane Nafion : XL (25 μm), NR-212 (50 μm) et N-117 (175 μm).

La figure 5.8 présente les distributions d'ECSA pour les différentes épaisseurs de membrane. L'utilisation de membranes XL (25 μm) et NR-212 (50 μm) conduit à des dégradations importantes près de la sortie hydrogène. Pour la membrane N-117 (175 μm), on observe une diminution inférieure à 10% (cf. figure 5.8 c).

L'augmentation de l'épaisseur de la membrane permet donc de limiter la diffusion d'espèces depuis la cathode vers l'anode ce qui se traduit par des cycles plus longs malgré des pics de potentiel moins élevés (car tension de cellule plus faible). Une fois à l'anode, l'eau (et éventuellement l'azote) peuvent s'accumuler dans les canaux et/ou dans les couches poreuses. Afin d'apporter des éléments de réponse, l'influence de la profondeur des canaux et celle de l'épaisseur de la GDL à l'anode sont discutées dans les sections suivantes (cf. 5.4 et 5.5) où des AME issus d'un second lot sont utilisés (les spécifications restent inchangées).

5.4 Profondeur des canaux à l'anode

Pour étudier l'influence du volume des canaux à l'anode sur le déficit en hydrogène, trois plaques ont été utilisées. Elles sont constituées de 5 canaux droits parallèles de profondeur variable : 0.3, 0.5 et 0.7 mm. La plaque cathodique reste quant à elle inchangée : 0.7 mm de profondeur.

5.4.1 Durée des cycles

La diminution de la profondeur des canaux à l'anode est à l'origine d'une baisse du temps de fermeture moyen entre les purges (cf. tableau 5.8). Pour des canaux d'une profondeur de 0.7 mm, la durée moyenne des cycles est de 1233 secondes et atteint 874 secondes lorsque des

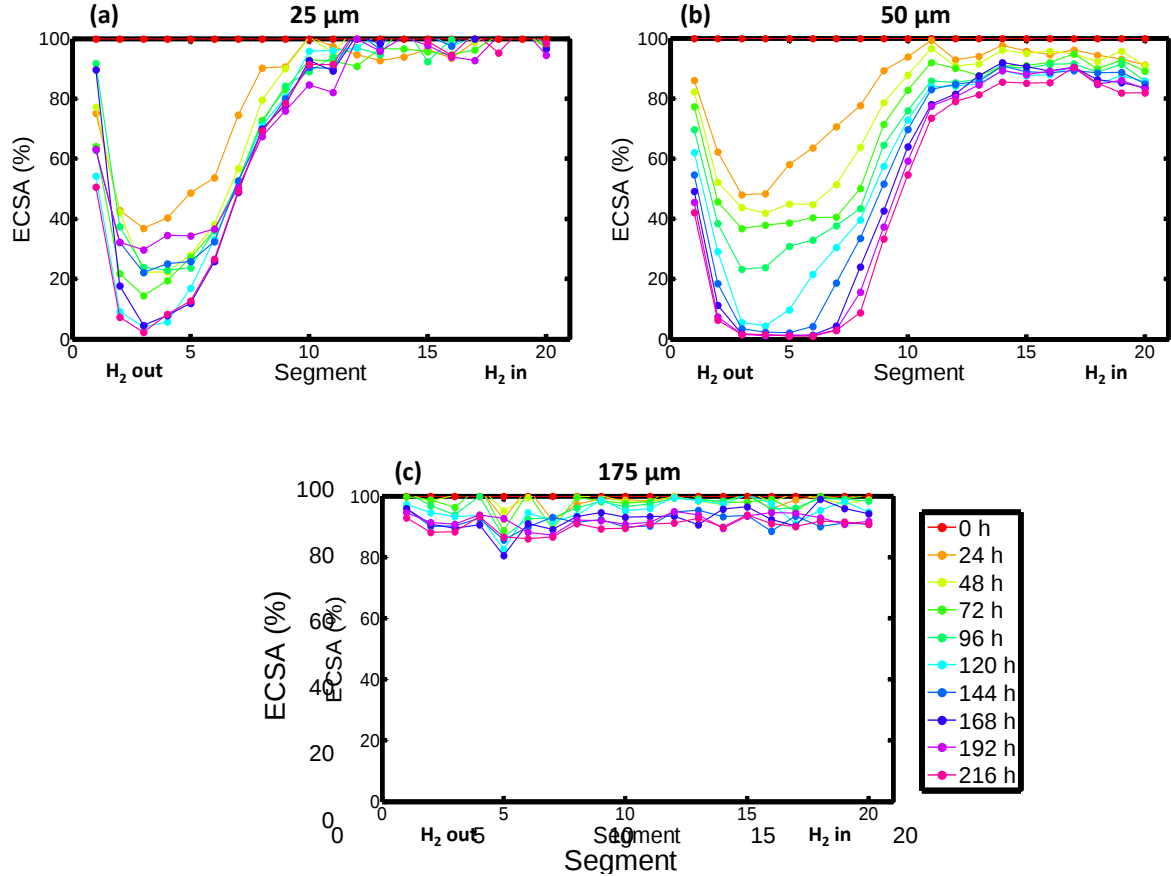


FIG. 5.6 – Évolutions relatives des profils de l'ECSA à la cathode toutes les 24 heures pour un fonctionnement en mode bouché pour les différentes membrane (a) « XL » : $25\ \mu\text{m}$ (b) Nafion 212 : $50\ \mu\text{m}$ (c) Nafion 117 : $175\ \mu\text{m}$.

canaux de $0.5\ \text{mm}$ de profondeur sont utilisés. Il y a une relation de proportionnalité entre 0.7 et $0.5\ \text{mm}$ mais elle est un peu moins bonne entre 0.5 et $0.3\ \text{mm}$ puisque pour cette dernière le temps de fermeture moyen est de 405 secondes. Ces relations de proportionnalité se dégradent lorsque l'on considère la somme des volumes des canaux et des pores de la GDL côté anode (cf. tableau 5.8). Seul le volume des canaux semble donc piloter le *fuel starvation* alors que celui de la GDL a peu d'influence. Ces observations sont confirmées par l'étude de l'influence de l'épaisseur de la GDL sur le mode bouché (cf. section 5.5) ainsi que par les résultats d'un modèle théorique présenté dans le chapitre 7.

A partir du tableau 5.8, on note également que le temps de fermeture devient plus régulier (baisse du RSD) lorsque la profondeur des canaux diminue. Cela s'explique sans doute par (i) une augmentation des pertes de charge qui améliore la qualité de la purge (meilleure évacuation de l'eau liquide) et (ii) par un temps de remplissage des canaux plus rapide. Cette régularité est illustrée par les évolutions de potentiel présentées sur la figure 5.7.

Profondeur des canaux (h en mm)	0.3	0.5	0.7
Volume canaux + GDL (V en mm^3)	1062	1362	1662
Nombre de cycles	1907	884	602
$\bar{T}$ (s)	405	874	1233
RSD (%)	16	41	62
rapport $\bar{T}/h$	1350	1748	1760
rapport $\bar{T}/V$	0.38	0.64	0.74

TABLE 5.8 – Tableau récapitulatif du nombre de cycles, des temps de fermeture moyens ($\bar{T}$) et des écart-types relatifs (RSD) pour différentes profondeurs de canaux à l'anode (0.3, 0.5 et 0.7 mm). Le volume des pores de la GDL est calculé en considérant une porosité de 0.6 après compression.

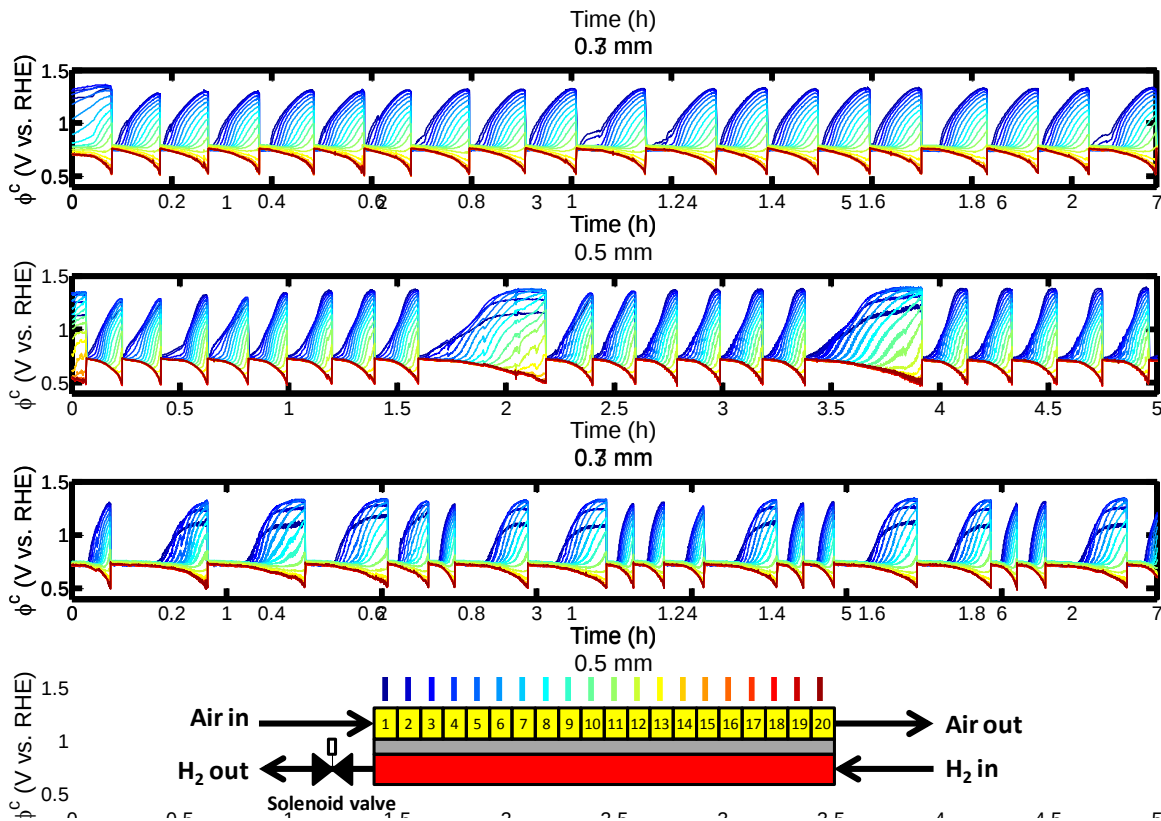


FIG. 5.7 – Évolutions des potentiels locaux à la cathode pour les 20 premiers cycles de purge pour différentes profondeurs de canaux à l'anode.

5.4.2 Potentiels à la cathode

La figure 5.7 montre que la diminution de la profondeur des canaux à l'anode conduit à des cycles plus courts et plus réguliers. Pour les profondeurs de 0.7 et 0.5 mm , les cycles

longs s'accompagnent d'inversions de potentiel. Pour les canaux de 0.3 mm de profondeur, aucun cycle avec inversion de potentiel n'est observé sur la durée totale du vieillissement. Cela s'explique par une plus grande vitesse de remplissage des canaux par l'eau liquide, ce qui limite l'assèchement de l'anode. Dans ce cas, les hausses de potentiel sont d'autant plus rapides et importantes que les segments sont proches de la sortie hydrogène (c.-à-d. $\phi_{max}^c(1) > \phi_{max}^c(2) > \phi_{max}^c(3) >$, etc).

5.4.3 Surface active

D'un point de vue global, les chutes de l'ECSA sont assez proches, quelle que soit la profondeur de canaux utilisée (cf. tableau 5.9). Une explication possible est que la longue durée des cycles pour les canaux de 0.5 et 0.7 mm de profondeur est compensée par les inversions de potentiel qui limitent les dégradations.

Profondeur des canaux (mm)	0.3	0.5	0.7
Chute ECSA en 216h (%)	43	43	44

TABLE 5.9 – Chutes de l'ECSA (moyenne) relatives après 216 heures de fonctionnement en mode bouché pour différentes profondeurs de canaux à l'anode (0.3, 0.5 et 0.7 mm).

La figure 5.8 présente quant à elle les évolutions des ECSA locales pour les différentes profondeurs de canaux : 0.3 (a), 0.5 (b) et 0.7 mm (c). Les résultats reflètent la présence de cycles avec inversions de potentiel pour les profondeurs de 0.5 et 0.7 mm. Pour les canaux de 0.3 mm de profondeur, la distribution de l'ECSA est plus « linéaire ». En effet, la chute de l'ECSA est d'autant plus importante que les segments sont proches de la sortie hydrogène.

Pour les segments correctement alimentés en hydrogène (c.-à-d. segments n° 12 à 20), aucune chute de l'ECSA n'est constatée pour les canaux de 0.3 mm et 0.5 mm. En revanche, pour les canaux de 0.7 mm, on observe une baisse progressive des ECSA qui atteint près de 20% après 216 heures. Ces chutes sont causées par une mauvaise régulation de la température des gaz en entrée hydrogène pour ce test. Chronologiquement, ce test a été effectué parmi les premiers vieillissement présentés dans ce manuscrit. Ces dégradations en entrée hydrogène ont depuis été corrigées avec la mise en place d'échangeurs (maintenus à la température de la cellule) qui permettent de thermaliser les gaz en entrée. Elles ne sont donc pas significatives

5.5 Épaisseur de la GDL côté anode

L'épaisseur de la GDL côté anode peut influencer sur le transport de l'eau au sein de l'AME. Pour étudier l'influence de ce paramètre, deux types de GDL ont été utilisés alors que la GDL à la cathode reste inchangée. Dans le premier cas, il s'agit d'une GDL 24 BC (décrite dans le paragraphe § 3.2.1.3) avec MPL dont l'ensemble a une épaisseur totale de 235 μm . La seconde GDL utilisée (également fabriquée par SGL Carbon) est de type 10 BB d'une épaisseur de 420 μm également munie d'une MPL (similaire à celle utilisée pour la 24 BC).

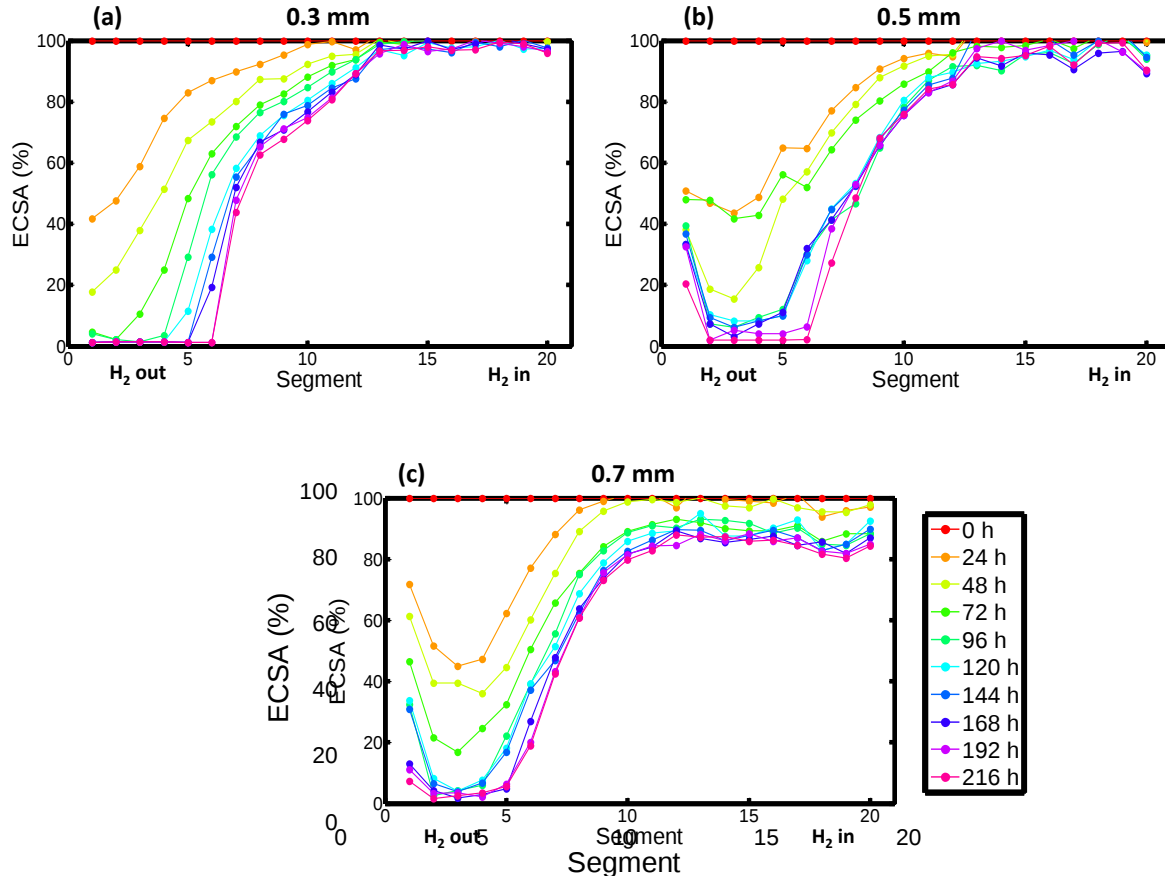


FIG. 5.8 – Évolutions relatives des profils de l'ECSA à la cathode pour un fonctionnement en mode bouché pour différentes profondeurs de canaux à l'anode : (a) 0.3 mm (b) 0.5 mm (c) 0.7 mm.

5.5.1 Durée des cycles

D'après le tableau 5.10, l'épaisseur de la GDL a peu d'influence sur la dynamique du *fuel starvation*. En effet, le temps de fermeture moyen est de 874 secondes avec une GDL 24 BC alors qu'avec la GDL 10 BB dont l'épaisseur est quasiment doublée, le temps de fermeture moyen est de 776 secondes. Ces observations plaident pour une accumulation d'eau liquide dans les canaux, ce que confirme les résultats d'un modèle théorique présenté dans le chapitre 7.

5.5.2 Potentiels à la cathode

Bien que les cycles soient plus réguliers pour la GDL 10 BB que pour la 24 BC, dans les deux cas on observe une alternance de cycles longs et de cycles courts sur les premières heures de fonctionnement (cf. figure 5.9). Les cycles les plus longs s'accompagnent d'inversions de potentiel. Ainsi, l'épaisseur de la GDL à l'anode (pour les matériaux considérés) a peu d'impact sur la dynamique du *fuel starvation* et sur l'évolution des potentiels.

Type de GDL	24 BC	10 BB
Épaisseur de la GDL (e_{GDL} en μm)	235	420
Volume canaux + GDL (V en mm^3)	1362	1844
Nombre de cycles	884	997
$\bar{T}$ (s)	874	776
RSD (%)	41	21
rapport $\bar{T}/e_{GDL}$	3.72	1.85
rapport $\bar{T}/V$	0.64	0.42

TABLE 5.10 – Nombre de cycles, temps de fermeture moyens ($\bar{T}$) et écart-types relatifs (RSD) pour un fonctionnement en mode bouché durant 216 heures selon deux épaisseurs de GDL à l'anode : 235 μm (24 BC) et 420 μm (10 BB). Le volume des pores de la GDL est calculé en considérant une porosité de 0.6 après compression.

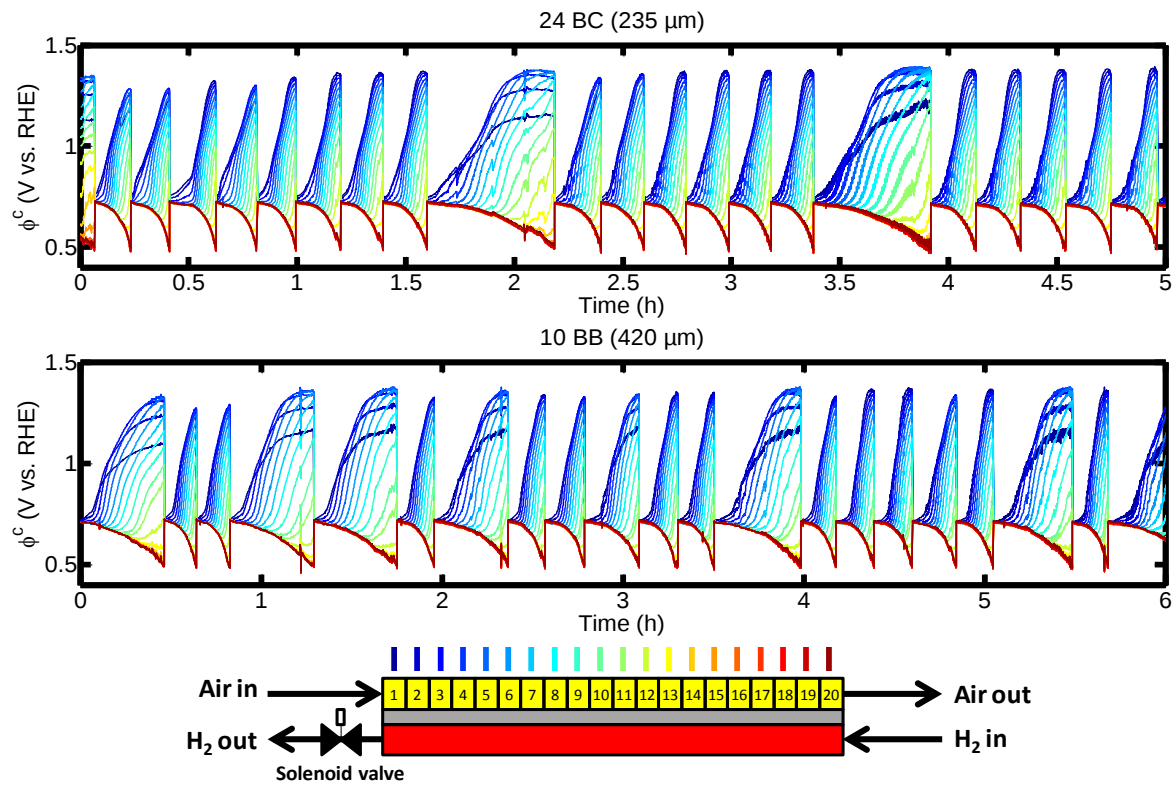


FIG. 5.9 – Évolutions des potentiels locaux à la cathode pour les 20 premiers cycles de purge pour deux épaisseurs de GDL à l'anode : 24 BC (235 μm) et 10 BB (420 μm).

5.5.3 Surface active

Comme présenté dans le tableau 5.11, l'épaisseur de la GDL conduit à des chutes d'ECSA (moyennes) équivalentes après 216 heures de fonctionnement en mode bouché (respectivement 43 et 42 % pour les GDL 24 BC et 10 BB). D'un point de vue local, les profils de l'ECSA obtenus pour les deux épaisseurs de GDL sont assez semblables (cf. figure 5.10). Ce résultat est peu surprenant compte tenu des évolutions de potentiel présentées précédemment (cf. sous-section 5.5.2 et figure 5.9) et confirme que l'épaisseur de la GDL côté anode a peu d'influence sur la dynamique du *fuel starvation*.

Type de GDL	24 BC	10 BB
Épaisseur (μm)	235	420
Chute ECSA en 216h (%)	43	42

TABLE 5.11 – Chutes de l'ECSA globale (relatives) après 216 heures de fonctionnement en mode bouché pour différentes épaisseurs de GDL à l'anode : 24 BC (235 μm) et 10 BB (420 μm).

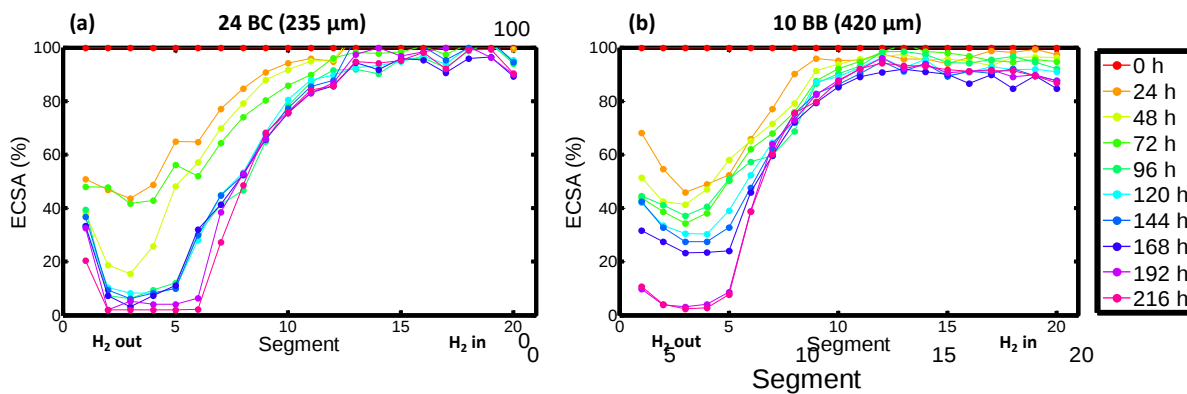


FIG. 5.10 – Évolutions relatives de l'ECSA à la cathode toutes les 24 heures pour un fonctionnement en mode bouché pour différentes épaisseurs de GDL côté anode : (a) 24 BC (235 μm) (b) 10 BB (420 μm).

Dans les sections 5.1 à 5.5, l'influence de différents paramètres a donc été étudiée. Dans la section suivante, nous tentons de mettre en évidence le lien entre les dégradations et les hausses de potentiel par l'intermédiaire du temps de fonctionnement passé à haut potentiel.

5.6 Impact du potentiel sur la chute de l'ECSA

La chute de l'ECSA est fortement liée à la corrosion du carbone qui dépend des pics de potentiel et de leur durée. Elle peut également être causée par le cyclage en courant/potentiel lors des purges qui engendre des cycles de dissolution/précipitation du platine (sans ou avec

peu de corrosion du carbone). Afin de clarifier ces points, nous nous sommes intéressés, pour les 10 segments les plus proches de la sortie hydrogène, à la chute de l'ECSA en fonction du temps passé au dessus d'un seuil en potentiel que nous avons fait varier : 0.9, 1.0, 1.1, 1.2 et 1.3 *V vs. RHE*. La figure 5.11 présente, pour les 11 protocoles de vieillissement discutés dans ce chapitre (cf. tableau 5.12), la chute locale de l'ECSA en fonction du temps passé au dessus de 1.0 *V vs. RHE* (figure du dessus) et 1.2 *V vs. RHE* (figures du dessous) à l'issue des 216 heures de fonctionnement en mode bouché.

Test	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11
Current density (A/cm ²)	0.33	0.6	0.9	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
Membrane thickness (μm)	25	25	25	25	25	25	25	50	175	25	25
GDL thickness (μm)	235	235	235	235	420	235	235	235	235	235	235
Air RH (%)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	50	100
Channels depth (mm)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5
Number of cycle	814	1111	2754	884	997	602	1907	187	58	224	983
Average sequence duration (s)	951	699	282	874	776	1233	405	4231	13000	3436	787
RSD (%)	45	19	23	41	21	62	16	9	30	23	40

TABLE 5.12 – Résumés des 11 protocoles de vieillissement discutés dans ce chapitre. Ils sont utilisés dans cette section pour mettre en évidence l'impact (i) des pics de potentiel et (ii) l'effet du cyclage en courant/potentiel sur les chutes locales de l'ECSA à la cathode. Les tests n° 1 et n° 4 sont obtenus dans les mêmes conditions mais pour des AME Ion Power (référence) issus de lots différents. Le code couleurs est identique à celui utilisé pour la figure 5.11.

5.6.1 Temps passé au dessus de 0.9, 1.0 et 1.1 *V vs. RHE*

Pour un seuil de potentiel à 1.0 *V vs. RHE*, on n'observe pas de corrélation nette entre la chute de l'ECSA et le temps passé au dessus de ce seuil (cf. figure 5.11). Pour 0.9 *V vs. RHE* et 1.1 *V vs. RHE* (non-représentés), les courbes montrent des tendances similaires. On remarque toutefois que pour les points à $T_{U>1V} = 0h$, la chute de l'ECSA est comprise entre 5 et 20%. Pour ces segments, le potentiel reste inférieur à 1 *V vs. RHE* et les chutes de l'ECSA ne sont probablement pas causées par la corrosion du carbone mais par le cyclage en courant/potentiel lors des phases de purge (dissolution/précipitation du platine).

5.6.2 Temps passé au dessus de 1.2 *V vs. RHE*

Pour 1.2 *V vs. RHE*, on observe une forte corrélation entre la chute de l'ECSA et le temps passé au dessus de ce seuil. Sur la figure 5.11, on peut distinguer trois zones différentes lorsque le seuil de 1.2 *V vs. RHE* est considéré :

1. A $T_{U>1.2V} = 0h$, on observe des chutes de l'ECSA de l'ordre de 10 à 40%. Pour l'ensemble de ces segments, les hausses de potentiel sont inférieures à 1.2 *V vs. RHE* et la chute de l'ECSA peut être attribuée au cyclage en potentiel. En effet, la baisse de l'ECSA liée au cyclage reste significative même lorsque les hausses de potentiel ne dépassent pas 1.0 *V vs. RHE* (cf. sous-section 5.6.1).

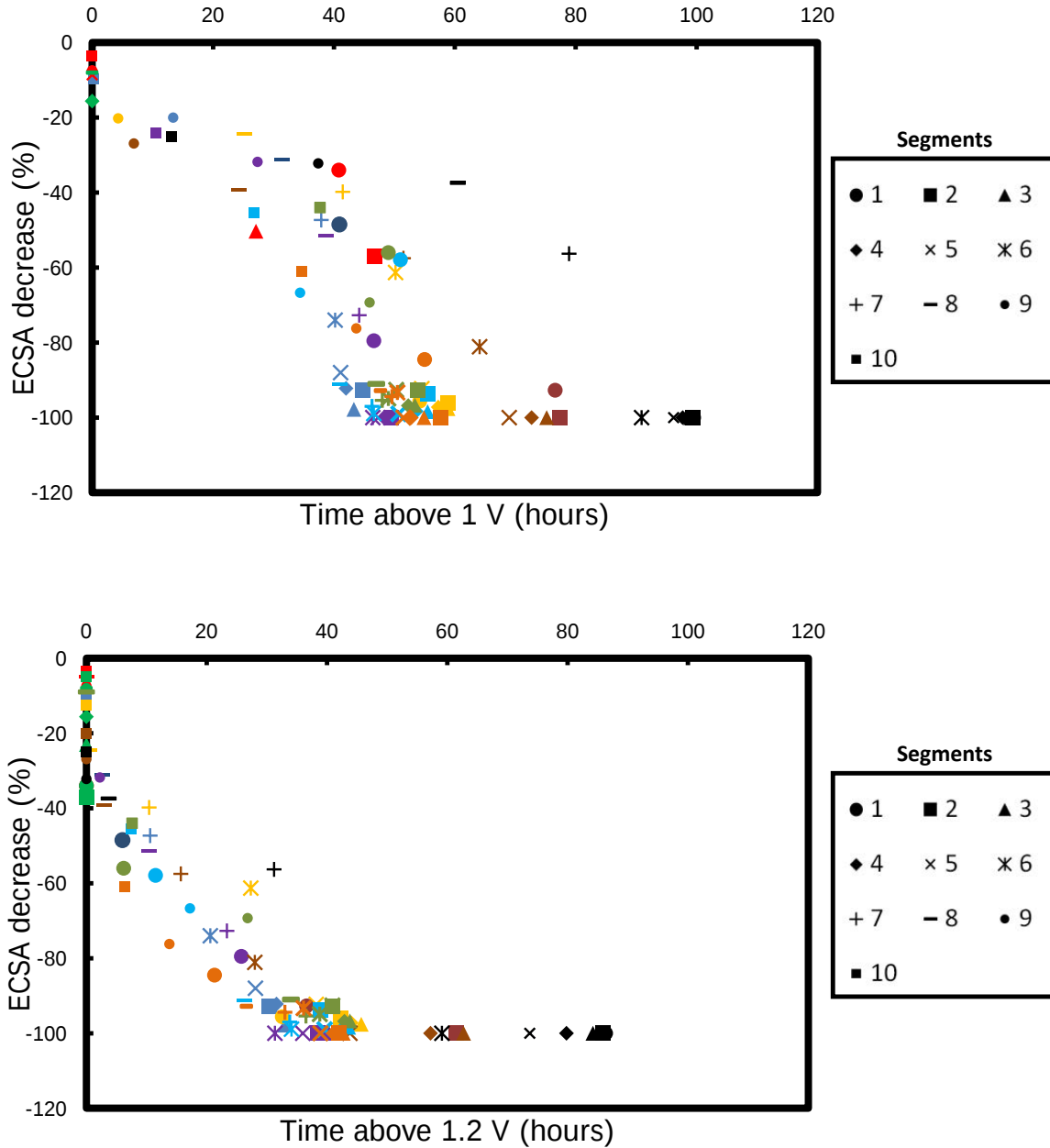


FIG. 5.11 – Temps passé au dessus de 1.0 V *vs. RHE* (figure du dessus) et 1.2 V *vs. RHE* (figure du dessous). Le code couleur est donné dans le tableau 5.12.

2. Entre $T_{U>1.2V} = 0h$ et $T_{U>1.2V} = 40h$, on observe une relation quasi-linéaire entre la chute de l'ECSA et le temps au dessus de 1.2 V *vs. RHE* (environ -3% ECSA/heure). Ce résultat indique que ce seuil représente une valeur clé à partir de laquelle la dégradation de la cathode devient importante.
3. Au-delà de 40h, les chutes de l'ECSA sont telles qu'il n'est généralement plus possible de distinguer le pics de désorption de l'hydrogène sur les voltampérogrammes locaux : la valeur de l'ECSA est alors considérée égale à 0 m^2/g_{Pt} .

5.7 Conclusion

Au cours du chapitre 4, les résultats du test de vieillissement ont montré qu'il existait, dans nos conditions, une alternance de cycles courts (où les hausses de potentiel sont d'autant plus importantes que les segments sont proches de la sortie hydrogène) et de cycles longs accompagnés d'inversions de potentiel (les hausses de potentiel étant limitées au niveau du segment n° 1 et -éventuellement- 2.).

Afin de comprendre ces phénomènes, l'influence de différents paramètres a été étudiée dans ce chapitre : densité de courant, humidité relative de l'air, épaisseur de la membrane, profondeur des canaux à l'anode et épaisseur de la GDL (côté anode). A travers l'analyse de la durée des cycles de purge, des évolutions de potentiel et des profils de l'ECSA, les résultats montrent que c'est principalement la quantité d'eau accumulée dans les canaux côté anode qui gouverne le *fuel starvation*. Lorsque la densité de courant ou l'humidité relative de l'air sont élevées, la quantité d'eau à l'anode est importante ce qui se traduit par des cycles courts. A l'inverse, lorsque la densité de courant ou l'humidité relative de l'air sont faibles, la quantité d'eau à l'anode est moins importante ce qui se traduit par des cycles longs pour lesquels on observe des inversions de potentiel.

D'autre part, le lien entre chute locale de l'ECSA et le temps passé à haut potentiel a permis de mettre en évidence que (i) les dégradations de l'AME deviennent importante au-delà de 1.2 V *vs. RHE* et (ii) le cyclage en courant/potentiel est également responsable d'une chute (moins importante) de l'ECSA même pour des potentiels inférieurs à 1.2 V *vs. RHE* (cf. section 5.6).

Au vu de l'ensemble de ces résultats, il apparaît qu'une gestion de l'eau judicieuse, permettant d'éviter son accumulation à l'anode, devrait limiter fortement le déficit en hydrogène et les dégradations qui en résultent. Néanmoins, il faut alors se poser la question de la contribution de l'azote au *fuel starvation* (pour une alimentation en air) car elle ne fait pas l'objet d'un consensus et reste encore aujourd'hui discutée dans la littérature.

Dans le chapitre suivant, la mise en place d'un gradient de température entre la plaque anodique et cathodique nous permet de diriger (globalement) le flux d'eau vers le côté le plus froid. Les différents résultats nous autorisent alors à discuter plus en détail les contributions respectives de l'eau et de l'azote au *fuel starvation*.

Chapitre 6

Contributions de l'eau et de l'azote et stratégies d'atténuation des dégradations

Sommaire

6.1	Espèces responsables du <i>fuel starvation</i>	164
6.2	Impact de la configuration thermique des plaques	165
6.2.1	Configurations thermiques utilisées	168
6.2.2	Durée des cycles et évolutions des potentiels locaux	168
6.2.3	Surface active	170
6.2.4	Performances	172
6.2.5	A retenir	173
6.3	Purges à temps de fermeture fixé	174
6.3.1	Choix des consignes de purge	174
6.3.2	Nombre de cycles et évolutions des potentiels locaux	174
6.3.3	Surface active	176
6.3.4	Performances	177
6.3.5	A retenir	177
6.4	Stratégies d'atténuation des dégradations	179
6.4.1	Choix du débit de fuite	179
6.4.2	Tension de cellule	180
6.4.3	Densités de courant	181
6.4.4	Potentiels locaux et corrosion du carbone	181
6.4.5	Surface active	182
6.4.6	Performances	183
6.5	Synthèse sur les contributions de l'eau et de l'azote	184
6.5.1	Air <i>vs.</i> oxygène pur	184
6.5.2	Scénarios possibles	187
6.6	Conclusion	189

Le chapitre 5 a montré que le *fuel starvation* en mode bouché dépend en grande partie de la quantité d'eau liquide accumulée à l'anode. Le temps de fermeture entre les purges est court lorsque l'accumulation d'eau est rapide (densité de courant élevée, humidité relative de l'air

importante, etc). A l'inverse, les cycles sont d'autant plus longs que l'accumulation d'eau à l'anode est lente. On comprend donc qu'une gestion de l'eau adaptée permettrait de diminuer la fréquence des purges, et donc la consommation d'hydrogène. Cela permettrait par ailleurs de mieux comprendre la contribution de l'azote, qui reste discutée dans la littérature : une revue est présentée dans la première partie de ce chapitre.

Dans la seconde partie de ce chapitre, le recours à différentes configurations thermiques des plaques anode et cathode nous permet de conclure à propos des dynamiques d'accumulation d'eau liquide et d'azote à l'anode. Les contributions respectives de ces espèces sur la dégradation de la cathode sont analysées dans la troisième partie de ce chapitre, où l'intervalle de temps entre les purges est fixe. La quatrième partie de ce chapitre présente une méthode pour atténuer les dégradations liées au fonctionnement en mode bouché. Enfin, dans une cinquième partie, des tests en oxygène pur nous permettent de confronter nos résultats à ceux issus de la littérature et de proposer des scénarios sur les contributions relatives de l'eau et de l'azote au *fuel starvation*.

Dans ce chapitre, les résultats sont obtenus avec des AME de types H400E, acquis auprès de Solvix. Ils présentent de meilleures performances que les AME Ion Power (notre matériau de référence dans les chapitres 3, 4 et 5) puisque la tension de cellule en début de vie est d'environ 0.76 V à 0.33 A/cm² contre 0.71 V pour les AME Ion Power. Bien que leurs spécifications soient confidentielles, les AME H400E sont évidemment conformes à l'état de l'art : ils sont constitués d'une membrane (probablement renforcée) de quelques dizaines de micromètres et d'électrodes types Pt/C ou Pt-Co/C. Pour le calcul de la surface active (ECSA), on suppose une cathode avec un chargement en platine de 0.4 mg_{Pt}/cm².

6.1 Espèces responsables du *fuel starvation*

Le fonctionnement en mode bouché est assez peu étudié. Sur les quelques études qui s'y rapportent, les contributions de l'eau et de l'azote au *fuel starvation* ne font pas l'objet d'un consensus. Pour certains auteurs, l'accumulation d'azote à l'anode est la principale cause du déficit en hydrogène tandis que pour d'autres, c'est l'eau liquide : Siegel et al. [190] ont eu recours à l'imagerie neutronique pour montrer le lien entre la chute de tension et la quantité d'eau liquide à l'anode. Lee et al. [191] ont utilisé une plaque distributrice transparente pour mettre en évidence l'accumulation d'eau liquide à l'anode lors du fonctionnement en mode bouché. Les résultats montrent que la chute de performance coïncide avec la présence de bouchons d'eau dans les canaux.

Parmi les auteurs qui attribuent majoritairement le déficit en hydrogène à l'accumulation d'azote, on peut citer Yang et Chen [273]. A partir d'un modèle pseudo-2D isotherme, ils montrent que la chute de tension en mode bouché est causée par l'accumulation d'azote à l'anode. La contribution de l'eau liquide est négligée bien que cette hypothèse n'ait pas été vérifiée expérimentalement. Pour distinguer expérimentalement entre les contributions de l'eau et de l'azote, Manokaran et al. [289] ont alimenté la cellule en air puis en oxygène pur lors d'un fonctionnement en mode bouché. Alors que le fonctionnement avec de l'air entraîne une chute de performance après quelques secondes seulement, aucune baisse n'est observée lorsque de l'oxygène pur est utilisé. Les auteurs s'appuient sur ces résultats pour confirmer la contribution majoritaire de l'azote au déficit en hydrogène. Récemment, des résultats similaires ont été obtenus par Yu et al. [195] (cf. figure 6.1). L'utilisation d'air et d'oxygène à différentes densités

de courant indiquerait que la perméation d'azote est la principale cause du déficit en hydrogène puisqu'aucune chute de performance n'est mesurée avec de l'oxygène pur. On voit donc que les résultats de la littérature sont contradictoires et le rôle de l'azote n'est pas clairement identifié.

Dans la section suivante, différentes configurations thermiques de plaque sont utilisées. Elles permettent, entre autres, de montrer l'influence de la température sur le transport de l'eau et d'apporter une analyse supplémentaire en vue d'identifier les contributions des espèces responsables du déficit en hydrogène. Ces observations sont complétées par des tests en oxygène pur présentés dans la section 6.5 où une synthèse sur les contributions de l'eau et de l'azote au déficit en hydrogène est proposée.

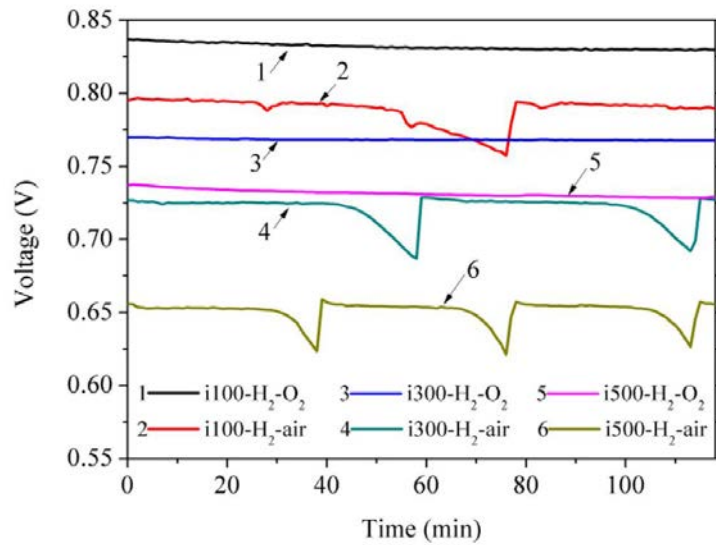


FIG. 6.1 – Évolutions de la tension de cellule obtenues en configuration H_2/O_2 et H_2/air pour différentes densités de courant : 100, 300 et 500 mA/cm^2 . La cellule utilisée par Yu et al. [195] est segmentée et dispose d'une surface active de 270 cm^2 ($T_{cell} = 60^\circ C$, RH de l'air = 80% et stœchiométrie air = 2.5).

6.2 Impact de la configuration thermique des plaques

La thèse d'Anthony Thomas (soutenue en 2012) a mis en évidence l'impact de la température sur les flux d'eau en cœur de pile [272]. Le dispositif expérimental qu'il a développé (cf. figure 6.2) permet de mesurer les densités de flux d'eau moyennes N^a et N^c à travers les couches de diffusion à l'anode et à la cathode. Par convention, elles sont comptées positivement lorsqu'elles sont dirigées de l'électrode vers le canal. N^{prod} désigne le flux d'eau produit à la cathode alors que le flux d'eau traversant la membrane (noté N^m) est égal à N^a .

Les mesures de flux d'eau sont réalisées à différentes densités de courant pour trois configurations thermiques, la température moyenne étant maintenue à $60^\circ C$. Les résultats présentés dans la figure 6.3 montrent que :

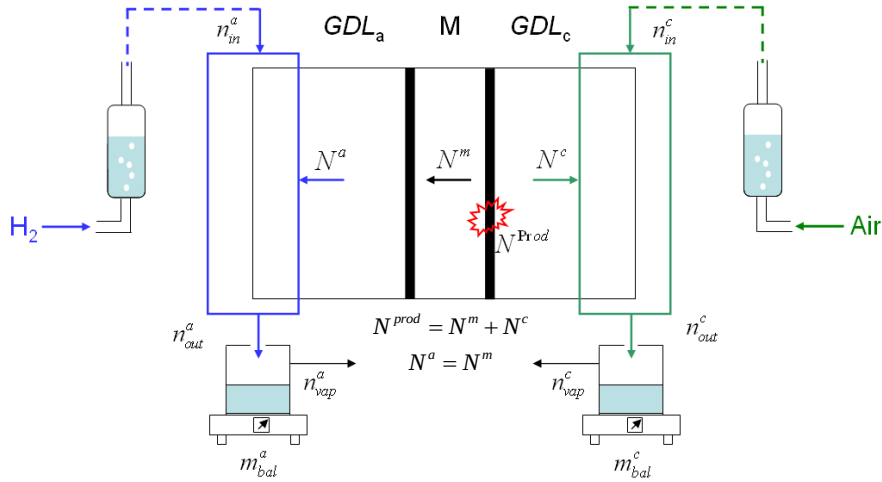


FIG. 6.2 – Banc d’essais développé lors de la thèse d’Anthony Thomas [272] pour une cellule (non-segmentée) de 25 cm^2 . Un bilan massique permet de déterminer les densités de flux d’eau moyennes à l’anode (N^a) et à la cathode (N^c). Elles sont comptées positivement lorsqu’elles sont dirigées depuis l’électrode vers le canal. Les gaz en entrée sont humidifiés à 100% et la température moyenne de la cellule est maintenue à 60°C .

- Lorsque les plaques sont maintenues à la même température (c.-à-d. $T_a = T_c = 60^\circ \text{C}$), les densités de flux N^a et N^c sont positives sur toute la gamme de densité de courant : 50 à 75% de l’eau produite est évacuée à la cathode.
- Lorsque la plaque anodique est maintenue à une température 5°C inférieure à celle de la cathode (c.-à-d. $T_a = 57.5^\circ \text{C} < T_c = 62.5^\circ \text{C}$), N^a est toujours positive et environ deux fois plus élevée que dans le cas où $T_a = T_c$. En dessous de 0.7 A/cm^2 , toute l’eau est évacuée côté anode. Au-delà de 0.7 A/cm^2 , N^a atteint un plateau et la part d’eau évacuée à la cathode croît avec la densité de courant.
- Lorsque la plaque anodique est maintenue à une température 5°C supérieure à celle de la cathode (c.-à-d. $T_a = 62.5^\circ \text{C} > T_c = 57.5^\circ \text{C}$), N^a est toujours négative et N^c supérieure à N^{prod} . Dans ce cas, toute l’eau produite est évacuée à la cathode ainsi qu’une partie de l’eau provenant de l’humidification de l’hydrogène (phénomène d’assèchement).

Ces résultats montrent donc le fort impact de la température sur le transport de l’eau : elle se dirige préférentiellement du côté chaud vers le côté le plus froid de la pile. Cette dépendance entre le flux d’eau et le flux de chaleur est liée à la différence de concentration de vapeur saturante entre les compartiments anodique et cathodique : elle est plus élevée du côté chaud. Ces mécanismes couplés de transferts d’eau et de chaleur seront discutés plus en détail d’un point de vue théorique dans le chapitre 7. A l’aide de notre cellule segmentée, nous avons utilisé différentes configurations thermiques de plaque pour piloter le flux d’eau vers l’anode (si $T_a < T_c$) ou vers la cathode (si $T_a > T_c$) lors d’un fonctionnement en mode bouché.

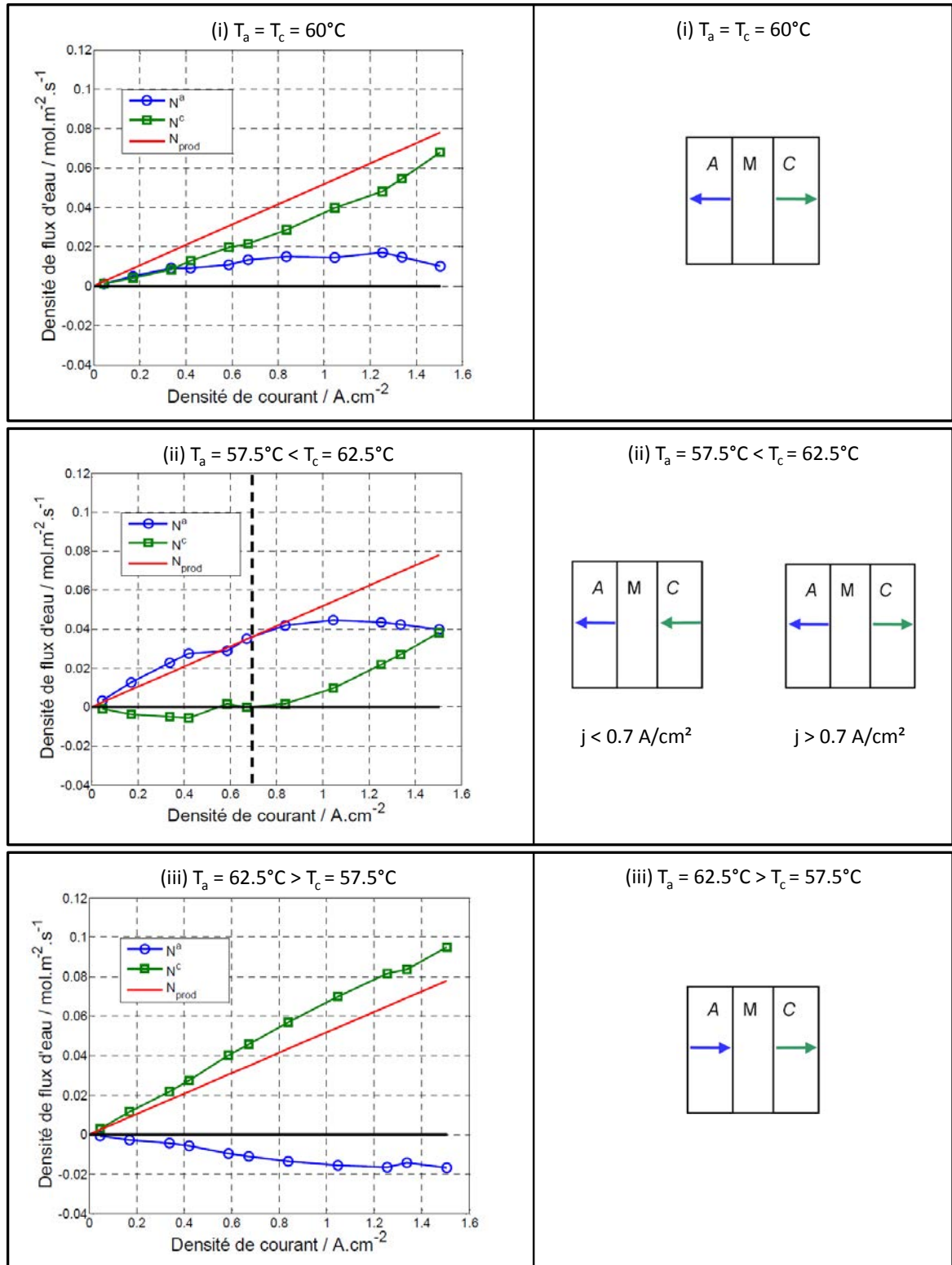


FIG. 6.3 – Résultats issus de la thèse d'Anthony Thomas [272]. Ils présentent les densités de flux (N^a , N^c et N^{prod}) en fonction de la densité de courant pour trois configurations thermiques de plaque. Par convention, les densités de flux d'eau N^a et N^c sont comptées positivement lorsqu'elles sont dirigées de l'électrode vers le canal.

6.2.1 Configurations thermiques utilisées

L'utilisation de deux bains thermostatés indépendants permet de maintenir les plaques (anode et cathode) à des températures différentes ou identiques¹. Le protocole de vieillissement en mode bouché (présenté dans la section 4.2) a été répété pour trois configurations thermiques alors que la température moyenne des plaques reste égale à 65 °C :

- (i) $T_a = T_c$: les plaques anode et cathode sont maintenues à 65 °C ;
- (ii) $T_a < T_c$: la plaque anode est 5 °C plus froide que la plaque cathode (c.-à-d. $T_a=62.5$ °C et $T_c=67.5$ °C) ;
- (iii) $T_a > T_c$: la plaque anode est 5 °C plus chaude que la plaque cathode (c.-à-d. $T_a=67.5$ °C et $T_c=62.5$ °C).

Contrairement à la cellule utilisée par Anthony Thomas [272], nos plaques anode et cathode ne sont pas séparées par un isolant thermique (type PTFE) placé autour de la surface active. Il est donc possible que les températures aux niveaux des canaux ne soient pas strictement égales à celles imposées par les bains thermostatés.

6.2.2 Durée des cycles et évolutions des potentiels locaux

Le tableau 6.1 présente le nombre de cycles ainsi que leurs durées moyennes après 216 heures de fonctionnement en mode bouché. Les résultats montrent clairement que la configuration thermique des plaques affecte fortement la dynamique du *fuel starvation*, avec des variations de 1 à 8 suivant les cas.

Configuration thermique	Nombre de cycles	$\bar{T}$ (s)	RSD (%)
(i) $T_a = T_c$	818	983	46
(ii) $T_a < T_c$	1105	680	17
(iii) $T_a > T_c$	113	6783	22

TABLE 6.1 – Nombre de cycles de purge, durées moyennes ($\bar{T}$) des cycles et leurs écarts-types relatifs (RSD) selon la configuration thermique des plaques après 216 heures de fonctionnement en mode bouché.

6.2.2.1 Plaques isothermes : (i) $T_a = T_c$

Lorsque les plaques sont maintenues à la même température, la durée moyenne des cycles est de 983 secondes avec un écart-type relatif de 46%. La figure 6.5 met en évidence la présence de deux régimes distincts dont les origines sont liées à la quantité d'eau accumulée à l'anode

1. On rappelle que les températures moyennes des plaques sont mesurées à l'aide de sondes de platine fixées aux milieux des plaques de compression en dural.

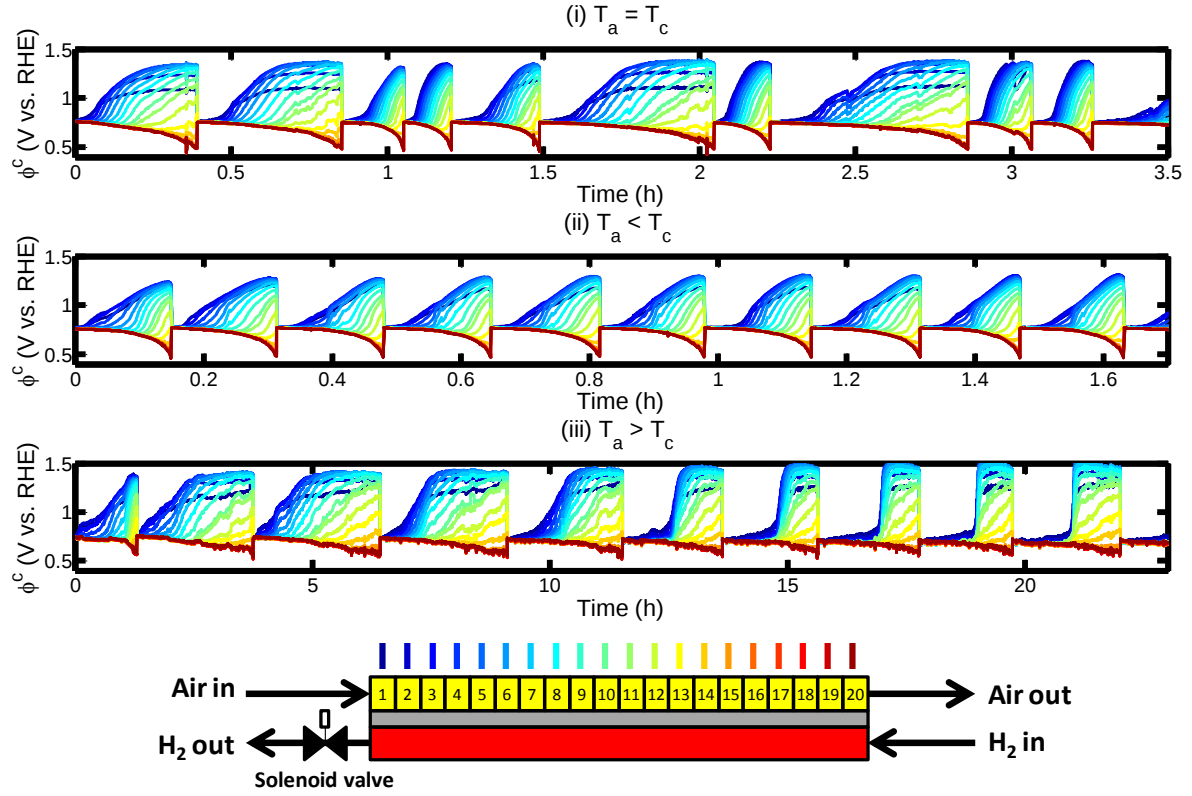


FIG. 6.4 – Évolutions des potentiels locaux à la cathode, selon la configuration thermique, pour les 10 premiers cycles de purge en mode bouché. La sortie hydrogène est ouverte durant 1 seconde lorsque la tension de cellule atteint 0.5 V.

(cf. chapitre 5). A titre de remarque, on vérifie bien que ce protocole de vieillissement conduit à des résultats similaires pour un AME Solvicore et un AME Ion Power (cf. section 4.3) tant du point de vue de la durée des cycles que des évolutions de potentiel.

6.2.2.2 Anode plus froide : (ii) $T_a < T_c$

Pour une anode plus froide, la durée moyenne des cycles est de 680 secondes soit 35% plus rapide que dans le cas isotherme. Par ailleurs, les cycles sont plus réguliers puisque la valeur du RSD vaut 17% contre 46% dans le cas isotherme. Conformément aux résultats présentés dans le chapitre 5, la diminution de la durée des cycles et la baisse de la valeur de RSD traduit une accumulation d'eau plus importante à l'anode, ce qui correspond aux résultats de Thomas et *al.* [150, 272] (cf. figure 6.3).

6.2.2.3 Anode plus chaude : (iii) $T_a > T_c$

Dans le cas d'une anode plus chaude, nous n'observons pas d'eau en sortie hydrogène après les phases de purge, ce qui indique qu'elle est évacuée totalement (du moins pour la phase liquide) à la cathode. Le déficit en hydrogène est donc principalement causé par l'accumulation d'azote pour cette configuration thermique de plaque ce qui est confirmé par des tests où la

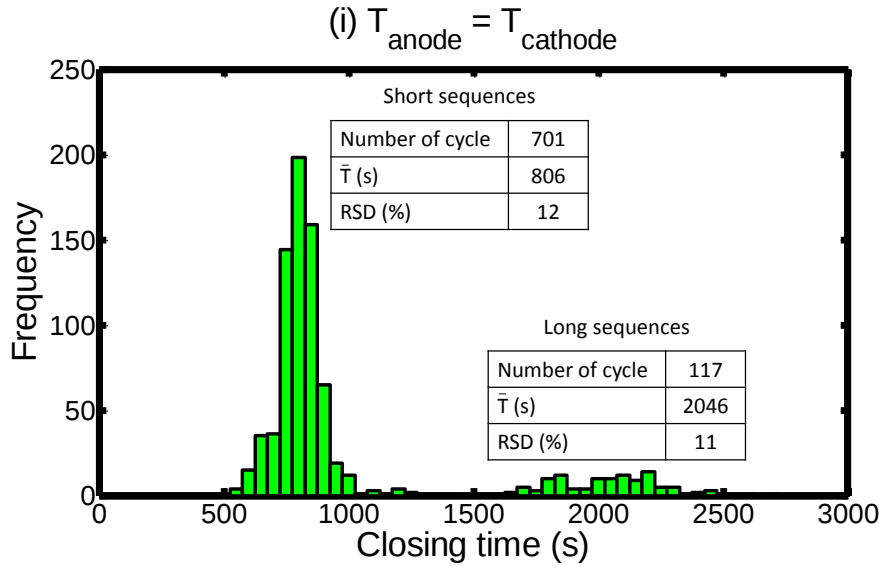


FIG. 6.5 – Distribution des temps de fermeture entre les purges pour un fonctionnement de 216 heures en mode bouché avec la configuration thermique (i) $T_a = T_c$. La largeur des classes est de 50 secondes. On distingue des cycles courts dont la durée est inférieure à 1500 secondes et des cycles plus longs.

cathode est alimentée en oxygène pur plutôt qu'en air (cf. § 6.5.1.3). Comparée à l'eau liquide, l'accumulation d'azote à l'anode est très lente puisque la durée moyenne des cycles dans le cas d'une anode plus chaude est respectivement 7 et 10 fois plus grande que pour les configurations (i) $T_a = T_c$ et (ii) $T_a < T_c$ où la contribution de l'eau est (probablement) dominante.

Il faut noter que cette durée importante des cycles favorise les cinétiques d'oxydation les plus lentes, ce qui laisse le temps d'oxyder les matériaux de la cathode (carbone et platine) en profondeur. C'est une des raisons pour lesquelles les pics de potentiel à la cathode atteignent jusqu'à 1.5 V *vs. RHE* pour $T_a > T_c$ alors qu'ils sont limités à 1.4 V *vs. RHE* lorsque les cycles sont plus courts.

6.2.3 Surface active

La figure 6.6 présente les évolutions de l'ECSA moyenne mesurées toutes les 24 heures pour les 3 configurations thermiques. La chute la plus rapide et la plus importante est obtenue dans le cas où la plaque anode est la plus chaude, soit une baisse de 54% après 216 heures (cf. tableau 6.2). A l'inverse, le fonctionnement avec une plaque anodique plus froide permet de ralentir la chute de l'ECSA.

La figure 6.7 présente les évolutions (toutes les 24 heures) de la distribution de l'ECSA le long de la cathode pour les différentes configurations thermiques. Comparé au cas isotherme, le fonctionnement avec une anode plus froide conduit à une chute de l'ECSA plus lente et moins étendue (près de la sortie hydrogène). Cela s'explique par des pics de potentiel (côté cathode) moins importants pour $T_a < T_c$ (cf. figure 6.4). Pour $T_a > T_c$, les chutes de l'ECSA

Configuration thermique	ECSA BoL (m^2/g_{Pt})	ECSA EoL (m^2/g_{Pt})	Chute de l'ECSA (%)
(i) $T_a = T_c$	47	26	45
(ii) $T_a < T_c$	41	24	43
(iii) $T_a > T_c$	44	20	54

TABLE 6.2 – Valeurs absolues de l'ECSA (en m^2/g_{Pt}) au début (BoL) et à la fin (EoL) du protocole de vieillissement et chute relative de l'ECSA après 216 heures de fonctionnement en mode bouché. Les résultats sont donnés pour les trois configurations thermiques de plaque. Les évolutions relatives sont présentées dans la figure 6.6. Pour le calcul de l'ECSA, on suppose que le chargement en platine est de $0.4 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$ à la cathode.

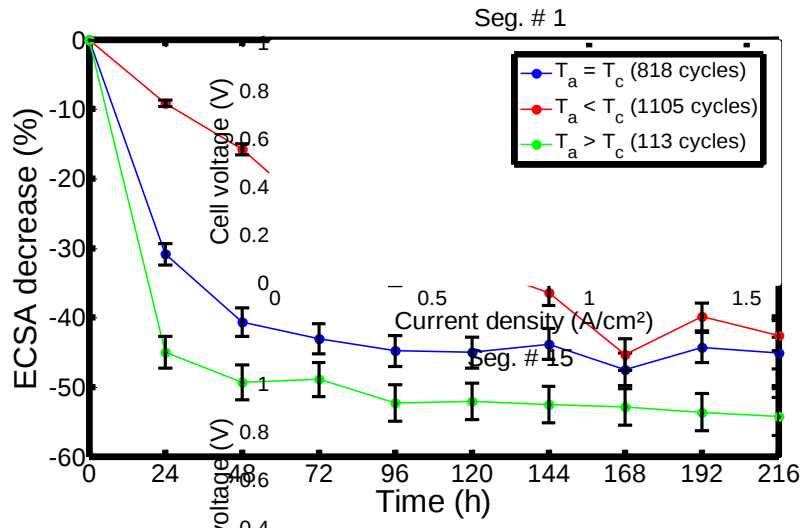


FIG. 6.6 – Évolutions relatives de l'ECSA moyenne au cours du protocole de vieillissement selon la configuration thermique des plaques. Les valeurs absolues en début de vie et à la fin des protocole de vieillissement sont données dans le tableau 6.2.

sont considérables puisqu'elles atteignent 100%² pour les segments n° 2 à 11 après 24 heures de fonctionnement en mode bouché. La longue durée des cycles et les potentiels élevés (c.-à-d. jusqu'à 1.5 V vs. RHE) expliquent cette baisse importante.

Pour les segments correctement alimentés en hydrogène, seule la configuration avec une anode plus froide montre une baisse nette de l'ECSA d'environ 20% après 216 heures. Celle-ci est probablement due à :

- la répétition des variations de potentiel entre 0.5 et 0.75 V : 1105 cycles en 216 heures ;
- une quantité d'eau plus importante à l'anode qui favorise l'oxydation des espèces à la

2. On rappelle que lorsque les dégradations locales sont importantes, la voltampérométrie cyclique ne permet plus d'identifier les pics de désorption de l'hydrogène : la surface active (ECSA) est alors considérée égale à $0 \text{ m}^2/g_{Pt}$.

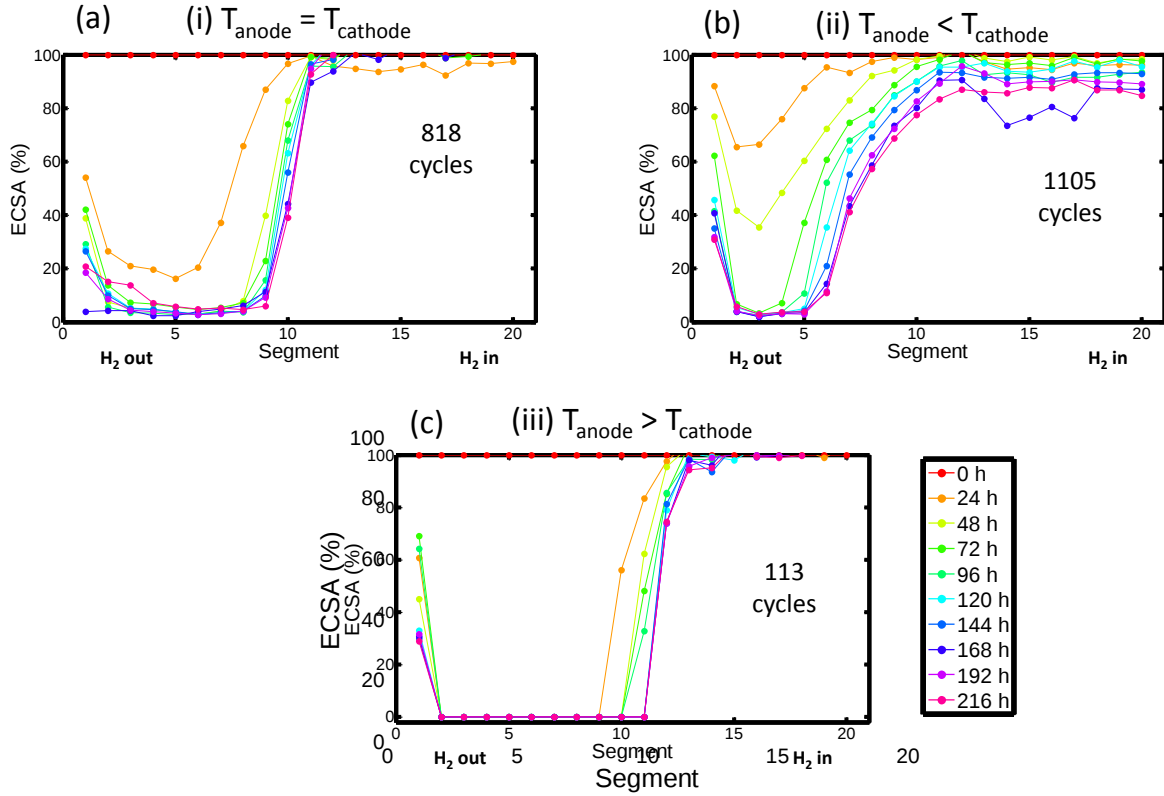


FIG. 6.7 – Distributions de l'ECSA locale (a) $T_a = T_c$ (b) $T_a < T_c$ et (c) $T_a > T_c$. Mesure toutes les 24 heures pendant le protocole de vieillissement.

cathode (notamment carbone et platine) même dans la région correctement alimentée en hydrogène.

6.2.4 Performances

Pour les trois configurations thermiques considérées, la figure 6.8 présente les courbes de polarisation (globales) au début du protocole (c.-à-d. juste après l'étape de conditionnement) et après 216 heures de fonctionnement en mode bouché.

A l'issue du conditionnement (c.-à-d. à 0h), les performances sont identiques dans les trois cas. La faible influence de la température sur les performances, alors qu'il y a plus d'eau à la cathode si $T_a > T_c$ est probablement due à un chargement en platine relativement élevé (supposé égal à $0.4 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$) qui offre une grande surface de réaction et limite les problèmes de diffusion de l'oxygène. A haute densité de courant, on note tout de même que les performances sont légèrement meilleures pour $T_a < T_c$. Dans cette configuration, la diffusion de l'eau vers l'anode est favorisée. Par conséquent, l'humidification de l'anode est meilleure et l'évacuation de l'eau à la cathode est facilitée, ce qui limite les surtensions liées aux problèmes de transport de l'oxygène.

A la fin du protocole, la configuration (iii) $T_a > T_c$ est celle qui présente la chute de per-

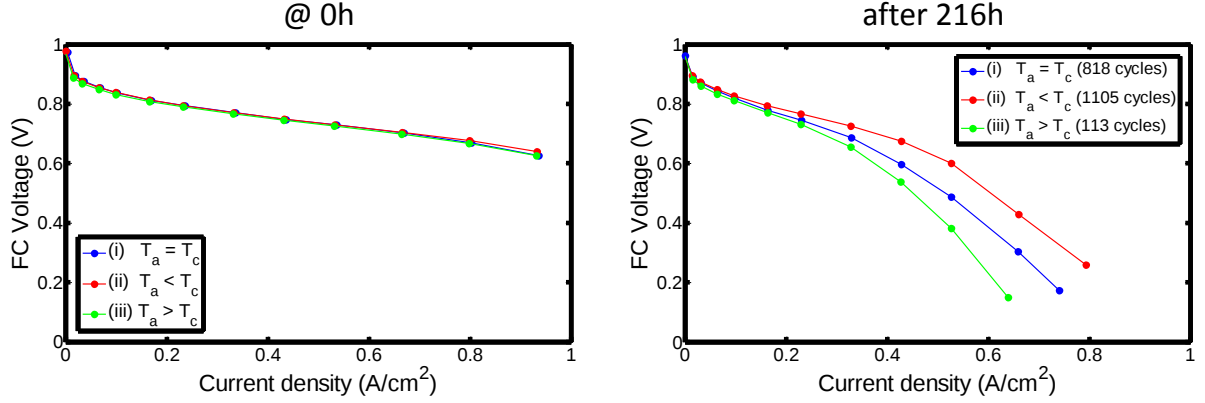


FIG. 6.8 – Courbes de polarisation globales au début du protocole de vieillissement et après 216 heures selon la configuration thermique des plaques.

formance la plus importante malgré une accumulation d'eau limitée à l'anode. À l'inverse, fonctionner avec une anode plus froide limite la chute de performance. Ce comportement paradoxal est lié à la condition choisie pour déclencher la purge (elle se produit lorsque la tension de cellule devient inférieure à 0.5 V). Il s'explique par une durée des cycles plus longue lorsque $T_a > T_c$ (avec des hausses de potentiel à la cathode qui atteignent jusqu'à 1.5 V *vs. RHE*) et donc par des dégradations plus importantes car la chute de l'ECSA est assez bien corrélée au temps passé au dessus de 1.2 V *vs. RHE* (cf. section 5.6). Pour évaluer le gain pratique d'une moindre accumulation d'eau à l'anode lorsque $T_a > T_c$, la section 6.3 présente des protocoles de vieillissement à temps de fermeture imposé (purge toutes les 800 secondes) réalisés pour les configurations thermiques (i) et (iii).

6.2.5 A retenir

Dans cette section, l'utilisation de trois configurations thermiques de plaque a permis de mettre en évidence les contributions relatives de l'eau et de l'azote au *fuel starvation* :

- Le fonctionnement avec une anode plus chaude permet d'éviter l'accumulation d'eau liquide à l'anode et le déficit en hydrogène est lié à l'accumulation d'azote à l'anode. En moyenne près de 7000 secondes sont alors nécessaires pour que l'accumulation d'azote fasse chuter la tension de cellule de 0.75 V à 0.5 V. Des tests en oxygène pur permettent de confirmer la contribution majoritaire de l'azote lorsque $T_a > T_c$ (cf. § 6.5.1.3).
- Pour la configuration (ii) $T_a < T_c$, l'accumulation d'eau liquide à l'anode est favorisée. La durée moyenne des cycles est de 680 secondes soit une durée moyenne 10 fois plus rapide que lorsque $T_a > T_c$. L'accumulation d'eau liquide à l'anode se produit donc avec un temps caractéristique de l'ordre de quelques centaines de secondes alors que l'accumulation d'azote requière plusieurs milliers de secondes.
- Dans le cas isotherme, la durée moyenne des cycles (983 secondes) est du même ordre de grandeur que lorsque $T_a < T_c$ (680 secondes), donc l'accumulation d'eau liquide à l'anode serait la principale cause du *fuel starvation*, sans exclure un rôle éventuel de l'azote (cf. section 6.5).

Le fonctionnement avec $T_a > T_c$ est donc un bon moyen de limiter la présence d'eau à l'anode. Afin de discuter des effets de l'accumulation d'eau et d'azote sur la dégradation de la cathode, des protocoles à temps de fermeture fixé sont présentés dans la section suivante pour les configurations thermiques (i) et (iii).

6.3 Purges à temps de fermeture fixé

Dans cette section, les protocoles de vieillissement à temps de purge imposé sont réalisés pour les configuration (i) $T_a = T_c$ (où l'eau serait la principale cause du *fuel starvation*) et (iii) $T_a > T_c$ (où la contribution de l'azote est majoritaire).

6.3.1 Choix des consignes de purge

Pour les protocoles présentés dans cette section, l'anode est purgée toutes les 800 secondes ou lorsque la tension de cellule atteint 0.5 V. Le choix de ces consignes de purge s'appuie sur les résultats présentés dans la sous-section 6.2.2 (c.-à-d. cas isotherme avec purge de l'anode lorsque la tension de cellule atteint 0.5 V) et rappelés dans le tableau 6.3. L'intervalle de temps retenu (800 secondes) est environ égal à la durée moyenne (sur 216 heures) des cycles courts (806 secondes), plus représentatifs car ils concernent 86% du nombre total de cycle.

Cycles	Courts	Longs	Total
Nombre de cycles	701 (86%)	117 (14%)	818 (100%)
$\bar{T}$ (s)	806	2046	983
RSD (%)	12	11	46

TABLE 6.3 – Tableau récapitulatif des résultats présentés dans la sous-section 6.2.2 où l'anode est purgée lorsque la tension atteint 0.5 V alors que $T_a = T_c$. Pour les cycles courts (c.-à-d. d'une durée moyenne inférieure à 1500 secondes), les cycles longs (c.-à-d. d'une durée moyenne supérieure à 1500 secondes) et l'ensemble des deux : nombre de cycles sur 216 heures, durées moyennes et écarts-types relatifs associés.

En plus d'une consigne sur le temps de fermeture, l'anode est également purgée si la tension de cellule chute en dessous de 0.5 V. Le choix de cette seconde condition est motivé par la présence de quelques cycles (cf. figure 6.5) pour lesquels la chute de tension devient trop importante avant que l'intervalle de temps de 800 secondes soit entièrement écoulé.

6.3.2 Nombre de cycles et évolutions des potentiels locaux

La figure 6.9 présente les évolutions de potentiel lors des 6 premières heures de fonctionnement en mode bouché pour les configurations (i) $T_a = T_c$ et (iii) $T_a > T_c$.

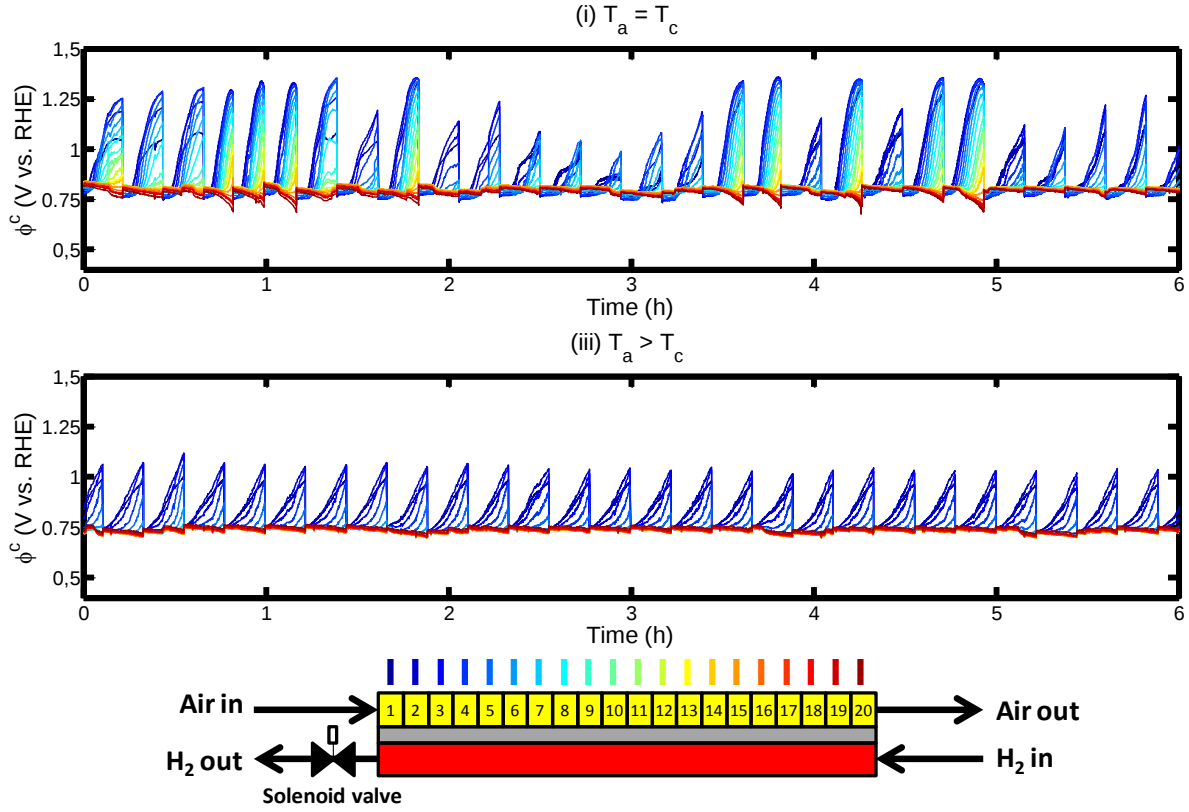


FIG. 6.9 – Potentiels locaux à la cathode pour les 6 premières heures de fonctionnement en mode bouché pour les configurations thermiques (i) $T_a = T_c$ et (iii) $T_a > T_c$. La purge de l'anode est réalisée toutes les 800 secondes ou lorsque la tension de cellule atteint 0.5 V.

6.3.2.1 Nombre de cycles

Malgré le temps de fermeture imposé, le nombre de cycles diffère légèrement selon la configuration thermique (cf. tableau 6.4), 38 cycles de purge supplémentaires étant réalisés dans le cas isotherme. Dans ce cas, c'est une tension inférieure à 0.5 V qui a déclenché la purge de l'anode avant que les 800 secondes ne se soient écoulées.

6.3.2.2 Tension de cellule et potentiels moyens avant la purge

Le tableau 6.4 présente également les tensions de cellule moyennes avant la purge pour les configurations (i) et (iii) :

- Dans le cas isotherme, la tension de cellule moyenne avant la purge est de 0.57 V et son écart-type relatif vaut 15%. L'irrégularité des cycles se manifeste par des hausses hétérogènes de potentiel à la cathode (cf. figure 6.9). Pour certains cycles, les pics de potentiel restent inférieurs à 1.0 V *vs. RHE*. Pour d'autres, ils atteignent jusqu'à 1.5 V *vs. RHE* (cf. tableau 6.5). Pour les segments n° 3 et 4, le potentiel moyen (sur 216 heures) atteint avant la purge est de 1.3 V *vs. RHE*. Le segment n° 1 atteint (en moyenne) une valeur moins élevée (c.-à-d. 1.2 V *vs. RHE*) du fait des inversions de potentiel (cf. tableau 6.5).

Configuration thermique	Nombre de cycles	$\bar{U}$ (V)	RSD (%)
(i) $T_a = T_c$	996	0.57	15
(iii) $T_a > T_c$	958	0.74	2

TABLE 6.4 – Nombre de cycles, tension de cellule moyenne $\bar{U}$ (sur 216 heures) atteinte avant la purge et écarts-types relatifs selon la configuration thermique des plaques.

- Pour la configuration (iii), la chute moyenne de tension sur 800 secondes est inférieure à 20 mV par cycle. Durant ce laps de temps, les potentiels à la cathode augmentent mais ne dépassent pas 0.91 V *vs. RHE* (en moyenne sur 216 heures), y compris pour les quatre segments les plus proches de la sortie hydrogène (cf. tableau 6.5). La valeur maximale de potentiel atteinte au cours des 216 heures de fonctionnement est de 1.24 V *vs. RHE* et elle est obtenue pour le segment n° 3 (cf. tableau 6.5).

Configuration thermique	Segment n°	ϕ_{max}^c (V)	$\bar{\phi}^c$ (V)	RSD (%)
(i) $T_a = T_c$	1	1.49	1.2	14
	2	1.51	1.27	12
	3	1.52	1.3	13
	4	1.53	1.3	13
(iii) $T_a > T_c$	1	1.06	0.88	7
	2	1.19	0.91	10
	3	1.24	0.88	11
	4	1.22	0.82	10

TABLE 6.5 – Potentiels maximum et potentiels moyens (sur 216 heures) atteints à la cathode avant la purge (avec écarts-types relatifs) pour les quatre segments les plus exposés au déficit en hydrogène.

6.3.3 Surface active

La figure 6.10 présente l'évolution de l'ECSA moyenne pour les configurations thermiques (i) $T_a = T_c$ et (iii) $T_a > T_c$. Après 216 heures, la chute de l'ECSA atteint 40% pour la configuration (i) (cf. tableau 6.6). Dans le cas d'un fonctionnement avec une anode plus chaude, la chute de l'ECSA reste négligeable puisqu'elle n'atteint que 2% environ après 216 heures (cf. tableau 6.6).

D'un point de vue local, aucune baisse significative de l'ECSA n'est observée dans le cas d'une anode plus chaude. Comme attendu, la chute de l'ECSA près de la sortie hydrogène est

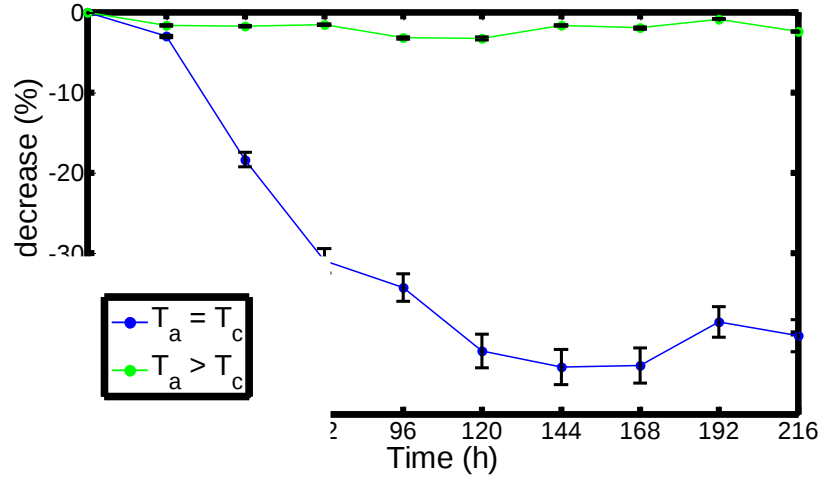


FIG. 6.10 – Évolutions des ESCA globales pour les configurations thermiques (i) $T_a = T_c$ et (iii) $T_a > T_c$. L'anode est purgée toutes les 800 secondes ou lorsque la tension de cellule devient inférieure à 0.5 V.

Configuration thermique	ECSA BoL (m^2/g_{Pt})	ECSA EoL (m^2/g_{Pt})	Chute de l'ECSA (%)
(i) $T_a = T_c$	40	24	40
(iii) $T_a > T_c$	41	40	2

TABLE 6.6 – Valeurs absolues de l'ECSA en début de protocole (BoL) et en fin de protocole (EoL) ainsi que chutes relatives de l'ECSA après 216 heures pour les configurations thermiques (i) $T_a = T_c$ et (iii) $T_a > T_c$.

importante dans le cas isotherme bien que moins élevée comparée au protocole de purge à 0.5 V (cf. sous-section 6.2.3). Cela s'explique par des potentiels qui restent en général inférieurs à 1.1 ou 1.2 V *vs. RHE* lorsque le temps de fermeture de l'anode est imposé (cf. figure 6.9).

6.3.4 Performances

Conformément aux résultats discutés ci-dessus, la chute de performance après 216 heures est importante dans le cas isotherme. Seule une faible baisse est observée pour la configuration (iii).

6.3.5 A retenir

La section 6.2 a permis de montrer que la configuration (iii) se caractérise par une accumulation d'azote à l'anode alors que dans le cas isotherme c'est l'accumulation d'eau liquide qui

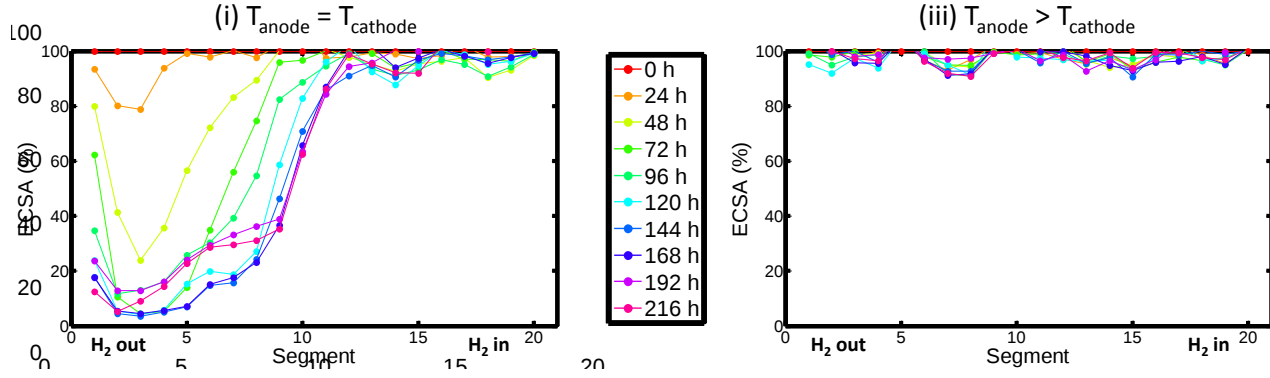


FIG. 6.11 – Évolutions des ESCA locales toutes les 24 heures pour les configurations thermiques (i) $T_a = T_c$ et (iii) $T_a > T_c$. L'anode est purgée à intervalle de temps régulier (800 secondes) ou lorsque la tension de cellule atteint 0.5 V.

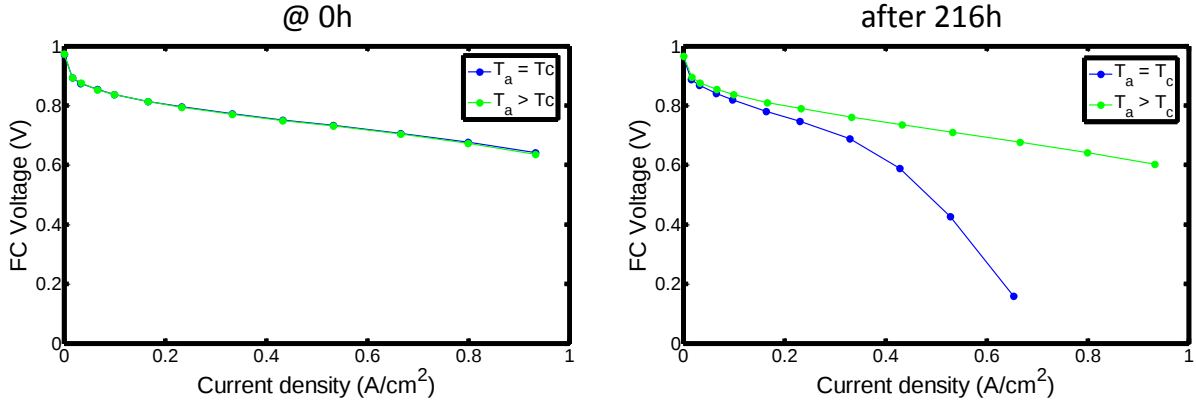


FIG. 6.12 – Courbes de polarisation globales pour les configurations thermiques (i) $T_a = T_c$ et (iii) $T_a > T_c$. (Gauche) résultats au début du protocole de vieillissement (juste après le conditionnement). (Droite) Résultats après 216 heures de fonctionnement en mode bouché. L'anode est purgée toute les 800 secondes ou lorsque la tension de cellule atteint 0.5 V.

contribuerait majoritairement au *fuel starvation*.

Les résultats présentés dans cette section montrent qu'à temps de fermeture fixé, la configuration (iii) permet d'atténuer considérablement les dégradations par rapport au cas isotherme puisque l'accumulation d'azote à l'anode ($T_a > T_c$) est lente devant celle de l'eau ($T_a = T_c$). On peut donc penser qu'en lieu et place d'une purge périodique, une évacuation continue de la faible quantité d'azote accumulée à l'anode permettrait d'éviter le *fuel starvation* si la cellule fonctionne dans la configuration (iii) c.-à-d. $T_a > T_c$. Cette stratégie d'atténuation des dégradations est testée dans la section suivante.

6.4 Stratégies d'atténuation des dégradations

Dans cette section, nous testons un système dit de « micro-fuite » (cf. figure 6.13) qui consiste à évacuer une faible fraction des gaz entre la sortie hydrogène et la vanne solénoïde qui pilote la purge alors que l'anode est maintenue à une température 5 °C supérieure à celle de la cathode. Cela doit permettre d'éliminer l'excès d'azote accumulé à l'anode tout en minimisant les pertes en hydrogène.

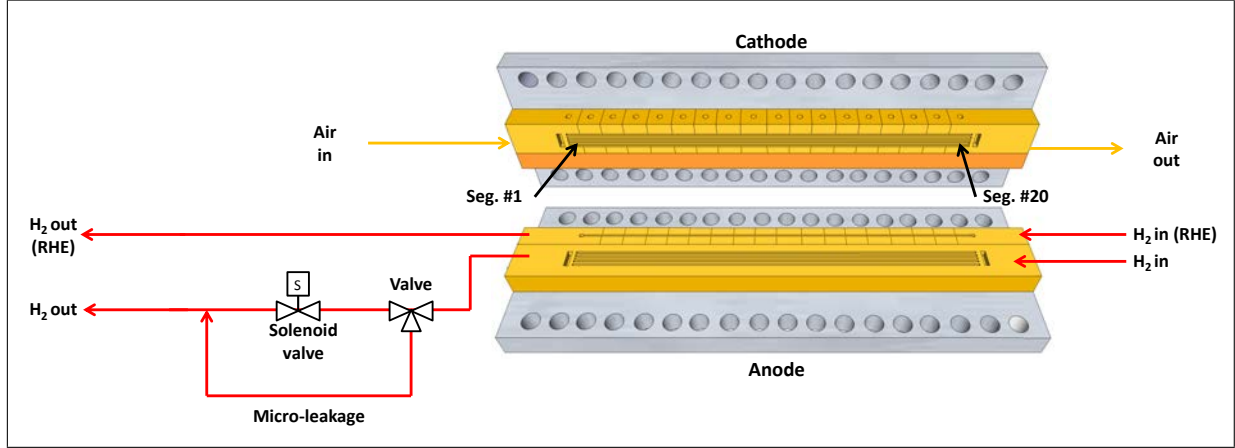


FIG. 6.13 – Cellule segmentée et lignes de gaz (air et hydrogène). Une vanne trois voies placée entre la sortie hydrogène et la vanne solénoïde qui pilote la purge de l'anode, doit permettre d'évacuer l'excès d'azote qui s'accumule à l'anode tout en minimisant les pertes en hydrogène. Le débit de fuite est fixé à 0.15% du débit d'alimentation en hydrogène (qui vaut 7 Nl/h à une stoechiométrie d'hydrogène de 1). L'utilisation de deux bains thermostatés indépendants permet de maintenir la plaque anodique à 67.5 °C et la plaque cathodique à 62.5 °C.

6.4.1 Choix du débit de fuite

Alors que la perméabilité de l'oxygène à travers le Nafion est bien documentée dans la littérature (par exemple dans [282, 290, 291]), peu d'informations sont disponibles pour l'azote. Nous nous sommes toutefois appuyés sur les données de perméabilité de l'azote (K_{N_2} en $mol.m^{-1}.s^{-1}$) à travers du Nafion 117 (mesurées à 60 °C et 1 bar) données par Kocha et al. [193] :

$$K_{N_2} \simeq 15.10^{-10} \text{ mol.m}^{-1}.s^{-1} \quad (6.1)$$

Il est donc possible d'exprimer le flux d'azote (N_{N_2} en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) qui traverse la membrane en fonction de la perméabilité de la membrane (K_{N_2}) et de son épaisseur (e_m considérée comme égale à 25 μm) :

$$N_{N_2} = \frac{K_{N_2}}{e_m} \simeq 6.10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1} \quad (6.2)$$

Avec une surface active $S=30 \text{ cm}^2$ et un volume molaire $V_{N_2}^m$ supposé égal à $27.75 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.mol^{-1}$ à 338 K, on obtient $N_{N_2} \simeq 15 \cdot 10^{-3} \text{ Nl/h}$. Ramené au débit d'alimentation en hydrogène (soit

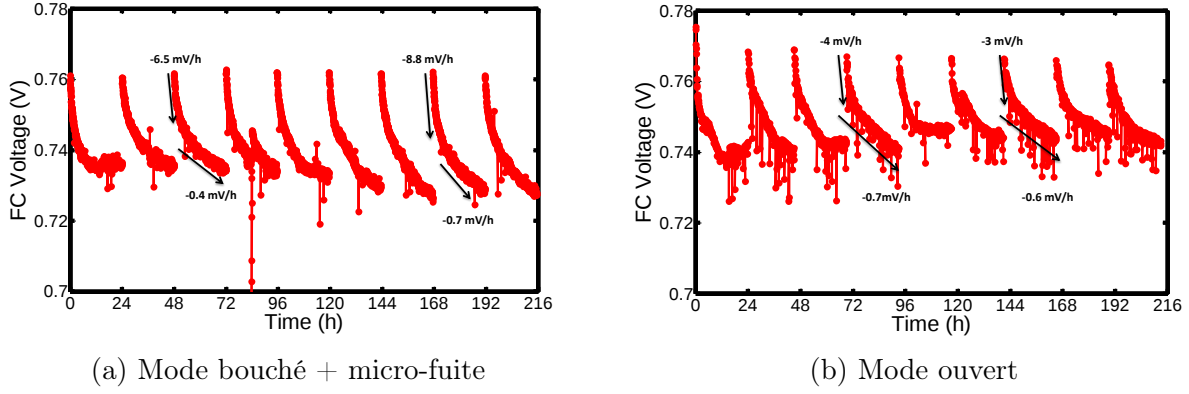


FIG. 6.14 – Évolutions de la tension de cellule sur 216 heures (a) mode bouché avec micro-fuite pour la configuration thermique (iii) (b) mode ouvert dans le cas isotherme (c.-à-d. même protocole de référence que celui présenté dans la section 4.2 mais avec un AME Solvicore H400E).

7 Nl/h pour une stœchiométrie égale 1), le débit de fuite volumique ($\dot{Q}_{fuite}$) nécessaire pour évacuer tout l'azote qui s'accumule à l'anode devient :

$$\dot{Q}_{fuite} \simeq 0.25 \% vol. \quad (6.3)$$

Dans la suite, le protocole de vieillissement avec une anode plus chaude est répété en imposant un débit de fuite moyen (sur 216 heures) de 0.15%³. Cette valeur, légèrement plus faible que celle estimée précédemment (6.3), permet d'étudier le fonctionnement en mode bouché (avec anode plus chaude) lorsqu'une (grande) partie de l'azote est évacuée. Toutefois, les résultats présentés dans la suite montrent que le débit de fuite choisi (c.-à-d. 0.15%) est effectivement insuffisant pour évacuer la totalité de l'azote issu de la cathode et qu'une partie s'accumule aux niveaux des segments les plus proches de la sortie hydrogène. À noter que lors des caractérisations réalisées toutes les 24 heures, l'anode fonctionne en mode ouvert, ce qui assure une évacuation complète de l'azote accumulé avant chaque nouveau cycle de fonctionnement en mode bouché.

6.4.2 Tension de cellule

La figure 6.14a présente les évolutions de la tension de cellule sur 216 heures dans le cas d'un fonctionnement en mode bouché avec micro-fuite. La plaque anodique est de nouveau maintenue à une température 5 °C supérieure à celle de la cathode. Les résultats montrent que la mise en place de la micro-fuite permet de limiter les chutes de tension (qui restent inférieures à 40 mV par 24 heures) ce qui traduit l'absence d'accumulation importante d'azote à l'anode. En effet, on observe uniquement des pertes réversibles (discutées plus en détails dans le paragraphe 4.2.1.1) qui disparaissent après les phases de caractérisation. Au delà de la 72^e heures, ces pertes deviennent un peu plus importantes que celles obtenues pour le protocole de référence en mode ouvert (cf. figure 6.14b). Elles sont probablement causées par une légère accumulation d'azote due au faible débit de fuite choisi, confirmée par l'évolution des densités de courant locales.

3. Le débit de fuite est obtenu en estimant le volume de gaz extrait par la micro-fuite durant 3 heures. La mesure est répétée pour 6 des 9 cycles de fonctionnement de 24 heures.

6.4.3 Densités de courant

La figure 6.15 présente les densités de courant locales sur 48 heures pour le fonctionnement en mode bouché avec micro-fuite. Pour les segments n° 3 à 19, on observe peu de variations et la moyenne des densités de courant pour ces segments vaut environ 330 mA/cm^2 (autant que le courant global imposé par la charge).

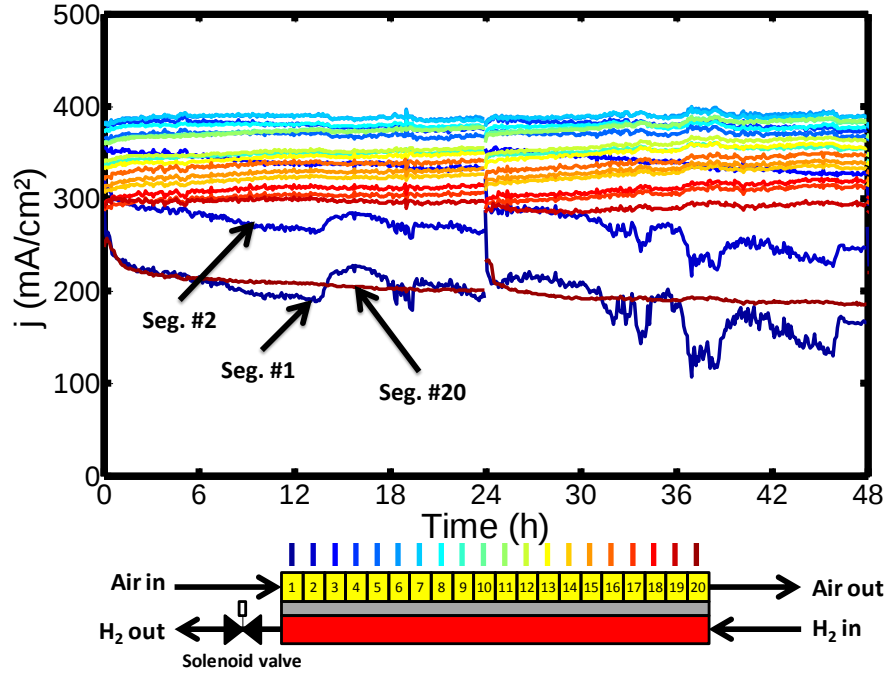


FIG. 6.15 – Évolution des densités de courant locales sur les 48 premières heures pour le fonctionnement en mode bouché avec micro-fuite (à 0.15% du débit d'alimentation en hydrogène). La plaque distributrice côté anode est 5°C plus chaude que celle côté cathode.

Pour les segments n° 1, 2 et 20, les chutes de courant sont réversibles puisque les performances semblent retrouvées après l'étape de caractérisation (à $t = 24\text{h}$). Comme présenté dans le chapitre 4 (cf. § 4.2.1.2), la chute de courant du segment n° 20 (entrée hydrogène) est probablement liée à l'alimentation de l'anode en hydrogène sec. Pour les segments n° 1 et 2 (près de la sortie hydrogène), les tendances sont à la baisse malgré d'importantes fluctuations. Ces baisses de performance proviennent probablement d'une accumulation d'azote dans cette région, le débit de fuite étant insuffisant pour évacuer la quantité qui traverse la membrane de la cathode vers l'anode. Les fluctuations pourraient quant à elles être liées à l'écoulement de l'azote ou à la présence d'une faible quantité d'eau liquide dans les canaux, même lorsque $T_a > T_c$ (cf. § 6.5.1.3).

6.4.4 Potentiels locaux et corrosion du carbone

La figure 6.16 présente l'évolution des potentiels locaux à la cathode ainsi que la concentration de CO_2 en sortie air. Les résultats sont présentés pour les 24 premières heures de fonctionnement. Aucune hausse de potentiel à la cathode n'est observée et les valeurs restent

proches de la tension de cellule. Sur l'ensemble du protocole, la concentration de CO_2 fluctue entre 0 et 5 ppm alors qu'elle atteint jusqu'à 40 ppm en l'absence de micro-fuite, ce qui indique que la cinétique de corrosion du carbone reste limitée. Ce dernier point est confirmé par les variations de l'ECSA.

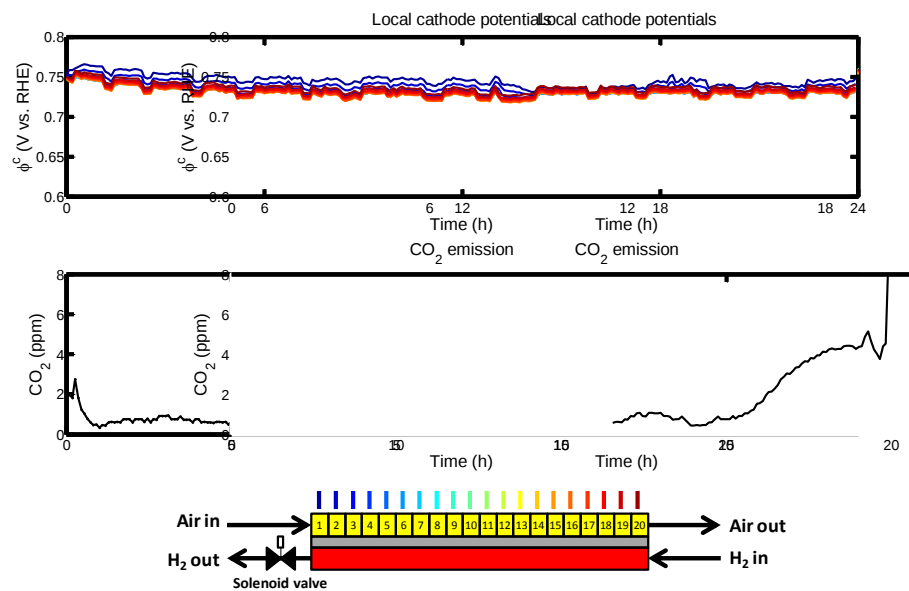


FIG. 6.16 – Potentiels locaux à la cathode et concentration de CO_2 en sortie cathode (pour un débit d'air de 28 Nl/h) durant les 24 premières heures. La sortie hydrogène est maintenue fermée alors qu'une micro-fuite permet d'évacuer l'excès d'azote accumulé à l'anode.

6.4.5 Surface active

ECSA BoL (m^2/g_{Pt})	ECSA EoL (m^2/g_{Pt})	Chute de l'ECSA (%)
43	40	7

TABLE 6.7 – Valeurs moyennes de l'ECSA (en m^2/g_{Pt}) au début (BoL) et à la fin (EoL) du protocole de vieillissement en mode bouché avec micro-fuite ainsi que chute relative après 216 heures.

La figure 6.17 présente les évolutions locales de l'ECSA dans le cas de la micro-fuite. Après 216 heures, on observe une légère chute de l'ECSA répartie de manière quasiment homogène le long de la cathode. Toutefois, l'incertitude qui accompagne la mesure rend difficile l'interprétation de cette baisse bien qu'elle semble plus marquée pour les segments n° 1 à 3 (cf. figure 6.17b). Pour ces segments, situés près de la sortie hydrogène, la dégradation est probablement liée à l'accumulation prolongée d'azote. D'un point de vue global, la chute de l'ECSA moyenne s'élève à 7% après 216 heures de fonctionnement (cf. tableau 6.7).

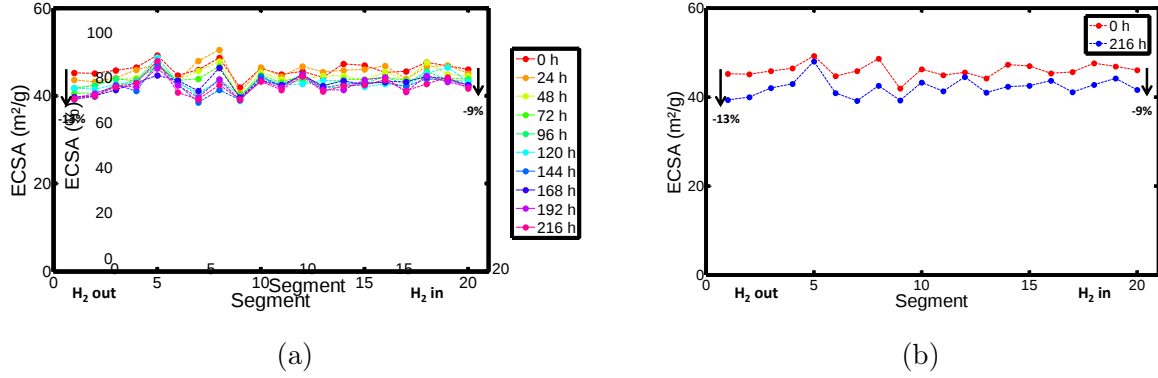


FIG. 6.17 – Distributions de l'ECSA locale dans le cas d'un fonctionnement en mode bouché avec micro-fuite (a) toutes les 24 heures (b) après le conditionnement (0h) et après 216 heures.

6.4.6 Performances

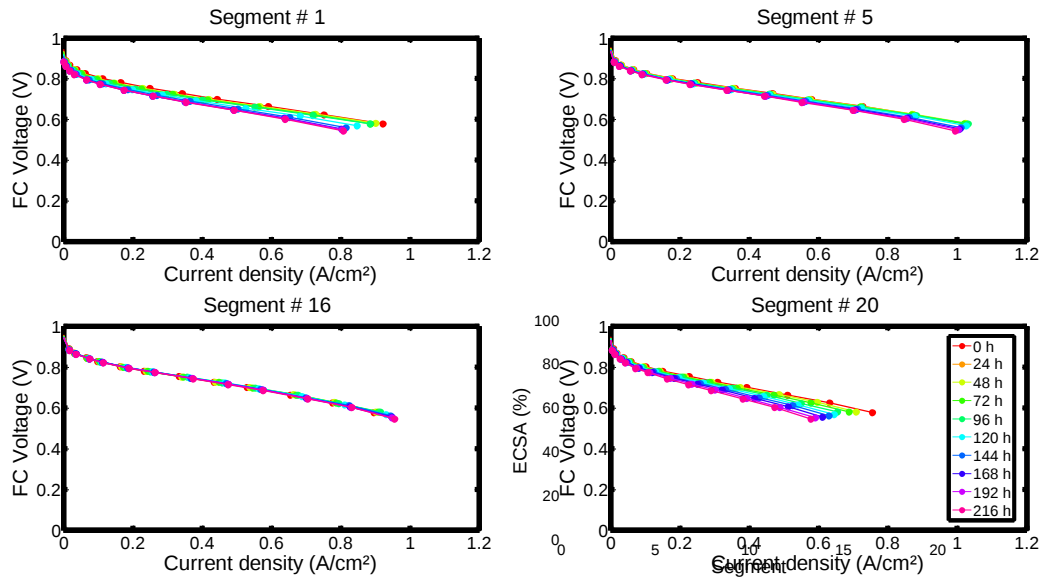


FIG. 6.18 – Courbes de polarisation mesurées toutes les 24 heures pour les segments n° 1 et 5 situés près de la sortie hydrogène et les segments n° 16 et 20 situés près de l'entrée hydrogène.

Pour les segments n° 3 à 19, on n'observe aucune chute de performance après 216 heures de fonctionnement. Pour le segment n° 1 (sortie hydrogène), les performances diminuent légèrement au cours du temps suite à l'accumulation prolongée d'azote qui provoque des dégradations irréversibles au cours du temps. Pour le segment n° 20, la baisse de performance est similaire à celle observée pour un fonctionnement en mode ouvert avec un AME Ion Power (cf. chapitre 4) et elle est attribuée à l'utilisation d'hydrogène sec.

6.5 Synthèse sur les contributions de l'eau et de l'azote

Dans les sections 6.2 et 6.3 nous montrons l'influence du profil de température (dans la direction perpendiculaire aux électrodes) sur le flux d'eau en cœur de pile et donc sur la dynamique du *fuel starvation* en mode bouché. Le fonctionnement avec une plaque anodique plus froide favorise l'accumulation d'eau liquide à l'anode. A l'inverse, une plaque anodique plus chaude limite l'accumulation d'eau liquide à l'anode et l'azote devient alors la principale cause du déficit en hydrogène. Dans cette configuration, une micro-fuite permet d'évacuer l'excès d'azote, ce qui atténue considérablement les dégradations à la cathode (cf. section 6.4).

Dans la littérature, les résultats sont contradictoires et les contributions respectives de l'eau et de l'azote au déficit en hydrogène sont encore aujourd'hui discutées (cf. section 6.1). Afin de confronter nos résultats à ceux de la littérature et vérifier les éventuels rôles de l'azote sur la dynamique du *fuel starvation*, le compartiment cathodique de la cellule est alimenté successivement en air puis en oxygène pur pour les trois configurations thermiques de plaque présentées dans la section 6.2.

6.5.1 Air vs. oxygène pur

Pour les trois configurations thermiques étudiées, l'air et l'oxygène en entrée cathodique sont humidifiés à 70% HR. Afin de ne pas modifier la nature des écoulements à la cathode, le débit en entrée est identique pour l'air et l'oxygène (environ 50 *Nl/h*). Le compartiment anodique est quant à lui purgé lorsque la tension de cellule atteint 0.5 V. Les autres conditions de fonctionnement sont similaires à celles données dans la section 4.3.

6.5.1.1 Plaques isothermes : (i) $T_a = T_c$

Comme attendu, on observe une légère amélioration des performances lorsque la cellule est alimentée en oxygène : en début de vie la tension de cellule passe alors de 0.77 V (en air) à 0.80 V (en oxygène) à une densité moyenne de courant de 0.33 *A/cm²* (cf. figure 6.19).

En air, 4 cycles de purge sont accomplis après 1.2 heures de fonctionnement. Pour ces cycles, le temps moyen pour que la densité de courant du segment n° 1 (situé le plus proche de la sortie hydrogène) devienne nulle est d'environ 300 secondes. Ensuite, le phénomène se propage aux segments suivants (n° 1 à 10) avec un intervalle moyen de 50 secondes/segment.

En oxygène, la dynamique du déficit en hydrogène est différente du cas en air. Pour la durée considérée (c.-à-d. 1.2 heures), aucune purge de l'anode n'est effectuée puisque la tension de cellule n'a chuté que de 10 *mV* entre le début et la fin du test : elle passe de 0.80 à 0.79 V. Ces observations confirment donc celles faites par Yu et *al.* [195] (cf. section 6.1). Cependant, les mesures locales de densité de courant et de potentiel à la cathode nous permettent d'affirmer que le déficit en hydrogène s'installe mais avec des temps caractéristiques (chute de la densité de courant et augmentation de potentiel) qui sont environ 5 fois supérieurs à ceux observés en air. Pour expliquer ces différences, plusieurs scénarios sont proposés dans la sous-section 6.5.2.

6.5.1.2 Anode plus froide : (ii) $T_a < T_c$

La figure 6.20 présente les évolutions des densités de courant et des potentiels locaux à la cathode dans le cas d'une alimentation en air et en oxygène lorsque la plaque de l'anode est

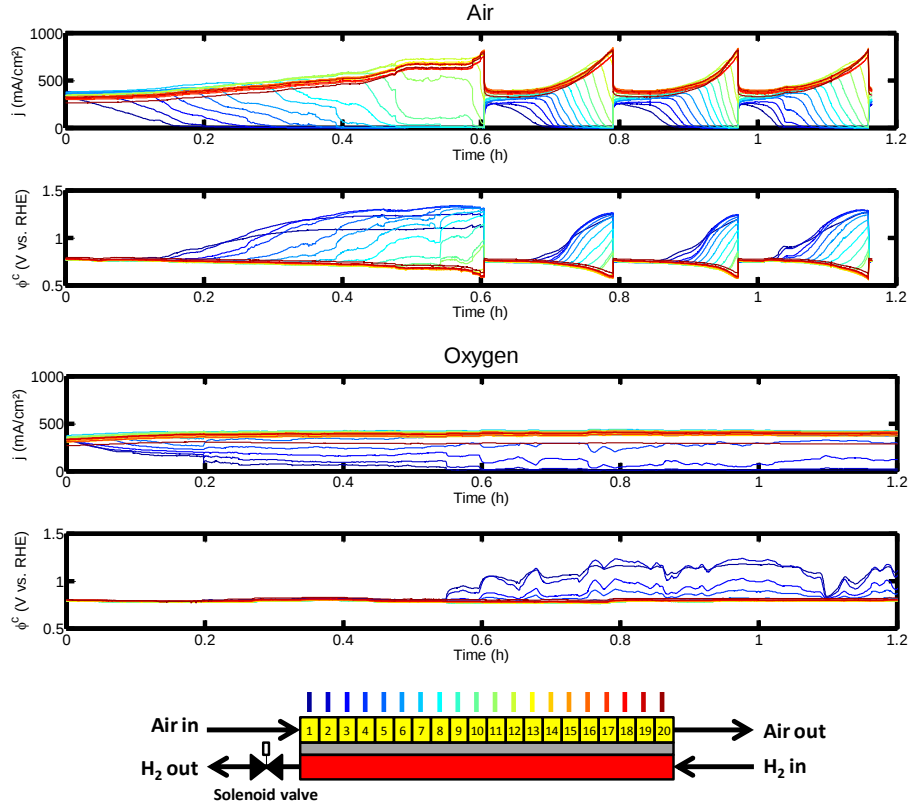


FIG. 6.19 – Évolutions des densités de courant locales et des potentiels locaux à la cathode lorsque la cathode est alimentée en air et en oxygène pur dans la configuration thermique où $T_a = T_c$. A l'entrée de la cathode l'air et l'oxygène sont humidifiés à 70% HR alors que le débit est maintenu constant dans les deux cas (environ 50 Nl/h). La tension de cellule nécessaire au déclenchement de la purge (0.5 V) est atteinte uniquement dans le cas d'une alimentation en air. La densité de courant moyenne est maintenue à 0.33 A/cm^2 pour les deux tests.

maintenue à une température 5 °C inférieure à celle de la cathode. Après 1 heure de fonctionnement en mode bouché, un seul cycle de purge est réalisé dans le cas d'une alimentation en oxygène contre six cycles de purge en air.

En air, 250 secondes sont (en moyenne) nécessaires pour que la densité de courant du segment n° 1 (situé le plus proche de la sortie hydrogène) atteigne 0 mA/cm^2 . Le phénomène se propage ensuite aux autres segments (jusqu'au segment n° 12) avec un intervalle d'environ 30 secondes/segment. Ces baisses de courant sont compensées par une augmentation de la densité de courant dans la zone correctement alimentée en hydrogène qui peut atteindre jusqu'à 1000 mA/cm^2 en fin de cycle. Les augmentations de potentiel débutent quant à elle environ 60 secondes (en moyenne) après le début du cycle.

En oxygène, la densité de courant du premier segment devient nulle environ 300 secondes après le début du cycle (contre 250 secondes en air). Ensuite, le phénomène se propage au rythme de 30 secondes/segment pour les segment n° 1 à 5 soit avec un intervalle identique à celui observé en air. La baisse de la densité de courant semble ralentir pour les segments suivants : plus de 500 secondes séparent les moments où la densité de courant des segments

n ° 15 et 16 deviennent nulles. Contrairement au cas en air, les segments correctement alimentés en hydrogène produisent plus de courant (jusqu'à 2500 mA/cm^2 aux niveaux des segment n ° 19 et 20) car la plus grande pression partielle d'oxygène limite les surtensions d'activation. Cela explique la longue durée des cycles sous oxygène puisque la chute de tension est moins rapide que dans le cas en air. De ce fait, l'augmentation des potentiels débute 300 secondes après le début du cycle contre 60 secondes seulement lorsque la cellule est alimentée en air.

Bien que la durée des cycles soit différente pour l'air et pour l'oxygène, l'évolution des densités de courant locales montre des temps caractéristiques très proches (du moins pour les 5 premiers segments). Ces résultats indiquent donc que dans les deux cas, c'est l'accumulation d'eau liquide dans les canaux qui est majoritairement responsable du déficit en hydrogène lorsque $T_a < T_c$. L'augmentation de la durée des cycles ne semble due qu'au meilleur fonctionnement des segments correctement alimentés en hydrogène.

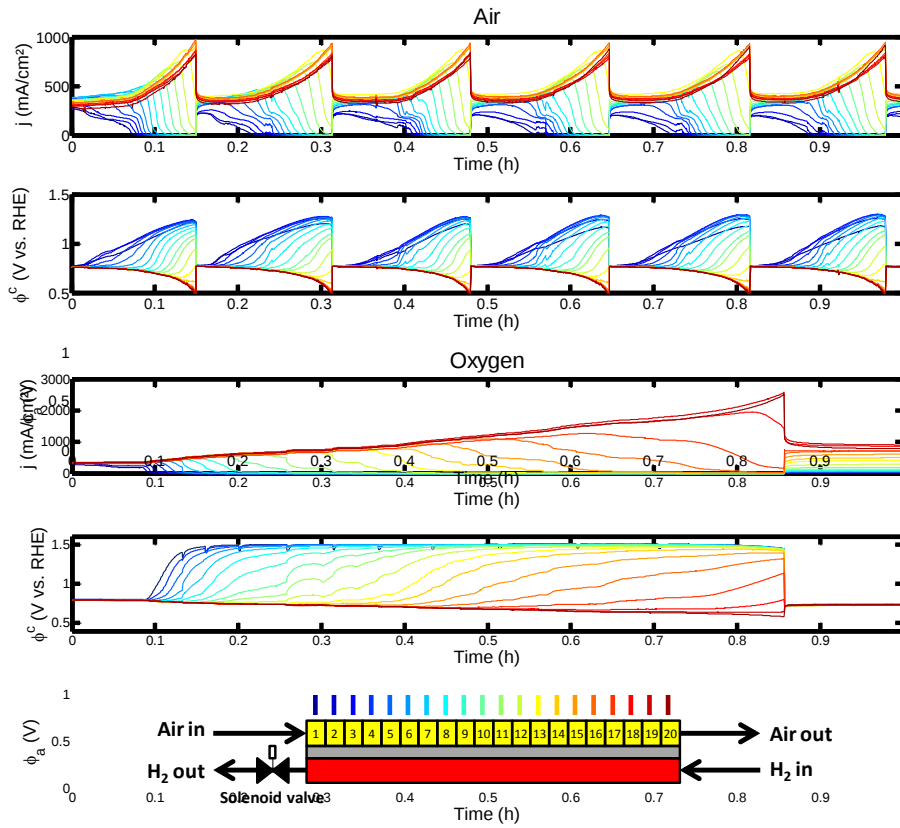


FIG. 6.20 – Évolutions des densités de courant locales et des potentiels locaux à la cathode lorsque la cathode est alimentée en air et en oxygène pur dans la configuration thermique où $T_a < T_c$.

6.5.1.3 Anode plus chaude : (iii) $T_a > T_c$

La figure 6.21 présente l'évolution des densités de courant et des potentiels locaux à la cathode durant les 10 premières heures de fonctionnement dans la configuration thermique où $T_a > T_c$. Les résultats montrent qu'en l'absence d'azote côté cathode, il n'y a pas de chute nette de la tension de cellule sur les 10 premières heures de fonctionnement. Néanmoins, on observe

une fluctuation des potentiels (qui restent toutefois inférieurs à 1.1 V vs. RHE) au-delà de la 3^e heure de fonctionnement et ce pour les quatre segments les plus proches de la sortie hydrogène. Ces variations de potentiel sont sans doute liées à la présence d'une faible quantité d'eau liquide près de la sortie hydrogène ou à l'accumulation des polluants de l'hydrogène (azote, gaz rare, etc), dont les effets ne sont visibles qu'après plusieurs heures (cf. la lente baisse de la densité de courant aux niveaux des segments n° 1 et 2). Ces résultats semblent confirmer que l'azote joue un rôle prépondérant dans le déficit en hydrogène pour $T_a > T_c$ alors que la contribution de l'eau liquide est bien moins importante bien que (éventuellement) présente.

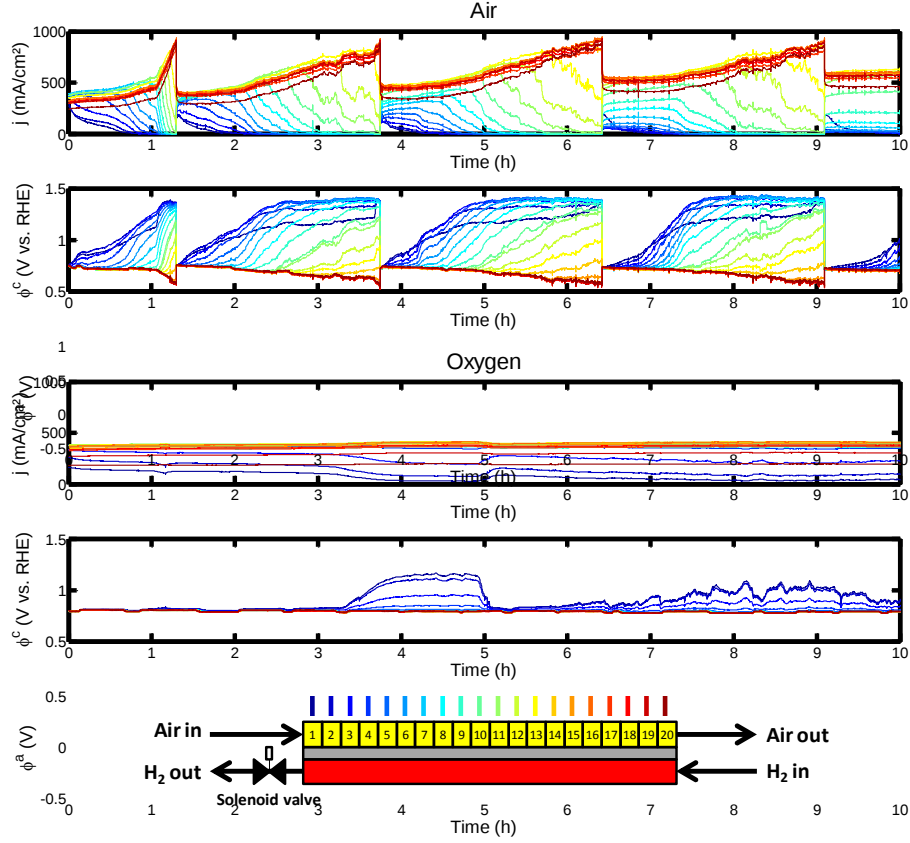


FIG. 6.21 — Évolutions des densités de courant locales et des potentiels locaux à la cathode lorsque la cathode est alimentée en air et en oxygène pur dans la configuration thermique où $T_a > T_c$.

6.5.2 Scénarios possibles

Les résultats présentés dans la sous-section 6.5.1 montrent donc que la contribution de l'eau est majoritaire dans le cas où $T_a < T_c$. A l'inverse, les tests en air et en oxygène montrent que l'azote est la principale cause du déficit en hydrogène lorsque $T_a > T_c$. Ces observations sont donc cohérentes avec celles des sections 6.2, 6.3 et 6.4.

Néanmoins, l'utilisation d'oxygène modifie considérablement la dynamique du *fuel starvation* dans le cas isotherme (c.-à-d. $T_a = T_c$) ce qui corrobore les observations faites par d'autres auteurs (cf. section 6.1) et pose la question des rôles respectifs de l'azote et de l'eau dans le

déficit en hydrogène. Pour tenter de comprendre les différences observées lors des tests en air et en oxygène, quelques explications sont proposés (cf. § 6.5.2.1 et § 6.5.2.2)

6.5.2.1 Effets combinés de l'eau et de l'azote

L'accumulation d'eau liquide a lieu dans les canaux de l'anode quelle que soit le gaz qui alimente la cathode (air ou oxygène). Cette hypothèse est confirmée par (i) les résultats expérimentaux du chapitre 5 qui montrent l'influence de la profondeur des canaux et celle de l'épaisseur de la GDL sur la dynamique du déficit en hydrogène et (ii) par les résultats d'une modélisation des mécanismes de transport de l'eau présentés dans le chapitre 7.

L'accumulation de l'azote se ferait quant à elle au niveau de la GDL (dans la zone délaissée par l'hydrogène) et (éventuellement) des canaux ce qui empêcherait le passage de l'hydrogène vers les sites réactionnels dans cette région. En l'absence d'azote (alimentation en oxygène), la cellule peut continuer à fonctionner malgré la présence d'eau liquide dans les canaux : l'hydrogène atteint les zones réactionnelles en diffusant dans le plan de la GDL et dans les canaux à travers les gouttes, ce qui limite les chutes de performance comparées à celles obtenues en air.

Pour donner un ordre de grandeur du débit d'azote qui traverse la membrane depuis la cathode vers l'anode, on s'appuie sur la dynamique du *fuel starvation* lorsque $T_a > T_c$ où la contribution de l'azote est majoritaire (cf. figure 6.21) : environ 2600 secondes sont nécessaires pour que la densité de courant du segment n° 1 (proche de la sortie anode) atteigne 0 mA/cm^2 .

Dans le cas isotherme (cf. figure 6.19), la densité de courant du segment n° 1 devient nulle après 300 secondes environ. En supposant que le débit d'azote qui traverse la membrane est similaire à celui dans la configuration où $T_a > T_c$, la part d'azote dans le bouchage du segment n° 1 est d'environ 11% quelque soit le volume considéré (c.-à-d. canaux ou canaux+GDL). Toutefois, cette différence n'est pas suffisante pour expliquer à elle seule pourquoi les temps caractéristiques du déficit en hydrogène augmentent environ d'un facteur 5 lorsque la cathode est alimentée en oxygène. Une autre explication possible est que l'utilisation d'oxygène modifie significativement le fonctionnement de la cellule et donc la dynamique du *fuel starvation*.

6.5.2.2 L'utilisation d'oxygène affecte le fonctionnement de la cellule

Le paragraphe 6.5.1.2 a montré que l'utilisation d'oxygène s'accompagne d'une augmentation de la durée des cycles qui semble due à un meilleur fonctionnement des segments amonts. Par ailleurs, fonctionner en oxygène modifierait également la thermique de la pile et donc le transport de l'eau en cœur de pile. La section 6.2 a déjà mis en évidence l'impact de la température sur les flux d'eau et ces observations expérimentales sont complétées par les résultats du modèle de transport de l'eau présenté dans le chapitre 7. Celui-ci montre qu'il existe une différence de température de quelques degrés entre les électrodes et les plaques distributrices. Cette différence de température se traduit par un flux d'eau vapeur entre les électrodes (plus chaudes) et les canaux (à travers les GDL) même lorsque le milieu est saturé.

Un modèle thermique 1D présenté dans le chapitre 7 (cf. sous-section 7.2.2) permet d'estimer la température locale des électrodes à partir de la tension de cellule et de la densité de courant. Sa résolution montre que le fonctionnement en air conduit à une température des électrodes environ 10% supérieure à celle calculée en oxygène. Comme nous le verrons dans le chapitre 7,

cela se traduit donc par un flux massique de vapeur d'eau depuis l'électrode vers les canaux (à travers la GDL) plus faible pour une alimentation en oxygène, ce qui limite l'accumulation d'eau liquide dans les canaux de l'anode. Cette dépendance entre le flux de chaleur et le flux d'eau pourrait elle aussi expliquer en partie pourquoi la dynamique du *fuel starvation* est (dans le cas isotherme) plus lente pour les tests en oxygène.

6.6 Conclusion

Alors que les contributions de l'eau et de l'azote restent discutées dans la littérature (cf. section 6.1), nous avons montré dans la seconde partie de ce chapitre (cf. section 6.2) que l'eau et l'azote participent au déficit en hydrogène (en mode bouché) avec différents temps caractéristiques. Ce résultat s'appuie sur l'influence du profil de température (dans la direction perpendiculaire à la membrane) sur le flux d'eau. Celui-ci s'établit préférentiellement vers le côté le plus froid. Lorsque la température de la plaque anodique est 5 °C plus basse que celle de la cathode, l'accumulation d'eau liquide à l'anode est favorisée et la durée moyenne des cycles (nécessaire pour que la tension de la cellule atteigne 0.5 V) est de quelques centaines de secondes. A l'inverse, dans le cas d'une anode 5 °C plus chaude que la cathode, il n'y a (presque) plus d'accumulation d'eau liquide à l'anode et la durée moyenne des cycles est de plusieurs milliers de secondes : dans cette configuration, l'accumulation d'azote à l'anode devient la principale cause du déficit en hydrogène.

Le fonctionnement avec une anode plus chaude permet donc de limiter considérablement l'accumulation d'eau à l'anode. Afin de tirer le meilleur profit de cette moindre accumulation d'eau à l'anode lorsque $T_a > T_c$, des protocoles de purge à intervalle fixe ont été développés dans la troisième partie de ce chapitre (cf. section 6.3). Les résultats montrent qu'une évacuation périodique de l'azote (toutes les 800 secondes) permet de limiter fortement les dégradations comparées à celles engendrées dans le cas isotherme (c.-à-d. là où la contribution de l'eau au *fuel starvation* est majoritaire).

Ces différentes observations nous ont conduit à tester une méthode qui permet d'atténuer les dégradations en mode bouché (cf. section 6.4). Elle s'appuie sur un fonctionnement avec une anode plus chaude (pour éviter l'accumulation d'eau liquide à l'anode) alors qu'un système de micro-fuite permet d'évacuer (une partie de) l'azote qui s'accumule à l'anode. Sur 216 heures de fonctionnement, aucune purge de l'anode n'a été effectuée mais les étapes de caractérisations (en mode ouvert) réalisées toutes les 24 heures permettent toutefois d'évacuer la totalité de l'azote présent à l'anode. Le tracé des courbes de polarisation ainsi que le suivi de l'ECSA ont montré de faibles dégradations localisées aux extrémités (c.-à-d. segments n° 1-2 : sortie hydrogène et segment n° 20 : entrée hydrogène). Bien évidemment, cette méthode pourrait être optimisée pour évacuer la quantité exacte d'azote qui s'accumule à l'anode quel que soit le point de fonctionnement et limiter voire supprimer les dégradations résiduelles observées.

Ainsi, les chapitres 5 et 6 ont montré combien la gestion de l'eau joue un rôle majeur dans le déficit en hydrogène bien que la contribution de l'azote ne soit pas encore clairement identifiée (cf. section 6.5). Afin de compléter ces observations, le chapitre suivant présente différents modèles théoriques qui visent à identifier les principaux mécanismes de transport de l'eau à travers la membrane lors du fonctionnement en mode bouché.

Chapitre 7

Modélisation pseudo-2D du transport de l'eau en cœur de pile

Sommaire

7.1 Synthèse bibliographique	192
7.2 Modèle pseudo-2D non-isotherme	193
7.2.1 Présentation et hypothèses	193
7.2.2 Modèle thermique	194
7.2.3 Transport de l'eau en phase vapeur dans les GDL	197
7.2.4 Transport de l'eau dans la membrane	199
7.2.5 Bilans d'eau dans les canaux	201
7.3 Résultats et discussions	202
7.3.1 Distribution de la température moyenne de l'AME	202
7.3.2 Longueur de canal noyé à l'anode	203
7.3.3 Influence de la profondeur des canaux	205
7.3.4 Influence de l'épaisseur de la GDL	206
7.3.5 Conditions de validité du modèle	207
7.4 Conclusion	208

Les chapitres 4 et 5 ont montré que le déficit en hydrogène est gouverné par la quantité d'eau liquide accumulée (probablement) dans les canaux de l'anode. Dans le chapitre 6, différentes configurations thermiques de plaque ont été utilisées afin de piloter les flux d'eau entre les compartiments anodique et cathodique. Les résultats ont permis de montrer que l'eau joue un rôle important dans le déficit en hydrogène bien que la contribution de l'azote ne soit elle aussi importante.

Pour compléter ces observations expérimentales, un modèle pseudo-2D non-isotherme est présenté dans ce chapitre. Il vise à identifier les principaux mécanismes de transport de l'eau et de chaleur pour une PEMFC fonctionnant en mode bouché. La prédiction de la température moyenne de l'AME et des flux d'eau en cœur de pile permettent de calculer la quantité qui s'accumule à l'anode. Ces données viennent s'ajouter à celles acquises dans les précédents chapitres et apportent une compréhension supplémentaire en ce qui concerne la dynamique du

fuel starvation.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons une brève synthèse des différents modèles de transport de l'eau issus de la littérature. Nous focaliserons notre attention sur les aspects non-isothermes et sur le couplage entre les flux d'eau et les flux de chaleur. La deuxième partie de ce chapitre présente le modèle ainsi que les différentes hypothèses sur lesquelles il repose. Enfin, une confrontation avec les résultats expérimentaux est proposée dans la troisième partie.

7.1 Synthèse bibliographique

Le transport de l'eau dans les PEMFC peut être décrit par de nombreux mécanismes (cf. figure 7.1). Une fois produite à la cathode, l'eau peut être transportée à travers la membrane par :

- diffusion (BD, *back diffusion*) ;
- électro-osmose (EOD, *electro-osmotic drag*) : il s'agit du flux d'eau entraîné par les protons hydratés (depuis l'anode vers la cathode) [292, 293] ;
- perméation hydraulique ;
- d'autres mécanismes tels que la thermo-osmose (TOD, *thermal-osmotic drag*) [294] qui correspond au transport de l'eau à travers la membrane en présence d'un gradient de température.

Dans les GDL et les électrodes, l'eau peut être transportée par diffusion (sous forme vapeur) ou par capillarité (sous forme liquide).

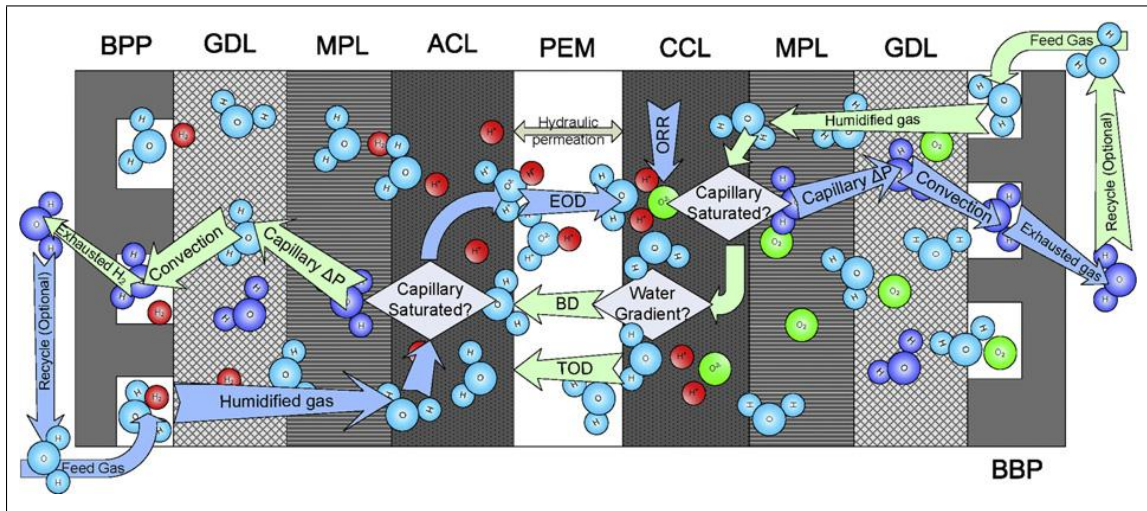


FIG. 7.1 – Illustration des différents mécanismes de transport de l'eau dans une PEMFC. Figure proposée par Dai et *al.* [295].

Ces dernières années, de très nombreux modèles ont été développés afin de comprendre les différents mécanismes de transport de l'eau en cœur de pile : une revue de la littérature est proposée par Jiao et Li [296]. Cependant, la grande majorité d'entre eux utilise une approche

isotherme qui n'est pas représentative du fonctionnement des systèmes réels où la température des électrodes est nettement supérieure à celles des canaux (cf. références contenues dans [272]). Toutefois, quelques auteurs ont développé des approches non-isothermes qui visent à étudier le couplage entre le flux d'eau et les flux de chaleur au sein des PEMFC : un modèle non-isotherme présenté par Djilali et Lu [297] montre qu'il existe des différences de température entre la plaque distributrice et la cathode comprises entre 1 et 5 °C selon la densité de courant et les propriétés thermo-physiques des matériaux. Ces différences de température sont difficilement mesurables car elles requièrent l'utilisation de sondes fines (et parfois très fragiles) placées au cœur de l'AME (par exemple, fils de platine). Il faut également s'assurer que leur présence ne perturbe pas les transferts de charge et de matière. Parmi les auteurs ayant développé une telle technique de mesure, on peut citer Vie et Kjelstrup [298] ou encore Thomas et *al.* [150, 272, 299] qui ont utilisé des fils de platine de 25 μm de diamètre pour mesurer *in operando* la température aux interfaces MPL/électrodes. Leurs résultats confirment ceux de Djilali et Lu [297] : les différences de température entre l'électrode et la plaque distributrice sont à l'origine d'un effet caloduc (ou *heat pipe effect*) modélisé également par Wang et Wang [300], par Weber et Newman [301] et récemment par Straubhaar et *al.* [302]. Il se traduit par une évaporation de l'eau produite à la cathode, par son transport à travers la GDL sous forme gazeuse et par une condensation au niveau de la paroi des canaux. Ces observations numériques ont été confirmées expérimentalement par les travaux de Thomas et *al.* [150, 272, 299]. Leurs résultats ont permis de montrer que le *heat pipe effect* provient du gradient de pression de vapeur saturante entre l'électrode et le canal lié au profil de température dans la direction perpendiculaire à l'AME même quand le milieu est saturé. Ils proposent également un modèle thermique 1D qui permet de déterminer la température moyenne d'un AME à partir du flux de chaleur qu'il produit (cf. sous-section 7.2.2).

7.2 Modèle pseudo-2D non-isotherme

La modélisation des flux d'eau en cœur de pile nécessite de prendre en compte le caractère non-isotherme de l'AME. Dans cette section, nous présentons un modèle pseudo-2D (c.-à-d. dans la direction perpendiculaire à la membrane + direction d'écoulement des gaz) non-isotherme qui permet de quantifier les flux d'eau en cœur de pile et d'en déduire la quantité d'eau qui s'accumule à l'anode entre deux purges successives (cf. sous-section 7.2.5). Un modèle thermique 1D dans la direction de l'épaisseur, présenté dans la sous-section 7.2.2 permet, par ailleurs, de calculer la température moyenne de l'AME, c.-à-d. la température moyenne de l'ensemble membrane-électrodes (hors GDL).

7.2.1 Présentation et hypothèses

La figure 7.2 représente de manière schématique les densités de flux massiques d'eau (explicitées dans les sous-sections 7.2.3 et 7.2.4) dans la direction perpendiculaire à la membrane. Pour déterminer la quantité d'eau qui s'accumule à l'anode, il est nécessaire de réaliser des bilans d'eau entre l'entrée et la sortie des gaz. La cellule est alimentée en hydrogène sec à l'anode et en air humide (HR=70%) à la cathode : les gaz circulent à contre-courant.

Dans la suite on fera les hypothèses suivantes :

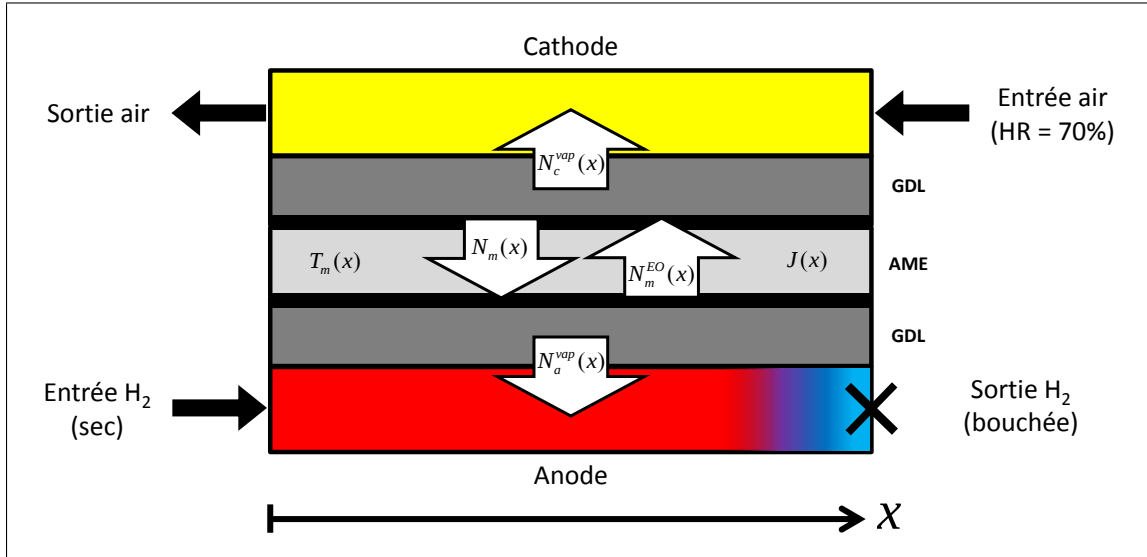


FIG. 7.2 – Représentation schématique des densités de flux massique d'eau (explicitées dans la sous-section 7.2.5) dans la direction perpendiculaire à la membrane. L'air et l'hydrogène circulent à contre-courant.

- Bien que l'azote joue un rôle dans le déficit en hydrogène, son accumulation dans les canaux de l'anode est supposée faible devant celle de l'eau liquide (cf. section 6.5) ;
- la densité de courant $J(x)$ est connue en tout point car mesurée expérimentalement ;
- le problème est quasi-statique, c.-à-d. que l'évolution temporelle du noyage est lente devant, notamment, le temps caractéristique de transport de l'hydrogène et plus généralement la dynamique de la pile (hors *fuel starvation*) ;
- l'eau traverse les GDL sous forme vapeur ;
- il n'y a pas de stockage d'eau dans les électrodes ou les GDL ;
- l'eau qui condense dans les canaux de l'anode à la position x est entraînée par l'écoulement jusqu'à la sortie hydrogène.

L'écart de température entre l'AME et le canal est calculé à l'aide d'un modèle thermique 1D, présenté dans la sous-section suivante.

7.2.2 Modèle thermique

7.2.2.1 Sources de chaleur

Les sources (et puits) de chaleur dans les PEMFC sont difficiles à localiser et à quantifier. Parmi les études qui s'y rapportent, Ramousse et *al.* [55] ont proposé une modélisation des mécanismes responsables de la production de chaleur dans les PEMFC. Ils distinguent principalement 3 sources de chaleur (cf. figure 7.3) :

- Une source $\dot{q}_J$ correspondant à l'effet Joule provoqué par la résistance protonique de la membrane. Les résistances électriques des GDL et des plaques distributrices et les

résistances de contact sont négligées (cf. § 3.1.5.2).

- Les sources $\dot{Q}^a$ et $\dot{Q}^c$, localisées aux électrodes et qui intègrent les phénomènes suivants :
 - Thermodynamiquement, l'oxydation de l'hydrogène (à l'anode) et la réduction de l'oxygène (à la cathode) sont respectivement à l'origine d'une source de chaleur $\dot{Q}_{reac}^a$ et d'un puit de chaleur $\dot{Q}_{reac}^c$;
 - Les surtensions d'activation se traduisent par des sources de chaleur supplémentaires $\dot{Q}_{act}^a$ et $\dot{Q}_{act}^c$;
 - Les phénomènes de sorption/désorption aux interfaces membrane/électrodes se traduisent par des sources ou puits de chaleur notées $\dot{Q}_{sorp}^a$ et $\dot{Q}_{sorp}^c$.
- Les sources locales $\dot{q}_{c/e}$. Elles sont liées aux changements de phase de l'eau (phénomènes d'évapo-condensation).

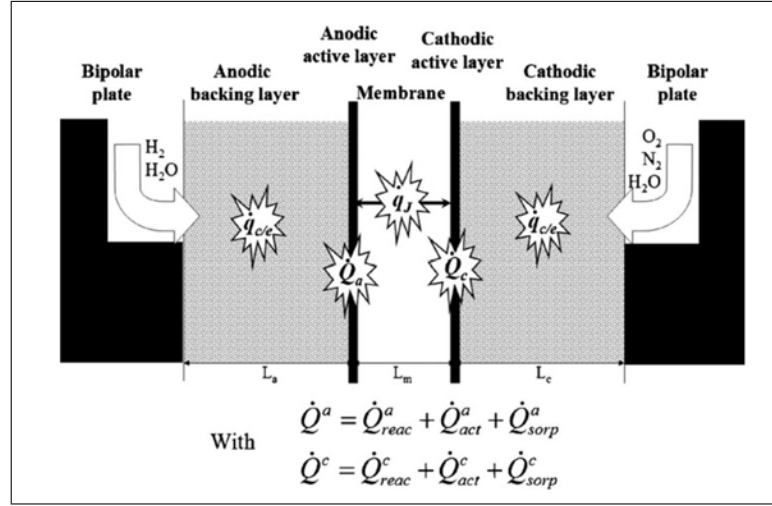


FIG. 7.3 – Distribution des sources (et des puits) de chaleur dans une PEMFC. Figure proposée par Ramousse et *al.* [55].

Dans la suite, la chaleur totale produite au sein de l'AME, notée $\Phi_a + \Phi_c$ (en W/m^2), est obtenue à partir du bilan donné par l'équation (7.3). La température de l'AME (T_m qui correspond à la moyenne des températures des électrodes) est supposée uniforme dans l'épaisseur car la résistance thermique de l'AME (R_{AME}) est faible devant celles des GDL ($R_{a,c}$) :

$$\begin{aligned}R_{AME} &= \frac{e_{AME}}{\lambda_{AME}} \approx 5.10^{-5} \text{ K.m}^2/\text{W} \\ R_{a,c} &= \frac{e_{GDL}}{\lambda_{GDL}} \approx 1.10^{-3} \text{ K.m}^2/\text{W}\end{aligned}\tag{7.1}$$

avec e_{GDL} l'épaisseur de la GDL (235 μm), e_{AME} l'épaisseur de l'AME (environ 50 μm), λ_{AME} la conductivité thermique de l'AME qui est de l'ordre de 1 $W.m^{-1}.K^{-1}$ [272] et λ_{GDL} la

conductivité thermique de la GDL prise à $0.25 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$ [272].

Les mécanismes de transport de la chaleur sont décrits à l'aide d'un modèle thermique conçu par Thomas et *al.* [150, 272, 299] (cf. figure 7.4).

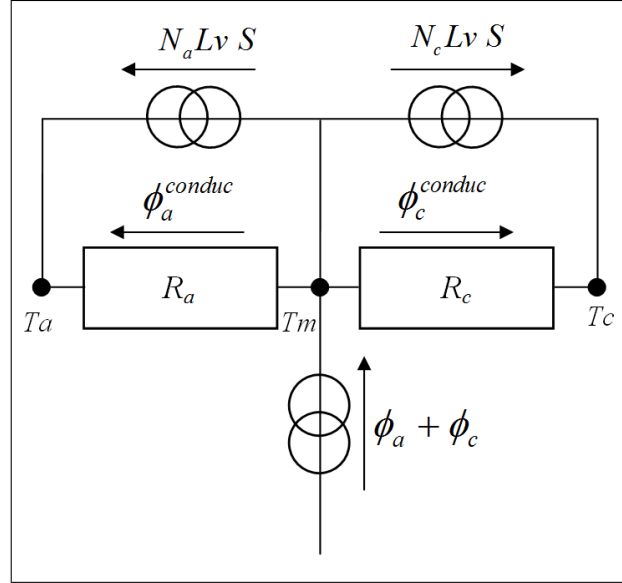


FIG. 7.4 – Schéma électrique équivalent du transport de la chaleur dans une tranche d'AME à la position x validé dans le cadre de la thèse d'Anthony Thomas [272] pour différentes configurations thermiques de plaque. La température de l'AME (T_m) est supposée uniforme dans la direction perpendiculaire à la membrane. La chaleur produite au sein de l'AME ($\Phi_a + \Phi_c$) est transportée dans les couches poreuses par conduction ($\Phi_a^{conduc} + \Phi_c^{conduc}$) et par le flux d'eau vapeur qui se condense au niveau des plaques.

7.2.2.2 Transport de la chaleur à travers les GDL

Selon Thomas et *al.* [150, 272, 299], la chaleur produite au sein de l'AME ($\Phi_a + \Phi_c$), est transportée par :

- conduction à travers les couches poreuses $\Phi_a^{conduc} + \Phi_c^{conduc}$ (en W/m^2),
- les densités de flux massiques d'eau vapeur ($N_{a,c}^{vap}$) qui se condensent au niveau des plaques. Les flux de chaleur dégagés par la condensation de ces flux d'eau vapeur sont définis par :

$$\begin{aligned}\Phi_a^{condens} &= N_a^{vap} L_v S \\ \Phi_c^{condens} &= N_c^{vap} L_v S\end{aligned}\tag{7.2}$$

avec $N_{a,c}^{vap}$ les densités de flux massiques d'eau vapeur exprimées en $mol.m^{-2}.s^{-1}$, L_v la chaleur latente de vaporisation en J/mol et S la surface active de l'AME (en m^2).

Localement, la densité de flux de chaleur évacuée par conduction thermique à travers les couches poreuses $\Phi_a^{conduc} + \Phi_c^{conduc}$ (en W/m^2) est donnée par le produit du débit d'hydrogène local (c.-à-d. à la position x) et le PCI de l'hydrogène (en J/mol) auquel on soustrait la puissance

électrique produite localement (en W/m^2) :

$$\Phi_a^{conduc}(x) + \Phi_c^{conduc}(x) = PCI_{H_2} \times \frac{J(x)}{2F} - U \times J(x) \quad (7.3)$$

avec $J(x)$ la densité de courant locale (en A/m^2) et U la tension de cellule en Volt.

Dans le cas d'un transfert unidirectionnel de la chaleur par conduction, les différences de température entre l'AME (T_m) et les plaques ($T_{a,c}$) sont reliées aux densités de flux de chaleur $\Phi_{a,c}^{conduc}$ (en W/m^2) par l'intermédiaire des résistances thermiques de conduction ($R_{a,c}$ en $K.m^2/W$) :

$$\begin{aligned} T_m - T_a &= R_a \Phi_a^{conduc} \\ T_m - T_c &= R_c \Phi_c^{conduc} \end{aligned} \quad (7.4)$$

A partir de l'équation (7.4), on en déduit la température locale de l'AME $T_m(x)$ exprimée en K :

$$T_m(x) = \frac{R_a \Phi_a^{conduc}(x) + R_c \Phi_c^{conduc}(x)}{2} + \frac{T_a + T_c}{2} \quad (7.5)$$

Les résistances thermiques des couches de diffusion R_a et R_c sont supposées égales. Elles sont exprimées par :

$$R_a = R_c = \frac{e_{GDL}}{\lambda_{GDL}} \quad (7.6)$$

avec λ_{GDL} la conductivité thermique des GDL qui vaut $0.25 W.m^{-1}.K^{-1}$. La valeur de λ_{GDL} , mesurée *in situ* par Thomas et al. [272] pour des GDL 25BC, est proche de celle mesurée par Vie et Kjelstrup [298] ($0.2 W.m^{-1}.K^{-1}$) pour des GDL non-commerciales de $180 \mu m$ d'épaisseur.

En combinant les équations (7.3), (7.5) et (7.6), la température moyenne de l'AME $T_m(x)$ devient :

$$T_m(x) = \frac{e_{GDL}}{\lambda_{GDL}} \left[PCI_{H_2} \times \frac{J(x)}{2F} - U \times J(x) \right] + \frac{T_a + T_c}{2} \quad (7.7)$$

A partir de la relation (7.7), il est donc possible de déterminer localement la température moyenne de l'AME $T_m(x)$ à partir de la densité de courant locale $J(x)$ et de la tension de cellule U . Les autres paramètres sont supposés constants.

Ce modèle thermique est couplé à un modèle pseudo-2D de transport de l'eau présenté dans la suite.

7.2.3 Transport de l'eau en phase vapeur dans les GDL

La diffusion des gaz dans les diffuseurs poreux est classiquement décrite par les équations de Stefan-Maxwell [272, 303]. De façon à simplifier la résolution, ces équations sont approchées par une diffusion obéissant à la loi de Fick. Les débits molaires de vapeur d'eau échangés entre l'AME et les canaux coté anode (N_a^{vap}) et côté cathode (N_c^{vap}) sont définis par :

$$N_{a,c}^{vap} = - D_{eff}^{a,c} \frac{dC(z)}{dz} \quad (7.8)$$

avec C (en mol.m^{-3}) la concentration en vapeur d'eau à la position z et $D_{eff}^{a,c}$ (en m^2/s) les coefficients de diffusion effectifs de l'eau (explicités dans le paragraphe suivant) côté anode et cathode.

7.2.3.1 Coefficients de diffusion effectifs en milieu poreux

Bird et al. [304] ont développé une expression analytique qui permet de déterminer le coefficient binaire D_{ij} (en m^2/s) d'un mélange de deux espèces i et j :

$$D_{ij} = \frac{a \left[\frac{\bar{T}}{\sqrt{T_{ci} T_{cj}}} \right]^b (p_{ci} p_{cj})^{1/3} (T_{ci} T_{cj})^{5/12} \left[\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{1/2}}{p} \quad (7.9)$$

avec $a = 3.64 \cdot 10^{-4}$, $b = 2.334$, p la pression totale (en atm), $p_{ci,cj}$ les pressions critiques des espèces i et j (en atm), $T_{ci,cj}$ les températures critiques des espèces i et j (en K), $M_{i,j}$ les masses molaires des espèces i et j (en kg/mol) et $\bar{T}$ la température moyenne entre le canal et l'AME.

L'espèce i fait référence à la vapeur d'eau alors que l'indice j peut désigner l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote. A la cathode, trois espèces coexistent (l'eau, l'oxygène et l'azote). Une loi de mélange permet d'obtenir le coefficient binaire de l'eau dans l'air [272] :

$$D_{vap-air} = 0.21 D_{vap-O_2} + 0.79 D_{vap-N_2} \quad (7.10)$$

Puisque les couches de diffusion sont poreuses, le parcours des molécules dans le milieu est allongé du fait de la présence de la phase solide. La valeur du coefficient de diffusion de la vapeur dans le gaz doit donc être corrigée en prenant en compte la porosité ε et (éventuellement) la tortuosité τ du milieu. Plusieurs corrélations sont proposées dans la littérature : plus de détails sont disponibles dans les thèses de Sylvain Chupin [305] et de Julia Mainka [10]. On peut toutefois citer la relation proposée par Tomadakis et Sotirchos [306] qui donne le coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité ε d'un milieu fibreux telle que :

$$D_{eff}^{a,c} = f(\varepsilon) D_{vap-H_2,air} \quad (7.11)$$

Pour des GDL de types 10 BB (420 μm d'épaisseur), Thomas et al. [272] proposent les valeurs suivantes à 60 °C :

$$D_{eff}^a \simeq 1.10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \quad (7.12)$$

$$D_{eff}^c \simeq 2.10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \quad (7.13)$$

Entre 50 et 70 °C, D_{eff}^a et D_{eff}^c varient peu avec la température, respectivement $\pm 0.1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $\pm 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Dans la suite, nous utiliserons ces valeurs (fixes tout au long de cette étude : cf. § 7.2.4.1) pour estimer les flux d'eau massiques transportés à travers la GDL.

7.2.3.2 Densités de flux massiques

A partir de l'équation (7.8), on peut donc exprimer (toujours dans le cas de l'hypothèse quasi-statique) les densités de flux massique d'eau vapeur N_a^{vap} et N_c^{vap} (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) échangées entre les électrodes et les canaux par :

$$N_a^{vap}(x, t) = \frac{D_{eff}^a}{e_{GDL}} (C_a^{el}(x, t) - C_a^{ch}(x, t)) \quad (7.14)$$

$$N_c^{vap}(x, t) = \frac{D_{eff}^c}{e_{GDL}} (C_c^{el}(x, t) - C_c^{ch}(x, t)) \quad (7.15)$$

avec $C_{a,c}^{ch}$ les concentrations d'eau dans les canaux (anode et cathode) données par les équations (7.17) et (7.18); $C_{a,c}^{el}$ les concentrations d'eau dans les électrodes (anode et cathode); e_{GDL} (en m) l'épaisseur des GDL et $D_{eff}^{a,c}$ (en m^2/s) les coefficients de diffusion effectifs à l'anode (7.12) et à la cathode (7.13).

Dans l'hypothèse où toute l'eau produite à la cathode est évacuée sous forme vapeur, on a :

$$N_a^{vap}(x, t) + N_c^{vap}(x, t) = \frac{J(x, t)}{2F} \quad (7.16)$$

7.2.3.3 Concentrations de vapeur d'eau dans les canaux et les électrodes

En ce qui concerne les concentrations de vapeur d'eau dans les canaux (en $mol.m^{-3}$), elles sont exprimées en fonction des débits à l'aide des relations (7.17) et (7.18). Elles ne peuvent pas dépasser les concentrations de vapeur saturante $C_{sat}(T_{a,c})$ fonctions des températures des plaques T_a et T_c .

$$\begin{cases} \text{Si } C_a^{ch}(x, t) < C_{sat}(T_a) & C_a^{ch} = \frac{N_a^{ch}(x, t)}{N_a^{ch}(x, t) + N_a^{H_2}(x, t)} \frac{P_a}{RT_a} \\ \text{Sinon} & C_a^{ch} = C_{sat}(T_a) \end{cases} \quad (7.17)$$

$$\begin{cases} \text{Si } C_c^{ch}(x, t) < C_{sat}(T_c) & C_c^{ch} = \frac{N_c^{ch}(x, t)}{N_c^{ch}(x, t) + N_c^{O_2}(x, t) + N_c^{N_2}(x, t)} \frac{P_c}{RT_c} \\ \text{Sinon} & C_c^{ch} = C_{sat}(T_c) \end{cases} \quad (7.18)$$

Les concentrations en vapeur d'eau dans les électrodes (en $mol.m^{-3}$) ne peuvent pas dépasser la concentration de vapeur saturante $C_{sat}(T_m)$ qui dépend de la température moyenne de l'AME calculée à partir de l'équation (7.7). On a donc :

$$C_a^{el}(x, t) \leq C_{sat}(T_m) \quad (7.19)$$

$$C_c^{el}(x, t) \leq C_{sat}(T_m) \quad (7.20)$$

7.2.4 Transport de l'eau dans la membrane

Le transport de l'eau dans une membrane de PEMFC peut se faire par diffusion ou par électro-osmose. Dans la suite, la membrane est considérée comme un matériau homogène et le transport de l'eau est décrit de manière macroscopique.

7.2.4.1 Transport de l'eau par diffusion

Le flux d'eau massique qui traverse la membrane par diffusion (dans la direction perpendiculaire aux électrodes) peut être exprimé par la loi de Fick :

$$N_m = -D_m \frac{dC(z)}{dz} \quad (7.21)$$

avec D_m (en m^2/s) le coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane et C (en $mol.m^{-3}$) la concentration locale en eau dans la membrane à la position z . Dans la littérature, les valeurs de D_m varient entre 1.10^{-10} et 5.10^{-9} m^2/s en fonction de la teneur en eau, du type de matériau et de la température [305]. Pour les résultats présentés dans ce chapitre, le coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane (D_m) est considéré comme constant et pris égal à 1.10^{-9} m^2/s (cf. § 7.2.4.3) à l'exception de la sous-section 7.3.5 où l'influence de l'humidité de l'air est étudiée.

Il faut noter que le transport de l'eau est principalement imposé par les mécanismes de transport dans la membrane. En effet, la résistance au transport de l'eau dans la membrane r_m est plus grande qu'à travers les GDL r_{GDL} (c'est l'inverse pour la thermique) :

$$D_{eff}^a \approx 1.10^{-4} \text{ m}^2/s \quad r_{GDL} = \frac{e_{GDL}}{D_{eff}^a} \approx 2.3 \text{ s/m} \quad (7.22)$$

$$D_m \approx 1.10^{-9} \text{ m}^2/s \quad r_m = \frac{e_m}{D_m} \approx 2.10^4 \text{ s/m} \quad (7.23)$$

7.2.4.2 Transport de l'eau par électro-osmose

Les protons qui traversent la membrane depuis l'anode vers la cathode sont hydratés. Ainsi, le flux de proton dans la membrane est accompagné d'un flux d'eau dans la même direction appelé flux d'eau électro-osmotique. Il est caractérisé par son coefficient de transport électro-osmotique ξ défini par le rapport entre le nombre de molécules d'eau transportées (n_{H_2O}) par protons (n_{H^+}) :

$$\xi = \frac{n_{H_2O}}{n_{H^+}} \quad (7.24)$$

La densité de flux massique électro-osmotique (N_m^{EO}) correspond alors au produit de ξ par le flux de protons (proportionnel à la densité de courant J) :

$$N_m^{EO} = \xi \frac{J}{F} \quad (7.25)$$

De nombreux auteurs ont tenté d'estimer la valeur du coefficient d'électro-osmose ξ (cf. références contenues dans [272, 305, 307]). Les valeurs proposées varient entre 0.3 et 1.9 selon l'état d'hydratation de la membrane.

7.2.4.3 Choix des paramètres de transport de l'eau dans la membrane

Lors d'un cycle en mode bouché, la valeur de la teneur en eau peut fortement varier entre l'entrée et la sortie de la cellule. En effet, les gaz circulent à contre-courant et l'anode est alimentée en hydrogène sec alors que la cathode reçoit de l'air humide (70% HR). De plus,

de l'eau liquide va progressivement s'accumuler dans les canaux de l'anode près de la sortie hydrogène tant que celle-ci est maintenue fermée.

Dans ces conditions, les paramètres de transport de l'eau dans la membrane (D_m et ξ) varient eux aussi localement dans la direction de l'écoulement des gaz et évoluent en fonction du temps. Pour des raisons de simplification, le coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane (D_m) sera considéré dans la suite comme constant (c.-à-d. qu'il ne varie pas avec la teneur en eau) et égal à $1.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ (sauf dans la sous-section 7.3.5 où l'influence de l'humidité relative de l'air est étudiée). Le flux d'eau transporté par électro-osmose (depuis l'anode vers la cathode) sera quant à lui considéré comme nul. Compte tenu des hypothèses du modèle, on peut également considérer que la valeur choisie pour D_m intègre les (possibles) effets de l'électro-osmose qui n'est pas prise en compte directement dans le modèle.

7.2.5 Bilans d'eau dans les canaux

La densité de flux massique N_a^{vap} à travers la GDL anode est égale à la densité de flux massique d'eau à travers la membrane N_m et peut donc être exprimée par :

$$\begin{aligned} N_a^{vap}(x, t) &= N_m(x, t) \\ &= D_m \frac{C_c^{el}(x, t) - C_a^{el}(x, t)}{e_m} \end{aligned} \quad (7.26)$$

Un bilan (liquide et vapeur) permet de calculer les débits d'eau n_a^{ch} et n_c^{ch} (en mol/s) dans les canaux :

$$\begin{cases} \frac{\partial n_a^{ch}}{\partial x}(x, t) = l N_a^{vap}(x, t) \\ \frac{\partial n_c^{ch}}{\partial x}(x, t) = -l N_c^{vap}(x, t) \end{cases} \quad (7.27)$$

avec l (en m) la largeur de la surface active.

En combinant les équations (7.14)-(7.15) et (7.17)-(7.18), on a :

$$\begin{cases} \frac{\partial n_a^{ch}}{\partial x}(x, t) = \Gamma_1 [n_a^{ch}(x, t), n_c^{ch}(x, t)] \\ \frac{\partial n_c^{ch}}{\partial x}(x, t) = \Gamma_2 [n_a^{ch}(x, t), n_c^{ch}(x, t)] \end{cases} \quad (7.28)$$

où Γ_1 et Γ_2 sont deux fonctions qui associent n_a^{ch} et n_c^{ch} à leurs dérivées.

Les conditions limites en $x=0$ (entrée hydrogène) et $x=L$ (entrée air) sont données par les relations (7.29) : l'anode est alimentée en hydrogène sec alors que la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air en entrée cathode dépend de la température du bulleur (T_b^c) et le débit d'alimentation en air ($n_{entrée}^{air}$).

$$\begin{cases} n_a^{ch}(x=0, t) = 0 \\ n_c^{ch}(x=L, t) = \frac{P_{H_2O}^{sat}(T_b^c)}{P_{totale} - P_{H_2O}^{sat}(T_b^c)} n_{entrée}^{air} \end{cases} \quad (7.29)$$

7.2.5.1 Méthode de résolution

Les gaz circulant à contre-courant, la résolution du système (7.28) avec les conditions en $x = 0$ et $x = L$ données par la relation (7.29) requière la mise en place d'une méthode de résolution itérative (ou méthode « du tir ») assurée par la fonction « bvp4c » (*boundary value problems for ordinary differential equations*) disponible dans le logiciel Matlab.

A chaque pas de temps, la résolution du système (7.28) permet de calculer les débits d'eau dans les canaux $n_{a,c}^{ch}(x, t)$, ce qui donne accès aux valeurs de concentration dans les canaux $C_{a,c}^{ch}(x, t)$. Il devient alors possible de calculer les valeurs locales des densités de flux massiques d'eau vapeur N_a^{vap} et N_c^{vap} à chaque instant.

7.2.5.2 Longueur de canal noyé

Il est possible d'estimer le débit d'eau total produit par condensation n_{tot}^{liq} (en mol/s) à partir de la densité de flux massique d'eau vapeur traversant la GDL anode $N_a^{vap}(x, t)$:

$$n_{tot}^{liq}(t) = l \int_0^L N_a^{vap}(x, t) dx \quad (7.30)$$

avec L la longueur des canaux (en m).

Si on fait l'hypothèse que l'eau liquide est entraînée par l'écoulement d'hydrogène et s'écoule vers la sortie, on peut calculer la longueur de canal noyé y (en m) :

$$y(t) = \int \left[\frac{M_{H_2O}}{hl\rho_{H_2O}} n_{tot}^{liq}(t) \right] dt \quad (7.31)$$

avec M_{H_2O} la masse molaire de l'eau ($18.10^{-3} \text{ kg/mol}$), h la profondeur des canaux (en m), l la largeur de la surface active (en m) et ρ_{H_2O} la masse volumique (en $kg.m^{-3}$) de l'eau à la température T_a .

7.3 Résultats et discussions

Dans cette section, le transport de l'eau est résolu pour le cycle de fonctionnement entre deux purges discuté dans la section 4.3. Les influences de la profondeur des canaux, de l'épaisseur de la GDL et du gradient de température entre les plaques sont également discutées.

7.3.1 Distribution de la température moyenne de l'AME

Les équations présentées dans la section 7.2 sont tout d'abord résolues pour le cycle présenté dans la section 4.3 (cf. figure 7.5). Il est obtenu au début du protocole de vieillissement, c.-à-d. que les dégradations irréversibles causées par le déficit en hydrogène sont faibles. Les différents paramètres utilisés dans la résolution du modèle sont rapportés dans le tableau 7.1.

La figure 7.6a présente la distribution de la densité de courant expérimentale à différents instants. Une interpolation linéaire entre les segments permet de supposer que la densité de courant est connue en tout point. On rappelle que la baisse progressive de la densité de courant près de la sortie hydrogène est compensée par une augmentation dans la zone correctement alimentée en hydrogène. Dans la zone délaissée par l'hydrogène, la production de courant est

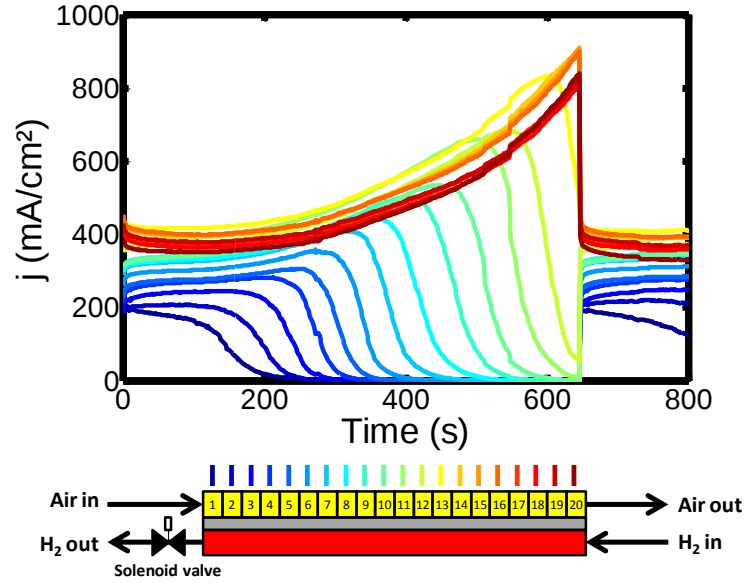


FIG. 7.5 – Densités de courant locales pour le cycle de fonctionnement entre deux purges présenté dans la section 4.3. La densité de courant (moyenne) est maintenue à 0.33 A/cm^2 . La sortie anodique reste fermée tant que la tension de cellule est supérieure à 0.5 V (soit pendant 645 secondes). Les segments sont numérotés de 1 à 20 dans la direction de l'écoulement de l'air, c.-à-d. segment n° 1 : entrée air/sortie hydrogène (fermée) et segment n° 20 : sortie air/entrée hydrogène.

nulle. A la fin du cycle, près de 50% du volume des canaux à l'anode est occupé par de l'eau liquide.

La figure 7.6b présente la distribution de la température moyenne de l'AME. A l'instar de la densité de courant, la distribution de la température moyenne de l'AME est assez homogène en début de cycle. L'écart moyen de température entre l'AME et les plaques est d'environ 0.5°C . En fin de cycle, la différence de température entre l'AME et les plaques atteint un maximum de 2.3°C dans une zone où la production de courant est de l'ordre de 800 mA/cm^2 . Dans la zone occupée par l'eau liquide, la température des plaques ($T_{a,c}$) et celle de l'AME (T_m) sont égales en l'absence de courant.

La connaissance des profils de densité de courant et de température moyenne de l'AME nous permet de calculer les différentes densités de flux massiques d'eau ainsi que la quantité accumulée à l'anode.

7.3.2 Longueur de canal noyé à l'anode

La figure 7.7 présente la longueur de canal noyé calculée d'après le modèle (cf. sous-section 7.2.5) ainsi que les points expérimentaux déduits de la figure 7.6a en faisant l'hypothèse que lorsque le courant s'annule, le canal est entièrement rempli d'eau liquide.

Bien que les vitesses de remplissage des canaux semblent proches dans les deux cas, on constate que, dans un premier temps, le modèle ne permet pas de prédire l'évolution de la longueur de canal noyé. En effet, celui-ci suppose que l'accumulation d'eau à l'anode (près de la sortie hydrogène) est instantanée. Cependant, expérimentalement, environ 200 secondes sont

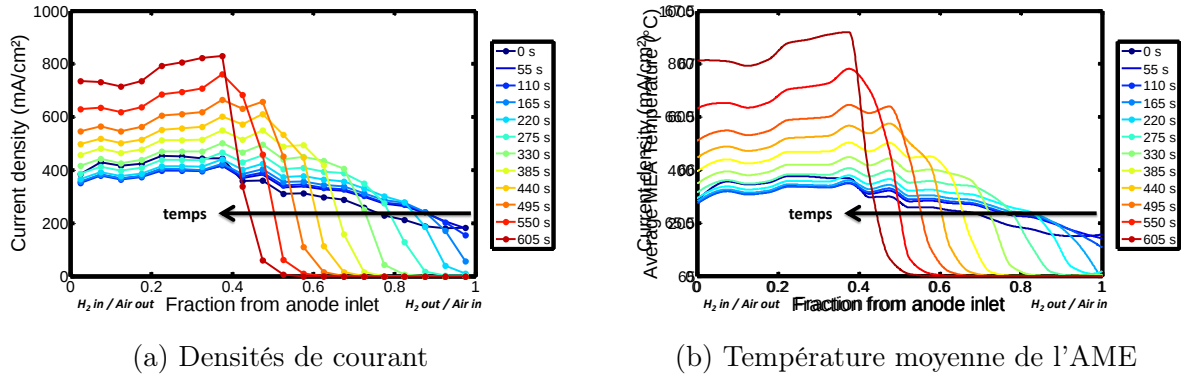


FIG. 7.6 – Distribution de la densité de courant expérimentale (a) et de la température moyenne de l'AME T_m (b) à différents instants (représentations avec un pas de temps de 55 secondes). Une interpolation linéaire entre les segments permet de supposer que la densité de courant est connue en tout point. La température T_m est obtenue à partir du modèle thermique présenté dans la sous-section 7.2.2.

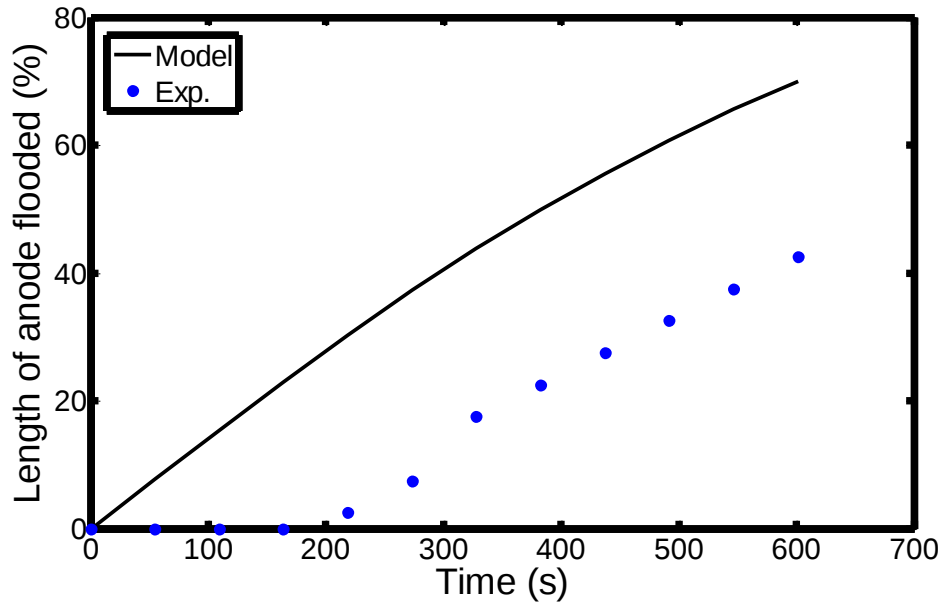


FIG. 7.7 – Longueur de canal noyée calculée et points expérimentaux déduit de la figure 7.6a en faisant l'hypothèse que la partie noyée ne produit plus de courant. Les différents paramètres d'entrée du modèle sont rappelés dans le tableau 7.1.

nécessaires avant que la densité de courant commence à chuter au niveau du segment n° 1. Il s'agit probablement du temps nécessaire pour que :

- l'eau liquide remplisse un volume mort à l'anode et/ou ;
- les gouttes d'eau liquide formées à l'anode mouillent la paroi et soient emportées par l'écoulement.

Une fois ce laps de temps écoulé, le phénomène se propage aux autres segments avec un

intervalle moyen d'environ 40 secondes/segment en accord avec les temps caractéristiques de la chute locale de la densité de courant observés expérimentalement et déjà discutés dans le chapitre 4 (cf. sous-section 4.1.2).

L'observation de ces phénomènes nous a conduit à modifier nos hypothèses et à considérer qu'un certain délai (déterminé expérimentalement) est nécessaire avant que la longueur de canal noyé à l'anode augmente. La figure 7.8 présente les résultats obtenus en intégrant ce laps de temps à notre modèle. On observe alors un bon accord entre la longueur de canal calculée et les points expérimentaux ce qui montre que les hypothèses pour (i) le calcul du flux d'eau et (ii) le volume occupé (c.-à-d. celui des canaux) sont bonnes.

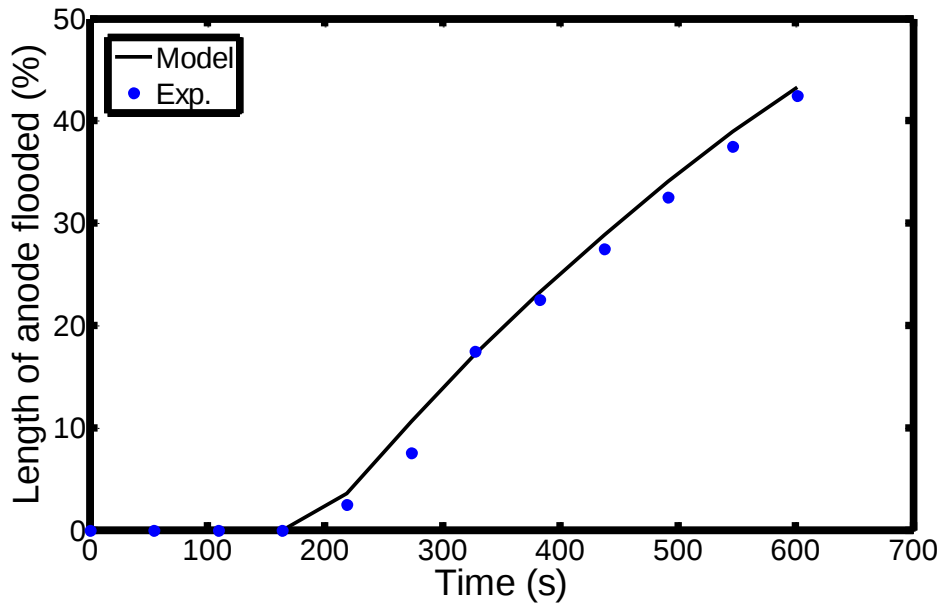


FIG. 7.8 – Longueur de canal noyé calculée obtenue en faisant l'hypothèse qu'environ 200 secondes sont nécessaires pour que (i) l'eau liquide à l'anode occupe le volume mort et/ou (ii) les gouttes d'eau à l'anode mouillent la paroi et s'écoulent : pendant ce temps là, la longueur de canal noyé est nulle. Ces hypothèses conduisent à un bon accord avec les valeurs expérimentales. Les différents paramètres du modèle sont rappelés dans le tableau 7.1.

Pour confirmer que l'eau liquide s'accumule bien dans les canaux de l'anode plutôt que dans l'électrode ou les GDL, des études paramétriques sur l'influence de la profondeur des canaux ainsi que celle de l'épaisseur de la GDL sont présentées dans les sous-sections suivantes.

7.3.3 Influence de la profondeur des canaux

La figure 7.9 présente les longueurs de canal noyé calculées ainsi que les points expérimentaux pour différentes profondeurs de canaux. Conformément aux résultats présentés dans le chapitre 5 (cf. section 5.4), la durée des cycles augmente avec la profondeur des canaux. On remarque également une augmentation du temps (déterminé expérimentalement) à partir duquel l'accumulation d'eau à l'anode démarre lorsque la profondeur des canaux croît. Ce résultat est cohérent avec le fait que lorsque la profondeur des canaux augmente on a (i) une augmentation

du volume mort à l'anode et (ii) une baisse de la perte de charge dans les canaux, ce qui limite l'entraînement des gouttes d'eau formées à l'anode.

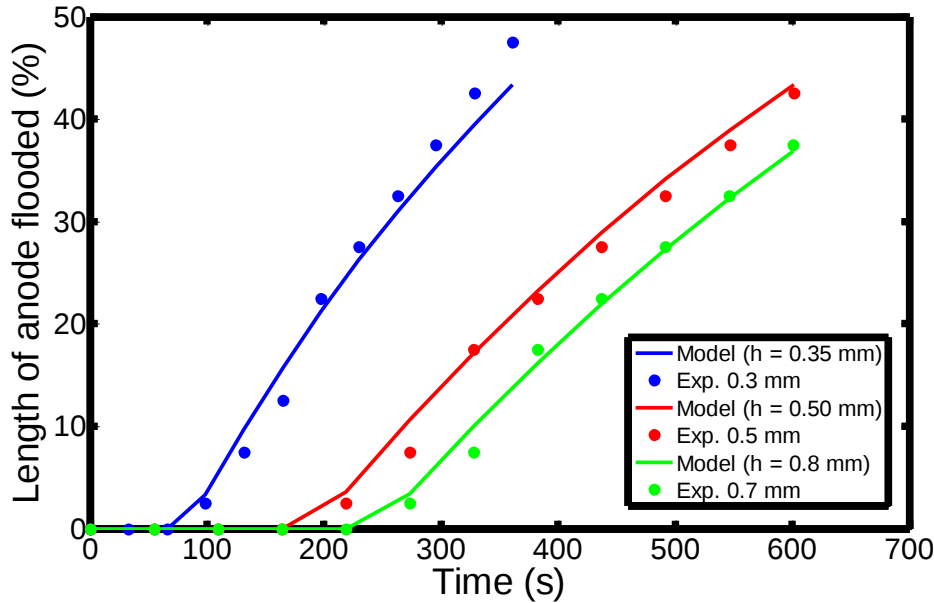


FIG. 7.9 – Longueurs de canal noyé calculées et points expérimentaux pour trois profondeurs de canaux différents : 0.3 mm, 0.5 mm (cycle similaire à celui présenté dans la sous-section 7.3.2) et 0.7 mm. Les cycles sont obtenus au début des protocoles de vieillissement présentés dans la section 5.4. Les longueurs de canal noyé calculées sont obtenues en ajustant le volume des canaux dans le modèle (c.-à-d. la profondeur des canaux h). Les valeurs des autres paramètres du modèle sont rappelées dans le tableau 7.1.

Dans la sous-section suivante, nous allons vérifier l'influence de l'épaisseur de la GDL sur la dynamique d'accumulation d'eau liquide à l'anode.

7.3.4 Influence de l'épaisseur de la GDL

La figure 7.10 présente les longueurs de canal noyé pour deux épaisseurs de GDL : 235 μm (24 BC) et 420 μm (10 BB).

Les résultats montrent que pour les cycles choisis, l'épaisseur de la GDL a peu d'influence sur la dynamique du déficit en hydrogène. On note toutefois que le temps (déterminé expérimentalement) à partir duquel la longueur de canal noyé augmente est légèrement différent dans les deux cas (environ 40 secondes). Il reste toutefois difficile d'attribuer ce faible écart à l'épaisseur de la GDL car les écoulements (diphases) dans les canaux peuvent être différents selon les tests et les cycles.

Cette faible influence de l'épaisseur de la GDL sur le transport de l'eau est cohérente avec les observations de Thomas et *al.* [150, 272, 299]. En utilisant deux épaisseurs de GDL à l'anode et à la cathode (235 μm -25BC- et 420 μm -10BB-), les auteurs tirent les conclusions suivantes :

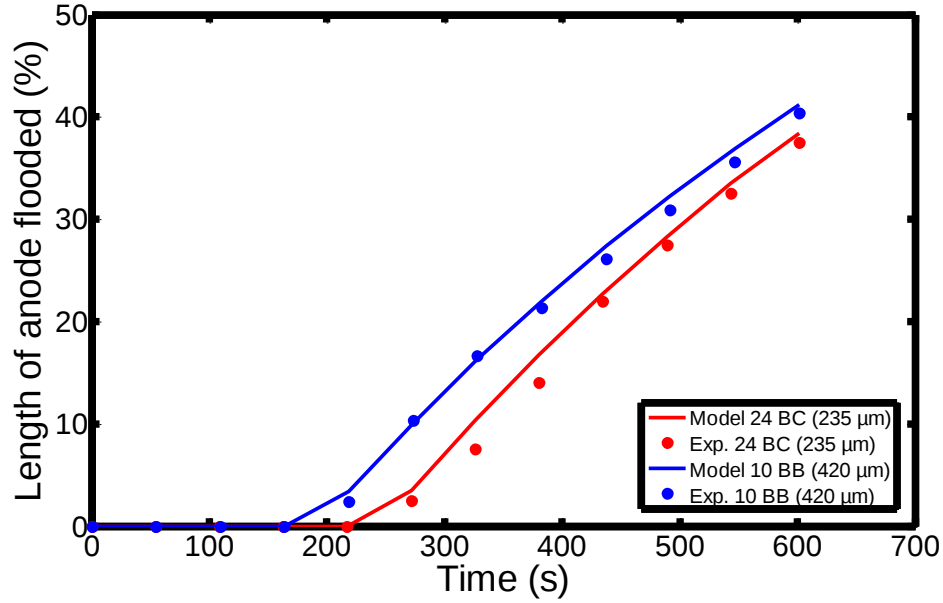


FIG. 7.10 – Longueurs de canal noyé calculées par le modèle et points expérimentaux obtenus pour deux épaisseurs de GDL : $235 \mu m$ (24 BC) et $420 \mu m$ (10 BB). Le cycle obtenu avec une GDL 24BC à l'anode est similaire à celui présenté dans la sous-section 7.3.2. Dans les deux cas, D_m et la profondeur h des canaux sont respectivement pris égaux à $1.10^{-9} m^2/s$ et $0.5 mm$. Les autres paramètres sont donnés dans le tableau 7.1.

- l'influence de l'épaisseur de la GDL sur le transport de l'eau en cœur de pile n'est pas significative ;
- les résistances thermiques des deux GDL sont proches. Ce résultat s'explique par une plus forte résistance thermique de constriction lorsque l'épaisseur de la GDL diminue. Par conséquent, la température des électrodes est sensiblement la même pour les deux épaisseurs de GDL.

Dans la sous-section suivante, nous présentons les différents cas pour lesquels notre modèle a été validé et ceux où il ne l'a pas été.

7.3.5 Conditions de validité du modèle

Le modèle a été validé pour la totalité des tests présentés dans le chapitre 5 où l'influence de différents paramètres a été étudiée expérimentalement :

- densité de courant : 0.33 , 0.6 et $0.9 A/cm^2$;
- humidité relative de l'air : 50 , 70 et 100% HR (cf. figure 7.11) ;
- épaisseur de la membrane : XL, NR-212 et N-117 ;
- profondeur de canaux : 0.3 , 0.5 et $0.7 mm$ (cf. sous-section 7.3.3) ;
- épaisseur de GDL (cf. sous-section 7.3.4).

Pour illustrer cette sous-section, la figure 7.11 présente les résultats du modèle pour différentes humidités relatives de l'air. Conformément aux résultats du chapitre 5 (cf. section 5.2), l'augmentation de l'humidité relative de l'air se traduit par des cycles plus courts et donc par un noyage de l'anode plus rapide. Pour ajuster les longueurs de canal noyé expérimentales et celles calculées à partir du modèle, différentes valeurs du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane (D_m) ont été choisies. On observe que plus l'humidification de l'air en entrée est importante, plus la valeur de D_m choisie dans le modèle doit être grande. Ce résultat s'explique par une augmentation de D_m avec la teneur en eau qui elle-même varie avec la concentration en eau à la cathode et donc avec l'humidité relative de l'air. Ces observations sont cohérentes avec les différentes corrélations de la littérature qui donnent le coefficient de diffusion D_m en fonction de la teneur en eau : une revue est proposée dans la thèse de Thibaut Colinart [308].

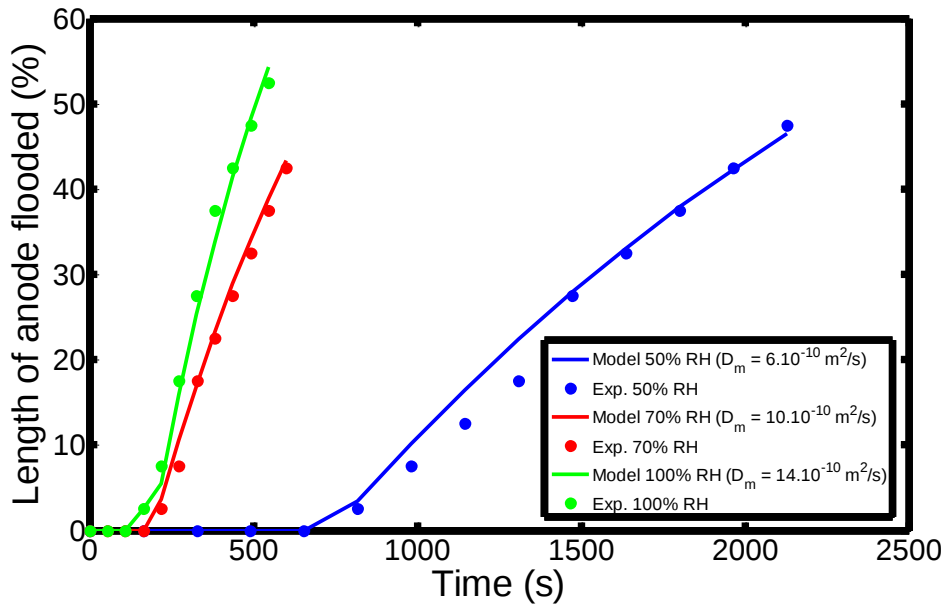


FIG. 7.11 – Longueur de canal noyé calculée et points expérimentaux pour des cycles avec différentes humidités relatives de l'air. Pour chaque cycle, différentes valeurs du coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane ont été choisies. Les autres paramètres sont similaires à ceux présentés dans le tableau 7.1.

7.4 Conclusion

Un modèle pseudo-2D non-isotherme a été développé afin d'exploiter les résultats expérimentaux sur les principaux mécanismes de transport de l'eau et de chaleur en cœur de pile en mode bouché. Celui-ci suppose un transport de l'eau sous forme vapeur à travers les couches poreuses du fait du gradient de température entre l'électrode et la plaque d'alimentation et de la condensation à l'interface GDL/canal. Ce caractère non-isotherme a été pris en compte grâce à un modèle thermique 1D qui permet de déterminer la différence de température locale entre l'AME et les canaux.

Les résultats montrent que ces mécanismes de transport sont suffisants pour prédire la

quantité d'eau liquide accumulée à l'anode. Néanmoins, la confrontation avec les résultats expérimentaux a permis de montrer que la chute de performance causée par l'accumulation d'eau liquide n'est pas instantanée mais que celle-ci se produit après plusieurs centaines de secondes. Ce laps de temps (déterminé expérimentalement) est probablement nécessaire pour que :

- l'eau liquide remplisse le volume mort des canaux à l'anode et/ou ;
- les gouttes d'eau liquide formées à l'anode coalescent et soient emportées par l'écoulement des gaz.

En s'appuyant sur ces différentes hypothèses, le modèle présenté dans ce chapitre a été validé pour la totalité des tests présentés dans les chapitres 5 et 6 à l'exception du cas où $T_a > T_c$ (contribution majoritaire de l'azote). L'influence de la profondeur des canaux et l'influence de l'épaisseur de la GDL ont ainsi permis de confirmer l'accumulation d'eau liquide dans les canaux et non dans l'électrode ou dans les pores de la couche de diffusion.

Dans la suite, il serait intéressant de coupler ce modèle à un modèle de transfert de charge afin de décrire la cinétique des différentes réactions (réversibles ou non) qui concernent principalement le platine et le carbone. Ce modèle pourrait permettre de compléter les analyses expérimentales et d'étudier différentes stratégies d'atténuation des dégradations en mode bouché. Il viendrait alors enrichir les différents travaux de modélisation sur le *fuel starvation* en fonctionnement transitoire (c.-à-d. phases de démarrage/arrêt) développés par Maranzana et al. [168, 175].

Conditions opératoires				
Paramètres	Symboles	Valeurs	Unités	Réfs.
Intensité	I	10	A	-
Surface active	S	30	cm^2	-
Températures plaques anode/cathode	T_a/T_c	65	$^{\circ}C$	-
Températures bulleur cathode	T_{bc}	62	$^{\circ}C$	-
Pression air/ H_2	P	1/1.3	bar	-
Géométrie des canaux				
Paramètres	Symboles	Valeurs	Unités	Réfs.
Nombre de canaux	N_{canaux}	5	-	-
Profondeur	h	0.5	mm	-
Longueur	L	30	cm	-
Paramètres du modèle				
Paramètres	Symboles	Valeurs	Unités	Réfs.
Densité de courant locale	J	Exp.	A/m^2	-
Tension de cellule	U	Exp.	V	-
Discrétisation : nombre de tranche selon x	Δx	1000	-	-
Épaisseur membrane	e_m	25	μm	-
Largeur de la membrane	l	1	cm	-
Masse volumique de la membrane sèche	ρ_{dry}	2020	$kg.m^{-3}$	[272]
Poids équivalent	EW	1.1	$kg.mol^{-1}$	[272]
Coef. diffusion eau à travers la membrane	D_m	1.10^{-9}	m^2/s	[10, 272]
Coef. électro-osmose	ξ	0	m^2/s	-
Épaisseur de la GDL (24BC)	e_{GDL}	235	μm	-
Conductivité thermique des GDL (24BC)	λ_{GDL}	0.25	$W.m^{-1}.K^{-1}$	[272]
Coef. diffusion binaire effectif de H_2 dans H_2O	D_{eff}^a	1.10^{-4}	m^2/s	[10, 272]
Coef. diffusion binaire effectif de O_2 dans H_2O	D_{eff}^c	2.10^{-5}	m^2/s	[10, 272]

TABLE 7.1 – Conditions opératoires, géométrie des canaux et paramètres d'entrée du modèle présenté dans ce chapitre.

Conclusions et perspectives

Le développement de la filière hydrogène fait partie des solutions qui pourraient accompagner la transition vers un paysage énergétique moins carboné. Bien qu'elles soient prometteuses, les piles à combustible à membrane (PEMFC) présentent encore des coûts de fabrication élevés et une durée de vie limitée, ce qui freine leur commercialisation à grande échelle.

Le mode bouché (ou *dead-end*) consiste à fonctionner avec la sortie anodique fermée dans le but d'optimiser la consommation en hydrogène et de diminuer la complexité et le coût des systèmes. Mais lorsque la sortie anode reste maintenue trop longtemps fermée, cela induit une accumulation d'eau et d'azote près de la sortie anode. Lorsqu'ils sont répétés, ces épisodes de déficit en hydrogène (ou *fuel starvation*) peuvent conduire à une dégradation prématurée des électrodes et des chutes irréversibles de performance. Dans la littérature, le déficit en hydrogène est souvent étudié à l'échelle d'une cellule ou d'un empilement de cellules (ou *stack*), alors qu'il est souvent très localisé. Cette thèse contribue à une meilleure compréhension des épisodes de déficit en hydrogène en mode bouché, et donc des dégradations locales qu'ils peuvent induire.

Pour mener nos investigations à une échelle locale, une cellule segmentée équipée de 20 électrodes de référence a été développée au LEMTA. Elle permet, de mesurer simultanément la densité de courant ainsi que les potentiels à l'anode et à la cathode avec une bonne résolution spatiale le long de l'écoulement des gaz. Actuellement, des cellules similaires sont également utilisées au laboratoire pour étudier :

- les dégradations causées par la répétition des démarrages et des arrêts en partenariat avec le laboratoire de Los Alamos (USA) ;
- les dégradations en condition automobile dans le cadre d'une collaboration avec le CEA. A cette occasion, une méthode de spectroscopie haute fréquence (en configuration H_2/N_2) est en cours de développement. Elle doit permettre, entre autres, de suivre l'évolution locale de la résistance protonique dans l'électrode et donc la dégradation du liant ionomère présent dans l'électrode.

Le recours à notre cellule segmentée a permis de montrer que lors d'un cycle entre deux purges, le déficit en hydrogène entraîne une chute de la densité de courant à partir du segment n° 1 (le plus proche de la sortie anode) et se propage progressivement vers les segments amont. Dans la région aval, le déficit en hydrogène et la perméation d'azote et d'oxygène de la cathode vers l'anode (et éventuellement d'autres réactions mettant en jeu l'eau et le platine) favorisent les hausses de potentiel qui peuvent atteindre jusqu'à 1.3 V *vs. RHE* à la cathode. Ces hausses de potentiel coïncident avec l'accélération de la cinétique de corrosion du carbone qui se manifeste par une augmentation de la concentration en CO_2 mesurée en sortie air. Dans la région correctement alimentée en hydrogène, la production de courant augmente afin de maintenir une densité de courant moyenne constante, ce qui conduit à une baisse de la tension de cellule (c.-à-

d. augmentation des surtensions d'activation). Une brève ouverture de la sortie anode permet d'évacuer l'eau et les gaz inadéquats accumulés à l'anode et de retrouver momentanément de bonnes performances.

Pour déterminer l'impact de la répétition de tels épisodes de *fuel starvation*, des protocoles de vieillissement ont été développés. Ils s'appuient sur un fonctionnement en mode bouché durant 216 heures à une densité de courant moyenne constante. Pour éviter des conditions de fonctionnement extrêmes, la purge de l'anode est effectuée lorsque la tension de cellule chute en dessous de 0.5 V. Une étape de caractérisation à chaque 24 heures permet de suivre localement les évolutions de la surface active (via la voltampérométrie cyclique) et des performances (courbes de polarisation). Alors qu'aucune dégradation n'a été observée pour les segments correctement alimentés en hydrogène, ceux exposés le plus longtemps au *fuel starvation* ont présenté des chutes brutales de l'ECSA et de leurs performances. Pour les segments concernés par les hausses de potentiel (c.-à-d. ceux situés près de la sortie hydrogène), la chute de l'ECSA a montré une forte corrélation avec le temps passé au-dessus de 1.2 V *vs. RHE*. En ce qui concerne l'évolution des cycles, une grande dispersion dans la durée des cycles a été observée : des cycles courts et des cycles longs avec inversions de potentiel.

Pour comprendre la dynamique du *fuel starvation* en mode bouché, l'influence de différents paramètres a été étudiée. Les assemblages membrane-électrodes (AME) et les GDL utilisés dans cette partie ont été obtenus dans le cadre de la collaboration avec le laboratoire de Los Alamos. Les résultats montrent que la gestion de l'eau impacte fortement la durée des cycles et l'évolution des potentiels. Une humidification importante de l'air, des canaux peu profonds et une augmentation de la densité de courant moyenne diminuent la durée des cycles et limitent les inversions de potentiel. Dans les conditions inverses, la durée des cycles est plus importante et les inversions de potentiel plus marquées. Les observations expérimentales indiquent que l'accumulation d'eau se fait dans les canaux de l'anode et non dans les couches de diffusion ce que confirme les résultats d'un modèle pseudo-2D non-isotherme. Celui-ci a permis d'identifier les principaux mécanismes de transport de l'eau et de la chaleur lors du fonctionnement en mode bouché. Par ailleurs, la confrontation avec les résultats expérimentaux a montré que la chute de performance liée au déficit en hydrogène n'est pas instantanée : plusieurs dizaines de secondes sont nécessaires afin que (i) l'eau remplisse le volume mort à l'anode et/ou (ii) les gouttes d'eau à l'anode soient emportées par l'écoulement.

Pour évaluer les contributions respectives de l'eau et de l'azote, au déficit en hydrogène, différentes configurations thermiques de plaque ont été utilisées afin de diriger (globalement) le flux d'eau vers le côté le plus froid. Dans cette partie, des AME de types H400E, fabriqués par Solvicore, ont été utilisés. Les résultats ont montré que le fonctionnement avec une anode plus froide favorise l'accumulation d'eau liquide à l'anode et les temps de fermeture moyens entre deux purges s'élèvent à quelques centaines de secondes. A l'inverse, le fonctionnement avec une anode plus chaude permet quant à lui de limiter l'accumulation d'eau à l'anode : l'azote devient donc la principale cause de *fuel starvation*. Dans ce cas, le temps de fermeture moyen est de plusieurs milliers de secondes (soit environ 10 fois plus que dans le cas isotherme). Pour vérifier l'impact de la configuration thermique sur les dégradations, d'autres protocoles de vieillissement ont été développés : l'anode est purgée toutes les 800 secondes ou lorsque la tension de cellule chute en dessous de 0.5 V. Les résultats ont mis en évidence la nette atténuation des dégradations lorsque la plaque anode est maintenue à une température 5 °C supérieure à celle de la cathode. Pour tirer profit de la moindre accumulation d'eau dans le cas

d'une anode plus chaude, un système de micro-fuite a été testé. Il consiste à évacuer une faible fraction des gaz à l'anode. Les résultats montrent que l'accumulation d'azote (et d'éventuels polluants) à l'anode peut être évitée, ce qui permet de ne plus (ou très peu) purger l'anode. Ces observations ouvrent donc la voie à de nombreuses perspectives en termes de développement de géométries de *stack* qui permettraient de refroidir un côté de la cellule plutôt qu'un autre.

Pour confronter nos résultats à ceux issus de la littérature, des tests en oxygène pur ont été réalisés pour différentes configurations thermiques de plaque. Dans le cas où les plaques ont été maintenues à la même température, nos résultats ont confirmé les observations faites par d'autres auteurs, à savoir que sous oxygène la chute de performance est beaucoup plus lente comparée au cas en air. Toutefois, les mesures locales et les différentes configurations thermiques de plaque nous ont permis de nuancer les interprétations faites sur le rôle de l'azote. Selon nos observations, il est probable que l'eau et l'azote agissent de façon combinée dans le *fuel starvation* : l'eau s'accumule dans les canaux en phase liquide alors que l'azote s'accumulerait dans la GDL et/ou (éventuellement) dans les canaux (par exemple, entre les gouttelettes d'eau). En l'absence d'azote (oxygène pur), l'hydrogène atteindrait les sites réactionnels en diffusant dans le plan de la GDL ou en circulant dans les canaux à travers les gouttelettes d'eau. Cependant, l'utilisation d'oxygène modifie significativement le fonctionnement de la cellule et impacte probablement la thermique de la cellule et donc les flux d'eau en cœur de pile, ce qui complique les interprétations expérimentales.

Ce travail de thèse a donc permis d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes qui se déroulent lors du fonctionnement en mode bouché et plusieurs perspectives peuvent être proposées :

- L'une des principales perspectives reste de mieux comprendre le rôle de l'azote dans le déficit en hydrogène. Ceci pourrait passer par une quantification de l'azote qui s'accumule à l'anode, par exemple en utilisant une technique chromatographique. Un analyseur placé en sortie anode permettrait, par exemple, d'analyser la composition du mélange évacué lors des phases de purge. Cela contribuerait à évaluer la part de l'azote dans le déficit en hydrogène même si sa présence dans les pores de la GDL serait difficilement démontrable. De manière plus globale, comprendre les contributions de l'eau et de l'azote ouvrirait le sujet vers d'autres modes de fonctionnement des piles, tels que celui avec recirculation de l'hydrogène. Pour ce mode de fonctionnement, une mauvaise gestion de l'eau liquide et la recirculation de l'azote (et d'éventuels polluants) pourraient avoir des conséquences semblables à celles rencontrées en mode bouché.
- Le modèle de transport de l'eau présenté dans ce travail pourrait bien évidemment être affiné et couplé à un modèle électrochimique. Celui-ci viendrait enrichir les modèles existants de l'équipe qui s'intéressent aux phases de démarrage et d'arrêt. De tels modèles permettraient d'explorer de nouvelles stratégies d'atténuation des dégradations lors des phases de fonctionnement transitoires ou stationnaires.
- Les études présentées pourraient être étendues à des géométries de cellule proches de celles utilisées dans les *stacks*. Dans le cadre d'une collaboration avec le CEA, une cellule segmentée est actuellement en cours de développement au LEMTA. Elle offre une surface active de 5 cm x 5 cm et les gaz circulent dans des canaux en serpentins. Si les tests préliminaires sont satisfaisants, il est envisageable de l'équiper d'électrodes de référence afin de mesurer les évolutions de potentiel à différentes positions : entrée et sortie anode

dans un premier temps.

- En plus des mesures *in situ* offertes par les cellules segmentées, des analyses *post mortem* permettraient d'enrichir nos résultats et d'évaluer plus précisément les dommages causés aux électrodes (carbone et platine). L'utilisation de différentes spécifications d'électrodes autoriserait l'étude de l'influence du chargement en platine, du type de catalyseur et du type de carbone (par exemple, selon le degré de graphitisation) sur les dégradations. Les résultats nous aideraient à faire un pas supplémentaire dans la compréhension des phénomènes qui se déroulent en mode bouché et éventuellement de proposer de nouvelles stratégies d'atténuation des dégradations. Ces études participeraient également à la consolidation des collaborations existantes et, j'en suis persuadé, amèneraient de nouvelles perspectives enrichissantes.

« Les sciences, bien que nombreuses et fort répandues, sont en réalité un océan dont on ne peut sonder le fond, une montagne dont on ne peut atteindre le sommet. C'est pour cela qu'il restera toujours, génération après génération, de nouvelles portes à ouvrir. »

— Jalâl Ad-Dîn As-Suyûtî [1445-1505].

Bibliographie

- [1] Définition : La Pile à combustible. Encyclopédie Larousse en ligne, [en ligne] : <http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/pile/79802> (Page consultée le 07/11/2014).
- [2] EG & G Services (Firm) and National Energy Technology Laboratory (U.S.). *Fuel cell handbook [electronic resource] / EG&G Technical Services, Inc.* U.S. Dept. of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory Morgantown, WV, 7th ed. edition, 2004.
- [3] S.K. Kamarudin, F. Achmad, and W.R.W. Daud. Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(16) :6902 – 6916, 2009.
- [4] Adrien Lamibrac. *Étude des dégradations dans les piles à combustible PEMFC pendant les phases de démarrage/arrêt.* PhD thesis, 2013. Thèse de doctorat dirigée par Lottin, Olivier et Maranzana, Gaël, Ecole doctorale Mécanique et énergétique, Université de Lorraine 2013.
- [5] 1.4 MW DFC1500. Site FuelCell Energy, [en ligne] : <http://www.fuelcellenergy.com/products-services/products/1-4-mw-dfc1500/> (Page consultée le 30/03/2015).
- [6] A. Kirubakaran, Shailendra Jain, and R.K. Nema. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9) :2430 – 2440, 2009.
- [7] The Apollo Missions. Site NASA, [en ligne] : http://www.nasa.gov/mission_pages/apollo/ (Page consultée le 10/11/2014).
- [8] Hansan Liu, Chaojie Song, Lei Zhang, Jiujun Zhang, Haijiang Wang, and David P. Wilkinson. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 155(2) :95 – 110, 2006.
- [9] The industry Review 2013. Site Fuel Cell Today, [en ligne] : <http://fuelcelltoday.com/analysis/industry-review/2013/the-industry-review-2013> (Page consultée le 11/11/2014).
- [10] Julia Mainka. *Impédance locale dans une pile à membrane H_2 /air (PEMFC) : études théoriques et expérimentales.* PhD thesis, 2011. Thèse de doctorat dirigée par Lottin, Olivier et Maranzana, Gaël, Mécanique et énergétique Nancy 1, 2011.
- [11] myFC PowerTrek. Site PowerTrek, [en ligne] : <http://www.powertrek.com> (Page consultée le 11/11/2014).

- [12] Batteries Nickel-Cadmium. Site Vehicles, [en ligne] : https://vehicules.com/wiki/Batteries_Accumulateurs_Nickel_Cadmium (Page consultée le 30/03/2015).
- [13] Véhicule électrique BMW-i3. Site BMW, [en ligne] : <http://www.bmw.fr/fr/new-vehicules/bmw-i/i3/2013/introduction.html> (Page consultée le 13/11/2014).
- [14] Renault Zoé - Véhicule électrique. Site Renault, [en ligne] : http://zoe.renault.fr/une_journee_en_zoe (Page consultée le 13/11/2014).
- [15] A.M Bernardes, D.C.R Espinosa, and J.A.S Tenorio. Recycling of batteries : a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, 130(1-2) :291 – 298, 2004.
- [16] Danuza Pereira Mantuano, Germano Dorella, Renata Cristina Alves Elias, and Marcelo Borges Mansur. Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources*, 159(2) :1510 – 1518, 2006.
- [17] Jinqiu Xu, H.R. Thomas, Rob W. Francis, Ken R. Lum, Jingwei Wang, and Bo Liang. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 177(2) :512 – 527, 2008.
- [18] Hyundai ix35 fuel cell. Site Hyundai, [en ligne] : <http://worldwide.hyundai.com/WW/Showroom/Eco/ix35-Fuel-Cell/PIP/index.html> (Page consultée le 14/11/2014).
- [19] Toyota Mirai - pile à combustible, 2014. Site Toyota.fr, [en ligne] : <http://www.toyota.fr/world-of-toyota/articles-news-events/2014/toyota-mirai.json> (Page consultée le 29/12/2014).
- [20] Yves Maroselli. Toyota mirai : j'ai conduit la voiture du futur. *Le Point*, 2014. Publié le 24/11/2014 à 08 :00 - Modifié le 24/11/2014 à 17 :52 - Consulté le 29/12/2014 à 19 :39.
- [21] Industrial truck Association (Association des chariots industriels), 2013, [en ligne] : <http://www.indtrk.org/market-intelligence> (Page consultée le 14/11/2014).
- [22] HyPulsion, des piles à combustible pour chariots élévateurs, 2013. Site Air Liquide, [en ligne] : <http://www.airliquideadvancedbusiness.com/fr/qui-sommes-nous/hypulsion-1.html> (Page consultée le 14/11/2014).
- [23] Titre World's First "Ene-Farm" Home Fuel Cell, Oct. 21, 2013 .Site Panasonic, [en ligne] : <http://news.panasonic.com/press/news/official.data/data.dir/2013/10/en131021-5/en131021-5.htm> (Page consultée le 12/11/2014).
- [24] Theo Elmer, Mark Worall, Shenyi Wu, and Saffa B. Riffat. Fuel cell technology for domestic built environment applications : State of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42(0) :913 – 931, 2015.
- [25] Viessmann - Vitovalor 300-P. Site Viessmann, [en ligne] : http://www.viessmann.de/de/ein-_zweifamilienhaus/produkte/mikro-kwk/Brennstoffzellen_Heizgeraet_Vitovalor_300-P.html (Page consultée le 12/11/2014).

- [26] Le Centre International de Recherche sur le Cancer classe les particules fines diesel carcinogènes certains pour l'homme, Février 2009. Site Institut National du Cancer, [en ligne] : <http://www.e-cancer.fr/toutes-les-actualites/7032> (Page consultée le 12/11/2014).
- [27] Alimentation électrique pour sites isolés. Site Air Liquide Advance Business, [en ligne] : <http://www.airliquideadvancedbusiness.com/fr/notre-offre/solutions-energetiques.html> (Page consultée le 31/03/2015).
- [28] IEA Energy Technology Essentials : Hydrogen Production & Distribution. Site International Energy Agency (IEA), [en ligne] : <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/iea-energy-technology-essentials-hydrogen-production--distribution.html> (Page consultée le 31/03/2015).
- [29] Les consommations d'énergie dans le secteur transports. Site du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie , [en ligne] : <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/transports/873.html> (Page consultée le 31/03/2015).
- [30] Michael Ball and Martin Wietschel. The future of hydrogen- opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2) :615 – 627, 2009.
- [31] Mustafa Balat. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(15) :4013 – 4029, 2008.
- [32] Kaveh Mazloomi and Chandima Gomes. Hydrogen as an energy carrier : Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5) :3024 – 3033, 2012.
- [33] J. Udagawa, P. Aguiar, and N.P. Brandon. Hydrogen production through steam electrolysis : Model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. *Journal of Power Sources*, 166(1) :127 – 136, 2007.
- [34] Kazuo Onda, Takahiro Kyakuno, Kikuo Hattori, and Kohei Ito. Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis. *Journal of Power Sources*, 132(1-2) :64 – 70, 2004.
- [35] Sheng-De Li, Cheng-Chien Wang, and Chuh-Yung Chen. Water electrolysis in the presence of an ultrasonic field. *Electrochimica Acta*, 54(15) :3877 – 3883, 2009.
- [36] G.R. Astbury. A review of the properties and hazards of some alternative fuels. *Process Safety and Environmental Protection*, 86(6) :397 – 414, 2008.
- [37] Farida Darkrim-Lamari and Pierre Malbrunot. Combustible hydrogène utilisation. *Techniques de l'ingénieur Chimie verte et nouvelle gestion de l'énergie*, base documentaire : TIB494DUO.(ref. article : be8566), 2013. fre.

- [38] Barbara Panella Klaus Yvon Shin-ichi Orimo Borislav Bogdanovic Michael Felderhoff Ferdi Schüth Dr. Andreas Borgschulte Sandra Goetze Seijirau Suda Andreas Züttel, Michael Hirscher and Michael T. Kelly. *Hydrogen Storage*, pages 165–263. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [39] Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, and Michael Hirscher. Metal hydride materials for solid hydrogen storage : A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(9) :1121 – 1140, 2007.
- [40] Xuezhang Xiao, Lixin Chen, Xinhua Wang, Shouquan Li, Changpin Chen, and Qidong Wang. Reversible hydrogen storage properties and favorable co-doping mechanism of the metallic Ti and Zr co-doped sodium aluminum hydride. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1) :64 – 73, 2008.
- [41] Yunfeng Zhu, Chen Yang, Jinyu Zhu, and Liquan Li. Structural and electrochemical hydrogen storage properties of Mg_2Ni -based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(17) :5309 – 5314, 2011.
- [42] W.-C. Xu, K. Takahashi, Y. Matsuo, Y. Hattori, M. Kumagai, S. Ishiyama, K. Kaneko, and S. Iijima. Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(13) :2504 – 2512, 2007.
- [43] Rajesh B. Biniwale, S. Rayalu, S. Devotta, and M. Ichikawa. Chemical hydrides : A solution to high capacity hydrogen storage and supply. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1) :360 – 365, 2008.
- [44] Enis Fakioglu, Yuda Yuruma, and T Nejat Veziroglu. A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(13) :1371 – 1376, 2004.
- [45] Ryan Kottenstette and Jason Cotrell. Hydrogen storage in wind turbine towers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(12) :1277 – 1288, 2004.
- [46] L. Marchetti, E. Herms, P. Laghoutaris, and J. Chêne. Hydrogen embrittlement susceptibility of tempered 9% Cr - 1% Mo steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(24) :15880 – 15887, 2011.
- [47] Hydrogen pipelines in Northern Europe. Site Air Liquide, [en ligne] : <http://www.airliquide.com/fr/notre-offre/produits/gazoducs.html> (Page consultée le 24/11/2014).
- [48] Seyyed Mohsen Mousavi Ehteshami and S.H. Chan. The role of hydrogen and fuel cells to store renewable energy in the future energy network : potentials and challenges. *Energy Policy*, 73(0) :103 – 109, 2014.
- [49] Nancy L. Garland, Dimitrios C. Papageorgopoulos, and Joseph M. Stanford. Hydrogen and fuel cell technology : Progress, challenges, and future directions. *Energy Procedia*, 28(0) :2 – 11, 2012.

- [50] Accomplishments and Progress, Reducing the Cost and Improving the Durability and Performance of Fuel Cells. Office of energy efficiency & renewable energy. Site U.S. Department of energy, [en ligne] : <http://energy.gov/eere/fuelcells/accomplishments-and-progress> (Page consultée le 25/11/2014).
- [51] Rod Borup, Jeremy Meyers, Bryan Pivovar, Yu Seung Kim, Rangachary Mukundan, Nancy Garland, Deborah Myers, Mahlon Wilson, Fernando Garzon, David Wood, Piotr Zelenay, Karren More, Ken Stroh, Tom Zawodzinski, James Boncella, James E. McGrath, Minoru Inaba, Kenji Miyatake, Michio Hori, Kenichiro Ota, Zempachi Ogumi, Seizo Miyata, Atsushi Nishikata, Zyun Siroma, Yoshiharu Uchimoto, Kazuaki Yasuda, Ken-ichi Kimijima, and Norio Iwashita. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews*, 107(10) :3904–3951, 2007.
- [52] J. Kurtz T. Ramsden C. Ainscough K. Wipke, S. Sprik and G. Saur. National fuel cell electric vehicle learning demonstration final report. Technical report, National Renewable Energy Laboratory of the U.S. Department of Energy, July 2012.
- [53] Peter Atkins and Julio de Paula. *Atkins' Physical Chemistry*. 7th edition edition, 2002.
- [54] R.P. O'Hayre. *Fuel cell fundamentals*. John Wiley & Sons, 2006.
- [55] Julien Ramousse, Olivier Lottin, Sophie Didierjean, and Denis Maillet. Heat sources in proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *Journal of Power Sources*, 192(2) :435 – 441, 2009.
- [56] Carlotta Francia, Vijaykumar S. Ijeri, Stefania Specchia, and Paolo Spinelli. Estimation of hydrogen crossover through Nafion membranes in PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 196(4) :1833 – 1839, 2011.
- [57] Jianlu Zhang, Yanghua Tang, Chaojie Song, JiuJun Zhang, and Haijiang Wang. PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 ° C to 120 ° C. *Journal of Power Sources*, 163(1) :532 – 537, 2006.
- [58] J. Larminie and A. Dicks. *Fuel cell systems explained*. J. Wiley, 2003.
- [59] Junbom Kim, Seong-Min Lee, Supramaniam Srinivasan, and Charles E. Chamberlin. Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(8) :2670–2674, 1995.
- [60] F. Laurencelle, R. Chahine, J. Hamelin, K. Agbossou, M. Fournier, T. K. Bose, and A. Laperrière. Characterization of a ballard MK5-E proton exchange membrane fuel cell stack. *Fuel Cells*, 1(1) :66–71, 2001.
- [61] J.P. Diard, B.L. Gorrec, and C. Montella. *Cinétique électrochimique*. Collection Méthodes. Hermann, 1996.
- [62] Carl A. Reiser, Lawrence Bregoli, Timothy W. Patterson, Jung S. Yi, J. Deliang Yang, Mike L. Perry, and Thomas D. Jarvi. A reverse-current decay mechanism for fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(6) :A273–A276, 2005.

- [63] Yi Yu, Hui Li, Haijiang Wang, Xiao-Zi Yuan, Guangjin Wang, and Mu Pan. A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes : Causes, consequences, and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 205(0) :10 – 23, 2012.
- [64] Robert Dross and Bruce Maynard. In-situ reference electrode testing for cathode carbon corrosion. *ECS Transactions*, 11(1) :1059–1068, 2007.
- [65] M. Boudellal. *La pile à combustible - 2e éd. - L'hydrogène et ses applications*. Environnement et sécurité. Dunod, 2012.
- [66] Wenchao Sheng, Hubert A. Gasteiger, and Yang Shao-Horn. Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum : Acid vs alkaline electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(11) :B1529–B1536, 2010.
- [67] Shengli Chen and Anthony Kucernak. Electrocatalysis under conditions of high mass transport : Investigation of hydrogen oxidation on single submicron Pt particles supported on carbon. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(37) :13984–13994, 2004.
- [68] Regina M.Q. Mello and Edson A. Ticianelli. Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion covered platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 42(6) :1031 – 1039, 1997.
- [69] J. Barber, S. Morin, and B.E. Conway. Specificity of the kinetics of H₂ evolution to the structure of single-crystal Pt surfaces, and the relation between opd and upd H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 446(1-2) :125 – 138, 1998.
- [70] Saurabh A. Vilekar, Ilie Fishtik, and Ravindra Datta. Kinetics of the hydrogen electrode reaction. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(7) :B1040–B1050, 2010.
- [71] K. Kinoshita. *Electrochemical Oxygen Technology*. The ECS Series of Texts and Monographs. John Wiley & Sons, 1992.
- [72] Olivier Antoine, Yann Bultel, and Robert Durand. Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 499(1) :85 – 94, 2001.
- [73] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, and P. N. Ross. Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces : A selective review. *Fuel Cells*, 1(2) :105–116, 2001.
- [74] M Eikerling and A.A Kornyshev. Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 475(2) :107 – 123, 1999.
- [75] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld. Characterization of polymer electrolyte fuel cells using AC impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(2) :587–599, 1996.

- [76] W. Vielstich, A. Lamm, and H.A. Gasteiger. *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, and Applications*. Number vol. 5 à 6 in Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, and Applications. Wiley, 2009.
- [77] K. C. Neyerlin, Wenbin Gu, Jacob Jorne, and Hubert A. Gasteiger. Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(10) :A1955–A1963, 2006.
- [78] Laetitia Dubau, Luis Castanheira, Marian Chatenet, Frédéric Maillard, Jérôme Dillet, Gaël Maranzana, Sofyane Abbou, Olivier Lottin, Gilles De Moor, Assma El Kaddouri, Corine Bas, Lionel Flandin, Elisabeth Rossinot, and Nicolas Caqué. Carbon corrosion induced by membrane failure : The weak link of PEMFC long-term performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(36) :21902 – 21914, 2014.
- [79] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, and G. J. M. Janssen. Review : Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. *Fuel Cells*, 8(1) :3–22, 2008.
- [80] B. Smitha, S. Sridhar, and A.A. Khan. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. *Journal of Membrane Science*, 259(1-2) :10 – 26, 2005.
- [81] C. Wieser. Novel polymer electrolyte membranes for automotive applications - requirements and benefits. *Fuel Cells*, 4(4) :245–250, 2004.
- [82] Minoru Inaba, Taro Kinumoto, Masayuki Kiriake, Ryota Umebayashi, Akimasa Tasaka, and Zempachi Ogumi. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(26) :5746 – 5753, 2006.
- [83] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, and J. Abbott. Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells. *Fuel Cells*, 5(2) :302–308, 2005.
- [84] A. B. LaConti, M. Hamdan, and R. C. McDonald. *Mechanisms of membrane degradation*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [85] Dennis E. Curtin, Robert D. Lousenberg, Timothy J. Henry, Paul C. Tangeman, and Monica E. Tisack. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *Journal of Power Sources*, 131(1-2) :41 – 48, 2004.
- [86] T. Okada. *Effect of ionic contaminants*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [87] Xuan Cheng, Zheng Shi, Nancy Glass, Lu Zhang, Jiujun Zhang, Datong Song, Zhong-Sheng Liu, Haijiang Wang, and Jun Shen. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination : Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, 165(2) :739 – 756, 2007.
- [88] Kitiya Hongsirikarn, James G. Goodwin Jr, Scott Greenway, and Stephen Creager. Effect of cations (Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+}) on the conductivity of a Nafion membrane. *Journal of Power Sources*, 195(21) :7213 – 7220, 2010.

- [89] U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, and R.J. Behm. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst : a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495(2) :134 – 145, 2001.
- [90] Han Liu, Frank D. Coms, Jingxin Zhang, Hubert A. Gasteiger, and Anthony B. LaConti. Chemical degradation : Correlations between electrolyzer and fuel cell findings. In Felix N. Büchi, Minoru Inaba, and Thomas J. Schmidt, editors, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, pages 71–118. Springer New York, 2009.
- [91] Xinyu Huang, Roham Solasi, Yue Zou, Matthew Feshler, Kenneth Reifsnider, David Condit, Sergei Burlatsky, and Thomas Madden. Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 44(16) :2346–2357, 2006.
- [92] Swee Chye Yeo and A. Eisenberg. Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (Nafion) polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(4) :875–898, 1977.
- [93] Yaliang Tang, Anette M. Karlsson, Michael H. Santare, Michael Gilbert, Simon Cleghorn, and William B. Johnson. An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane. *Materials Science and Engineering : A*, 425(1-2) :297 – 304, 2006.
- [94] Yun Wang, Ken S. Chen, Jeffrey Mishler, Sung Chan Cho, and Xavier Cordobes Adroher. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells : Technology, applications, and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88(4) :981 – 1007, 2011.
- [95] Nafion Membranes. Ion Power, Inc , [en ligne] : http://www.nafionstore.com/NAFION_Membranes_s/58.htm (Page consultée le 17/12/2014).
- [96] Hongwei Zhang and Pei Kang Shen. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Chemical Reviews*, 112(5) :2780–2832, 2012.
- [97] Saswata Bose, Tapas Kuila, Thi Xuan Hien Nguyen, Nam Hoon Kim, Kin tak Lau, and Joong Hee Lee. Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell : Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, 36(6) :813 – 843, 2011.
- [98] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Jonathan J. Martin, Haijiang Wang, Jiujun Zhang, Jun Shen, Shaohong Wu, and Walter Merida. A review of PEM fuel cell durability : Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 184(1) :104 – 119, 2008.
- [99] R.H. Crabtree. *Energy Production and Storage : Inorganic Chemical Strategies for a Warming World*. EIC Books. Wiley, 2013.
- [100] Z. Y. Liu, J. L. Zhang, P. T. Yu, J. X. Zhang, R. Makharia, K. L. More, and E. A. Stach. Transmission electron microscopy observation of corrosion behaviors of platinized carbon blacks under thermal and electrochemical conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(6) :B906–B913, 2010.

-
- [101] Nicolas Linse. *Start/stop phenomena in polymer electrolyte fuel cells*. PhD thesis, 2012. Diss., Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 20132, 2012.
- [102] Benoit Vion-dury. *Mécanismes de vieillissement des électrocatalyseurs de pile à combustible de type PEMFC*. PhD thesis, 2011. Thèse de doctorat dirigée par Chatenet, Marian, Génie civil Grenoble 2011.
- [103] Tzu-Hsuan Huang, Heng-Li Shen, Ting-Chu Jao, Fang-Bor Weng, and Ay Su. Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18) :13872 – 13879, 2012.
- [104] Apichai Therdthianwong, Panuwat Ekdharmasuit, and Supaporn Therdthianwong. Fabrication and performance of membrane electrode assembly prepared by a catalyst-coated membrane method : Effect of solvents used in a catalyst ink mixture. *Energy & Fuels*, 24(2) :1191–1196, 2010.
- [105] Th. Frey and M. Linardi. Effects of membrane electrode assembly preparation on the polymer electrolyte membrane fuel cell performance. *Electrochimica Acta*, 50(1) :99 – 105, 2004.
- [106] M. Prasanna, H.Y. Ha, E.A. Cho, S.-A. Hong, and I.-H. Oh. Investigation of oxygen gain in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 137(1) :1 – 8, 2004.
- [107] L. Xiong and A. Manthiram. High performance membrane-electrode assemblies with ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 50(16-17) :3200 – 3204, 2005.
- [108] Haolin Tang, Shenlong Wang, San Ping Jiang, and Mu Pan. A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 170(1) :140 – 144, 2007.
- [109] Ryan O’Hayre, David M. Barnett, and Fritz B. Prinz. The triple phase boundary : A mathematical model and experimental investigations for fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(2) :A439–A444, 2005.
- [110] Ryan O’Hayre and Fritz B. Prinz. The air/platinum/naion triple-phase boundary : Characteristics, scaling, and implications for fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(5) :A756–A762, 2004.
- [111] Karren More, Rod Borup, and Kimberly Reeves. Identifying contributing degradation phenomena in PEM fuel cell membrane electrode assemblies via electron microscopy. *ECS Transactions*, 3(1) :717–733, 2006.
- [112] Jeremy P. Meyers and Robert M. Darling. Model of carbon corrosion in PEM fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(8) :A1432–A1442, 2006.
- [113] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, and C. Merten. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176(2) :444 – 451, 2008.

- [114] Wolfgang R. R. Baumgartner, Wolfgang R. R. Baumgartner, Eva Wallnöfer, Thomas Schaffer, Viktor Hacker, Volker Peinecke, and Peter Prenninger. Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC at fuel starvation. *ECS Transactions*, 3(1) :811–825, 2006.
- [115] Nicolas Linse, Lorenz Gubler, Günther G. Scherer, and Alexander Wokaun. The effect of platinum on carbon corrosion behavior in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 56(22) :7541 – 7549, 2011.
- [116] Julien Durst, Adrien Lamibrac, Frédéric Charlot, Jérôme Dillet, Luis F. Castanheira, Gaël Maranzana, Laetitia Dubau, Frédéric Maillard, Marian Chatenet, and Olivier Lottin. Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell : Inlet vs. outlet and channel vs. land. *Applied Catalysis B : Environmental*, 138-139(0) :416 – 426, 2013.
- [117] Stefan Kretmeier. *Local degradation of the membrane and catalyst support in polymer electrolyte fuel cells*. PhD thesis, 2013. Diss., Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 20976, 2013.
- [118] Y. Shao-Horn, W.C. Sheng, S. Chen, P.J. Ferreira, E.F. Holby, and D. Morgan. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells. *Topics in Catalysis*, 46(3-4) :285–305, 2007.
- [119] Laetitia Dubau, Luis Castanheira, Frédéric Maillard, Marian Chatenet, Olivier Lottin, Gaël Maranzana, Jérôme Dillet, Adrien Lamibrac, Jean-Christophe Perrin, Eddy Moukheiber, Assma El-Kaddouri, Gilles De Moor, Corine Bas, Lionel Flandin, and Nicolas Caqué. A review of PEM fuel cell durability : materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Energy and Environment*, 3(6) :540–560, 2014.
- [120] Steven G. Rinaldo, Jürgen Stumper, and Michael Eikerling. Physical theory of platinum nanoparticle dissolution in polymer electrolyte fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(13) :5773–5785, 2010.
- [121] F.N. Büchi, M. Inaba, and T.J. Schmidt. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. Springer, 2009.
- [122] A. Honji, T. Mori, K. Tamura, and Y. Hishinuma. Agglomeration of platinum particles supported on carbon in phosphoric acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 135(2) :355–359, 1988.
- [123] Mahlon S. Wilson, Fernando H. Garzon, Kurt E. Sickafus, and Shimshon Gottesfeld. Surface area loss of supported platinum in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(10) :2872–2877, 1993.
- [124] Jian Xie, David L. Wood, Karren L. More, Plamen Atanassov, and Rodney L. Borup. Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5) :A1011–A1020, 2005.

- [125] P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H. A. Gasteiger. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells : A mechanistic investigation. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(11) :A2256–A2271, 2005.
- [126] E. Guilminot, A. Corcella, F. Charlot, F. Maillard, and M. Chatenet. Detection of Pt^{z+} ions and Pt nanoparticles inside the membrane of a used PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(1) :B96–B105, 2007.
- [127] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, and E. Claude. Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation : I. platinum dissolution and redistribution within the MEA. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(11) :B1106–B1114, 2007.
- [128] Atsushi Ohma, Sohei Suga, Shinji Yamamoto, and Kazuhiko Shinohara. Membrane degradation behavior during open-circuit voltage hold test. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(8) :B757–B760, 2007.
- [129] Wu Bi, Gary E. Gray, and Thomas F. Fuller. PEM fuel cell Pt/C dissolution and deposition in Nafion electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(5) :B101–B104, 2007.
- [130] Kunchan Lee, Jiujuun Zhang, Haijiang Wang, and David P. Wilkinson. Progress in the synthesis of carbon nanotube and nanofiber supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(5) :507–522, 2006.
- [131] Min-Hua Shao, Kotaro Sasaki, and Radoslav R. Adzic. Pd-Fe nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 128(11) :3526–3527, 2006.
- [132] Guoying Chen, Chad C. Waraksa, Hungoo Cho, Digby D. Macdonald, and Thomas E. Mallouka. EIS studies of porous oxygen electrodes with discrete particles : I. impedance of oxide catalyst supports. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(9) :E423–E428, 2003.
- [133] Tsutomu Ioroi, Zyun Siroma, Naoko Fujiwara, Shin ichi Yamazaki, and Kazuaki Yasuda. Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 7(2) :183 – 188, 2005.
- [134] H. Chhina, S. Campbell, and O. Kesler. High surface area synthesis, electrochemical activity, and stability of tungsten carbide supported Pt during oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 179(1) :50 – 59, 2008.
- [135] Michael B. Zellner and Jingguang G. Chen. Potential application of tungsten carbides as electrocatalysts : Synergistic effect by supporting Pt on C/W (110) for the reactions of methanol, water, and CO. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(8) :A1483–A1494, 2005.
- [136] E. Antolini and E.R. Gonzalez. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Solid State Ionics*, 180(9-10) :746 – 763, 2009.

- [137] Paul V. Shanahan, Lianbin Xu, Chengdu Liang, Mahesh Waje, Sheng Dai, and Y.S. Yan. Graphitic mesoporous carbon as a durable fuel cell catalyst support. *Journal of Power Sources*, 185(1) :423 – 427, 2008.
- [138] Héctor R. Colon-Mercado and Branko N. Popov. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 155(2) :253 – 263, 2006.
- [139] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, and E. Rossinot. Heterogeneities of aging within a PEMFC MEA. *Fuel Cells*, 12(2) :188–198, 2012.
- [140] Don Cameron, Richard Holliday, and David Thompson. Gold’s future role in fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 118(1-2) :298 – 303, 2003.
- [141] J. Moreira, P. del Angel, A.L. Ocampo, P.J. Sebastian, J.A. Montoya, and R.H. Castellanos. Synthesis, characterization and application of a Pd/Vulcan and Pd/C catalyst in a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(9) :915 – 920, 2004.
- [142] Ermete Antolini. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy Environ. Sci.*, 2 :915–931, 2009.
- [143] Bin Wang. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 152(0) :1 – 15, 2005.
- [144] Yuyan Shao, Geping Yin, and Yunzhi Gao. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171(2) :558 – 566, 2007.
- [145] Yu Shi, Ruizhi Yang, and Pak K. Yuet. Easy decoration of carbon nanotubes with well dispersed gold nanoparticles and the use of the material as an electrocatalyst. *Carbon*, 47(4) :1146 – 1151, 2009.
- [146] J. Lobato, P. Canizares, M.A. Rodrigo, C. Ruiz-Lopez, and J.J. Linares. Influence of the Teflon loading in the gas diffusion layer of PBI-based PEM fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(6) :793–802, 2008.
- [147] K. Kinoshita. *Carbon : Electrochemical and Physicochemical Properties*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1988.
- [148] M. Schulze, N. Wagner, T. Kaz, and K.A. Friedrich. Combined electrochemical and surface analysis investigation of degradation processes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 52(6) :2328 – 2336, 2007.
- [149] M. Schulze and C. Christenn. XPS investigation of the PTFE induced hydrophobic properties of electrodes for low temperature fuel cells. *Applied Surface Science*, 252(1) :148 – 153, 2005.
- [150] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, and O. Lottin. Thermal effect on water transport in proton exchange membrane fuel cell. *Fuel Cells*, 12(2) :212–224, 2012.
- [151] G. O. Mepsted and J. M. Moore. *Performance and durability of bipolar plate materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

- [152] Brandon Nigel P. Brett Daniel J. L. Review of materials and characterization methods for polymer electrolyte fuel cell flow-field plates. *Journal of Fuel Cell Science Technology*, 4(1) :29 – 44, 2006.
- [153] Chen Hui, Liu Hong-bo, Yang Li, Li Jian-xin, and Yang Li. Study on the preparation and properties of novolac epoxy/graphite composite bipolar plate for {PEMFC}. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7) :3105 – 3109, 2010.
- [154] Hans Husby, Ole Edvard Kongstein, Anders Oedegaard, and Frode Seland. Carbon-polymer composite coatings for {PEM} fuel cell bipolar plates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(2) :951 – 957, 2014.
- [155] A. Kumar, M. Ricketts, and S. Hirano. Ex situ evaluation of nanometer range gold coating on stainless steel substrate for automotive polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate. *Journal of Power Sources*, 195(5) :1401 – 1407, 2010.
- [156] N.D. Nam, J.H. Han, J.G. Kim, P.H. Tai, and D.H. Yoon. Electrochemical properties of tin-coated bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell environment. *Thin Solid Films*, 518(22) :6598 – 6603, 2010. Proceedings of the 2nd International Conference on Microelectronics and Plasma Technology – {ICMAP} 2009.
- [157] Huabing Zhang, Guoqiang Lin, Ming Hou, Lin Hu, Zhiyun Han, Yu Fu, Zhigang Shao, and Baolian Yi. Crn/cr multilayer coating on 316l stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 198(0) :176 – 181, 2012.
- [158] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan. Metal bipolar plates for {PEM} fuel cell - a review. *Journal of Power Sources*, 163(2) :755 – 767, 2007.
- [159] Hao Tang, Zhigang Qi, Manikandan Ramani, and John F. Elter. {PEM} fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode. *Journal of Power Sources*, 158(2) :1306 – 1312, 2006. Special issue including selected papers from the 6th International Conference on Lead-Acid Batteries (LABAT 2005, Varna, Bulgaria) and the 11th Asian Battery Conference (11 ABC, Ho Chi Minh City, Vietnam) together with regular papers.
- [160] Timothy W. Patterson and Robert M. Darling. Damage to the cathode catalyst of a pem fuel cell caused by localized fuel starvation. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(4) :A183–A185, 2006.
- [161] Z. Y. Liu, B. K. Brady, R. N. Carter, B. Litteer, M. Budinski, J. K. Hyun, and D. A. Muller. Characterization of carbon corrosion-induced structural damage of pem fuel cell cathode electrodes caused by local fuel starvation. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(10) :B979–B984, 2008.
- [162] N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, and D. Hissel. A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues : Causes, consequences and diagnostic for mitigation. *Journal of Power Sources*, 194(1) :130 – 145, 2009.

- [163] E. Brightman and G. Hinds. In situ mapping of potential transients during start-up and shut-down of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 267(0) :160 – 170, 2014.
- [164] Jérôme Dillet, Adrien Lamibrac, Gaël Maranzana, Julien Durst, Dusan Spornjak, Joseph D Fairweather, Rangachary Mukundan, Rodney L. Borup, Sophie Didierjean, and Olivier Lottin. Internal currents, co₂ emissions and decrease of the pt electrochemical surface area during fuel cell start-up and shut-down. *ECS Transactions*, 50(2) :701–710, 2013.
- [165] J. Dillet, D. Spornjak, A. Lamibrac, G. Maranzana, R. Mukundan, J. Fairweather, S. Didierjean, R.L. Borup, and O. Lottin. Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 250(0) :68 – 79, 2014.
- [166] Wenbin Gu, Robert N. Carter, Paul T. Yu, and Hubert A. Gasteiger. Start/stop and local h₂ starvation mechanisms of carbon corrosion : Model vs. experiment. *ECS Transactions*, 11(1) :963–973, 2007.
- [167] A. Lamibrac, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, J. Mainka, S. Didierjean, A. Thomas, and C. Moyne. Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(22) :9451 – 9458, 2011.
- [168] Gaël Maranzana, Christian Moyne, Jerome Dillet, Sophie Didierjean, and Olivier Lottin. About internal currents during start-up in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195(18) :5990 – 5995, 2010.
- [169] I. A. Schneider and S. von Dahlen. Start-stop phenomena in channel and land areas of a polymer electrolyte fuel cell. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 14(2) :B30–B33, 2011.
- [170] Qiang Shen, Ming Hou, Dong Liang, Zhimin Zhou, Xiaojin Li, Zhigang Shao, and Baolian Yi. Study on the processes of start-up and shutdown in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 189(2) :1114 – 1119, 2009.
- [171] Zyun Siroma, Naoko Fujiwara, Tsutomu Ioroi, Shin ichi Yamazaki, Hiroshi Senoh, Kazuaki Yasuda, and Kazumi Tanimoto. Transient phenomena in a {PEMFC} during the start-up of gas feeding observed with a 97-fold segmented cell. *Journal of Power Sources*, 172(1) :155 – 162, 2007.
- [172] Nicolas Linse, Günther G. Scherer, Alexander Wokaun, and Lorenz Gubler. Quantitative analysis of carbon corrosion during fuel cell start-up and shut-down by anode purging. *Journal of Power Sources*, 219(0) :240 – 248, 2012.
- [173] Stefan Kreitmeier, Alexander Wokaun, and Felix N. Büchi Büchi. Local catalyst support degradation during polymer electrolyte fuel cell start-up and shutdown. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(11) :F787–F793, 2012.

-
- [174] Gaël Maranzana, Olivier Lottin, Thibaut Colinart, Sylvain Chupin, and Sophie Didierjean. A multi-instrumented polymer exchange membrane fuel cell : Observation of the in-plane non-homogeneities. *Journal of Power Sources*, 180(2) :748 – 754, 2008.
- [175] G. Maranzana, A. Lamibrac, J. Dillet, S. Abbou, S. Didierjean, and O. Lottin. Startup (and shutdown) model for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(7) :F694–F706, 2015.
- [176] H. Haas, F. Berretta, Y. Hsieh, G. Pepin, J. Roberts, and A.S.W. Yang. Fuel cell with selectively conducting anode component, November 12 2013. US Patent 8,580,448.
- [177] Jae Hong Kim, Eun Ae Cho, Jong Hyun Jang, Hyoung Juhn Kim, Tae-Hoon Lim, In-Hwan Oh, Jae Jun Ko, and Seung Chan Oh. Development of a durable pemfc startup process by applying a dummy load : I. electrochemical study. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(8) :B955–B961, 2009.
- [178] Libeth Maldonado, Jean-Christophe Perrin, Jérôme Dillet, and Olivier Lottin. Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes : Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties. *Journal of Membrane Science*, 389(0) :43 – 56, 2012.
- [179] N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, and A. Aslanides. A review on PEM voltage degradation associated with water management : Impacts, influent factors and characterization. *Journal of Power Sources*, 183(1) :260 – 274, 2008.
- [180] Judith O'Rourke, Manikandan Ramani, and Murat Arcak. In situ detection of anode flooding of a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(16) :6765 – 6770, 2009.
- [181] R.K. Ahluwalia and X. Wang. Buildup of nitrogen in direct hydrogen polymer-electrolyte fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 171(1) :63 – 71, 2007.
- [182] Minjin Kim, Young-Jun Sohn, Chung-Won Cho, Won-Yong Lee, and Chang-Soo Kim. Customized design for the ejector to recirculate a humidified hydrogen fuel in a submarine PEMFC. *Journal of Power Sources*, 176(2) :529 – 533, 2008.
- [183] Yinhai Zhu, Wenjian Cai, Yanzhong Li, and Changyun Wen. Anode gas recirculation behavior of a fuel ejector in hybrid solid oxide fuel cell systems : Performance evaluation in three operational modes. *Journal of Power Sources*, 185(2) :1122 – 1130, 2008.
- [184] Yinhai Zhu and Yanzhong Li. New theoretical model for convergent nozzle ejector in the proton exchange membrane fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 191(2) :510 – 519, 2009.
- [185] Masatoshi Uno, Takanobu Shimada, and Koji Tanaka. Reactant recirculation system utilizing pressure swing for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(5) :2558 – 2566, 2011.

- [186] Yasushi Ichikawa, Nobuyuki Oshima, Yuichiro Tabuchi, and Keigo Ikezoe. Transient analysis of gas transport in anode channel of a polymer electrolyte membrane fuel cell with dead-ended anode under pressure swing operation. *Journal of Power Sources*, 272(0) :743 – 752, 2014.
- [187] Stephan Strahl, Attila Husar, and Jordi Riera. Experimental study of hydrogen purge effects on performance and efficiency of an open-cathode proton exchange membrane fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 248(0) :474 – 482, 2014.
- [188] Jixin Chen, Jason B. Siegel, Anna G. Stefanopoulou, and James R. Waldecker. Optimization of purge cycle for dead-ended anode fuel cell operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(12) :5092 – 5105, 2013.
- [189] Shanhai Ge and Chao-Yang Wang. Liquid water formation and transport in the PEFC anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(10) :B998–B1005, 2007.
- [190] Jason B. Siegel, Denise A. McKay, Anna G. Stefanopoulou, Daniel S. Hussey, and David L. Jacobson. Measurement of liquid water accumulation in a PEMFC with dead-ended anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(11) :B1168–B1178, 2008.
- [191] Yongtaek Lee, Bosung Kim, and Yongchan Kim. An experimental study on water transport through the membrane of a PEFC operating in the dead-end mode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(18) :7768 – 7779, 2009.
- [192] Jason B. Siegel, Stanislav V. Bohac, Anna G. Stefanopoulou, and Serhat Yesilyurt. Nitrogen front evolution in purged polymer electrolyte membrane fuel cell with dead-ended anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(7) :B1081–B1093, 2010.
- [193] Shyam S. Kocha, J. Deliang Yang, and Jung S. Yi. Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells. *AIChE Journal*, 52(5) :1916–1925, 2006.
- [194] Kyung Don Baik and Min Soo Kim. Characterization of nitrogen gas crossover through the membrane in proton-exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1) :732–739, 2011.
- [195] Jianliang Yu, Zuwei Jiang, Ming Hou, Dong Liang, Yu Xiao, Meiling Dou, Zhigang Shao, and Baolian Yi. Analysis of the behavior and degradation in proton exchange membrane fuel cells with a dead-ended anode. *Journal of Power Sources*, 246(0) :90 – 94, 2014.
- [196] Agus P. Sasmito and Arun S. Mujumdar. Performance evaluation of a polymer electrolyte fuel cell with a dead-end anode : A computational fluid dynamic study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(17) :10917 – 10933, 2011.
- [197] Vincent Coeuriot. *Caractérisation de l'écoulement diphasique dans les canaux des plaques bipolaires des piles à combustible à membrane*. PhD thesis, 2013. Thèse de doctorat dirigée par Didierjean, Sophie et Dillet, Jérôme Mécanique et énergétique Université de Lorraine 2013.
- [198] Shanna D Knights, Kevin M Colbow, Jean St-Pierre, and David P Wilkinson. Aging mechanisms and lifetime of {PEFC} and {DMFC}. *Journal of Power Sources*, 127(1&A\$2) :127 – 134, 2004. Eighth Ulmer Electrochemische Tage.

-
- [199] Trung Van Nguyen and Mack W. Knobbe. A liquid water management strategy for {PEM} fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 114(1) :70 – 79, 2003.
- [200] Zhixiang Liu, Lizhai Yang, Zongqiang Mao, Weilin Zhuge, Yangjun Zhang, and Lisheng Wang. Behavior of {PEMFC} in starvation. *Journal of Power Sources*, 157(1) :166 – 176, 2006.
- [201] Akira Taniguchi, Tomoki Akita, Kazuaki Yasuda, and Yoshinori Miyazaki. Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. *Journal of Power Sources*, 130(1-2) :42 – 49, 2004.
- [202] Sofyane Abbou, Nicolas Carême, Jérôme Dillet, Olivier Lottin, Gaël Maranzana, Nicolas Caqué, and Elisabeth Rossinot. Optimization of hydrogen purge in {PEMFC} operating in dead-ended. 2013. 5th International Conference on Fundamentals & Development of Fuel Cells, in Karlsruhe, Germany, from April 16th to April 18th, 2013.
- [203] Jaewan Park and Xianguo Li. Effect of flow and temperature distribution on the performance of a {PEM} fuel cell stack. *Journal of Power Sources*, 162(1) :444 – 459, 2006.
- [204] Dong Liang, Meiling Dou, Ming Hou, Qiang Shen, Zhigang Shao, and Baolian Yi. Behavior of a unit proton exchange membrane fuel cell in a stack under fuel starvation. *Journal of Power Sources*, 196(13) :5595 – 5598, 2011.
- [205] Dong Liang, Qiang Shen, Ming Hou, Zhigang Shao, and Baolian Yi. Study of the cell reversal process of large area proton exchange membrane fuel cells under fuel starvation. *Journal of Power Sources*, 194(2) :847 – 853, 2009.
- [206] W.R. Baumgartner, P. Parz, S.D. Fraser, E. Wallnöfer, and V. Hacker. Polarization study of a {PEMFC} with four reference electrodes at hydrogen starvation conditions. *Journal of Power Sources*, 182(2) :413 – 421, 2008.
- [207] Toyooki Matsuura, Jixin Chen, Jason B. Siegel, and Anna G. Stefanopoulou. Degradation phenomena in {PEM} fuel cell with dead-ended anode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(26) :11346 – 11356, 2013.
- [208] Jerome Dillet, Olivier Lottin, Gael Maranzana, Sophie Didierjean, Delphine Conteau, and Caroline Bonnet. Direct observation of the two-phase flow in the air channel of a proton exchange membrane fuel cell and of the effects of a clogging/unclogging sequence on the current density distribution. *Journal of Power Sources*, 195(9) :2795 – 2799, 2010.
- [209] R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif, and S.A. Werner. In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating {PEM} fuel cells. *Journal of Power Sources*, 129(2) :238 – 245, 2004.
- [210] Mathieu Klein, Jean-Christophe Perrin, Sébastien Leclerc, Laouès Guendouz, Jérôme Dillet, and Olivier Lottin. Spatially and temporally resolved measurement of water distribution in nafion using nmr imaging. *ECS Transactions*, 58(1) :283–289, 2013.
- [211] T.D. Dongale, P.R. Jadhav, G.J. Navathe, J.H. Kim, M.M. Karanjkar, and P.S. Patil. Development of nano fiber mno₂ thin film electrode and cyclic voltammetry behavior

- modeling using artificial neural network for supercapacitor application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 36(0) :43 – 48, 2015.
- [212] Gregory Jerkiewicz, Gholamreza Vatankhah, Jean Lessard, Manuel P. Soriaga, and Yeon-Su Park. Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous $\{H_2SO_4\}$: Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and auger electron spectroscopy measurements. *Electrochimica Acta*, 49(9-10) :1451 – 1459, 2004.
- [213] Mohammad Alsabet, Michal Grden, and Gregory Jerkiewicz. Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on $\{Pt\}$ electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589(1) :120 – 127, 2006.
- [214] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Haijiang Wang, Mauricio Blanco, Jonathan J. Martin, and Jiuju Zhang. Diagnostic tools in $\{PEM\}$ fuel cell research : Part i electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(6) :1735 – 1746, 2008.
- [215] A Pozio, M De Francesco, A Cemmi, F Cardellini, and L Giorgi. Comparison of high surface pt/c catalysts by cyclic voltammetry. *Journal of Power Sources*, 105(1) :13 – 19, 2002.
- [216] K. J. J. Mayrhofer, B. B Blizanac, M. Arenz, V. R. Stamenkovic, P. N. Ross, and N. M. Markovic. The impact of geometric and surface electronic properties of pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(30) :14433–14440, 2005.
- [217] Hubert A. Gasteiger, Shyam S. Kocha, Bhaskar Sompalli, and Frederick T. Wagner. Activity benchmarks and requirements for pt, pt-alloy, and non-pt oxygen reduction catalysts for $\{PEMFCs\}$. *Applied Catalysis B : Environmental*, 56(1-2) :9 – 35, 2005.
- [218] Kjell Wikander, Henrik Ekström, Anders E.C. Palmqvist, and Göran Lindbergh. On the influence of pt particle size on the $\{PEMFC\}$ cathode performance. *Electrochimica Acta*, 52(24) :6848 – 6855, 2007.
- [219] J Solla-Gullon, V Montiel, A Aldaz, and J Clavilier. Electrochemical characterisation of platinum nanoparticles prepared by microemulsion : how to clean them without loss of crystalline surface structure. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491(1-2) :69 – 77, 2000.
- [220] B.E. Conway and B.V. Tilak. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of $\{H_2\}$, and the role of chemisorbed $\{H\}$. *Electrochimica Acta*, 47(22-23) :3571 – 3594, 2002.
- [221] N.M. Markovic and P.N. Ross Jr. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports*, 45(4-6) :117 – 229, 2002.
- [222] T. Biegler, D.A.J. Rand, and R. Woods. Limiting oxygen coverage on platinized platinum ; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 29(2) :269 – 277, 1971.

- [223] Kevin R. Cooper. In situ pem fuel cell electrochemical surface area and catalyst utilization measurement. *Scribner Associates, Inc*, 2009.
- [224] Qingzhi Guo, Maria Cayetano, Yu-min Tsou, Emory S. De Castro, and Ralph E. White. Study of ionic conductivity profiles of the air cathode of a pemfc by ac impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(11) :A1440–A1449, 2003.
- [225] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, and B. Ould-Bouamama. Model based {PEM} fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. *Journal of Power Sources*, 159(2) :905 – 913, 2006.
- [226] Jean-Marc Le Canut, Rami M. Abouatallah, and David A. Harrington. Detection of membrane drying, fuel cell flooding, and anode catalyst poisoning on pemfc stacks by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5) :A857–A864, 2006.
- [227] O’Rian Reid, Farhana S. Saleh, and E. Bradley Easton. Determining electrochemically active surface area in {PEM} fuel cell electrodes with electrochemical impedance spectroscopy and its application to catalyst durability. *Electrochimica Acta*, 114(0) :278 – 284, 2013.
- [228] Xiaozhi Yuan, Haijiang Wang, Jian Colin Sun, and Jiujun Zhang. {AC} impedance technique in {PEM} fuel cell diagnosis - a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17) :4365 – 4380, 2007.
- [229] Seyed Mohammad Rezaei Niya and Mina Hoorfar. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - a review. *Journal of Power Sources*, 240(0) :281 – 293, 2013.
- [230] Mann M. D. Salehfar H. Dhirde A. M. Han T. Dale, N. V. {AC} impedance study of a proton exchange membrane fuel cell stack under various loading conditions. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 509(7) :5309 – 5314, 2010.
- [231] Xiaozhi Yuan, Jian Colin Sun, Haijiang Wang, and Jiujun Zhang. {AC} impedance diagnosis of a 500 kw {PEM} fuel cell stack : Part ii : Individual cell impedance. *Journal of Power Sources*, 161(2) :929 – 937, 2006.
- [232] J. E. B. Randles and K. W. Somerton. Kinetics of rapid electrode reactions. part 3.-electron exchange reactions. *Trans. Faraday Soc.*, 48 :937–950, 1952.
- [233] J. E. B. Randles. Kinetics of rapid electrode reactions. *Discuss. Faraday Soc.*, 1 :11–19, 1947.
- [234] E. Warburg. Ueber das verhalten sogenannter unpolarisierbarer elektroden gegen wechselstrom. *Annalen der Physik*, 303(3) :493–499, 1899.
- [235] 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. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(4) :B383–B388, 2007.

- [236] I. A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, and G. G. Scherer. Oscillations in gas channels : li. unraveling the characteristics of the low frequency loop in air-fed pefc impedance spectra. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(8) :B770–B782, 2007.
- [237] Gaël Maranzana, Julia Mainka, Olivier Lottin, Jerome Dillet, Adrien Lamibrac, Anthony Thomas, and Sophie Didierjean. A proton exchange membrane fuel cell impedance model taking into account convection along the air channel : On the bias between the low frequency limit of the impedance and the slope of the polarization curve. *Electrochimica Acta*, 83(0) :13 – 27, 2012.
- [238] Stefan Kreitmeier, Philippe Lerch, Alexander Wokaun, and Felix N. Büchi. Local degradation at membrane defects in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(4) :F456–F463, 2013.
- [239] Stefan Kreitmeier, Gabriel A. Schuler, Alexander Wokaun, and Felix N. Büchi. Investigation of membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells using local gas permeation analysis. *Journal of Power Sources*, 212(0) :139 – 147, 2012.
- [240] Gabriel A. Schuler, Alexander Wokaun, and Felix N. Büchi. Local online gas analysis in {PEFC} using tracer gas concepts. *Journal of Power Sources*, 195(6) :1647 – 1656, 2010.
- [241] J. J. Fontanella, C. A. Edmondson, M. C. Wintersgill, Y. Wu, and S. G. Greenbaum. High-pressure electrical conductivity and nmr studies in variable equivalent weight nafion membranes. *Macromolecules*, 29(14) :4944–4951, 1996.
- [242] G Alberti, M Casciola, L Massinelli, and B Bauer. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160 ° c). *Journal of Membrane Science*, 185(1) :73 – 81, 2001. Membrances in Fuel Cells.
- [243] Phong Thanh Nguyen, Torsten Berning, and Ned Djilali. Computational model of a {PEM} fuel cell with serpentine gas flow channels. *Journal of Power Sources*, 130(1) :149 – 157, 2004.
- [244] A. Fischer, J. Jindra, and H. Wendt. Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated pem-fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(3) :277–282, 1998.
- [245] Tianhong Zhou and Hongtan Liu. Effects of the electrical resistances of the {GDL} in a {PEM} fuel cell. *Journal of Power Sources*, 161(1) :444 – 453, 2006.
- [246] Guido Bender, Mahlon S Wilson, and Thomas A Zawodzinski. Further refinements in the segmented cell approach to diagnosing performance in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 123(2) :163 – 171, 2003.
- [247] S.J.C. Cleghorn, C.R. Derouin, M.S. Wilson, and S. Gottesfeld. A printed circuit board approach to measuring current distribution in a fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(7) :663–672, 1998.
- [248] Dilip Natarajan and Trung Van Nguyen. Effect of electrode configuration and electronic conductivity on current density distribution measurements in {PEM} fuel cells. *Journal of Power Sources*, 135(1-2) :95 – 109, 2004.

- [249] Luis C. Pérez, Lucia Brandao, José M. Sousa, and Adélio Mendes. Segmented polymer electrolyte membrane fuel cells - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1) :169 – 185, 2011.
- [250] Bhaskar Sompalli, Brian A. Litteer, Wenbin Gu, and Hubert A. Gasteiger. Membrane degradation at catalyst layer edges in pemfc meas. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(12) :B1349–B1357, 2007.
- [251] M. Noponen, T. Hottinen, T. Mennola, M. Mikkola, and P. Lund. Determination of mass diffusion overpotential distribution with flow pulse method from current distribution measurements in a pemfc. *Journal of Applied Electrochemistry*, 32(10) :1081–1089, 2002.
- [252] Matti Noponen, Tuomas Mennola, Mikko Mikkola, Tero Hottinen, and Peter Lund. Measurement of current distribution in a free-breathing {PEMFC}. *Journal of Power Sources*, 106(1-2) :304 – 312, 2002.
- [253] M. Schulze, E. Gülzow, St. Schönbauer, T. Knöri, and R. Reissner. Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/prediagnostic in fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 173(1) :19 – 27, 2007.
- [254] J.J. Gagliardo, J.P. Owejan, T.A. Trabold, and T.W. Tighe. Neutron radiography characterization of an operating proton exchange membrane fuel cell with localized current distribution measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 605(1-2) :115 – 118, 2009.
- [255] Yutaka Tabe, Kazushige Kikuta, Takemi Chikahisa, and Masaya Kozakai. Basic evaluation of separator type specific phenomena of polymer electrolyte membrane fuel cell by the measurement of water condensation characteristics and current density distribution. *Journal of Power Sources*, 193(2) :416 – 424, 2009.
- [256] Jay Benziger, Joanne E. Chia, Erin Kimball, and Ioannis G. Kevrekidis. Reaction dynamics in a parallel flow channel pem fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(8) :B835–B844, 2007.
- [257] Takuto Araki, Hironori Koori, Takuya Taniuchi, and Kazuo Onda. Simulation of the current density distribution for a {PEMFC} by using measured electrochemical and physical properties of the membrane. *Journal of Power Sources*, 152(0) :60 – 66, 2005.
- [258] Zhixiang Liu, Zongqiang Mao, Bing Wu, Lisheng Wang, and Volkmar M. Schmidt. Current density distribution in {PEFC}. *Journal of Power Sources*, 141(2) :205 – 210, 2005.
- [259] Ch. Wieser, A. Helmbold, and E. Gülzow. A new technique for two-dimensional current distribution measurements in electrochemical cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(7) :803–807, 2000.
- [260] Marco Santis, Stefan A. Freunberger, Matthias Papra, Alexander Wokaun, and Felix N. Büchi. Experimental investigation of coupling phenomena in polymer electrolyte fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 161(2) :1076 – 1083, 2006.

- [261] A. B. Geiger, R. Eckl, A. Wokaun, and G. G. Scherer. An approach to measuring locally resolved currents in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(3) :A394–A398, 2004.
- [262] J.R. Claycomb, A. Brazdeikis, M. Le, R.A. Yarbrough, G. Gogoshin, and J.H. Miller. Nondestructive testing of {PEM} fuel cells. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, 13(2) :211–214, June 2003.
- [263] Karl-Heinz Hauer, Roland Potthast, Thorsten Wüster, and Detlef Stolten. Magnetotomography - a new method for analysing fuel cell performance and quality. *Journal of Power Sources*, 143(1-2) :67 – 74, 2005.
- [264] Masato Ohishi, Yuuki Okano, Yoshitaka Ono, Atsushi Ohma, Kazuyoshi Fushinobu, and Ken Okazaki. Investigation of potential profile in electrolyte membrane of {PEFC} by using microprobe technique. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(23-24) :7213 – 7217, 2012.
- [265] Guangchun Li and Peter G Pickup. Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol {PEM} fuel cells. *Electrochimica Acta*, 49(24) :4119 – 4126, 2004.
- [266] Zyun Siroma, Ryou Kakitsubo, Naoko Fujiwara, Tsutomu Ioroi, Shin-Ichi Yamazaki, and Kazuaki Yasuda. Compact dynamic hydrogen electrode unit as a reference electrode for {PEMFCs}. *Journal of Power Sources*, 156(2) :284 – 287, 2006.
- [267] Jan Hendrik Ohs, Ulrich Sauter, Sebastian Maass, and Detlef Stolten. The effect of the reference electrode position on the measurement of half cell polarization in proton-exchange membrane fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(7) :F181–F186, 2012.
- [268] Wensheng He and Trung Van Nguyen. Edge effects on reference electrode measurements in pem fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(2) :A185–A195, 2004.
- [269] Gaël Maranzana. Phénomènes de transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, 2013. Synthèse des travaux de recherche présentée en vue de l’obtention de l’Habilitation à Diriger des Recherches, Ecole doctorale Mécanique et énergétique, Université de Lorraine 2013.
- [270] O. Lottin, B. Antoine, T. Colinart, 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. *International Journal of Thermal Sciences*, 48(1) :133 – 145, 2009.
- [271] Sylvain Chupin, Thibaut Colinart, Sophie Didierjean, Yves Dubé, Kodjo Agbossou, Gaël Maranzana, and Olivier Lottin. Numerical investigation of 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. *Journal of Power Sources*, 195(16) :5213 – 5227, 2010.
- [272] Anthony Thomas. *Transferts d’eau et de chaleur dans une pile à combustible à membrane : mise en évidence expérimentale du couplage et analyse des mécanismes*. PhD thesis, Université de Lorraine, Nov. 2012. dirigée par Sophie Didierjean et Jérôme Dillet.

- [273] Chih-Wei Yang and Yong-Song Chen. A mathematical model to study the performance of a proton exchange membrane fuel cell in a dead-ended anode mode. *Applied Energy*, 130(0) :113 – 121, 2014.
- [274] Yongping Hou, Caoyuan Shen, Zhihua Yang, and Yuntang He. A dynamic voltage model of a fuel cell stack considering the effects of hydrogen purge operation. *Renewable Energy*, 44(0) :246 – 251, 2012.
- [275] Fabrice Buaud, Damien Lelandais, and Bruno Auvity. Evidence of a non-dimensional parameter controlling the flooding of {PEMFC} stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(11) :2765 – 2773, 2008.
- [276] B. Belvedere, M. Bianchi, A. Borghetti, A. De Pascale, M. Paolone, and R. Vecchi. Experimental analysis of a {PEM} fuel cell performance at variable load with anodic exhaust management optimization. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(1) :385 – 393, 2013.
- [277] Paul T. Yu, Wenbin Gu, Jingxin Zhang, Rohit Makharia, Frederick T. Wagner, and Hubert A. Gasteiger. Carbon-support requirements for highly durable fuel cell operation. In Felix N. Büchi, Minoru Inaba, and Thomas J. Schmidt, editors, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, pages 29–53. Springer New York, 2009.
- [278] Robert N. Carter Rohit Makhari Gu Wenbin, Paul T. Yu and Hubert A. Gasteiger. *Modeling and Diagnostics of Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Modern Aspects of Electrochemistry. Springer New York, 2010.
- [279] Vijay A. Sethuraman, Saahir Khan, Jesse S. Jur, Andrew T. Haug, and John W. Weidner. Measuring oxygen, carbon monoxide and hydrogen sulfide diffusion coefficient and solubility in nafion membranes. *Electrochimica Acta*, 54(27) :6850 – 6860, 2009.
- [280] Peter Gode, Göran Lindbergh, and Göran Sundholm. In-situ measurements of gas permeability in fuel cell membranes using a cylindrical microelectrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 518(2) :115 – 122, 2002.
- [281] Arvind Parthasarathy, Charles R. Martin, and Supramaniam Srinivasan. Investigations of the o₂ reduction reaction at the platinum-nafion interface using a solid-state electrochemical cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(4) :916–921, 1991.
- [282] K. Broka and P. Ekdunge. Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of nafion 117 membrane and recast film for pem fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27(2) :117–123, 1997.
- [283] Jingxin Zhang, Hubert A. Gasteiger, and Wenbin Gu. Electrochemical measurement of the oxygen permeation rate through polymer electrolyte membranes. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6) :F616–F622, 2013.
- [284] Xiao-Zi Yuan, Shengsheng Zhang, Jian Colin Sun, and Haijiang Wang. A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(22) :9097 – 9106, 2011.

- [285] Sumit Kundu, Michael Fowler, Leonardo C. Simon, and Rami Abouatallah. Reversible and irreversible degradation in fuel cells during open circuit voltage durability testing. *Journal of Power Sources*, 182(1) :254 – 258, 2008.
- [286] Mark K. Debe, Andrew J. Steinbach, and Kazuki Noda. Stop-start and high-current durability testing of nanostructured thin film catalysts for pem fuel cells. *ECS Transactions*, 3(1) :835–853, 2006.
- [287] Dusan Spornjak, Joseph Fairweather, Rangachary Mukundan, Tommy Rockward, and Rodney L. Borup. Influence of the microporous layer on carbon corrosion in the catalyst layer of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 214(0) :386 – 398, 2012.
- [288] R. Lin, B. Li, Y.P. Hou, and J.M. Ma. Investigation of dynamic driving cycle effect on performance degradation and micro-structure change of {PEM} fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5) :2369 – 2376, 2009.
- [289] A. Manokaran, S. Pushpavanam, P. Sridhar, and S. Pitchumani. Experimental analysis of spatio-temporal behavior of anodic dead-end mode operated polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(23) :9931 – 9938, 2011.
- [290] Felix N. Büchi, Masanobu Wakizoe, and Supramaniam Srinivasan. Microelectrode investigation of oxygen permeation in perfluorinated proton exchange membranes with different equivalent weights. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(3) :927–932, 1996.
- [291] Andrzej Jablonski, Pawel J. Kulesza, and Adam Lewera. Oxygen permeation through nafion 117 membrane and its impact on efficiency of polymer membrane ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(10) :4714 – 4718, 2011.
- [292] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(8) :2334–2342, 1991.
- [293] Paola Costamagna. Transport phenomena in polymeric membrane fuel cells. *Chemical Engineering Science*, 56(2) :323 – 332, 2001.
- [294] J.P.G. Villaluenga, B. Seoane, V.M. Barrag  n, and C. Ruiz-Bauz  . Thermo-osmosis of mixtures of water and methanol through a nafion membrane. *Journal of Membrane Science*, 274(1  2) :116 – 122, 2006.
- [295] Wei Dai, Haijiang Wang, Xiao-Zi Yuan, Jonathan J. Martin, Daijun Yang, Jinli Qiao, and Jianxin Ma. A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(23) :9461 – 9478, 2009.
- [296] Kui Jiao and Xianguo Li. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(3) :221 – 291, 2011.
- [297] Nedjib Djilali and Dongming Lu. Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells. *International Journal of Thermal Sciences*, 41(1) :29 – 40, 2002.

-
- [298] Preben J.S. Vie and Signe Kjelstrup. Thermal conductivities from temperature profiles in the polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, 49(7) :1069 – 1077, 2004.
- [299] A. Thomas, G. Maranzana, S. Didierjean, J. Dillet, and O. Lottin. Measurements of electrode temperatures, heat and water fluxes in pemfcs : Conclusions about transfer mechanisms. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(2) :F191–F204, 2013.
- [300] Yun Wang and Chao-Yang Wang. A nonisothermal, two-phase model for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(6) :A1193–A1200, 2006.
- [301] Adam Z. Weber and John Newman. Coupled thermal and water management in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(12) :A2205–A2214, 2006.
- [302] Benjamin Straubhaar, Joel Pauchet, and Marc Prat. Water transport in gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell in the presence of a temperature gradient. phase change effect. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(35) :11668 – 11675, 2015.
- [303] Julien Ramousse. *Transferts couplés masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nov. 2005. Dirigée par Denis Maillet, Sophie Didierjean et Olivier Lottin.
- [304] Stewart Warren E. et Lightfoot Edwin N. Bird, Robert Byron. Transport phenomena. *John Wiley & Sons*, 59 :p.67, 1960.
- [305] Sylvain Chupin. *Comportement local et performance électriques d’une pile à combustible à membrane : vers un outil de diagnostic*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine et Université du Québec à Trois-Rivières, Décembre 2008. Thèse dirigée par Sophie Didierjean, Kodjo Agbossou, Gaël Maranzana et Yves Dubé.
- [306] Manolis M. Tomadakis and Stratis V. Sotirchos. Ordinary and transition regime diffusion in random fiber structures. *AIChE Journal*, 39(3) :397–412, 1993.
- [307] Mathieu Klein. *Développement de méthodes RMN/IRM dédiées à l’étude des phénomènes de Transport dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons*. PhD thesis, Université de Lorraine, Décembre 2014. Thèse dirigée par Olivier Lottin et Jean-Christophe Perrin.
- [308] Thibaut Colinart. *Gestion de l’eau et pperformance électriques d’une pile à combustible : des pores de la membrane à la cellule*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Thèse dirigée par Sophie Didierjean et Olivier Lottin.

Résumé

Cette thèse concerne les phénomènes locaux qui se produisent dans une pile à combustible à membrane (PEMFC) fonctionnant en mode bouché. Ce mode de fonctionnement consiste à alimenter l'anode en hydrogène sec tout en maintenant sa sortie fermée ce qui favorise l'accumulation d'eau et d'azote (issus du compartiment cathodique) près de la sortie anodique. Certaines régions sont donc convenablement alimentées en gaz tandis que d'autres ne le sont plus. Ces déséquilibres s'accompagnent de hausses localisées de potentiel (à l'anode et à la cathode) qui accélèrent la dégradation du catalyseur et de son support carboné à la cathode. Afin d'étudier ces dégradations à une échelle locale, une cellule segmentée novatrice permettant la mesure simultanée des densités de courant et des potentiels locaux a été développée. Des protocoles de vieillissement accélérés reposant sur un fonctionnement prolongé en mode bouché montrent que les pics de potentiel ont pour conséquence, après quelques heures, une distribution non-uniforme de la surface active (ECSA) à la cathode et des courants le long de la cellule : les dommages sont plus prononcés dans les zones les plus touchées par le déficit en hydrogène. Des études paramétriques et un modèle numérique permettent de comprendre que le déficit en hydrogène résulte principalement de l'accumulation d'eau liquide dans les canaux de l'anode, bien que l'azote joue également un rôle. Par conséquent, la gestion de l'eau impacte fortement les variations de potentiel à la cathode et donc leurs conséquences en termes de dégradation ; basées sur ces constatations, des solutions sont proposées pour améliorer la durée de vie des piles.

Mots-clés : Pile à combustible, PEMFC, membrane ionomère, mode bouché, dégradations, surface active, cellule segmentée, électrode de référence, modélisation, vieillissement.

Abstract

This work investigates the local transient phenomena occurring in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) operated with a dead-ended anode. The dead-end mode consists in closing the anode outlet, which leads eventually to local hydrogen starvation due to the excessive accumulation of liquid water and nitrogen (because of membrane crossover) in the anode compartment. Such fuel-starvation events may remain undetected but can entail a significant rise of the anode (and thus cathode) potentials and accelerate carbon corrosion and catalyst degradation. To access local information, we developed an innovative segmented linear cell with reference electrodes along the gas channels. By simultaneously monitoring the local potentials and current densities during operation, we assessed the impact of fuel starvation and observed strong local cathode potential excursions close to the anode outlet. Aging protocols based on fuel cell operation with a dead-ended anode (longer than in real use condition) showed non-uniform cathode ElectroChemical Surface Area (ECSA) losses and performance degradation along the cell area: the damage was more severe in the regions suffering the longest from fuel starvation. Parametric studies completed by numerical simulations showed that the fuel starvation is mainly governed by liquid water accumulation in the anode channels, as well as nitrogen crossover through the membrane. As a consequence, water management impacts significantly the cathode potential variations and thus the resulting electrode degradation. Starting from this founding, we propose strategies to improve fuel cell lifetime.

Keywords: Proton Exchange membrane (PEMFC), dead-end mode, degradations, ECSA, segmented cell, reference electrodes, numerical simulation, aging protocols.