



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>



THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des procédés et des produits

par

Yohann CHATILLON

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Physique, Electronique et Matériaux (PHELMA, Grenoble INP)

Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustible de type PEM en empilement

sous la direction de François Lapicque, Directeur de Recherche CNRS

soutenue le 26 Septembre 2013 devant le jury composé de :

Rapporteurs :

M. Chatenet Professeur (HDR)
C. Turpin Professeur (HDR)

LEPMI - Grenoble INP
LAPLACE - INP Toulouse

Examineurs :

S. Besse Ingénieur-Docteur
C. Bonnet Maître de conférences (co-directrice)
F. Lapicque Directeur de recherche (directeur de thèse)
O. Lottin Professeur (HDR)
S. Rosini Ingénieur-Docteur

Hélios Aix en Provence
LRGP Nancy
LRGP Nancy
LEMMA Nancy
CEA Grenoble

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés - UMR 7274 CNRS
1 rue Grandville - B.P. 20451 - 54001 Nancy cedex

Ecole Doctorale RP2E (Ressources Procédés Produits Environnement)
2 avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3 - 54501 Vandoeuvre lès Nancy cedex

Université de Lorraine
34 cours Léopold - CS 25233 - 54052 Nancy cedex

Table des matières

Glossaire	1
Introduction générale	5
1 La pile à combustible	9
1.1 Présentation du système	9
1.1.1 Principe de fonctionnement	9
1.1.2 Composants d'une cellule	12
1.1.3 Empilement ou "Stack"	21
1.2 Electrochimie de la pile à combustible	23
1.2.1 Nature des courants	23
1.2.2 Equation de Nernst	24
1.2.3 Définition de la surtension	24
1.2.4 Densité de courant d'échange	24
1.2.5 Equation de Butler-Volmer	25
1.2.6 Loi de Tafel	25
1.2.7 Pertes dans une PEMFC	26
1.2.8 Tension réelle de cellule	28
1.2.9 Notion d'électrode de référence	30
2 Matériel et méthodes	31
2.1 Matériel	31
2.1.1 Empilement	31
2.1.2 Bancs d'essai	34
2.1.3 Mesures électriques	35
2.1.4 Fonctionnement de la pile	36
2.1.5 Conditionnement des AME	36
2.2 Méthodes électrochimiques	38
2.2.1 Méthodes en ligne	38
2.2.2 Méthodes hors ligne	42
3 Détermination de surface électroactive dans un stack de type PEM	47
3.1 Introduction	47
3.2 Protocole	48
3.3 Voltammétrie	50
3.4 Chronopotentiométrie	52
3.4.1 Principe	52
3.4.2 Théorie	53

3.5	Résultats	56
3.5.1	Voltammétrie en monocellule	56
3.5.2	CP en monocellule	57
3.5.3	CP en stack	62
3.5.4	Application au vieillissement	67
3.6	Conclusion et perspectives	69
4	Vieillissement hétérogène en stack de type PEM	71
4.1	Introduction	71
4.2	Résultats préliminaires	72
4.2.1	Difficultés rencontrées lors des tests en stack	72
4.2.2	Comparaison de deux configurations : monocellule et stack REF1 .	73
4.2.3	Stack défectueux : REF2	76
4.2.4	Stack perforé : Stack "Pinhole"	81
4.2.5	Synthèse des résultats et conclusions préliminaires	90
4.3	Vieillissement hétérogène des cellules dans un stack	93
4.3.1	Protocole	93
4.3.2	Vieillissement électrochimique de la cellule défectueuse	94
4.3.3	Performance monocellule/stack avant les tests à long terme	95
4.3.4	Tests à long terme	96
4.3.5	Conclusion et perspectives	104
	Conclusion générale	105
	Annexe 1 : Evaluation de l'erreur sur la détermination par régression linéaire de la densité de courant de fuite et de la capacité de double couche	107
	Annexe 2 : Experimental Investigation of Air Relative Humidity (RH) Cycling Tests on MEA/Cell Aging in PEMFC Part I: Study of High RH Cycling	109
	Annexe 3 : Experimental Investigation of Air Relative Humidity (RH) Cycling Tests on MEA/Cell Aging in PEMFC Part II: Study of Low RH Cycling	121
	Annexe 4 : Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell aging in PEMFC	130
	Bibliographie	139
	Liste des figures	147
	Liste des tableaux	151

Glossaire

Accronymes

AME	Assemblage Membrane-Electrodes
CL	Catalyst Layer
CP	Chronopotentiométrie
CPE	Constant Phase Element
DV	Début de vie
e-PTFE	Expanded Poly(tetrafluoroéthylène)
ESH	Electrode Standard à Hydrogène
FV	Fin de Vie
GDL	Gas Diffusion Layer
HR	Humidité Relative
MPL	MicroPorous Layer
OCV	Open Circuit Voltage
ORR	Oxygen Reduction Reaction
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PFSA	PerFluoroSulfonic Acid
PTFE	Poly(TetraFluoroEthylène)
SEA	Surface Electroactive
UPD	UnderPotential Deposition
VC	Voltampérométrie (ou Voltammétrie) Cyclique
VLB	Voltammétrie Linéaire à Balayage

Lettres Grecques

α	Coefficient de transfert de charge	(adimensionnel)
γ	Coefficient d'activité	(adimensionnel)
δ	Epaisseur caractéristique du film de Nernst	(m)
ϵ	Résidu	(Ω)
η	Surtension	(V)
λ	Stœchiométrie d'alimentation en gaz	(adimensionnel)
ρ	Résistivité	($\Omega.cm$)
τ	Constante de temps	(s)
ϕ	Déphasage	(rad ou °)
Φ_{H_2}	Flux molaire d'hydrogène	($mmol.s^{-1}.cm^{-2}$)
ω	Pulsation	($rad.s^{-1}$)

Constante

F	Constante de Faraday	(96485 C.mol ⁻¹)
R	Constante universelle des gaz parfaits	(8,314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
$\Gamma_{H/Pt}$	Charge spécifique du platine polycristallin pour la sorption de l'hydrogène	(210 μ C.cm ⁻²)

Symboles

a	Activité d'une espèce	(adimensionnel)
C	Concentration d'une espèce	(mol.m ⁻³)
C_{dc}	Capacité de double couche	(F.cm ⁻² ou F)
D	Coefficient de diffusion	(m ² .s ⁻¹)
E	Potentiel	(V)
E°	Potentiel standard	(V)
E^{ocv}	Potentiel en circuit ouvert	(V)
E_{rev}	Potentiel réversible	(V)
f	Fugacité	(Pa)
$H(\omega)$	Fonction de transfert	(adimensionnel)
i	Densité de courant	(mA.cm ⁻²)
i_c	Densité de courant capacitif	(mA.cm ⁻²)
i_f	Densité de courant faradique	(mA.cm ⁻²)
i_{H_2}	Densité de courant de fuite ou crossover	(mA.cm ⁻²)
i_L	Densité de courant limite	(A.m ⁻²)
i_0	Densité de courant d'échange	(A.m ⁻²)
$Im(Z)$ ou Z''	Partie imaginaire de Z	(Ω)
j	Unité imaginaire	
l	Épaisseur de la membrane	(cm)
L	Inductance	(H)
n	Nombre d'électron	
n	Exposant de l'élément à phase constante	
Ox	Espèce oxydante	
P	Pression	(Pa)
Q	Charge	(C)
Q	Pseudo-capacité	(F.rad ¹⁻ⁿ .s ⁿ⁻¹)
r	Vitesse de réaction	(mol.s ⁻¹ .cm ⁻²)
R	Résistance	(Ω .cm ²)
R	Espèce réductrice	
$Re(Z)$ ou Z'	Partie réelle de Z	(Ω)
S	Surface	(cm ²)
S_{Pt}	surface électroactive de platine	(cm ² Pt.cm ⁻²)
t	Temps	(s)
T	Température	(K)
U	Tension	(s)
v_b	vitesse de balayage	(mV.s ⁻¹)
$Z(\omega)$	Impédance	(Ω)

Exposant/Indice

a	Anodique
A	Appliqué
act	Activation
c	Cathodique
cc	Court-circuit
cell	Cellule
ct	Charge transfer
d	Diffusion
dc	Double couche
eff	Effective
eq	Equivalent
exp	Expérimental
H ₂	Relatif à l'hydrogène
H/Pt	Relatif à la désorption de l'hydrogène moléculaire sur le Pt
mem	Membrane
mod	Modèle
ohm	Ohmique
O ₂	Relatif à l'oxygène

Introduction générale

La réduction de notre consommation d'énergie fossile constitue l'une des préoccupations majeures de notre siècle. Au niveau géopolitique, la dépendance croissante de l'Europe envers des ressources extérieures provenant - notamment de régions instables politiquement ou de pays dans lesquels les principes fondamentaux, notamment le respect des droits de l'homme que défend l'Europe depuis si longtemps, sont bafoués - installe certains gouvernements dans une position délicate. Le "jeu" politique auquel se sont adonnés certains de nos chefs d'état a parfois conduit à des situations embarrassantes. Rappelons-nous du tapis rouge déroulé devant l'Elysée lors de la visite de feu Mouammar Kadhafi, ex dirigeant libyen, lors du précédent quinquennat ou de la visite de notre président actuel en Arabie Saoudite, royaume qui n'est pas dans le peloton de tête en matière de respect des droits de l'homme.

Au niveau environnemental, la consommation de combustibles fossiles génère des gaz à effet de serre, jugés responsables de l'accroissement global de la température terrestre par une large majorité de la communauté scientifique, et de particules, notamment par combustion du diesel, incriminées dans certains troubles respiratoires. Ainsi, c'est dans un intérêt global à long terme que l'économie énergétique, qui reste pour l'instant dominée par les produits pétroliers et gaziers, doit progressivement s'orienter vers des solutions dites "renouvelables".

Dans ce cadre, l'utilisation plus répandue de l'hydrogène comme vecteur énergétique est envisagée comme une des solutions au problème. Cependant, ce combustible n'est actuellement pas produit en quantité suffisante et son coût de production reste encore trop élevé pour pouvoir envisager, aujourd'hui, sa plus grande implication dans l'économie énergétique. Des efforts doivent être fournis afin d'une part d'augmenter la proportion d'hydrogène bas carbone ou renouvelable dans la production totale (50 millions de tonnes chaque année) et d'autre part de stocker, transporter et distribuer ce combustible (i) en impactant un minimum son prix et (ii) en restant cohérent face aux prérogatives environnementales. L'amélioration des procédés, notamment de stockage, la diminution des coûts de production et une utilisation accrue des sources d'énergie renouvelable sont autant de défis à relever pour installer durablement une économie de l'hydrogène. Notons que des campagnes d'exploration de sources terrestres d'hydrogène gazeux récemment découvertes sont actuellement en cours afin d'évaluer l'intérêt technico-économique de leur exploitation. Contrairement au pétrole, l'hydrogène ainsi exploité serait une source d'énergie durable car sa production serait un phénomène continu et propre lié à la dynamique de la terre ¹.

L'utilisation de la pile à combustible à membrane échangeuse de proton est jugée prometteuse notamment dans le domaine du stationnaire et de l'embarqué car ce système de

¹L'hydrogène naturel : une contribution au mix énergétique ? IFPEN étudie le potentiel des sources d'hydrogène naturel à terre, www.ifpenouvelles.fr, visité le 25 Juin 2013.

conversion énergétique possède un rendement électrique important (60% environ) et les produits de fonctionnement sont inoffensifs à l'environnement. La commercialisation à grande échelle de ce système nécessite cependant de relever certains défis économiques et technologiques. Le coût de certains éléments constituant la pile reste élevé car ce sont des produits à haute valeur technologique (électrode, membrane polymère, etc.) et la durée de vie de ce système n'est pas encore suffisante.

L'étude du vieillissement de piles à combustible à membrane est une étape indispensable dans l'optique de concevoir et de produire des piles plus performantes mais surtout plus robustes et plus tolérantes aux contraintes extérieures de fonctionnement (fluctuation de la demande d'énergie, présence de polluants, variation de la température, etc.). Dans ce cadre, des techniques doivent être développées afin d'analyser et de comprendre les limitations du système.

Au début de cette thèse, j'ai travaillé en étroite collaboration avec l'ancien thésard B. T. Huang² qui effectuait des études en monocellule depuis un an. Notre travail collaboratif a permis une émulation importante des idées ainsi qu'un partage des connaissances. Bo Tao, ingénieur en génie des procédés, m'a transmis sa connaissance de la fluidique et m'a appris le fonctionnement du banc d'essai pour pile à combustible. De mon côté, ingénieur électrochimiste, j'ai apporté ma connaissance de l'électrochimie de la pile à combustible notamment en ce qui concerne la caractérisation. Ainsi, différentes techniques électrochimiques ont été mises en place et développées pour la caractérisation du vieillissement des assemblages membrane-électrodes. Notre travail en commun a permis la publication de trois articles dans des journaux internationaux à comité de relecture.

A ce niveau, les études réalisées au sein de l'équipe avaient uniquement eu lieu en cellule simple, il était donc naturel pour ma part de focaliser mes recherches sur des études en stack. Il s'avère que le fonctionnement d'un tel système diffère de celui d'une cellule unique : outre les problèmes d'hétérogénéités de comportement thermiques et hydriques, existent des difficultés spécifiques au stack en ce qui concerne la caractérisation électrochimique de chacune de ses cellules. Ceci a constitué la deuxième moitié de cette thèse. J'ai choisi de me focaliser dans ce mémoire sur cette deuxième partie, plus personnelle, plus que les travaux réalisés avec mon collègue qui les a déjà décrits dans son manuscrit de thèse. Néanmoins, cette première partie - que je suis loin de renier ! - est reportée en fin de ce document sous la forme de tirés à part des articles publiés.

Le premier chapitre de cette thèse présente le fonctionnement de la pile à combustible ainsi que les principes fondamentaux d'électrochimie qui lui sont associés. Le second chapitre décrit le matériel utilisé au cours de nos études et les méthodes électrochimiques employées pour la caractérisation des assemblages membrane-électrode. Le troisième chapitre vise la compréhension d'une technique électrochimique permettant la mesure de surface électroactive dans des empilements de plusieurs cellules. Finalement, le dernier chapitre concerne la caractérisation du vieillissement hétérogène dans ces empilements. Ces deux derniers chapitres font l'objet de deux publications dans *Journal of Applied Electrochemistry* et *Fuel Cells*.

²B. T. Huang, Mécanismes de vieillissement d'assemblage membrane-électrodes dans une pile à combustible de type PEM par approche expérimentale, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy (2012).

Mon travail au sein de l'équipe aura conduit aux publications et communications suivantes :

Publications dans des journaux internationaux à comité de relecture

1. "Heterogeneous aging within PEMFC stack: effect of the presence of a defective cell", Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, soumis dans Fuel Cells (2013).
2. "Capacitive plot for electroactive surface evaluation within a PEMFC stack", Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, accepté le 27 Juin 2013 dans Journal of Applied Electrochemistry (2013).
3. "Experimental Investigation of Air Relative Humidity (RH) Cycling Tests on MEA/Cell Aging in PEMFC Part I: Study of High RH Cycling Test With air RH at 62%/100%", B. T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje and S. Raël, Fuel Cells 12 (3) (2012) 335-346.
4. "Experimental Investigation of Air Relative Humidity (RH) Cycling Tests on MEA/Cell Aging in PEMFC Part II: Study of Low RH Cycling Test with Air RH at 62%/0%", B. T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje and S. Raël, Fuel Cells 12 (3) (2012) 347-355.
5. "Aging of polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC): general features and investigation of two typical examples", C. Bonnet, L. Franck-Lacaze, B. T. Huang, Y. Chatillon, G. Valentin and F. Lopicque, Journal of Applied Electrochemistry 42 (9) (2012) 699-709.
6. "Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell ageing in PEMFC", B.T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, and S. Raël, International Journal of Hydrogen Energy 38 (1) (2013) 543-550.

Communications dans des congrès internationaux avec actes de congrès

1. "Effect of accelerated air RH cycling tests on the cell aging of PEMFC", Y. Chatillon, B.T. Huang, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, and S. Raël, Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference, 19- 21 Janvier 2011, Grenoble, France.
2. "Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell ageing in PEMFC", B.T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, and S. Raël, European Fuel Cell PieroLunghi Conference and Exhibition, 14-16 Décembre 2011, Rome, Italie.
3. "Diagnostic tool for Electroactive surface area determination : Differential Capacity Plots", Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference, 16-18 Avril, Karlsruhe, Allemagne.
4. "Heterogeneous aging within PEMFC stacks", Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference, 16-18 Avril, Karlsruhe, Allemagne.

Communications dans des congrès internationaux sans actes de congrès

1. "Effect of accelerated air relative humidity cycling tests on the cell aging of PEM fuel cells", B.T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, and S. Raël, 61th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 26 Septembre-01 Octobre, 2010 Nice, France.
2. "Investigation of PEMFC MEA ageing after 21 months storage in a sealed container", B.T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, H. Poirot, S. Leclerc, M. Hinaje, and S. Raël, 2nd International Workshop on Degradation Issues on Fuel Cells, 21-23 Septembre 2011, Thessalonique, Grèce.
3. "Air humidity cycling on the aging of PEM membranes: Scale-up effect investigation", Y. Chatillon, B.T. Huang, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, and S. Raël, 2nd International Workshop on Degradation Issues on Fuel Cells, 21-23 Septembre 2011, Thessalonique, Grèce.
4. "Effect of long term storage on the aging of PEM Fuel Cells", Y. Chatillon, B.T. Huang, C. Bonnet, F. Lopicque, 9th Symposium on Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation, 2-4 Avril 2012, Sursee, Suisse
5. "Effect of a long inactivity period on durability of PEM fuel cells", Y. Chatillon, B.T. Huang, C. Bonnet, F. Lopicque, 6th European Summer School in Electrochemical Engineering, 16-21 Septembre, Zadar, Croatie.

Chapitre d'ouvrage

1. "Analysis and Evaluation of Aging Phenomena in PEMFCs", F. Lopicque, C. Bonnet, B. T. Huang, Y. Chatillon, Chapitre 5 dans "Advances in Chemical Engineering", Fuel Cell Engineering, Vol. 41, Elsevier, 2012, pp. 265-330.

1 La pile à combustible

1.1 Présentation du système

1.1.1 Principe de fonctionnement

Le principe de la pile à combustible PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell : Pile à combustible à membrane échangeuse de protons) consiste à convertir l'énergie chimique en énergie électrique à l'aide de réactions mettant en jeu un transfert électronique entre deux électrodes séparées par un électrolyte (membrane polymère). Du côté anodique, l'hydrogène est oxydé :



Du côté cathodique, l'oxygène est réduit en eau :



L'équation bilan de la réaction s'écrit :



Outre la production d'énergie électrique, le fonctionnement de la pile est accompagné d'une production d'eau et de chaleur.

Le stationnaire constitue un vaste domaine d'applications de la PEMFC. Celui-ci comprend tout domaine dans lequel la pile fonctionne en un lieu fixe. Elle peut alors faire office de générateur de secours pour un hôpital par exemple ou fournir de l'électricité et de la chaleur à un bâtiment (cogénération). Dans ce cas précis, la chaleur générée est recyclée et transportée dans les lieux d'habitation par le biais d'un liquide caloporteur. Ce système peut également s'avérer intéressant pour fournir du courant à des dispositifs se trouvant sur des sites isolés tels que les antennes relais ou les bases de télécommunication.

La PEMFC peut servir de force motrice pour tout type de véhicules dans tous les domaines des transports : terrestre, fluvial, aéronautique, maritime, etc. Elle peut également être utilisée pour alimenter des véhicules spéciaux de manutention (chariots élévateurs, bennes à ordures ménagères) et servir d'unité auxiliaire de puissance (hybridation énergétique) pour des véhicules autoroutiers ou tout-terrain.

Enfin, la PEMFC peut servir à fournir de l'énergie à des dispositifs portatifs (ordinateur, téléphone, lampe), la pile étant alimentée à l'aide de petites recharges contenant le combustible.

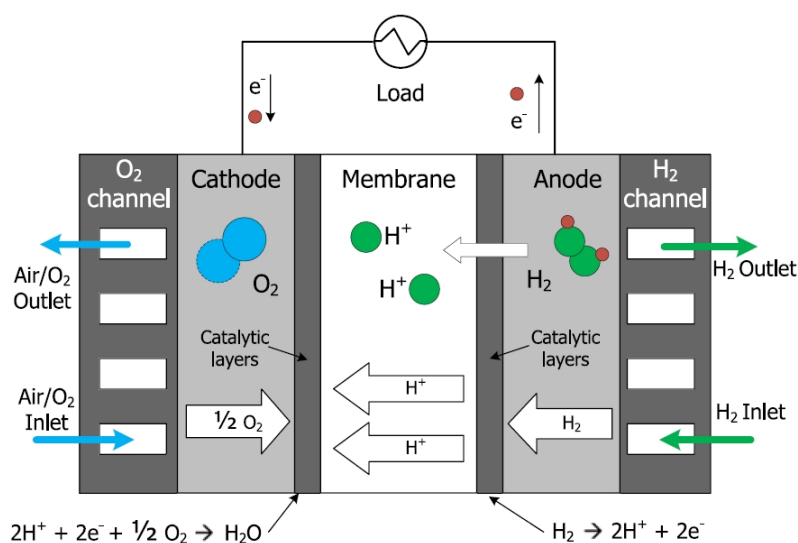


Figure 1.1: Schéma de principe d'une PEMFC [1].

En matière de tendance, les marchés se développent de manière significative, en particulier l'industrie des véhicules de manutention avec plus de 3000 PEMFC pour chariots élévateurs déployées aux Etats-Unis en 2011 [2]. L'automobile constitue également un vaste marché potentiel mais dans un domaine où, à l'heure actuelle, le coût énergétique de la technologie établie, le moteur à combustion, est nettement inférieur, la PEMFC peine à s'établir à plus grande échelle [3].

L'extraction d'hydrogène naturel n'étant pas encore d'actualité même si la présence d'hydrogène gazeux naturel a récemment été détectée [4], ce combustible doit être produit à travers différents procédés. En 2005, la majeure partie de la production mondiale provenait du vaporeformage du gaz naturel, du reformage du pétrole/naphta¹ et de la gazéification du charbon (Fig. 1.2). Dans la plupart des cas, ces procédés consomment des énergies fossiles sauf lorsque des biogaz sont utilisés comme matière première. L'électrolyse de l'eau de son côté assure 3,9% de la production. Ce procédé peut s'avérer intéressant écologiquement si une source d'énergie renouvelable est employée. L'infime partie restante (0,1%) provient essentiellement de la gazéification de la biomasse et de procédés enzymatiques. Dans le futur, comme nous cherchons à accroître la part d'énergie renouvelable de notre consommation énergétique, cette proportion est vouée à augmenter [5].

Aujourd'hui, l'expansion de la technologie PEMFC est en partie dépendante des politiques gouvernementales mais également du développement d'autres technologies pour l'énergie notamment les batteries, l'électrolyse, le solaire, etc. Pour pouvoir prétendre à commercialiser cette source d'énergie à plus grande échelle, des financements gouvernementaux peuvent permettre la mise en place de campagnes de démonstration afin de promouvoir la technologie auprès du grand public et d'autre part, participer à l'achat des unités afin de rendre le prix de ces systèmes compétitifs. Au Japon par exemple, où le résidentiel constitue le marché principal, le produit le plus vendu en 2009, environ 5000 unités, a été une petite PEMFC (puissance inférieure au kW) pour des maisons individuelles dont la

¹produits issus de la distillation du pétrole

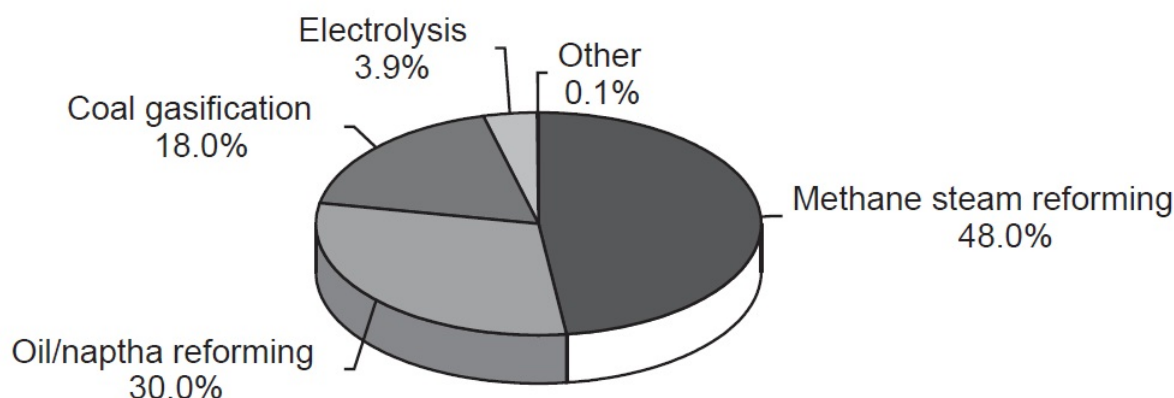


Figure 1.2: Distribution des sources d'énergie primaire pour la production d'hydrogène [6].

chaleur produite est recyclée en chauffant un réservoir d'eau. Le gouvernement a apporté un soutien d'environ 30% sur le coût total du système [3].

Une grande partie du coût d'un assemblage membrane-électrode (AME) provient du catalyseur (environ 40%) [2], c'est pourquoi l'un des enjeux de la technologie PEMFC est la réduction de la quantité de Pt au sein des AME [7]. Les piles à combustible dans le domaine du transport sont vues comme une excellente opportunité à long terme pour réduire la consommation de pétrole et les émissions de gaz à effet de serre à condition que l'hydrogène utilisé soit (i) bas-carbone² ou bien (ii) complètement renouvelable³ [8].

De larges réductions de coût ont été opérées au cours de la dernière décennie. Dans le domaine des véhicules légers, pour une production de 500 000 unités le département américain de l'énergie espère que le prix du système PEMFC passera en dessous des 30 \$/kW pour 2017. Dans le stationnaire, le coût a été globalement réduit d'un facteur trois depuis 2003, atteignant les 3000 \$/kW en 2011. Le coût de production et de distribution de l'hydrogène continue également à décroître. S'il est produit par électrolyse ou s'il dérive de produits bio-dérivés son prix acheminé et non taxé se situe autour de 1,6 \$ par litre équivalent gazole⁴, le prix de ce carburant étant en Mars 2013 légèrement supérieur à 1 \$ aux Etats-Unis. Ceci étant dit, bien que l'industrie des PEMFC ait fait des gros progrès pour réduire le coût et améliorer les performances et la durée de vie de ces systèmes, beaucoup d'efforts restent à faire pour rivaliser avec d'autres technologies établies.

²produit à partir d'électricité d'origine nucléaire, d'une source d'énergie renouvelable ou par vaporeformage de gaz naturel

³produit à partir de source d'énergie renouvelable

⁴quantité d'énergie contenue dans un litre de gazole

1.1.2 Composants d'une cellule

Membrane

L'électrolyte séparant les électrodes de la pile est une membrane polymère conductrice de protons. Elle doit posséder une faible perméabilité aux gaz afin d'éviter que ceux-ci ne passent d'un compartiment à un autre sans participer à la réaction électrochimique. Ce phénomène, appelé "crossover", concerne tous les gaz présents dans la pile (azote, hydrogène et oxygène) et son intensité dépend notamment de l'état d'hydratation de la membrane, du gradient de concentration entre les compartiments et de la température [9]. Même si les données concernant les rapports de diffusivité entre O_2 et H_2 sont variables (Tab. 1.1), les études ne s'intéressent souvent qu'à la diffusion de l'hydrogène. Dans le domaine des PEMFC, le flux de perméation de l'hydrogène s'exprime sous la forme d'une densité de courant. On l'appellera sans distinction "densité de courant de fuite" ou "crossover" et sera noté i_{H_2} car il est exprimé sous la forme de la densité de courant correspondant à l'oxydation de ce flux, selon la loi de Faraday, sur la base de deux électrons pour la relation 1.1. En début de vie d'un AME, le crossover est de l'ordre de 1 mA.cm^{-2} en valeur absolue [9].

Tableau 1.1: Rapport entre le coefficient de diffusion de l'hydrogène et celui de l'oxygène selon les types de membrane.

Type de membrane	D_{H_2}/D_{O_2}	Référence
non précisé	2	[10]
Nafion [®] 125	2	[11]
Nafion [®] 117	7	[12]
Flemion [®] S	8	[12]

Pendant le fonctionnement de la pile, une infime partie de l'hydrogène est susceptible de diffuser de l'anode vers la cathode et de réagir chimiquement avec l'oxygène pour former de l'eau. Cette réaction engendre un gaspillage de carburant qui peut s'avérer non négligeable si le flux de perméation devient important. De plus, comme la réaction est exothermique, des points chauds peuvent apparaître aux endroits où le crossover est important et provoquer une dégradation thermique précoce des matériaux présents à proximité. Des problèmes de sécurité (risque d'explosion) peuvent également se poser si le flux d'hydrogène traversant la membrane devient très important. Notons également que la perméation de l'azote vers le côté anodique a pour effet de réduire la pression partielle en hydrogène au niveau des couches actives [13].

La membrane doit posséder une faible conduction électronique afin d'isoler électriquement les électrodes. Une bonne stabilité chimique, thermique et mécanique est également requise afin de résister au mieux aux conditions dégradantes du cœur de pile.

Pour ce qui est de la composition, le squelette de cette membrane est constitué d'une phase hydrophobe en poly(tetrafluoroéthylène) (PTFE) sur laquelle sont greffées des chaînes pendantes perfluorovinylether terminées par des groupements sulfoniques hydrophiles. Ces derniers confèrent à la membrane ses propriétés de conduction protonique. Le modèle de référence est celui du groupe Dupont de Nemours[®], le Nafion[®] (Fig. 1.3) mais d'autres

types de membranes existent, notamment les membranes Gore-select® dont la structure renforcée avec du PTFE tissé permet de réduire les épaisseurs (de l'ordre de 20 μm) tout en conservant une résistance mécanique satisfaisante; les renforts permettent de ralentir l'élargissement et la propagation d'une déchirure. Les membranes Flemion® (Asahi Glass) existent également, leurs propriétés mécaniques sont renforcées par dispersion de fibres de PTFE au sein de la membrane.

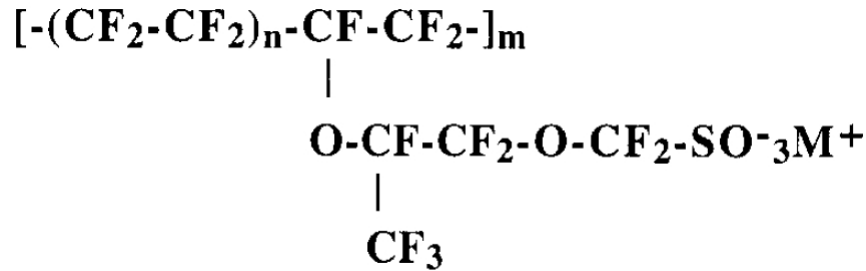


Figure 1.3: Structure chimique du Nafion®. M est le contre-ion (Li^+ , Na^+ ou H^+) avec $n \approx 6.5$ et $100 < m < 1000$ [14].

Un modèle multiphasique de la membrane polymère permettant de comprendre certains phénomènes s'y déroulant a été proposé par Yeager [15] (Fig. 1.4). Ce modèle suggère que le Nafion® est constitué d'une phase structurale fluorocarbonée (A), d'une région interfaciale (B), dont la fraction volumique de vide est élevée, contenant les chaînes pendantes, de l'eau et quelques groupements sulfonates et d'une phase (C) constituée des groupements fonctionnels échangeurs d'ions.

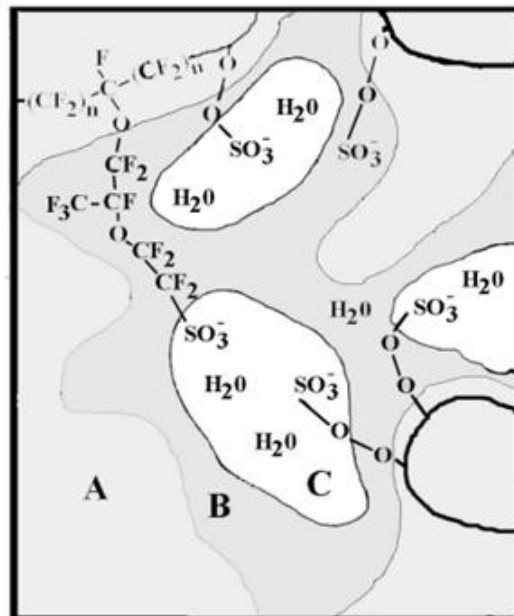


Figure 1.4: Modèle multiphasique du Nafion® proposé par Yeager [15].

Gebel *et al.* [16] ont proposé une description de l'évolution de la structure du Nafion[®] en fonction de son taux d'hydratation (Fig. 1.5) :

- Dans une membrane sèche, des clusters ioniques sphériques sont présents dans la matrice perfluorée. La microstructure possède une organisation de type micellaire inverse.
- Lorsque la teneur en eau augmente, les clusters ioniques gonflent jusqu'à atteindre le seuil de percolation : des ponts ioniques, expliquant les propriétés de conduction de la membrane, s'établissent entre les clusters.
- Au-delà du seuil de percolation, la membrane est formée de clusters ioniques sphériques contenant une grande proportion d'eau qui sont connectés entre eux par de nombreux ponts cylindriques à l'intérieur de la matrice polymère.
- A fraction d'eau élevée ($> 0,5$), le volume d'eau étant plus élevé que celui du polymère, la membrane est dissoute en une suspension colloïdale et la structure s'inverse.

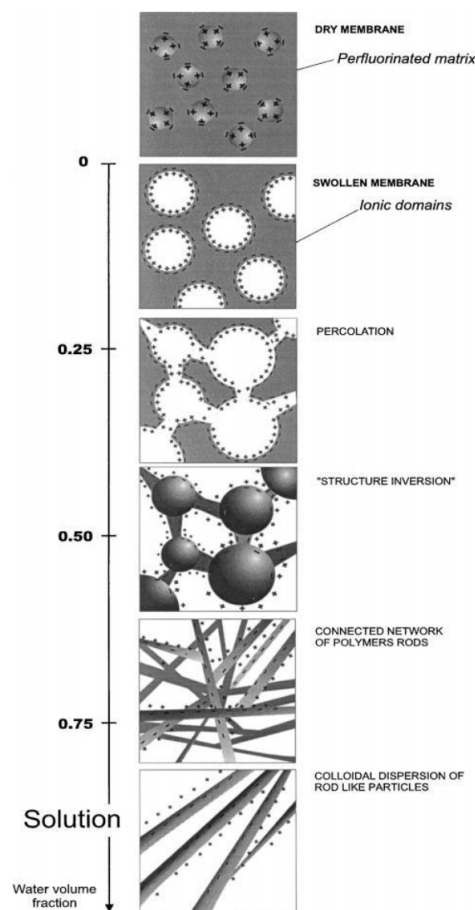


Figure 1.5: Evolution de la structure du Nafion[®] en fonction de la fraction volumique en eau [16].

Couches actives

De part et d'autre de la membrane sont déposées les couches catalytiques qui constituent les électrodes de la pile. Elles sont constituées de particules de platine finement divisées, de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre, déposées sur du noir de carbone à très grande surface spécifique. L'ensemble est imprégné de ionomère afin d'assurer la jonction avec la membrane électrolyte (Fig. 1.6). La teneur en platine des électrodes est typiquement comprise entre 0,01 et 0,4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. De l'autre côté de la couche catalytique se trouve la couche de diffusion des gaz (support carboné) que nous décrirons plus en détail dans une prochaine section.

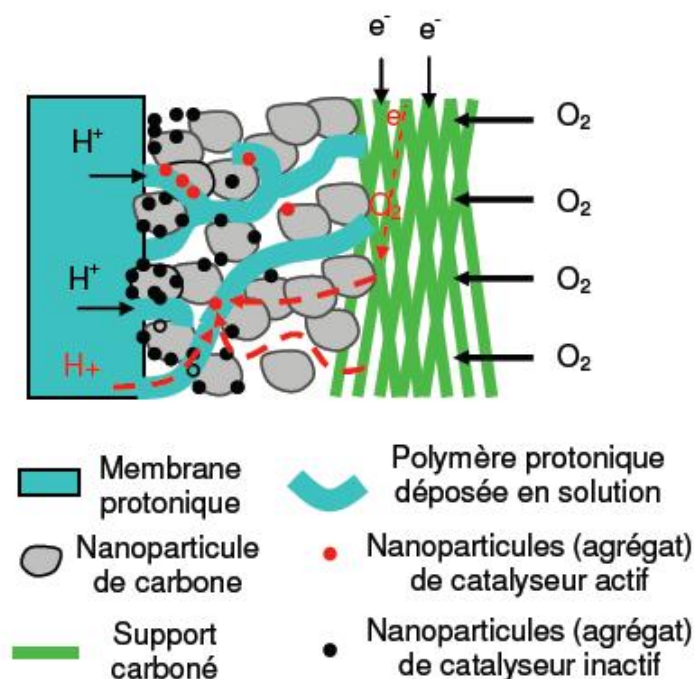


Figure 1.6: Couche catalytique d'une cathode de PEMFC [17].

Notion de surface électroactive

Pour être électrochimiquement actifs (particules rouges dans la Fig. 1.6), les grains de platine doivent être simultanément en contact avec l'électrolyte et le carbone (zone de triple contact). Ceci permet d'une part d'assurer le transport des protons à travers la membrane et d'autre part de connecter électriquement les électrodes au reste du circuit. La surface électroactive (SEA) d'une électrode de platine dans une PEMFC correspond à la surface de catalyseur disponible pour la réduction de l'oxygène ou l'oxydation de l'hydrogène. Cette surface est à la fois en triple contact ionomère/catalyseur/carbone et en contact avec les gaz réactifs. La connaissance de cette valeur permet d'avoir accès au taux de catalyseur utile dans la pile et éventuellement d'optimiser les procédés de conception des AME en réduisant la quantité de Pt inutile électrochimiquement [18].

D'autre part, dans un contexte de vieillissement, la connaissance de l'évolution de la surface active des électrodes permet de caractériser la dégradation.

La diminution de la surface active est principalement due aux deux mécanismes suivants :

- La corrosion du platine a lieu à haut potentiel cathodique c'est à dire lorsque la densité de courant est nulle ou très faible. Les ions Pt^{2+} , mobiles dans l'ionomère peuvent être réduits soit sur une autre particule de Pt (maturation d'Ostwald, A dans la Fig. 1.7) ou bien dans la membrane par l'hydrogène la traversant sous forme de particule métallique de Pt (B dans la Fig. 1.7). Enfin, des particules peuvent migrer sur la surface du support carboné et coalescer sous forme d'une plus grosse particule (C dans la Fig. 1.7) [19].
- La corrosion du support carboné, facilitée par la présence catalytique du Pt, provoque son détachement de la structure de l'électrode avec les grains de Pt auquel il est lié. La cinétique de corrosion est lente mais peut être observée à partir de $0,55 V_{ESH}$ [20].

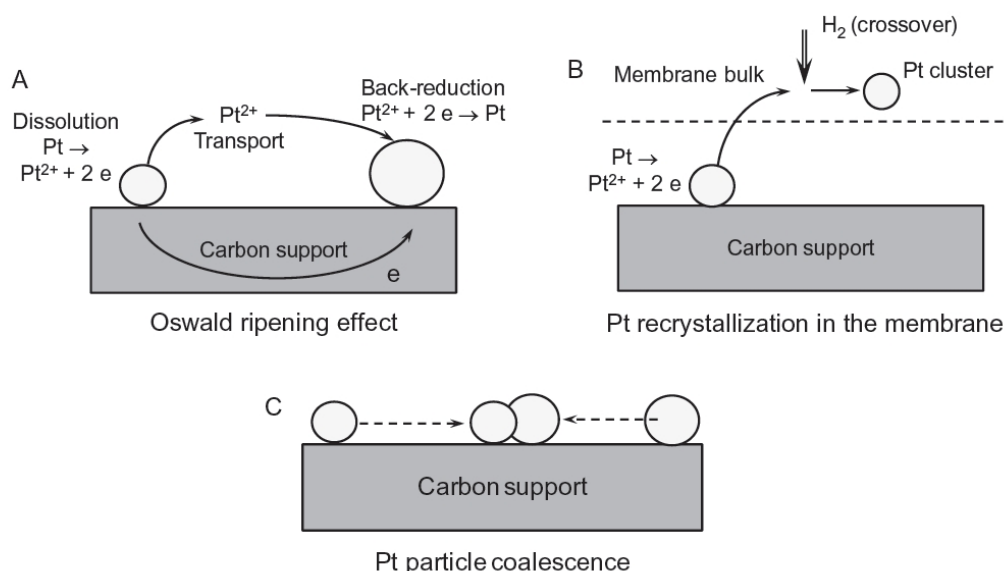


Figure 1.7: Dégradation du Pt : (A) maturation d'Ostwald, (B) précipitation du Pt dans le ionomère, et (C) coalescence des particules de Pt [19].

Catalyseurs

Le défi technologique majeur dans le développement de catalyseurs hautement actifs réside dans la capacité à modifier la structure des nanoparticules afin d'augmenter leurs propriétés catalytiques sans pour le moins altérer leur durabilité. Actuellement, les catalyseurs à base de platine sont les matériaux les plus efficaces en termes de performance et de durabilité mais le prix élevé et croissant de ce métal ainsi que sa quantité limitée sur cette planète rendent, en l'état actuel de la technologie, une commercialisation à plus

grande échelle impossible [21]. Pour atteindre les requis dans les diverses applications de la PEMFC, deux stratégies doivent être développées [22] :

- D'une part, une quantité de Pt inférieure à 0,2 gPt/kW est requise pour envisager des applications économiquement viables, ce qui pourrait être atteint en réduisant la quantité de platine au sein des AME à 0,15 mgPt/cm².
- D'autre part, des catalyseurs dont l'activité envers la réaction de réduction de l'oxygène (Oxygen Reduction Reaction, ORR) est importante doivent être mis au point car la cinétique de cette réaction limite les performances de la pile. Par rapport au Pt/C "état de l'art", certains catalyseurs dont nous parlerons plus tard offrent une activité massique⁵ envers l'ORR deux à trois fois plus importante.

A l'heure actuelle, trois grands types de catalyseurs cathodiques existent. Les plus couramment employés restent encore les catalyseurs à base de platine supportés sur du charbon actif (Pt/C) mais comme nous l'avons précédemment évoqué, leur prix élevé et leur durabilité insuffisante ont poussé à s'orienter vers des solutions alternatives.

Dans un premier temps, des catalyseurs bimétalliques ont été étudiés. Ils consistent en un alliage de type Pt-M (où M est un métal de transition) qui peut être chimiquement, physiquement et/ou électrochimiquement nanostructuré afin d'augmenter ses performances catalytiques et/ou sa durabilité [23–25]. Un exemple est présenté avec la Fig. 1.8 avec le désalliage électrochimique d'une particule de Pt-Cu. Cette technique a pour but d'améliorer les propriétés de surface du catalyseur.

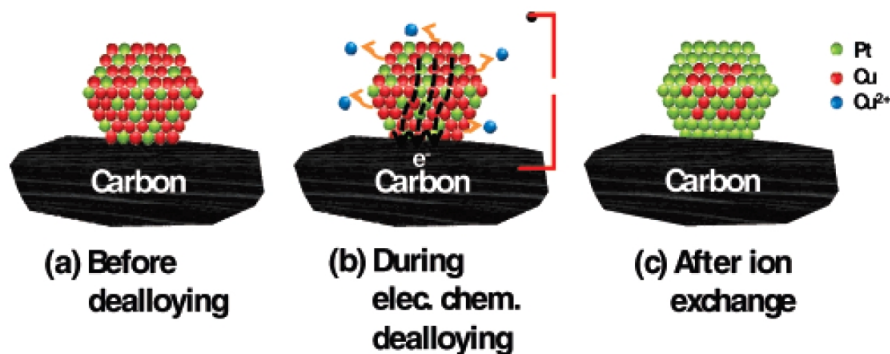


Figure 1.8: Illustration de la préparation in-situ d'une particule de Pt₂₅Cu₇₅ désalliée par dissolution sélective voltammétrique. (a) Particule supportée sur le carbone, (b) dissolution électrochimique des atomes de Cu et (c) formation d'une particule de type "core-shell" à surface de Pt et cœur d'alliage [23].

L'utilisation d'un autre élément métallique dans le catalyseur permet de réduire le chargement en platine dans la MEA et donc le coût global du système. Des catalyseurs bimétalliques tels que Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe, Pt-Cu, etc., ont ainsi été mis au point et ont révélé une activité massique initiale pour l'ORR deux à quatre fois plus grande par rapport au Pt/C standard [21]. L'amélioration des propriétés catalytiques de ces matériaux est attribuée à un effet de contraction de la structure cristallographique de l'alliage dû à la

⁵courant de réduction de l'oxygène mesuré à 0,9 V_{/ESH} normalisé par la masse de Pt (en A/mgPt)

présence du deuxième métal qui diminue la longueur de la liaison Pt-Pt et en modifie la structure électronique. Cet effet contractant, dépendant de l'électronégativité du second métal, devient moins prononcé lorsque le nombre de monocouches de platine recouvrant l'alliage augmente et devient presque nul quand leur nombre excède quatre [26]. Jusqu'à présent, les plus grandes activités atteintes pour l'ORR sont obtenues avec des alliages de platine possédant une forte concentration en métal de transition (>50% atom.) [7].

Comme l'ont souligné de nombreux travaux sur les catalyseurs bimétalliques [7, 24, 25, 27], une meilleure activité par rapport à l'ORR n'a guère de valeur sans une durabilité suffisante. En effet, soumis aux conditions agressives d'une PEMFC (haut potentiel, acidité), les catalyseurs Pt-M sont thermodynamiquement instables : une dissolution préférentielle du métal d'alliage, le moins noble, a lieu donnant naissance à une surface enrichie en platine. Comme précédemment mentionné, le platine, aussi sujet à corrosion à forts potentiels cathodiques, peut également se dissoudre et engendrer à nouveau une exposition de l'alliage sous-jacent à l'électrolyte. Ainsi, les changements de composition et de morphologie du catalyseur au cours de son utilisation sont fonction de la diffusivité du second métal au sein de l'alliage, des conditions chimiques et électrochimiques auxquelles le catalyseur a été exposé et de sa composition initiale. A terme, la dégradation peut donner lieu à différents types de nanostructures comme l'illustre la Fig. 1.9 pour le bimétallique PtCo, où deux modes de dégradation ont été observés après lixiviation acide et cyclage en potentiel [7]:

- Pour un alliage stœchiométrique, la dissolution du Co provenant des couches atomiques supérieures du catalyseur va donner lieu à des particules à "peau de platine" sur lesquelles les ions Pt^{z+} vont pouvoir se redéposer. A terme, la structure des particules devient de type "core-shell" : une surface de Pt avec un cœur en alliage.
- Pour un alliage avec une quantité initiale de Co supérieure à 50% atomique, l'attaque acide conduit, dans une première étape, à des particules poreuses de Pt_xCo . Ensuite, le cyclage en potentiel mène à des particules spongieuses riches en Pt.

Toujours avec le même type d'alliage, la formation de nanoparticules creuses par diffusion solide du Co vers l'extérieur de la particule (effet Kirkendall) a été observée en condition pile [27].

Après dissolution, le métal d'alliage a un comportement qui dépend de sa thermodynamique. Contrairement aux ions Pt^{z+} ou Pd^{y+} qui peuvent être réduits en cristallites par l'hydrogène traversant la membrane, les cations Co^{2+} ou Ni^{2+} sont thermodynamiquement stables en pile et restent mobiles dans le ionomère. Possédant une plus grande affinité avec les groupements sulfoniques que les protons, ces ions métalliques impactent négativement la conductivité protonique de la membrane, sa prise en eau, la cinétique de l'ORR et le transport de l'oxygène aux abords de l'électrode [28]. Ils sont aussi susceptibles de catalyser la formation de radicaux libres, responsables de la dégradation chimique de la membrane [9]. Pour réduire la contamination par ces ions, une pré-dissolution du bimétallique a été proposée avant le fonctionnement en pile [21].

Dans un second temps, des catalyseurs sans Pt, catalyseurs dits "non précieux", ont été développés. L'idée est de trouver un catalyseur dont le faible prix permettrait de charger initialement les électrodes avec une quantité largement supérieure à celle requise de sorte qu'une dégradation même prononcée du catalyseur n'aurait qu'un impact minime sur les

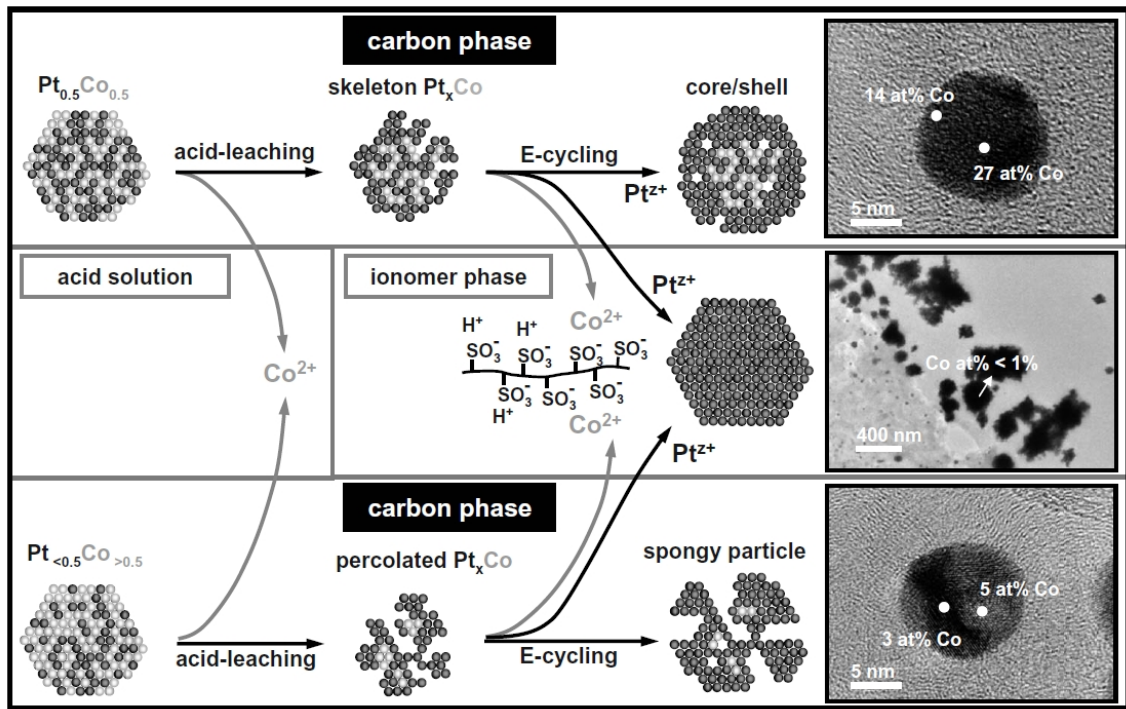
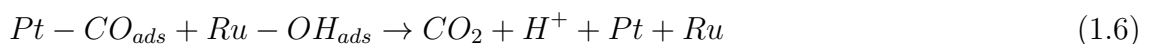


Figure 1.9: Schéma de l'évolution de la morphologie et de la composition d'un catalyseur cathodique de Pt-Co provoquée par une lixiviation acide et un cyclage en potentiel [7].

performances [29]. Dans cette optique, des nanostructures à base de Fe ou des structures carbonées mésoporeuses fonctionnalisées à l'azote ont été mises au point mais leurs performances restent encore 150 à 200 mV en dessous de celles atteintes avec le classique Pt/C les rendant, en l'état actuel de la technologie, inutilisables pour des applications PEMFC [7].

Les PEMFC fonctionnant à l'hydrogène pur possèdent de bonnes performances dans une vaste plage de conditions opératoires mais si l'on veut augmenter les volumes de production de ce carburant et diminuer son prix, il sera probablement nécessaire de faire appel au reformage. L'hydrogène produit à l'aide de ce procédé est impur, il contient notamment une certaine quantité de CO (< 50 ppm environ), poison pour le catalyseur. Dans ce contexte, le développement de catalyseurs tolérants à cette espèce est devenu primordial. Une des solutions envisagées est l'utilisation d'un alliage bimétallique Pt-M (M étant un métal de transition tel que Ru, Co, Ir, . . .) capable d'oxyder cette impureté à potentiel inférieur par rapport au Pt seul. Actuellement, le métal qui semble être le plus prometteur est le ruthénium [30] dont le mécanisme proposé pour l'oxydation du CO est dit "bi-fonctionnel" et se déroule en trois étapes [31]:



Couche de diffusion des gaz

La couche de diffusion (gas diffusion layer, GDL) assure la bonne distribution des gaz depuis les canaux de distribution jusqu'au niveau des couches actives et le transport des électrons d'une électrode vers l'autre. Elle doit posséder une excellente conductivité thermique et électronique ainsi qu'une grande résistance thermique et chimique. Leur épaisseur varie typiquement de 50 à 400 μm . L'un des défis technologiques concernant les GDL réside dans la combinaison et l'équilibre de ses propriétés hydrophobe et hydrophile car elles doivent maintenir une bonne hydratation de la membrane tout en prévenant le noyage des électrodes [32]. Les dernières générations de GDL sont généralement bicouches (Fig. 1.10) et faites d'un substrat macroporeux (60 à 80% de porosité) sur laquelle une fine couche de carbone microporeuse (microporous layer, MPL) est déposée. Etant donnée la taille de ses pores (0,02-0,5 μm) par rapport à ceux du substrat macroporeux (1-100 μm) [33], la MPL constitue une transition entre ce dernier et la couche active; la diffusion des gaz jusqu'au niveau des électrodes est alors améliorée. L'agent hydrophobe, généralement du PTFE, dont la MPL est imprégnée permet également d'améliorer la gestion du flux diphasique d'eau au sein du cœur de pile et le contact entre la couche active et la GDL [34].

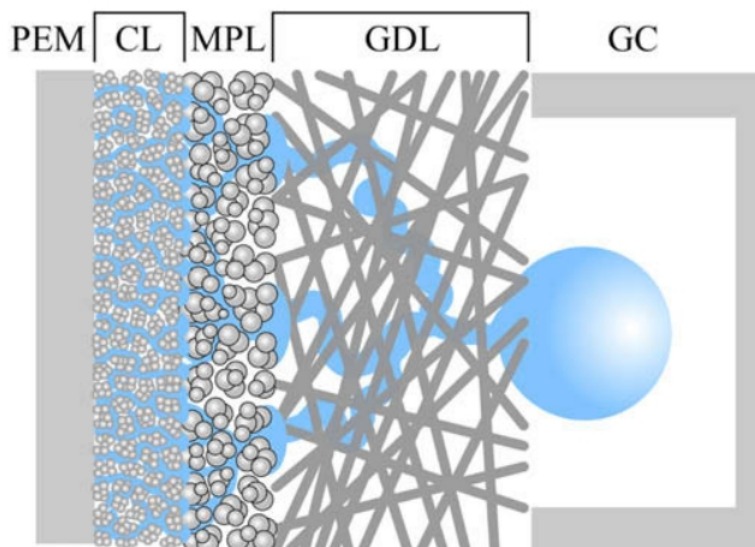


Figure 1.10: Structure de la couche de diffusion gazeuse (CL : catalyst layer, PEM : proton exchange membrane, GC : gas channel) [35].

Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires abritent un réseau de distribution des gaz permettant de conduire ceux-ci sur toute la surface des électrodes. Ces plaques doivent présenter d'importantes propriétés conductrices (électronique et thermique) afin d'une part de collecter le courant et d'autre part d'évacuer la chaleur générée dans le cœur de pile. Cela dit, étant donnée la conductivité des plaques bipolaires, la résistance de contact, de l'ordre de quelques dizaines de $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, est plus importante que la résistance du matériau en lui-même [36]. Ces

plaques doivent également assurer l'évacuation de l'eau produite et présenter une grande résistance à la corrosion étant données les conditions agressives du cœur de pile. Les produits de corrosion de la plaque peuvent être source de contamination de la membrane et de la couche catalytique, ce qui peut réduire dans une certaine mesure les performances et la durée de vie de la pile. Deux grandes familles de matériaux sont actuellement envisagées pour les plaques bipolaires, leur utilisation dépendant des différentes contraintes liées au domaine d'application (prix, poids, volume, densité énergétique, facilité de montage/démontage,...) :

1. Le graphite et les composites de graphite : ces matériaux sont résistants à la corrosion mais leur fragilité mécanique nécessite de fabriquer des plaques épaisses, de l'ordre de 2 mm, qui conduisent à des stacks volumineux [37]. Sous des conditions normales de fonctionnement, le potentiel de la cathode n'est pas suffisamment élevé pour oxyder la surface des plaques qui restent donc stables à long terme [36]. L'élaboration de ces plaques est généralement faite par gravure, procédé délicat et coûteux.
2. Le métal : les aciers inoxydables sont souvent utilisés car ils offrent de bonnes propriétés mécaniques notamment au niveau de leur résistance à la compression, de 3 à 20 fois plus importante que le graphite, ce qui permet de mettre au point des plaques bipolaires fines (environ 1 mm). En revanche, ce type de matériau possède une densité environ quatre fois plus grande que le graphite et est chimiquement instable dans un environnement de PEMFC. La stabilité de ce type de plaque bipolaire dépend des nuances d'acier utilisées (316L, 904L,...) [38, 39], du potentiel et de l'humidité relative (HR). La fabrication de ces plaques a généralement lieu par gravure ou emboutissage, ce dernier procédé étant plus utilisé, compte tenu de son coût bien moindre et de la plus faible épaisseur de plaque que l'on peut obtenir. Une fois les plaques mises en forme, il est nécessaire de prévoir un traitement de surface par voie sèche pour les protéger de la corrosion.

Les plaques utilisées au cours de nos études seront présentées dans le chapitre suivant.

1.1.3 Empilement ou "Stack"

Un stack est un arrangement de type filtre-pressé où les cellules sont électriquement connectées en série. Le nombre de cellules composant le stack ainsi que leur surface géométrique varient selon les besoins énergétiques du système à alimenter. En fonctionnement, les cellules sont traversées par le même courant (loi de Kirchhoff) et la tension du stack est égale à la somme des tensions de chaque cellule. Dans ce système, les fluides réactifs et caloporteurs sont amenés aux cellules par des circuits en parallèle selon deux types de design (Fig. 1.11).

Durant le fonctionnement d'un stack, il est très fréquent d'observer des tensions de cellules différentes car celles-ci ne fonctionnent pas de manière strictement similaire. En tant que produits manufacturés, les éléments composant le stack font l'objet d'une tolérance (intervalle défini par rapport à une dimension théorique) au niveau des dimensions (taille et régularité des gravures), des propriétés physico-chimiques (hydrophobicité des plaques bipolaires, propriétés mécaniques des joints, perte de charge, . . .) et électrochimiques (surface électroactive, . . .). Ainsi selon l'importance des défauts que chaque élément possède, l'écart au comportement moyen de la cellule sera plus ou moins important.

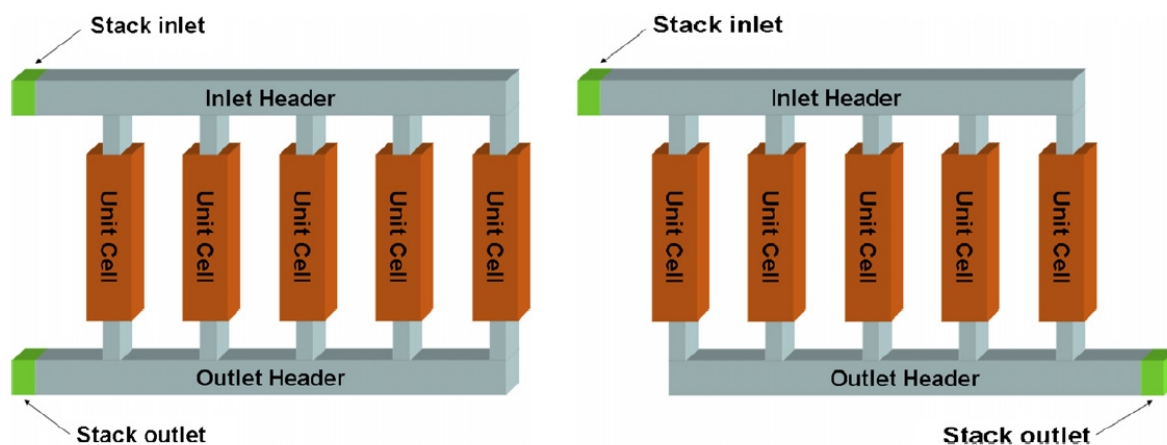


Figure 1.11: Design en U et en Z pour la distribution des fluides en stack [40].

D'autre part, comme les empilements possèdent généralement une unique entrée pour chacun des fluides, la répartition des flux de matière (gaz réactifs et liquide caloporteur) dans les cellules n'est pas rigoureusement égale. La perte de charge le long du stack peut entraîner une diminution de la quantité de matière entrant dans les cellules les plus éloignées des entrées des fluides et ainsi générer des hétérogénéités de fonctionnement et de dégradation au sein du stack. D'un autre côté, les cellules les plus proches des entrées des fluides sont plus exposées à la contamination. Büchi [41] a par exemple montré, sur un stack de 240 cellules, l'apparition d'un gradient de concentration en Zn et Pb en fin de vie du stack (temps de fonctionnement non précisé) : un point de soudure au niveau d'un tuyau de gaz avait été identifié comme source de contamination.

Bien que les études en monocellule permettent d'éclaircir les mécanismes fondamentaux de vieillissement des assemblages membrane-électrodes (AME), les études en stack constituent une étape nécessaire afin de mieux comprendre la dégradation dans ces systèmes. Dans cette optique, plusieurs domaines sont abordés dans la littérature :

- Les différences de performances entre monocellules et stacks : Bonnet *et al.* [42] ont vérifié l'effet d'échelle sur trois assemblages, une monocellule 25 cm² et deux stacks, par similarité des courbes de polarisation des différentes cellules. Chu *et al.* [43] ont montré par simulation que la tension à vide (open circuit voltage, OCV) et la résistance des cellules du stack sont égales à la somme des valeurs des cellules individuelles le composant. Leur étude a également mis en valeur les problèmes de transport de matière dans le stack notamment dus à la gestion de la chaleur et à la répartition des fluides entre les cellules. Un accroissement de la différence entre les performances en monocellule et en stack a également été montré avec l'augmentation de l'humidité des gaz [44].
- L'uniformité de tension entre les cellules : une augmentation de la différence de tension entre les cellules du stack a été mise en évidence avec l'augmentation du courant [45, 46]. Ce phénomène serait dû aux non-uniformités de l'électrode, à la distribution du catalyseur, à l'épaisseur d'électrode, au transport de matière dans la couche active, mais également aux hétérogénéités de distribution des fluides au

sein du stack [47]. Le vieillissement, dépendant de la position dans le stack, est également susceptible de creuser l'écart entre les tensions des cellules [48].

- L'influence des conditions opératoires sur les performances : en accord avec les conditions opératoires, le choix de la stœchiométrie nécessite un compromis entre flux de réactif, performances importantes et coût du combustible [49]. Concernant la gestion de l'eau et de la température, un équilibre doit être trouvé afin d'éviter les phénomènes de noyage/déshydratation et d'assurer le fonctionnement dans des conditions optimales [50]. Des tests de performances parfois couplés avec la spectroscopie d'impédance ont permis de définir des régions optimales de travail dans lequel le stack doit fonctionner [44, 51, 52]. En régime dynamique, des stratégies de gestion des fluides ont également été proposées [53].
- La dégradation à long terme : l'intérêt des études en stack par rapport aux études de dégradation en monocellule est de permettre la mise en évidence, entre autres, de la dégradation hétérogène au sein de ce système. Malheureusement, peu d'études abordent le sujet. Moçotéguy *et al.* [48, 54] ont pu mettre en évidence des écarts importants de vitesse de dégradation selon les cellules : entre 10 et 20 $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ pour les cellules dont le comportement était moyennement satisfaisant et plus de 100 $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ pour d'autres soumises à une dégradation particulièrement aigüe. La position dans le stack s'est avérée être déterminante dans le processus de vieillissement.

1.2 Electrochimie de la pile à combustible

1.2.1 Nature des courants

La densité de courant relative à une réaction électrochimique est appelée densité de courant faradique. Pour une oxydation en une seule étape (du type $\text{R} \rightarrow \text{Ox} + n\text{e}^-$) dont la vitesse de réaction est $r(t)$ (en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$), son expression est obtenue en appliquant la loi de Faraday :

$$i_f(t) = nFr(t) \tag{1.7}$$

Lorsqu'aucune réaction ne se produit à l'interface de l'électrode, on peut tout de même assister en régime dynamique au passage d'un courant dû à la réorganisation des charges électriques aux abords de l'interface électrode/électrolyte, appelée double couche électrochimique. Le courant peut être induit par une variation de l'aire de l'électrode ou de son potentiel et/ou par une adsorption/désorption à la surface de celle-ci. Le comportement de la double couche est, en première approximation, assimilé à celui d'un condensateur. La capacité d'une interface caractérise son habilité à stocker une charge en réponse à une perturbation en potentiel [55]. En supposant que la capacité du condensateur, appelée capacité de double couche (C_{dc} en $\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$), est indépendante du potentiel (E en V), la densité de courant de charge ou de décharge de la double couche, appelée densité de courant capacitif, s'écrit :

$$i_c(t) = C_{dc} \frac{dE(t)}{dt} \tag{1.8}$$

Ainsi, la densité de courant totale d'une réaction électrochimique se produisant à une interface électrode/électrolyte est égale à la somme des densités de courant faradique et capacitive :

$$i(t) = i_f(t) + i_c(t) \quad (1.9)$$

Conventionnellement, un flux électronique entrant au niveau de l'électrode de travail est compté positivement.

1.2.2 Equation de Nernst

Pour un couple redox unique (Ox/R) présent dans l'électrolyte et dont l'équilibre entre les deux espèces s'écrit :



l'équation de Nernst relie le potentiel standard (E°) du couple redox mis en jeu avec le potentiel d'équilibre de l'électrode (E) et les activités des espèces respectives :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}^x}{a_{red}^y} \right) \quad (1.11)$$

1.2.3 Définition de la surtension

Pour une réaction se déroulant seule à l'interface d'une électrode, la surtension d'électrode est définie comme la différence entre le potentiel de cette électrode (E) à la densité de courant i et le potentiel thermodynamique (dans le cas où potentiel d'équilibre et potentiel standard sont égaux) du couple redox intervenant dans la réaction :

$$\eta = E - E^\circ \quad (1.12)$$

1.2.4 Densité de courant d'échange

Pour une réaction électrochimique à l'équilibre, les densités de courant des réactions aller et retour sont égales (au signe près) et aucun courant net ne traverse le système. Cette densité de courant est appelée densité de courant d'échange et est notée i_0 . Il s'agit d'un paramètre cinétique qui dépend de la surface de l'électrode et de la constante de vitesse de la réaction électrochimique sur laquelle elle se déroule. La valeur de la densité de courant d'échange indique avec quelle facilité la réaction électrochimique peut se produire à la surface de l'électrode.

1.2.5 Equation de Butler-Volmer

Cette équation fait le lien entre le transfert de charge se déroulant à l'électrode et son potentiel. Elle est applicable en régime pur de transfert c'est-à-dire lorsque le transfert de charge constitue l'étape limitante de la réaction (pas de limitation par transport de matière diffusif ou convectif) et lorsque celle-ci se déroule en une étape [56]. La densité de courant s'écrit alors :

$$i_f = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right) \right) \quad (1.13)$$

Le paramètre α est adimensionnel et est appelé coefficient de symétrie de transfert de charge. Il représente dans la théorie des complexes activés (non explicitée ici) la distance entre l'espèce intermédiaire et le produit final. Pour de grandes valeurs de α ($> 0,5$) l'activation de l'électrode est estimée facile car l'espèce intermédiaire n'est pas trop différente du produit final.

1.2.6 Loi de Tafel

Selon l'ordre de grandeur de la surtension, l'équation de Butler-Volmer peut être simplifiée :

- Pour de faibles surtensions (< 10 mV en valeur absolue), un développement limité au premier ordre conduit à une relation linéaire entre la densité de courant et la surtension :

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (1.14)$$

- Pour des valeurs de surtension suffisamment importantes ($\text{abs}(\eta) \gg RT/F$), l'un des termes de l'équation de Butler-Volmer devient négligeable. Par exemple pour une surtension anodique, la densité de courant s'écrit :

$$i = i_0 \exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) \quad (1.15)$$

Si l'on pose $b = \frac{RT}{\alpha n F}$, on peut écrire cette équation sous la forme suivante (loi de Tafel) :

$$\eta = b \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (1.16)$$

D'abord démontrée empiriquement en 1905 pour la réduction du proton par un chimiste suisse nommé Julius Tafel, cette loi a été validée théoriquement plus tard vers 1930, notamment par la théorie de Butler-Volmer.

1.2.7 Pertes dans une PEMFC

En pratique, la tension de cellule d'une pile à combustible est toujours inférieure à la tension réversible car des phénomènes de pertes liés aux différents mécanismes se produisant dans celle-ci doivent être pris en considération :

- Cinétique des réactions électrochimiques
- Phénomènes ohmiques
- Réduction de la concentration en réactifs au niveau des électrodes
- Courants internes et perméation des réactifs à travers la membrane

L'amélioration des performances du système passe donc par la minimisation des pertes liées à ces phénomènes en choisissant les bons matériaux mais également leur mise en forme. En électrochimie, les trois premières pertes citées, que nous détaillons ci-après, sont appelées surtensions.

Surtension d'activation

La surtension d'activation est liée à la cinétique de la réaction c'est à dire au transfert de charge. Dans une pile à combustible, la surtension d'activation (η_{act}) est la somme des valeurs absolues des surtensions anodique (η_a) et cathodique (η_c) de transfert de charge :

$$\eta_{act} = |\eta_c| + \eta_a \quad (1.17)$$

Dans une PEMFC, la réaction de réduction de l'oxygène étant beaucoup plus lente que l'oxydation de l'hydrogène, la contribution anodique est souvent négligée [21].

Surtension ohmique

Lorsqu'une densité de courant i (en $A.cm^{-2}$) traverse un dipôle de résistivité non nulle, un potentiel U proportionnel à sa résistance R (en $\Omega.cm^2$) et à la densité de courant apparaît à ses bornes (loi d'Ohm) :

$$U = R.i \quad (1.18)$$

La résistance ohmique d'une PEMFC est la somme de plusieurs contributions :

- Résistance ohmique surfacique de la membrane polymère. Sa valeur dépend des propriétés de l'électrolyte : nature du polymère, résistivité (ρ en $\Omega.cm$), épaisseur (l en cm), mais également des conditions d'utilisation telle que l'humidité relative des gaz, la température,... La résistance de la membrane s'écrit :

$$R_{mem} = \rho l \quad (1.19)$$

Deux phénomènes antagonistes sont à prendre en considération lorsque l'on discute de vieillissement. D'une part, la perte de groupements sulfoniques durant la dégradation du polymère engendre une diminution de la conductivité protonique et donc une augmentation de la résistivité de la membrane. D'autre part, la réduction de l'épaisseur de la membrane au cours du vieillissement diminue sa résistance.

- Résistances de contact entre les différents éléments du système (plaque bipolaire/GDL, GDL/électrode, électrode/membrane, plaque bipolaire/plaque collectrice et prise de tension/plaque bipolaire). Avec le vieillissement, la délamination partielle des couches catalytiques provoque une augmentation de la résistance de contact.
- Résistances des plaques bipolaires et des électrodes. Elles sont souvent négligées car les premières sont très conductrices et les secondes sont très fines par rapport aux autres composants du système. Avec des membranes très fines (de l'ordre de $20 \mu\text{m}$), ces résistances ne sont en revanche plus tout à fait négligeables.

Ainsi, si $R_{contact}$ est la somme de résistances de contact de la pile, la surtension ohmique peut s'écrire selon :

$$\eta_{ohm} = (R_{contact} + R_{mem})i \quad (1.20)$$

Ces contributions sont généralement du même ordre de grandeur pour des membranes d'épaisseur inférieure ou égale à $50 \mu\text{m}$ [21, 57], comme c'est le cas dans la plupart des technologies actuelles. La résistance de contact peut être évaluée en plaçant un élément très conducteur telle qu'une feuille de cuivre à la place de l'AME.

Une des stratégies d'optimisation des performances du système consiste à minimiser la résistance ohmique d'une part en réduisant l'épaisseur des couches constituant la pile (notamment la membrane et les plaques bipolaires) et d'autre part en améliorant le contact entre celles-ci.

Surtension de concentration

Lorsque la pile débite un courant, un gradient de concentration est généré par la consommation des réactifs au niveau des électrodes. A courant important, la pression partielle des réactifs chute aux abords de l'électrode ce qui provoque une diminution importante de la tension de pile. La première loi de Fick et la loi de Faraday permettent d'exprimer une densité de courant appelée densité de courant limite (i_L en $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) en fonction du coefficient de diffusion de l'espèce considérée (D en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), de sa concentration loin de l'électrode (C en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) et de l'épaisseur caractéristique du film de Nernst (δ en m) :

$$i_L = \frac{nFDC}{\delta} \quad (1.21)$$

Ce courant correspond au courant maximal théorique que peut débiter une électrode pour la réaction considérée. Théoriquement, au-delà de cette valeur la concentration en réactif à la surface du catalyseur est nulle. En pratique, comme les électrodes sont des structures poreuses et non uniformes, le courant limite n'est jamais réellement atteint en tout point

de l'électrode. Une des écritures possibles de la surtension de concentration est la suivante (avec $A = \frac{RT}{nF}$) [58] :

$$\eta_{conc} = A \ln\left(\frac{i_L}{(i_L - i)}\right) i_L \quad (1.22)$$

Cette équation traduit le fait qu'à l'approche du courant limite ($i \approx i_L$), la surtension de concentration augmente brusquement, faisant chuter le potentiel de la cellule.

De même que pour la surtension d'activation anodique, la surtension de concentration anodique est souvent négligée car la diffusion de l'hydrogène est beaucoup plus rapide que celle de l'oxygène [10, 12]. Toutefois, parce que la cinétique (transfert de charge) d'oxydation de l'hydrogène moléculaire est très rapide, cette limitation ne serait pas toujours négligeable.

Courants internes

La membrane polymère n'étant pas complètement imperméable aux gaz, la réaction chimique ayant lieu entre l'hydrogène traversant la membrane et l'oxygène au niveau de la cathode engendre la perte de deux électrons par molécule d'hydrogène. Egalement, la membrane n'est pas un isolant électrique parfait, des électrons peuvent traverser la membrane (phénomène de court-circuit) et circuler à travers un circuit autre que le circuit "efficace" de la pile [13]. De ce fait, afin de séparer la contribution faradique "parasite" due à l'oxydation de l'hydrogène, on définit la densité de courant effective (i_{eff}) selon l'équation suivante (i_A étant la densité de courant appliquée au système) :

$$i_{eff} = i_A + i_{H_2} \quad (1.23)$$

Typiquement, dans une PEMFC, une valeur de densité de courant de fuite de l'ordre de -1 mA.cm^{-2} est observée. Ce courant est compté négativement car les électrons issus de l'oxydation de l'hydrogène traversant la membrane quittent l'électrode de travail, la cathode, alors que, pendant le fonctionnement de la pile, les électrons participant à l'ORR suivent le chemin contraire. Il est légitime d'assimiler i_{eff} à i_A lorsque l'on travaille à des densités de courant supérieures à 50 mA.cm^{-2} (erreur inférieure à 2%). En revanche, lorsque la pile opère à des densités de courant plus faibles ou lorsque, sous un effet quelconque engendrant une dégradation importante, le crossover augmente significativement, cette correction s'avère nécessaire car la valeur de la densité de courant effective peut se trouver relativement différente de celle que l'on applique [59].

1.2.8 Tension réelle de cellule

Tension à vide

Le potentiel de la cellule en circuit ouvert (E^{ocv}) se trouve toujours en dessous du potentiel réversible (E_{rev}) pour deux raisons :

- Les courants de perte précédemment évoqués génèrent une perte $\Delta E_{H_2cross}^{ocv}$ de l'ordre de la dizaine de mV pour un crossover de 1 mA.cm^{-2} en valeur absolue [59].
- Au niveau de la cathode, l'existence d'un potentiel mixte due à la présence d'oxydes de platine et d'hydrogène génère une perte ΔE_{mixte}^{ocv} [60].

La différence entre le potentiel réversible et le potentiel en circuit ouvert s'écrit donc :

$$E_{rev} - E^{ocv} = \Delta E_{H_2cross}^{ocv} + \Delta E_{mixte}^{ocv} \quad (1.24)$$

Ainsi, au lieu des 1,23 V attendus à 25°C sous une pression de 1 atm., des valeurs de potentiel comprises entre 0,9 et 1 V sont généralement observées en pile selon les conditions opératoires et la technologie d'AME utilisée.

Courbe de polarisation

Le tracé du potentiel de la pile en fonction de la densité de courant qui la traverse est appelé courbe de polarisation (Fig. 1.12). Cet outil permet de caractériser les performances du système et d'évaluer la contribution des différentes pertes en fonction du point de fonctionnement. Suite à ce que nous avons vu précédemment, la tension réelle de la cellule s'écrit :

$$U = E^{ocv} - \eta_{act} - \eta_{conc} - \eta_{ohm} \quad (1.25)$$

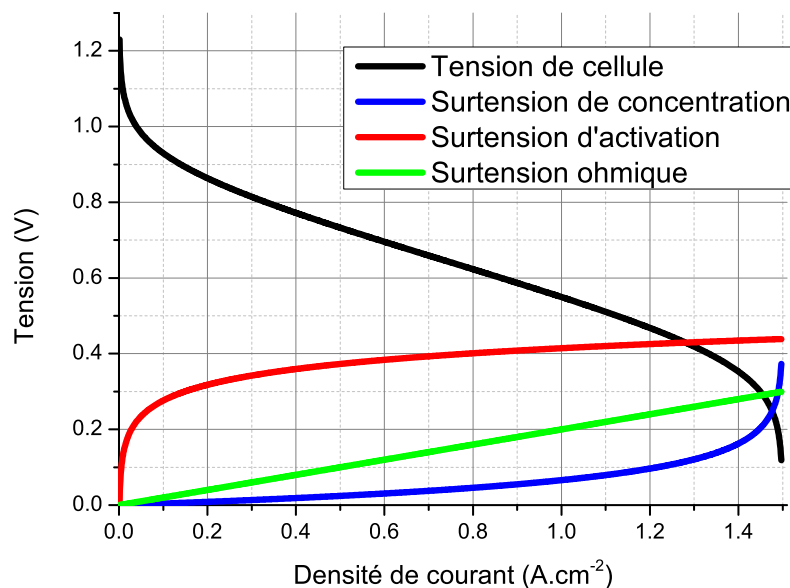


Figure 1.12: Courbe de polarisation typique et surtensions de pile associées calculées à partir de (1.17), (1.20), (1.22) et (1.25). Les valeurs arbitraires suivantes ont été choisies pour l'illustration : $R_{ohm} = 0,2 \Omega.cm^2$, $i_0 = 1 \text{ mA.cm}^{-2}$, $i_L = 1,5 \text{ A.cm}^{-2}$ et $A = 0,06$.

Trois domaines apparaissent alors :

- Aux faibles densités de courant ($i < 0,2 \text{ A.cm}^{-2}$), la cinétique lente de réduction de l'oxygène à la cathode induit une forte augmentation de la surtension d'activation et une chute rapide de la tension de pile.
- Aux densités de courant moyennes ($0,2 < i < 1,2 \text{ A.cm}^{-2}$), les trois surtensions et donc la tension de pile évoluent quasi linéairement.
- Aux densités de courant fortes ($i > 1,2 \text{ A.cm}^{-2}$), la tension de pile chute brutalement car le transport de réactifs au niveau des couches actives devient limitant.

1.2.9 Notion d'électrode de référence

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est connu et invariant dans le temps. Dans les cellules électrochimiques, assemblage d'au moins deux électrodes reliées électriquement par un électrolyte, l'électrode de référence permet de connaître le potentiel de l'électrode de travail en chaque instant de l'expérimentation.

Plusieurs types d'électrodes de référence existent, plus ou moins faciles à mettre en œuvre expérimentalement. L'électrode de référence est l'électrode standard à hydrogène (ESH) : électrode de platine platiné plongée dans une solution acide où le coefficient d'activité du proton (γ_{H^+}) et son activité (a_{H^+}) valent l'unité et où barbote de l'hydrogène gazeux (avec la fugacité $f_{H_2} = \gamma_{H_2} P_{H_2} = 1$). Le potentiel de cette électrode a été choisi comme origine des potentiels thermodynamiques. A l'interface Pt/solution, l'équilibre électrochimique suivant est établi :



Cette électrode est cependant une électrode modèle, irréalisable en pratique car fugacité de l'hydrogène, activité et coefficient d'activité du proton ne peuvent tous être simultanément égaux à l'unité dans des conditions expérimentales réelles [56]. En pratique, on utilise d'autres électrodes de référence. Citons par exemple :

- L'électrode au calomel saturé en chlorure de potassium : elle est composée de mercure métallique en contact avec du calomel (Hg_2Cl_2) lui-même en équilibre avec une solution saturée en KCl. Le potentiel de cette électrode est de $0,242 \text{ V}_{\text{ESH}}$.
- L'électrode d'argent/chlorure d'argent : elle est constituée d'une électrode d'argent (fil d'Ag) plongeant dans une solution saturée en AgCl et KCl. Son potentiel est de $0,197 \text{ V}_{\text{ESH}}$.

En électrochimie, les cellules comportent généralement trois électrodes : l'électrode de travail et la contre-électrode sont traversées par le courant et l'électrode de référence fait office de sonde de potentiel. Dans le cas des piles ou accumulateurs, la cellule a pour fonction d'être parcourue par un courant et n'est donc constituée que de deux électrodes. La tension de cellule est alors simplement la différence entre le potentiel de l'électrode positive et de celui de la négative. La surtension d'activation liée à l'oxydation de l'hydrogène étant souvent considérée négligeable dans une PEMFC, l'anode sert alors à la fois d'électrode de référence et de contre-électrode [18].

2 Matériel et méthodes

La première partie de ce chapitre concerne la présentation du matériel utilisé lors de nos études. La seconde partie présente les méthodes électrochimiques employées pour la caractérisation des assemblages.

2.1 Matériel

2.1.1 Empilement

Le matériel présenté dans ce qui suit est du matériel commercial de la firme allemande UBzM pour constituer des empilements dont les cellules possèdent une surface géométrique de 100 cm².

Plaques terminales

Les plaques terminales se trouvent aux extrémités de l'assemblage et permettent le maintien mécanique des couches se trouvant entre elles. Les entrées/sorties des fluides se trouvent au niveau des six orifices situés de face (Fig. 2.1, gauche), les entrées (respectivement sorties) des gaz sont situées vers le haut (respectivement bas) de la plaque et la circulation du fluide caloporteur a lieu au niveau des orifices centraux. Ces plaques sont en aluminium anodisé, matériau léger offrant une très bonne résistance mécanique.

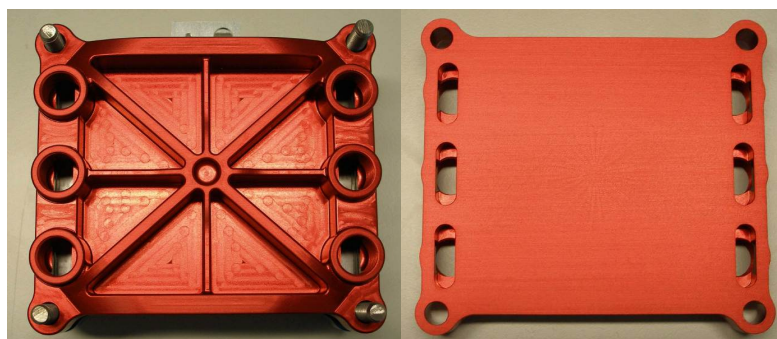


Figure 2.1: Plaque terminale cathodique pour la pile UBzM. Face externe (gauche) et face interne (droite).

Plaques collectrices du courant

Ces plaques relient les deux pôles de l'assemblage (Fig. 2.2, gauche) à travers les câbles de courant du booster (cuivre tressé, 1 cm de diamètre) qui sont reliés à elles par la partie rectangulaire dépassant du cadre. Celui-ci est en polyfluorure de vinylidène et la partie centrale en aluminium recouvert d'argent, élément deux fois plus conducteur que l'aluminium.

Plaques de connexion

Ces plaques assurent la jonction électrique entre les plaques bipolaires et les plaques collectrices (Fig. 2.2, milieu et droite). Du côté cathodique, la plaque est lisse et fait uniquement jonction alors que, du côté anodique, la plaque est gravée d'un motif de circulation d'eau.



Figure 2.2: Plaque collectrice de courant (gauche), plaques de connexion cathodique (milieu) et anodique (droite) de l'assemblage UBzM.

Plaques bipolaires

Ces plaques assurent le support mécanique de l'AME, la circulation des gaz et du fluide caloporteur, la conduction des électrons et l'évacuation de la chaleur. Le choix du matériau est un compromis entre facilité d'élaboration, poids, résistance mécanique, conductivité électrique et inertie chimique.

Dans notre cas, deux remarques sont à faire concernant le matériau utilisé, le graphite :

- Les plaques sont très fragiles. Lors du montage/démontage des assemblages (notamment les stacks), si la pressurisation/dépressurisation se fait de manière trop hétérogène, un léger gradient de contrainte peut apparaître et facilement provoquer la rupture d'une ou plusieurs plaques.
- Après utilisation pendant des centaines d'heures en pile, les plaques semblent légèrement dépolies. Des mesures d'angle de contact avant et après utilisation auraient pu permettre d'évaluer au moins qualitativement la perte d'hydrophobicité mais la présence des motifs de gravure rend ces mesures difficilement réalisables.



Figure 2.3: Plaque bipolaire UBzM cathodique, côté circulation du gaz (gauche) et côté circulation de l'eau (droite).

Le motif des plaques est identique pour les deux électrodes : 23 canaux de type créneau (Fig. 2.3, gauche). Coté verso, un circuit de circulation d'eau se trouve sur la plaque cathodique (Fig. 2.3, droite). Des joints en élastomère (terpolymère de fluorure de vinylidène, tétrafluoroéthylène et hexafluoropropylène) de marque Viton[®] assurent l'étanchéité des compartiments vis-à-vis des gaz et du fluide caloporteur. Des inserts sont disponibles au niveau des extrémités supérieures gauche et droite des plaques afin éventuellement, lorsque l'assemblage est réalisé, d'insérer les fiches de mesure de tension.

Assemblage membrane électrodes

Les deux types d'AME utilisés pour les tests de vieillissement sont décrits dans le Tab. 2.1. Au cours de cette thèse, nous avons été contraints de changer de type d'AME pour des raisons de disponibilité de ce matériel auprès de notre fournisseur (UBzM).

Tableau 2.1: Descriptif des assemblages membrane-électrodes utilisés

	AME type n°1	AME type n°2
Modèle	PRIMEA Series 5760 MESGA	pMembrain H400 (Umicore [®])
Membrane	PFSA renforcé au e-PTFE (18 μm) (Gore [®])	Inconnu
Catalyseur (anode et cathode)	PtRu/C, 0,45 mgPtRu.cm ⁻² (50% at. Ru) et Pt/C, 0,4 mgPt.cm ⁻²	Pt/C, 0,4 mgPt.cm ⁻²
GDL	Sigracet [®] 30BC (310 μm) avec MPL, feutre de carbone (5% en masse de PTFE)	idem

Éléments de serrage

La tenue mécanique de l'assemblage est assurée par quatre tiges filetées isolées électriquement par une gaine en plastique (Fig. 2.4). Les écrous permettent le serrage de l'ensemble et les différents types de rondelle assurent une bonne répartition de la compression et l'isolation électrique. Les assemblages sont graduellement pressurisés par palier (1,5, 3,5 puis 5 N.m) à la clé dynamométrique.

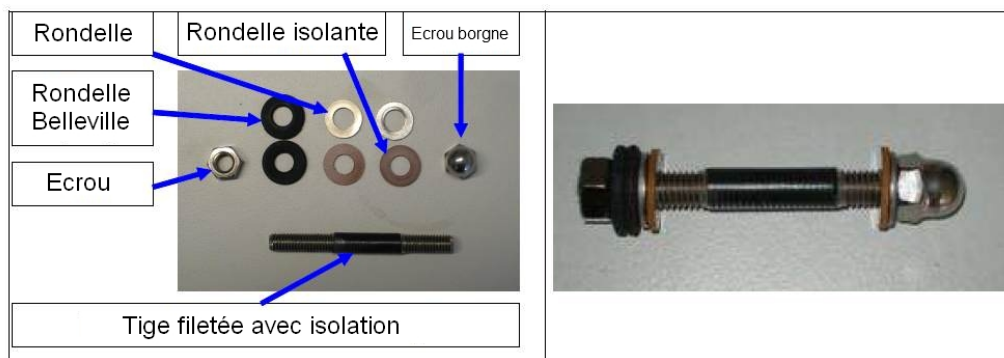


Figure 2.4: Eléments de serrage de l'assemblage.

2.1.2 Bancs d'essai

Un schéma du banc d'essai pour monocellule est présenté en Fig. 2.5. Le débit des gaz est régulé à l'aide d'un boîtier sur lequel sont branchés les débitmètres (Brooks®). Des vannes trois voies font office de bypass en amont des bulleurs afin de pouvoir humidifier les gaz entrant dans la cellule. Les tuyaux d'arrivée des gaz sont chauffés à l'aide de cordons (60° C) et isolés thermiquement par de la mousse calorifuge afin d'éviter la recondensation de l'eau. Un bain thermostaté maintient la température de pile à 55° C par circulation d'eau dans le circuit des plaques bipolaires. Deux bancs d'essai ont été utilisés pour nos études. Les différences majeures entre ces deux bancs sont les gammes de débits délivrables et le système d'humidification du gaz cathodique :

- Un système de bulleur a été utilisé pour le banc monocellule. La régulation de la température interne de celui-ci permet d'ajuster précisément l'humidité relative du gaz.
- Un système de "gaufrier" chauffant a été choisi pour les études en stack 3 cellules. Le gaz cathodique (air ou azote) et l'eau liquide sont mélangés dans une chambre microstructurée chauffée à 110°C puis injectés dans le stack. Le système du bulleur ne peut être employé dans les gammes de débit de gaz utilisées car de l'eau liquide risquerait d'être emportée à l'intérieur de la pile.

Notons que pour ces deux systèmes, des tests préliminaires nous ont permis de montrer que l'erreur sur l'humidité relative des gaz était inférieure à 1%.

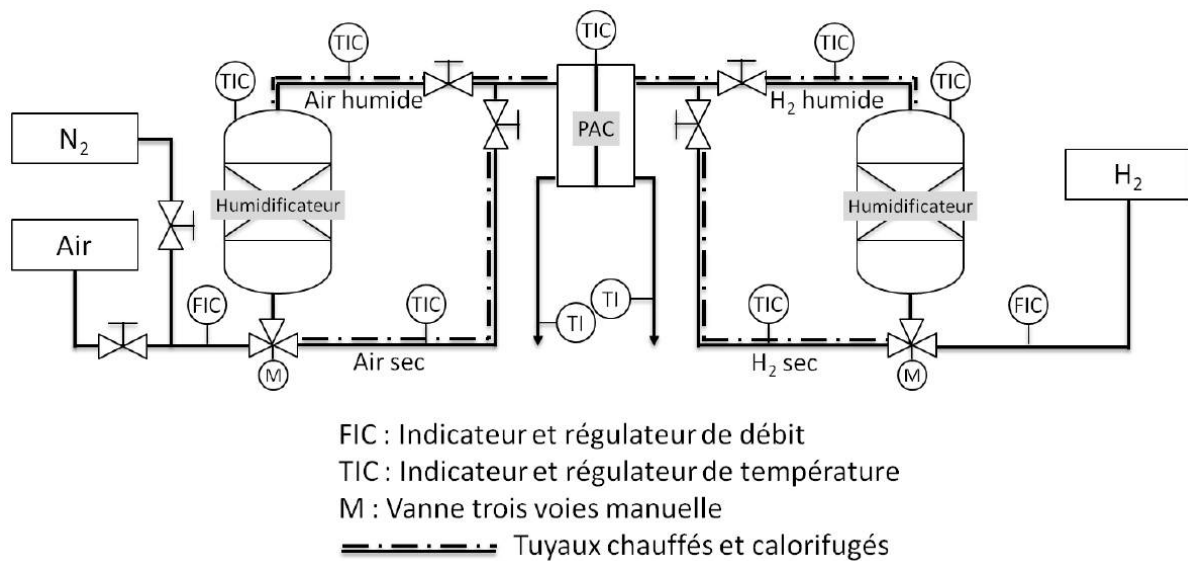


Figure 2.5: Schéma du banc d'essai pour le fonctionnement en monocellule [61].

2.1.3 Mesures électriques

Le contrôle électrique de la pile est assuré par un potentiostat couplé à un booster (respectivement VSP et VMP3B-80, Biologic®). Celui-ci fait office de dissipateur de chaleur (résistance) dans lequel la pile débite le courant. L'ensemble est piloté par le logiciel EC-Lab (Biologic®) à partir duquel les différentes techniques électrochimiques sont chargées dans le potentiostat. Une fois la séquence de techniques lancée, le potentiostat devient indépendant et s'occupe seul du déroulement des opérations et de l'acquisition, 300 000 points peuvent être stockés dans sa mémoire si, en cas de défaillance de l'ordinateur, les données ne peuvent être transférées sur le disque dur. La tension des cellules est mesurée de manière différentielle à l'aide d'électrodes (broche de 1 mm de diamètre) placées selon la disponibilité au niveau des inserts des plaques bipolaires ou bien directement sur les plaques collectrices. Chaque voie du potentiostat possède trois électrodes pour la mesure de tension, celles-ci sont appelées S1, S2 et S3. Dans le cas d'une monocellule, une seule voie est utilisée et la tension de cellule est $E_{cell} = E_{S1} - E_{S2}$ avec $E_{S2} = E_{S3}$. Dans le cas d'un stack 3 cellules (Fig. 2.6), trois voies sont utilisées et les tensions sont données par (le chiffre entre parenthèse indique le numéro de voie) :

$$E_{stack} = E_{S1}(1) - E_{S2}(1) \text{ avec } E_{S2}(1) = E_{S3}(1)$$

$$E_{cell1} = E_{S1}(2) - E_{S2}(2)$$

$$E_{cell2} = E_{S2}(2) - E_{S3}(2)$$

$$E_{cell3} = E_{S1}(3) - E_{S2}(3) \text{ avec } E_{S2}(3) = E_{S3}(3)$$

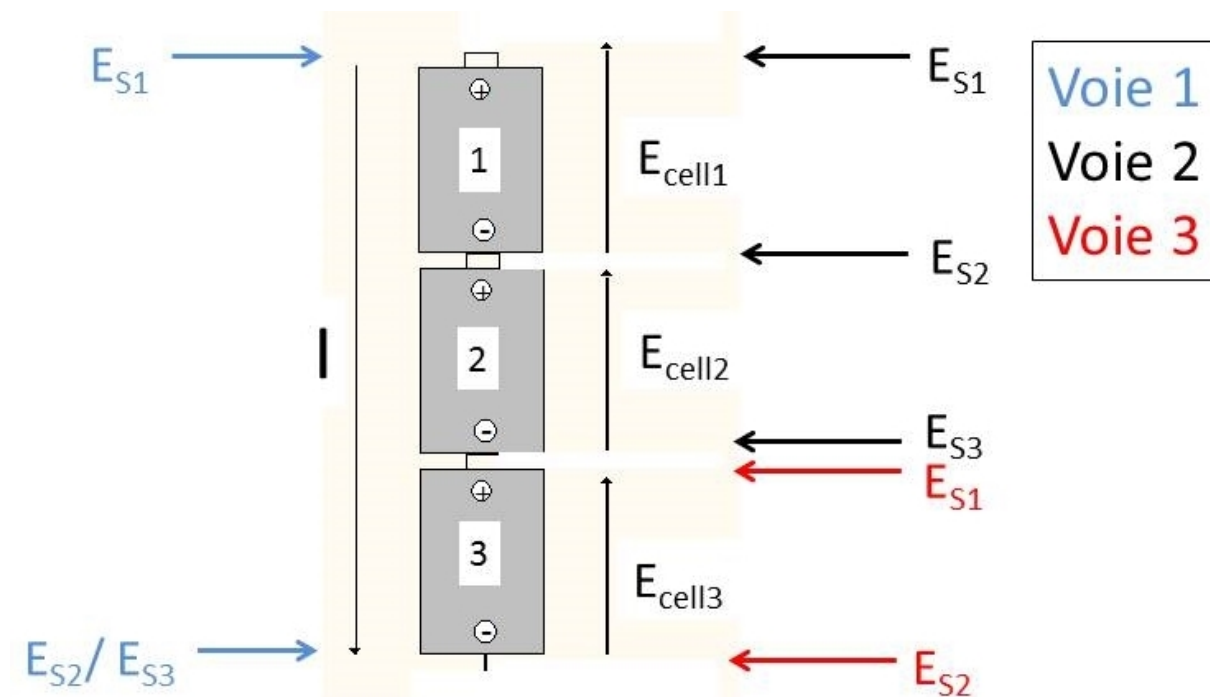


Figure 2.6: Schéma de la mesure des tensions des trois cellules et du stack.

2.1.4 Fonctionnement de la pile

Les conditions de fonctionnement préconisées par le constructeur sont présentées dans le Tab. 2.2. Remarquons que l'air doit impérativement être humidifié car le fonctionnement à long terme avec de l'air sec à des conséquences désastreuses sur l'AME [62, 63]. Les débits et les stœchiométries minimums fixés par cellule imposent de fonctionner avec une densité de courant minimale supérieure à $0,27 \text{ A.cm}^{-2}$.

2.1.5 Conditionnement des AME

En début de vie, un AME a besoin d'être temporairement soumis à des conditions opératoires particulières afin qu'il atteigne des performances maximales. Cette période pendant laquelle les performances électriques de l'AME croissent jusqu'à atteindre un plateau est appelée "conditionnement" ou "activation" et correspond à une sorte de "rodage". Les performances à long terme et la durée de vie des AME sont largement dépendantes de la manière dont cette étape se déroule [64]. En pratique, beaucoup de protocoles existent, y compris des méthodes ex-situ dont nous ne parlerons pas ici, mais l'idée reste la même : l'AME est sollicité par imposition d'un signal (contrôle du courant ou du potentiel) pendant plusieurs heures afin de provoquer en lui des modifications structurales qui vont avoir un effet bénéfique sur ses performances. En fin de conditionnement, celles-ci ont atteint un plateau et l'AME est alors prêt à fonctionner en conditions réelles.

Avec les technologies d'AME actuelles et, selon les méthodes employées, un conditionnement peut durer de plusieurs heures à quelques jours [64]. Cette période de temps

Tableau 2.2: Conditions préconisées par le constructeur pour le fonctionnement de la pile.

Humidité des gaz	20 à 100% pour l'air Sec à 100% pour l'hydrogène
Stœchiométrie des gaz (λ_{O_2} et λ_{H_2})	1,1 à 2,5 à l'anode 2 à 4 à la cathode
Puissance en courant continu	0 à 45 W par cellule (selon les conditions d'utilisation)
Température nominale d'utilisation	55° C
Pression de fonctionnement	Atmosphérique jusqu'à 2 bar
Liquide caloporteur	Eau distillée (conductivité < 5 $\mu\text{S.cm}^{-1}$)
Débits limites des gaz par cellule	Hydrogène : de 0,2 à 1,4 L.min ⁻¹ Air : de 0,7 à 5 L.min ⁻¹

durant laquelle du carburant est consommé et où les performances du stack ne sont pas optimales impacte le prix global du système et se doit donc d'être réduite. Pour cela, les mécanismes fondamentaux du processus de conditionnement doivent être mieux compris. Plusieurs hypothèses ont été avancées dans la littérature :

- L'activation a un effet bénéfique sur le catalyseur par élimination des impuretés introduites pendant le processus de fabrication et création de passages pour les réactifs [59]. Les couches catalytiques subiraient des modifications structurales (tortuosité et porosité) et la fraction d'oxydes de platine en surface du catalyseur serait également réduite. On observe alors durant cette phase une augmentation de la surface électroactive et une diminution de la résistance de transfert de charge des électrodes [59].
- Une membrane neuve a besoin d'une phase de maturation pendant laquelle elle va s'hydrater, gonfler et où les passages ioniques vont se former. La résistance ionique diminue au cours de cette phase [59].

En accords avec nos précédentes études en monocellule [65–67], nous avons conditionné nos AME à courant constant (0,3 A.cm⁻², air 62%HR, hydrogène sec, $\lambda_{O_2} = 3$ et $\lambda_{H_2} = 1,5$) pendant 72 h, laps de temps classiquement observé pour que la tension atteigne un maximum.

2.2 Méthodes électrochimiques

Les méthodes présentées ci-après sont classées selon la nature des gaz balayant les compartiments anodique et cathodique durant la caractérisation. Les méthodes employées sous Air/H₂ (cathode/anode), méthodes consommant du courant, seront appelées "en ligne" contrairement aux autres méthodes sous N₂/H₂ dites "hors ligne".

2.2.1 Méthodes en ligne

2.2.1.1 Courbe de polarisation

Cet outil permet d'explorer les performances du système en fonction de la densité de courant imposée à stœchiométrie constante. Dans un contexte de vieillissement, établir des courbes de polarisation avant et après le fonctionnement de la pile permet de quantifier les pertes de performance. Il est préférable que les valeurs de tension qu'affiche une courbe de polarisation correspondent à des valeurs où une tension relativement stable ait pu être établie. Sans cela, les performances affichées par la courbe peuvent s'avérer plus flatteuses qu'elles ne le seraient en réalité. Dans notre cas, nous avons choisi d'attendre une trentaine de minutes après établissement du courant avant l'enregistrement du point de la courbe.

2.2.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est un outil puissant d'analyse des systèmes électrochimiques et en particulier des PEMFC car elle permet de caractériser les processus élémentaires se déroulant au sein de la pile. La différenciation des contributions des différents éléments constituant le système (membrane, électrodes,...) permet d'optimiser les conditions opératoires [68,69], d'identifier la source d'éventuels problèmes lors du fonctionnement [69–71] et/ou d'optimiser le choix des matériaux et leur structure [72–74]. De plus, la modélisation c'est à dire la représentation du système à l'aide d'un circuit équivalent approprié permet d'en estimer les paramètres électrochimiques (résistance de transfert de charge, résistance ohmique, capacité de double couche,...). En revanche, l'interprétation des données doit être effectuée avec précaution car de nombreux phénomènes couplés entrent en jeu et plusieurs modèles, même peu réalistes, pourraient convenir à l'interprétation d'une série de données. De ce fait, les mécanismes physico-chimiques se déroulant au sein de la pile doivent être bien identifiés afin d'interpréter au mieux les données expérimentales.

Principe

Un système électrochimique tel qu'une pile à combustible n'est ni linéaire ni invariant dans le temps. Mesurer expérimentalement sa fonction de transfert n'est alors possible que si l'amplitude des signaux utilisée est suffisamment faible (approximation linéaire) et que le point de fonctionnement du système est supposé quasi-stationnaire (système invariant durant le temps de la mesure). Pour se trouver dans ces conditions, il est nécessaire de connaître la courbe intensité-potentiel du système. La fonction de transfert $H(\omega)$ du

système, égale à son impédance $Z(\omega)$ en commande courant [56], relie la perturbation d'entrée $\Delta e(t)$ appliquée au système et le signal résultant $\Delta s(t)$ selon l'équation :

$$H(\omega) = \frac{\Delta s(t)}{\Delta e(t)} \quad (2.1)$$

La détermination de la fonction de transfert consiste à mesurer le gain et le déphasage d'un signal sinusoïdal pour différentes pulsations ω (méthode harmonique). On représente généralement l'impédance dans un diagramme de Nyquist ($-Im(Z) = f(Re(Z))$) ou dans un diagramme de Bode ($|H(\omega)|$ et $\phi = f(\omega)$).

Modèle électrique

Une cellule électrochimique peut être modélisée à l'aide de circuits équivalents dans lesquels les différents éléments de ce circuit représentent les composants et modélisent les processus électrochimiques élémentaires s'y déroulant. Les éléments composant notre circuit équivalent sont présentés ci-après :

- Résistance ohmique : de manière générale, la partie réelle de l'impédance à haute fréquence d'une PEMFC (> 1 KHz) est associée à sa résistance ohmique [75]. Elle est constituée de la résistance de la membrane, des résistances de contact des différentes couches constituant le système et de celles des câbles et des connectiques électriques.
- Résistance de transfert de charge : il s'agit d'un terme également purement résistif lié à la cinétique réactionnelle. Dans les études en PEMFC, on ne s'intéresse généralement qu'à la résistance cathodique, liée à l'ORR, car la résistance anodique est souvent supposée négligeable [18]. Son écriture dérive de l'expression du courant faradique [56]:

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial i_f}{\partial E} \right)_{[O_2]}^{-1} \quad (2.2)$$

- Impédance de diffusion-convection : cette impédance intervient lorsqu'un transport de matière par diffusion et convection a lieu aux abords de l'électrode. L'impédance peut avoir différentes expressions selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion. Les phénomènes de transport de matière sont lents par rapport à ceux de transfert de charge et ne sont généralement observables que pour une perturbation dont la fréquence est inférieure à l'unité hertzienne. Dans notre cas, nous utiliserons le modèle de la couche limite de Nernst, où la concentration est constante au sein de l'électrolyte et varie linéairement dans la couche de diffusion. Avec ces hypothèses, l'impédance de diffusion-convection est symbolisée par l'élément W_δ et possède une expression de la forme :

$$Z_{W_\delta} = R_d \frac{\tanh(\sqrt{\tau_d j\omega})}{\sqrt{\tau_d j\omega}} \quad (2.3)$$

où R_d est un facteur d'échelle appelé résistance de diffusion (en Ω) et τ_d est la constante de temps du phénomène en s [56].

- L'élément à phase constante (constant phase element, CPE) permet de modéliser la capacité de double couche lorsque la surface des électrodes est complexe notamment dans le cas des PEMFC où les électrodes sont des structures poreuses. Notons Q (en $F \cdot \text{rad}^{1-n} \cdot \text{s}^{1-n}$) et ω (en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$) respectivement la pseudo-capacité et la pulsation. L'impédance d'un CPE s'écrit :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (2.4)$$

Selon la fréquence de la perturbation, le courant de double couche va se répartir plus ou moins profondément dans les pores. Le paramètre n traduit l'écart à l'idéalité : plus il est proche de 1 et plus l'électrode s'apparente à une électrode plane.

- Inductance : à haute fréquence, la disposition du câblage peut avoir un effet inductif (partie imaginaire positive), modélisé par une inductance (self). Son impédance est noté Z_L et s'écrit :

$$Z_L = j\omega L \quad (2.5)$$

Modélisation de la cellule électrochimique

Pour nos études, la cathode est modélisée par une résistance de transfert de charge ($R_{ct,c}$) et une impédance de diffusion-convection mises en parallèle avec un CPE. L'anode est simplement constituée d'une $R_{ct,a}$ et d'un CPE (les phénomènes de transport de matière y sont négligés) et la membrane polymère est modélisée par une résistance ohmique pure (R_{ohm}). Enfin, le cas échéant, les phénomènes inductifs sont représentés par une inductance (Z_L). Le circuit équivalent de la pile est présenté en Fig. 2.7.

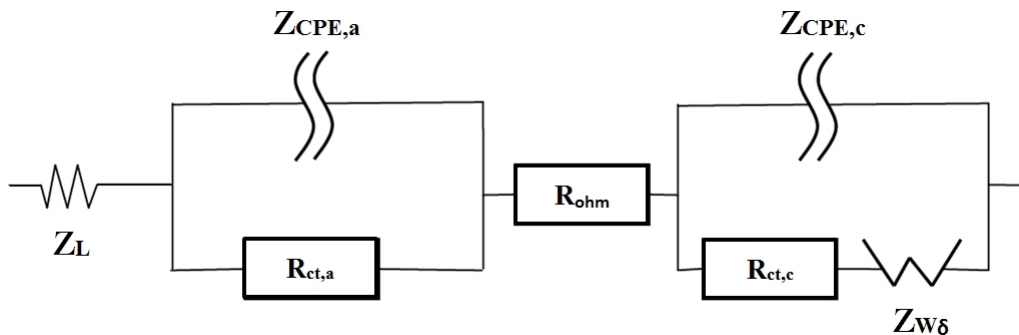


Figure 2.7: Circuit électrique équivalent d'une cellule de PEMFC.

Un exemple de diagramme de Bode et de Nyquist est présenté en Fig. 2.8. Sur le diagramme de Nyquist sont précisées les différentes contributions ohmique, de transfert de charge et diffusionnelle ainsi que trois fréquences caractéristiques : à haute fréquence (>1 kHz) des phénomènes inductifs apparaissent, à moyenne fréquence (22 Hz), le sommet de l'arc capacitif cathodique est atteint et à basse fréquence (100 mHz), la boucle diffusionnelle s'achève.

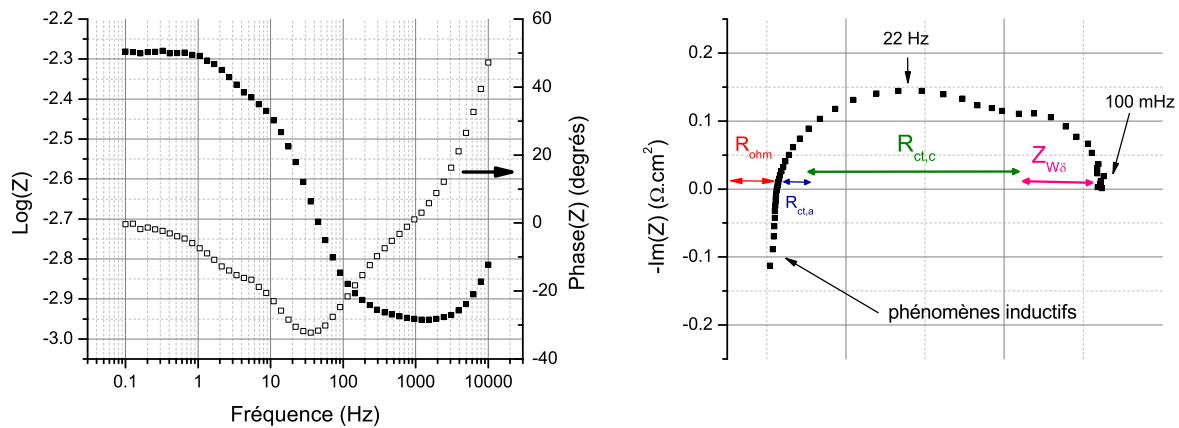


Figure 2.8: Diagramme de Bode (gauche) et de Nyquist (droite) d'une cellule de 100 cm^2 (10 kHz-100 mHz, courant imposé de $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ avec une perturbation de 10% d'amplitude du signal).

Ajustement des paramètres

Les spectres expérimentaux ont été établis pour 60 points répartis de manière logarithmique entre 10 mHz et 10 kHz, soit dix points par décade. Si l'on note $Z'_{mod}(\omega)$ et $Z''_{mod}(\omega)$ la partie réelle et imaginaire de l'impédance du circuit ci-dessus et $Z'_{exp}(\omega)$ et $Z''_{exp}(\omega)$ la partie réelle et imaginaire de l'impédance mesurée, définissons $\epsilon(\omega)$ comme la distance, appelé résidu, entre l'impédance prévue par le modèle et l'expérimentale :

$$\epsilon(\omega) = \sqrt{(Z'_{exp}(\omega) - Z'_{mod}(\omega))^2 + (Z''_{exp}(\omega) - Z''_{mod}(\omega))^2} \quad (2.6)$$

Pour ajuster nos paramètres, la somme de ces distances est minimisée à l'aide d'un solveur Excel utilisant la méthode du gradient. Précisons que, pour éviter un nombre trop important de paramètres à estimer et des convergences aberrantes, la procédure suivante est employée :

1. Estimation "manuelle" des paramètres afin de rapprocher un maximum le spectre modèle à l'expérimental. Pour cela, les diagrammes de Bode et Nyquist sont utilisés simultanément.
2. Fitting du premier spectre (début de vie de la pile) afin d'estimer les valeurs des paramètres.
3. Pour les spectres suivants, les paramètres anodiques sont ensuite fixés alors que tous les autres sont laissés libres dans la minimisation.

De cette manière, la modification des paramètres au cours du vieillissement sera uniquement attribuée à des changements au niveau de la membrane et/ou de la cathode, le vieillissement de l'anode est alors complètement négligé. Dans la suite, lorsque nous parlerons de résistance de transfert de charge, il s'agira de celle de la cathode et sera simplement notée R_{ct} .

Bien que systématiquement évalués au cours de nos études, les résultats concernant les paramètres diffusionnels ne seront pas présentés car l'interprétation des données s'est avérée délicate.

2.2.2 Méthodes hors ligne

2.2.2.1 Voltammétrie cyclique

Approche théorique

La voltammétrie cyclique (VC) est une méthode d'étude du comportement dynamique du système électrochimique. C'est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour obtenir des informations qualitatives sur les réactions électrochimiques se déroulant dans la cellule. Le principe est d'imposer une variation de la tension d'électrode et de mesurer le courant résultant des différents processus électrochimiques. On dit d'une voltammétrie qu'elle est linéaire lorsque l'évolution de la tension d'électrode est fonction affine du temps [56].

Dans le cadre de l'étude du vieillissement des PEMFC, la voltammétrie cyclique est utilisée à plusieurs fins :

- Détermination de la surface électroactive du catalyseur en reliant la charge d'adsorption et/ou de désorption d'une monocouche d'une espèce dont le mécanisme de sorption est connu (H^+ ou CO) à la surface électroactive de catalyseur. Pour une PEMFC, il est plus facile expérimentalement d'utiliser la sorption du proton, composé déjà abondamment présent dans le ionomère et dont le mécanisme de sorption est rapide et réversible dans un électrolyte acide [76] :



Pt représentant un site d'adsorption sur la surface du platine. Dans le cas de l'étude du vieillissement à long terme des AME, cette méthode s'avère être plus facile à mettre en place expérimentalement et moins perturbante que la désorption du CO par exemple. La réaction implique différents types de sites, la surface du platine étant polycristalline, avec différentes énergies d'adsorption c'est pourquoi la formation de la monocouche d'hydrogène ne se fait pas à potentiel fixe mais dans une plage de potentiel (entre 0,05 et 0,4 V_{/ESH}) [76].

La désorption du proton a lieu à potentiel inférieur au potentiel prédit par la thermodynamique c'est pourquoi ce mécanisme est appelé déposition en "sous potentiel" (Underpotential Deposition, UPD). La zone de potentiel dans laquelle cette réaction a lieu sera notée H_{UPD} .

- Evaluation qualitative de la surface du catalyseur afin notamment de caractériser sa dégradation. Pour les catalyseurs bimétalliques, la variation du profil du pic de désorption avec le temps a permis de mettre en évidence l'appauvrissement en métal d'alliage de la surface du catalyseur [24, 25, 27, 77, 78].
- Certains polluants présents dans l'air (composés soufrés ou azotés) peuvent affecter de manière plus ou moins réversible les performances de la pile. La voltammétrie cyclique permet d'évaluer la perte de surface active due à l'empoisonnement et, dans certains cas (NO_x , SO_2 et H_2S), après cyclage en potentiel, la récupération partielle ou totale des performances [79].

L'analyse d'un voltammogramme (Fig. 2.9) par domaine de potentiel lors d'un balayage aller-retour (anodique puis cathodique) permet d'identifier les processus électrochimiques se déroulant au sein du système. Pour une électrode de PEMFC balayée en H₂/N₂ (anode/cathode), ces processus sont les suivants :

Balayage anodique :

- > 0,05 V : oxydation de l'hydrogène traversant la membrane (courant faradique constant et indépendant du potentiel).
- 50-450 mV : oxydation de l'hydrogène adsorbé selon la réaction 2.7 (zone (1) dans la Fig. 2.9).
- A vitesse de balayage non nulle : chargement de la double couche électrochimique, le courant capacitif est positif à l'aller et négatif au retour.
- 0,55 V : formation d'oxydes superficiels du C [20] (phénomène complexe, (2) dans la Fig. 2.9). Malgré un potentiel standard assez bas ($E^\circ=0,207 \text{ V}_{/ESH}$), le courant d'oxydation du carbone (équation 2.8) ne devient, en présence de Pt, significatif qu'au-delà de 0,8 V [19].



- > 800 mV (zone (3) dans la Fig. 2.9) : formation d'un film de monoxyde de Pt ($E^\circ=0,98 \text{ V}_{/ESH}$) selon la réaction 2.9.



Puis se produit la formation de dioxyde de platine ($E^\circ=1,045 \text{ V}_{/ESH}$) :



- 1,3 V : limite anodique du balayage en potentiel.

Balayage cathodique :

- 750 mV : réduction des oxydes de Pt (zone (4) dans la Fig. 2.9).
- 400-50 mV : adsorption de protons sur le Pt puis au voisinage de 0,05 V_{/ESH}, début de la formation d'hydrogène moléculaire (zone (5) dans la Fig. 2.9).
- 50 mV : limite cathodique habituellement fixée afin d'éviter que la production d'hydrogène moléculaire ne devienne significative.

Généralement, c'est la charge de désorption, moins sensible aux autres espèces adsorbantes [80] qui est estimée par intégration du pic anodique (zone (1) dans la Fig. 2.9), soustrait de la contribution capacitive, évaluée à partir des « plateaux » de courant (zone (2) dans la Fig. 2.9). Ensuite si $\mu_{H/Pt}$ est la charge spécifique du platine polycristallin pour la

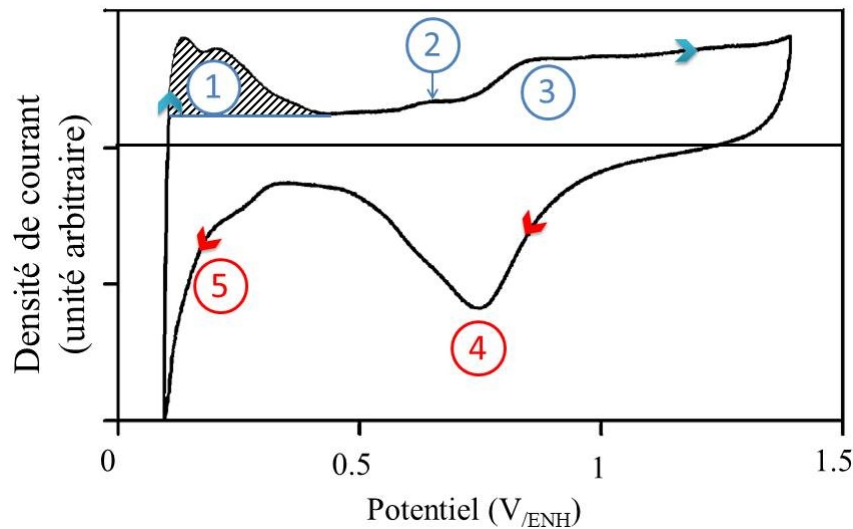


Figure 2.9: Voltammogramme schématisique de l'électrode positive d'une PEMFC balayée en H_2/N_2 (anode/cathode, 100%HR) avec les zones de potentiel pour lesquels se produisent les phénomènes physiques mentionnés dans le texte ci-dessus.

sorption de l'hydrogène ($210 \mu C.cm^{-2}$), la surface électroactive de platine S_{Pt} est estimée de la manière suivante:

$$S_{Pt} = \frac{Q_{H/Pt}}{\mu_{H/Pt}} \quad (2.11)$$

Il faut cependant prendre garde au fait que toute la surface de platine déterminée de cette façon n'est pas totalement accessible aux gaz, elle est une borne supérieure de la surface réellement utilisée lorsque la pile débite du courant.

Domaine de potentiel pour la voltammétrie cyclique

La limite inférieure est généralement fixée à 0,05 V afin de se situer légèrement au-dessus du potentiel de production d'hydrogène moléculaire. La présence de cette espèce lors du balayage anodique peut engendrer un pic d'oxydation supplémentaire et perturber la mesure de la charge de désorption. Concernant la limite supérieure, on prend soin en pratique de ne pas atteindre des potentiels trop élevés afin d'éviter plusieurs phénomènes de dégradation de l'électrode :

- La corrosion du carbone, significative à de hauts potentiels et qui est source d'espèces susceptibles de s'adsorber sur le Pt [80].
- L'adsorption sur le Pt d'espèces oxygénées qui a lieu vers 0,8 V environ. Cette adsorption engendre, à des potentiels plus élevés, des réarrangements de surface et entraîne la formation d'oxydes de platine (PtO puis PtO_2), phénomène dommageable pour le catalyseur [81].

Vitesse de balayage

Il a été établi que le maximum de la charge de désorption, correspondant à la meilleure approximation de la surface électroactive, est obtenue dans un électrolyte solide pour une gamme de vitesse comprise entre 10 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A plus forte vitesse, des limitations cinétiques concernant le transport du proton dans la phase ionomère peuvent apparaître et engendrer une diminution de la charge mesurée [80]. Pour mesurer la SEA d'une électrode, nous utiliserons une vitesse de balayage de 30 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en accord avec les vitesses utilisées lors de nos précédentes études [65–67], présentées en Annexe 2, 3 et 4.

Limites de la mesure

La méthode d'évaluation de la surface active d'une électrode de pile à combustible repose sur les hypothèses suivantes [76] :

- La surface active de Pt est entièrement recouverte d'hydrogène atomique avant que la vitesse de transformation de celui-ci en hydrogène moléculaire ne soit significative.
- Le transfert de charge est total entre l'adsorbat et le métal. Aucune altération de la surface du métal n'a lieu durant la sorption. Dans les régions de potentiel où la sorption de l'hydrogène a lieu, la capacité interfaciale (zone électrolyte/électrode) est constante.

En réalité, comme il l'a été vu plus haut, toute la surface de platine n'est probablement pas recouverte par l'hydrogène atomique car d'autres espèces peuvent également y être adsorbées. De plus, la sorption peut se produire avec un transfert de charge partiel et l'altération de la surface du métal avoir lieu notamment lorsque l'on atteint des potentiels élevés où les espèces oxygénées ont tendance à s'adsorber. De ce fait, la précision des mesures de SEA sur électrode de Pt/C est généralement estimée à $\pm 10\%$ environ [82,83]. Dans notre cas, nous évaluons l'erreur sur la mesure de la charge de désorption faite par VC à 0,1 C soit inférieure à 5%.

2.2.2.2 Voltammétrie linéaire à balayage

Comme pour la voltammétrie cyclique, la voltammétrie linéaire à balayage (VLB) consiste à faire varier linéairement la tension de l'électrode de travail d'une valeur de potentiel à une autre. Une fois le potentiel final atteint, la technique se termine contrairement à la VC où un cyclage est effectué. Cette section sera également l'occasion de décrire certains phénomènes physiques observés lors d'une VLB effectuée en pile.

Perméabilité aux gaz

Dans un contexte de vieillissement, mesurer le crossover de l'hydrogène permet d'évaluer la dégradation de la membrane et éventuellement de détecter la formation de microtrous à travers celle-ci. Le crossover est mesuré en polarisant anodiquement la cathode (électrode de travail) : le courant de fuite i_{H_2} (en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) est évalué à l'aide du plateau de courant

observé vers 0,4 V correspondant au courant limite d'oxydation de l'hydrogène traversant la membrane [9]. Ce courant est proportionnel au flux molaire (Φ_{H_2} en $\text{mmol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$) selon l'équation de Faraday :

$$\Phi_{H_2} = \frac{i_{H_2}}{2F} \quad (2.12)$$

La voltammétrie à balayage s'effectue à faible vitesse (quelques mV.s^{-1}) afin de rendre négligeable la contribution capacitive du courant. Dans notre cas, l'erreur sur la mesure de la densité de courant de fuite est évaluée à $0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Résistance de court-circuit

La résistance de court-circuit (R_{cc}) d'un AME, paramètre électrochimique peu évoqué dans la littérature [13, 84] et encore moins expliqué, quantifie la possibilité pour les électrons de passer à travers la membrane. Aucun mécanisme clair n'a encore été décrit dans la littérature mais il semblerait qu'au fur et à mesure de l'amincissement et du fluage hydrique ou thermique sous contrainte de la membrane, des contacts électrodes/électrodes, GDL/ électrodes ou même GDL/GDL pourraient s'établir notamment par le biais de fibres de carbone des GDL.

Ainsi, au cours du vieillissement de l'AME, on va observer une diminution de la valeur de la résistance de court-circuit (en $\Omega.\text{cm}^2$). Celle-ci est évaluée par estimation de la pente du voltammogramme entre 0,4 et 0,6 V [13] :

$$R_{cc} = \frac{\Delta V}{\Delta i} \quad (2.13)$$

La connaissance de cette valeur permet d'une part d'évaluer que l'erreur sur la mesure de la densité de courant est négligeable [21] : pour une valeur de R_{cc} largement supérieure à $1 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ et une surface de membrane de 100 cm^2 , la densité de courant traversant la membrane est largement inférieure à 1 mA.cm^{-2} . D'autre part, cette valeur permet de distinguer la contribution électronique due au court-circuit dans la densité de courant totale mesurée lors d'une VLB et ainsi d'évaluer la densité de courant de fuite [13, 65] :

$$i_{tot}(V) = i_{H_2} + \frac{V}{R_{cc}} \quad (2.14)$$

2.2.2.3 Chronopotentiométrie

Le principe de la chronopotentiométrie (CP) est d'appliquer un courant au système et de mesurer l'évolution de la tension de celui-ci. Le courant appliqué peut suivre différents schémas en fonction de la caractérisation. L'application d'un ou de plusieurs échelons permettent de mesurer la résistance ohmique du système [75] ou la surface active d'une électrode de PEMFC [85, 86]. Cette dernière caractérisation fera l'objet du chapitre suivant.

3 Détermination de surface électroactive dans un stack de type PEM

3.1 Introduction

La caractérisation des monocellules de PEMFC est généralement effectuée à l'aide de techniques potentiodynamiques. Nous avons expliqué dans le précédent chapitre sec. 2.2.2 que la surface électroactive est évaluée par voltammétrie cyclique à des vitesses de balayage plus élevées (vers $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) par mesure de la charge de désorption de l'hydrogène atomique dans le domaine 0,05-0,45 V et dans la sec. 2.2.3 que le crossover de l'hydrogène est classiquement estimé par voltammétrie linéaire à balayage à faible vitesse ($2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) autour de 0,4 V, où le courant d'oxydation est constant et limité par le transport de matière à travers la membrane polymère. Ces techniques conviennent à des configurations monocellule mais ne peuvent servir de méthodes de caractérisation en stack pour les raisons suivantes.

Un stack étant un assemblage de cellules électriquement connectées en série, le courant traversant chacune des cellules le composant est donc le même (loi de Kirchhoff). Les techniques potentiodynamiques classiques comme la voltammétrie linéaire à balayage ou la voltammétrie cyclique, couramment employées dans le cas d'une monocellule, ne peuvent être utilisées comme méthode d'analyse dans le cas d'un stack car le contrôle individuel en potentiel de chaque cellule n'est pas possible. Celui-ci a lieu aux bornes du stack alors que la tension des cellules qui le composent est "libre".

Soumises à une sollicitation quelconque, les cellules d'un stack ne possèdent jamais des réponses identiques. Si par exemple une rampe de potentiel est imposée au stack, la vitesse de balayage imposée par le potentiostat ($v_{b(\text{contrôle})}$) et celle observée aux bornes du stack ($v_{b(\text{stack})}$) seront identiques, à la précision du potentiostat près :

$$v_{b(\text{contrôle})} = v_{b(\text{stack})} \quad (3.1)$$

La vitesse de balayage du stack sera égale à la somme des vitesses de balayage de chacune de ces cellules. Si n est le nombre de cellules composant le stack :

$$v_{b(\text{stack})} = \sum_{i=1}^n v_{b(\text{cell}(i))} \quad (3.2)$$

Cependant la répartition des vitesses de balayage ne se fera pas de manière homogène sur tout le stack. Ainsi, pour tout i :

$$v_{b(\text{cell}(i))} \neq \frac{v_{b(\text{stack})}}{n} \quad (3.3)$$

De ce fait, les techniques en commande galvanique sont préférables pour la caractérisation d'un stack car le courant imposé est le même pour toutes les cellules montées en série.

La méthode d'interruption du courant est l'une des méthodes les plus couramment employées pour évaluer la résistance ohmique d'un système électrochimique car le matériel nécessaire est simple et les données sont facilement interprétables. Le principe est de mesurer la réponse en tension d'une cellule à une interruption de courant. La résistance ohmique du système est alors évaluée en calculant le rapport entre la variation du potentiel (ΔV) et celle du courant (ΔI): $R_{ohm} = \Delta V / \Delta I$ [75]. Cette méthode a été employée en stack afin de mesurer la résistance ohmique des cellules et d'identifier les moins performantes [87].

La spectroscopie d'impédance électrochimique s'est également avérée être un outil de choix dans l'étude des stacks car elle permet la caractérisation individuelle de chacune des cellules le composant. Ainsi, cette technique a permis l'étude de la non-uniformité des impédances [57, 88], de la gestion de l'eau [89] ou de l'optimisation des performances [90] d'un stack.

La voltampérométrie cyclique a été utilisée comme méthode de mesure de surface active dans un stack 5 cellules [84]. Les auteurs emploient deux hypothèses pour mener à bien leur calcul : (i) la répartition des vitesses de balayage est égale entre les cellules et (ii) celles-ci se comportent de manière homogène. Dans notre cas, cela sera discuté plus tard, ces hypothèses se sont révélées fausses.

Pour finir, la chronopotentiométrie a été suggérée comme méthode alternative à la VC pour la caractérisation des demi-piles [85] et plus récemment pour les assemblages de PEMFC où les surfaces électroactives de cellules composant un stack ont pu être évaluées [86]. Cette technique requiert davantage de validation de données par comparaison avec des résultats obtenus à l'aide de techniques plus habituelles pour l'étude de pile à combustible. Ce point donnera lieu à une étude approfondie pour l'évaluation de l'incertitude expérimentale.

Le but de ce chapitre est d'établir une analogie entre la voltammétrie cyclique et la chronopotentiométrie puis d'appliquer ces méthodes à des monocellules fraîchement conditionnées afin de comparer les résultats obtenus à partir de différentes méthodes de caractérisation. La CP sera ensuite appliquée à un stack formé à partir de ces précédentes cellules pour une comparaison des résultats.

3.2 Protocole

Un schéma du protocole d'étude est présenté en Fig. 3.1. Au cours de cette étude, trois monocellules (AME de type 2, *cf.* Tab. 2.1) ont été conditionnées durant 72 h à courant constant ($0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, débits H_2/Air : $0,29/1,15 \text{ STP L.min}^{-1}$) dans les conditions présentées dans le Tab. 3.1. Trois techniques ont ensuite été employées pour évaluer le crossover et/ou la surface électroactive des cellules : la voltammétrie (cyclique et à balayage) et la chronopotentiométrie. Après cela, les trois cellules ont été assemblées dans un stack qui a ensuite subi un vieillissement à long terme (930 h) en mode galvanostatique ($0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, débits H_2/Air : $0,86/3,45 \text{ STP L.min}^{-1}$) dans les mêmes conditions opératoires que les

monocellules. Au cours de cet essai de longue durée, les cellules ont régulièrement été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique et par chronopotentiométrie (les résultats du vieillissement de ce stack font en partie l'objet du chapitre suivant). Après 930 h de fonctionnement, le stack a été démonté et chaque cellule assemblée en configuration monocellule pour être caractérisée une ultime fois par VC, VLB et CP.

Tableau 3.1: Paramètres des gaz au cours du fonctionnement galvanostatique et pendant la caractérisation des assemblages.

Paramètres	Fonctionnement galvanostatique	Caractérisation (VLB, VC ou CP)
Gaz injectés ($\lambda_{O_2}/\lambda_{H_2}$)	Air/Hydrogène (3/1,5)	Azote/Hydrogène
Humidité relative	62%/sec	100%/100%
Pression	atmosphérique	atmosphérique

Lors des caractérisations par VC, VLB et CP, les compartiments anodique et cathodique ont été respectivement placés sous hydrogène et azote (100% HR), les débits de gaz étant fixés à 0,3 STP L.min⁻¹ en monocellule et 0,9 STP L.min⁻¹ en stack.

En configuration stack, la cellule destinée à être la plus proche des entrées/sorties des fluides sera appelée cellule "Front". La cellule du milieu sera appelée "Middle" et la dernière, c'est à dire la plus éloignée des entrées/sorties des fluides, sera la cellule "Back" (Fig. 3.1).

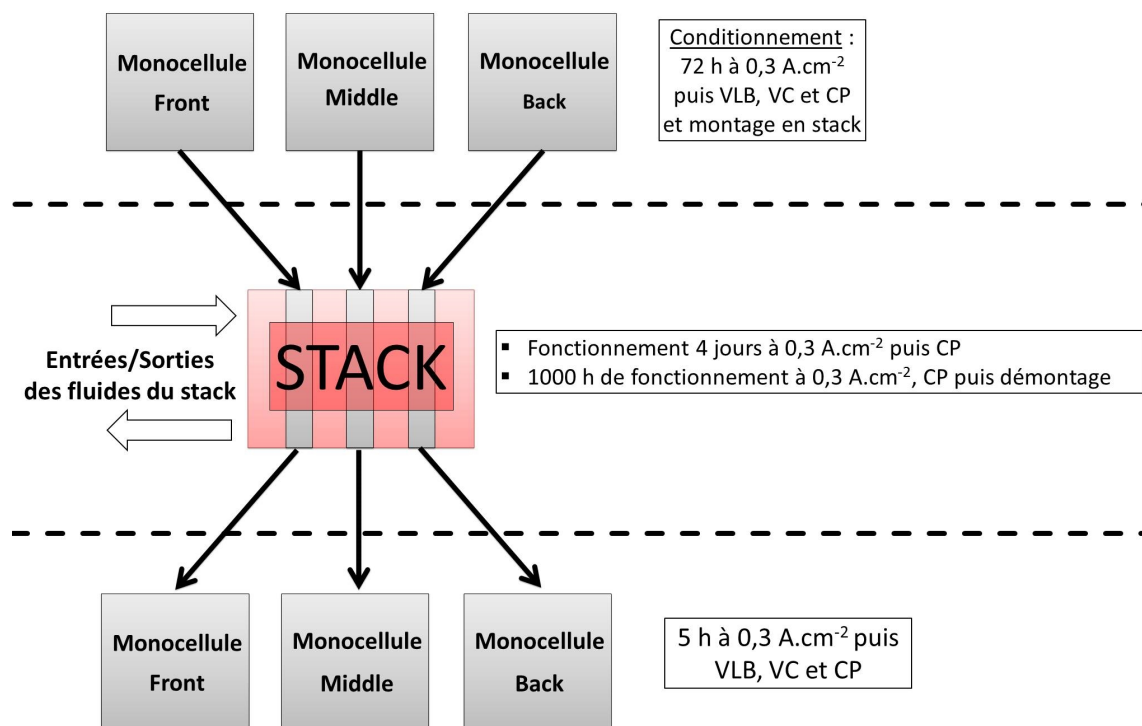


Figure 3.1: Schéma du protocole de l'étude.

3.3 Voltammétrie

En PEMFC, la voltammétrie cyclique est utilisée, entre autres, pour évaluer la surface électroactive des électrodes. Trois voltammogrammes effectués sur la monocellule Front à différentes vitesses de balayage sont présentés en Fig. 3.2 (gauche). Nous noterons V_{start} la limite inférieure de la tension lors du balayage et V_{plateau} la valeur de la tension correspondant au minimum du courant dans la gamme 0,4-0,5 V (Fig. 3.2, droite).

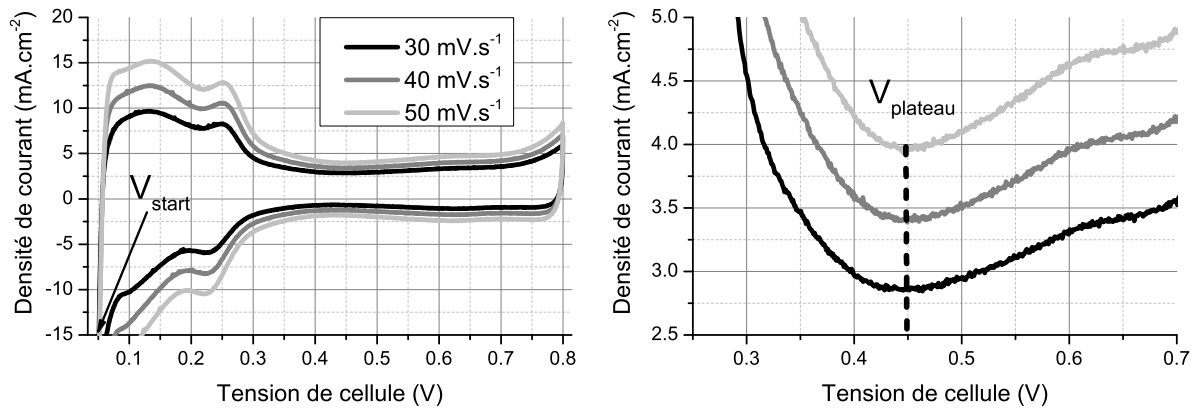


Figure 3.2: Voltammétries cycliques effectuées sur la monocellule Front à différentes vitesses de balayage (gauche) et zoom à la fin de la désorption lors du balayage anodique (droite).

Le profil des voltammogrammes met en valeur les différents processus électrochimiques se déroulant au sein de la pile. Lorsque le plateau anodique est atteint, à la fin de la désorption, les courants relatifs à l'oxydation du support carboné et du catalyseur sont souvent considérés comme négligeables [20]. Le courant mesuré à V_{plateau} (nommé $i_{\text{tot}}(V_{\text{plateau}})$) est alors la somme de deux contributions, le chargement de la double couche et l'oxydation de l'hydrogène (i_{H_2}):

$$i_{\text{tot}}(V_{\text{plateau}}) = i_{dc} + i_{H_2} = C_{dc}Sv_b + i_{H_2} \quad (3.4)$$

Comme l'illustre la Fig. 3.2 (droite), des voltammétries cycliques effectuées à plusieurs vitesses de balayage permettent de déterminer différentes densités de courant de plateau. La régression linéaire du tracé $i_{\text{tot}}(V_{\text{plateau}})=f(v_b)$ (3.4) donne alors accès au crossover (ordonnée à l'origine) et à la capacité de double couche (pente). Notons que, pour que cette démarche soit valable, les vitesses de balayage utilisées doivent se situer dans un domaine où les hypothèses de l'équation 3.4 sont vérifiées : Chaparro *et al.* [80] ont estimé que la gamme 10-100 mV.s⁻¹ était convenable.

Une vue agrandie des voltammogrammes de la Fig. 3.2 dans le domaine 0,25-0,7 V révèle un courant croissant après V_{plateau} (Fig. 3.2, droite). L'oxydation directe du Pt ou la corrosion du support carboné sont probablement négligeables en deçà de 0,55 V [20] mais d'autres processus électrochimiques réversibles impliquant des groupements de surface liés au support carboné doivent probablement avoir lieu [80]. La relation 3.4 serait alors

approximative, conduisant à une erreur dans la détermination de C_{dc} et i_{H_2} en particulier lorsque des courants se produisant à des potentiels supérieurs à V_{plateau} sont considérés. Pour cela, ces paramètres seront évalués à un potentiel fixe (V_{plateau}), dans un domaine où ces phénomènes parasites affectent moins la mesure.

Dans le cas d'un stack, l'application d'une rampe de potentiel conduit généralement à une distribution hétérogène de la tension et de la vitesse de balayage entre les cellules le composant. En tant que test préliminaire, une voltammétrie cyclique ($200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) a été effectuée sur un stack de trois cellules (Fig. 3.3). On observe que le potentiel de la cellule Back, cellule la plus éloignée des entrées/sorties du stack, subit une variation plus rapide que ceux des autres cellules du stack. En particulier, entre 0,05 et 0,45 V, la vitesse de balayage, évaluée comme le rapport entre la gamme de potentiel parcourue (0,4 V dans cet exemple) et le temps mis pour le parcourir, a été estimée à 47, 51 et $88 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ pour la cellule Front, Middle et Back respectivement. Comme la charge de désorption est dépendante de la vitesse de balayage [80], une VC appliquée à un stack ne permet pas une évaluation comparable des SEA des cellules le composant.

Dans ce qui suit, une méthode galvanostatique permettant la détermination simultanée de la SEA et du crossover des cellules d'un stack est présentée. Dans un premier temps, ceci est fait en configuration monocellule afin de comparer les résultats avec ceux obtenus à partir des techniques voltammétriques, puis ensuite en stack.

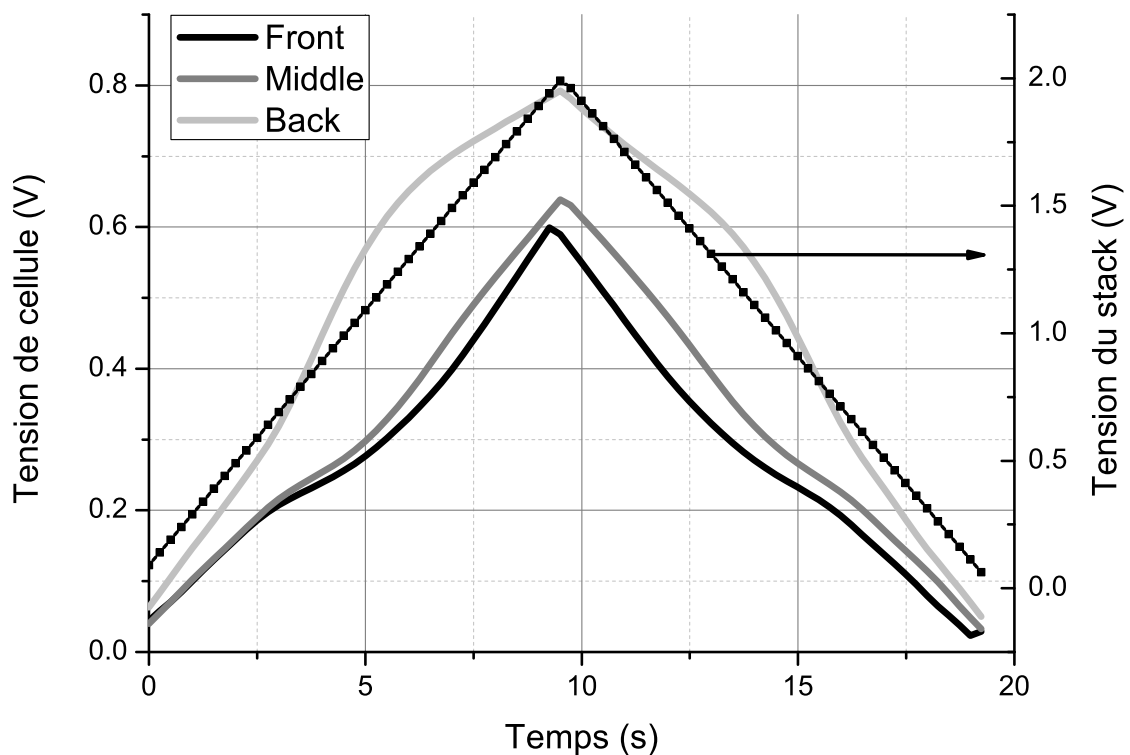


Figure 3.3: Voltammétrie cyclique effectuée sur un stack de trois cellules ($200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

3.4 Chronopotentiométrie

3.4.1 Principe

Comme le suggèrent [85,86], la caractérisation des électrodes de PEMFC par CP consiste à imposer une densité de courant de l'ordre de quelques $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ alternativement positive et négative au système afin de faire évoluer le potentiel de l'électrode de travail dans la gamme souhaitée (Fig. 3.4). Durant l'étape où le courant est positif (respectivement négatif), la tension de l'électrode de travail va augmenter (respectivement décroître) plus ou moins rapidement selon les processus électrochimiques mis en jeu.

Bien qu'un seul cycle soit présenté dans les graphes de chronopotentiométrie ou de voltamétrie cyclique figurants dans ce qui suit, en pratique, plusieurs cycles sont effectués afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats (Fig. 3.4). La tension maximale qu'atteint la cellule sera appelée "limite anodique" ou "tension de retour". La tension minimale à la fin du cycle k ou au début du cycle $k+1$ sera appelée "tension de départ". En pratique, on prendra soin d'éviter que l'électrode de travail n'atteigne des potentiels trop élevés ($< 0,8 \text{ V}$) afin d'éviter son altération.

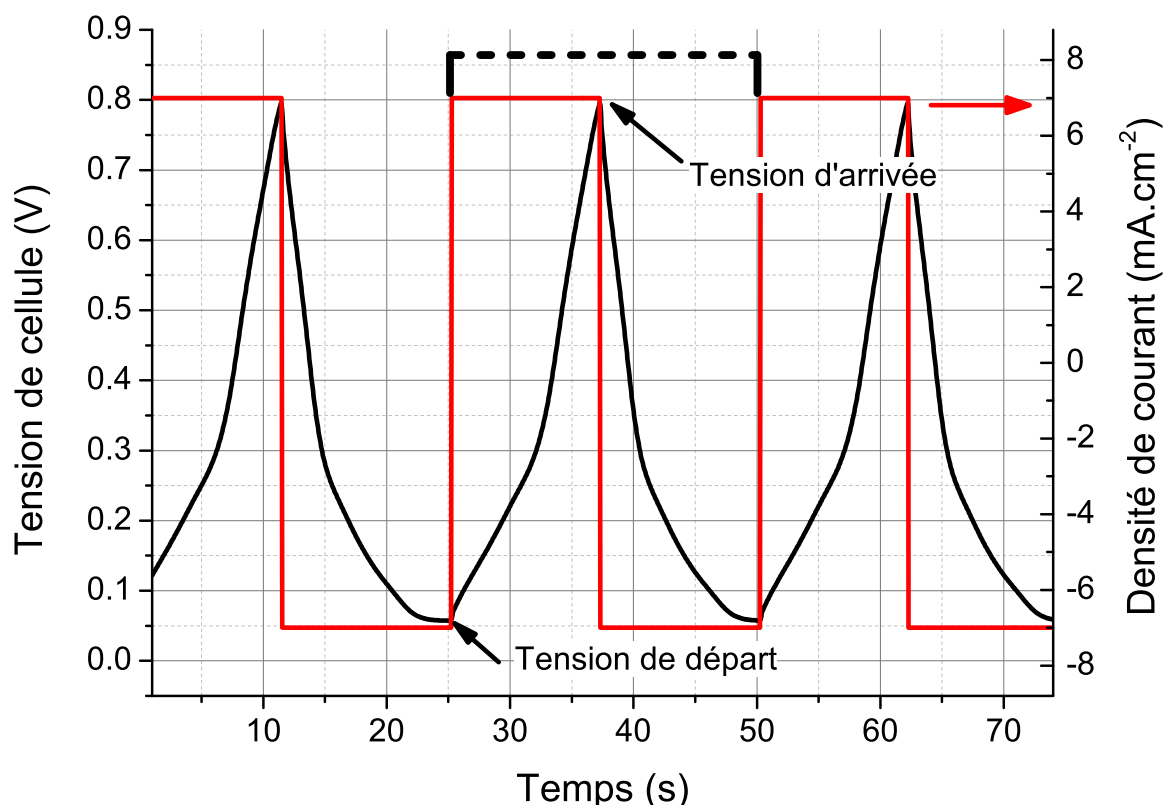


Figure 3.4: Créneaux de courant ($\pm 7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) appliqués à une monocellule et réponse en tension correspondante. La partie délimitée par les tirets définit un cycle.

3.4.2 Théorie

Stevens *et al.* [4] ont démontré la possibilité de transformer les données $V=f(t)$ obtenues à partir des mesures galvanostatiques (courant appliqué noté i_A) en données différentielles capacitatives en faisant l'approximation suivante :

$$\frac{dQ}{dV} \approx \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{i_A S \Delta t}{\Delta V} \quad (3.5)$$

Les données obtenues de la sorte correspondent alors au courant normalisé par la vitesse instantanée de balayage. L'unité est le $C.V^{-1}$ soit le F, c'est pourquoi on mentionne dans la littérature le terme de pseudocapacité [55, 80, 85]. Dans un tracé différentiel capacitif, ces données sont tracées en fonction du potentiel d'électrode ($i_A/v_b=f(V)$). Pour les mesures de voltammétrie cyclique, la normalisation du courant peut s'avérer utile pour comparer des voltammogrammes tracés à différentes vitesses de balayage [80].

Lors d'une mesure galvanostatique effectuée en PEMFC et pour une tension d'électrode inférieure à 0,45 V, nous ferons l'hypothèse que la charge totale (Q_{tot}) mesurée est la somme des trois contributions électrochimiques suivantes:

1. Adsorption/désorption de l'hydrogène sur le Pt ($Q_{H/Pt}$)
2. Chargement de la double couche électrochimique (Q_{dc})
3. Oxydation de l'hydrogène (densité de courant i_{H_2}) traversant la membrane (Q_{H_2})

Les deux premiers processus étant capacitifs, leurs courants respectifs valent le produit de la vitesse de balayage par leur capacité correspondante. Pour l'adsorption/désorption de l'hydrogène, la capacité $C_{H/Pt}$ est fonction du potentiel car elle dépend du taux de recouvrement en hydrogène moléculaire alors que la capacité de double couche C_{dc} sera considérée comme indépendante du potentiel [86].

Dans la zone H_{UPD} (0,05-0,45 V), la charge différentielle dQ_{tot} enregistrée pendant un temps dt est composée de trois termes (S étant la surface géométrique de l'électrode) :

$$dQ_{tot} = i_A dt = dQ_{H/Pt} + dQ_{dc} + dQ_{H_2} = C_{H/Pt}(V)SdV + C_{dc}SdV + i_{H_2}Sdt \quad (3.6)$$

Le premier terme correspond à la charge différentielle due à l'électrosorption de l'hydrogène, le second au chargement/déchargement de la double couche et le troisième à l'oxydation de l'hydrogène traversant la membrane. La relation précédente peut également s'écrire :

$$\frac{dQ_{tot}}{dV} = C_{H/Pt}(V)S + C_{dc}S + i_{H_2}S \frac{dt}{dV} \quad (3.7)$$

La Fig. 3.5 présente les tracés différentiels capacitifs d'une voltammétrie cyclique et d'une chronopotentiométrie effectuée sur une monocellule. Le tracé de la VC a simplement été obtenu en normalisant la densité de courant par la vitesse de balayage. Pour une comparaison convenable, la densité de courant utilisée pour la CP a été choisie de sorte que la vitesse de balayage dans la zone H_{UPD} soit égale à la vitesse de balayage de la VC soit 30 mV.s^{-1} . Les profils des courbes sont similaires lors de la phase anodique avec des pics situés aux mêmes valeurs de tension. En revanche, lors de la phase cathodique, les pics d'adsorption semblent légèrement décalés, de 10 mV environ. Le profil de la VC est également décalé vers les pseudocapacités positives: alors que le premier et le second terme de l'équation 3.6 dépendent uniquement de la plage de potentiel balayée, le troisième terme dépend de la vitesse de balayage qui est constante lors de la VC mais variable en CP.

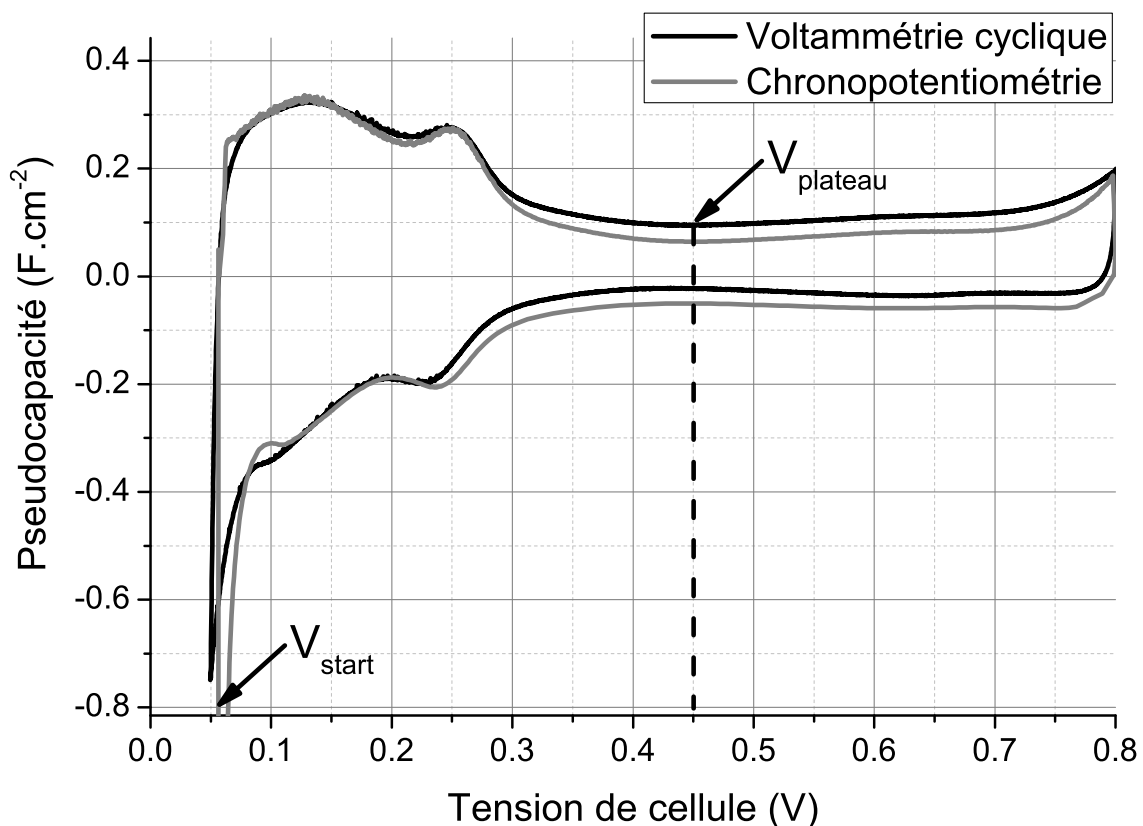


Figure 3.5: Pseudocapacité lors d'une chronopotentiométrie (8 mA.cm^{-2}) et une voltammétrie cyclique (30 mV.s^{-1}) effectuées sur monocellule 100 cm^2 .

A $V=V_{\text{plateau}}$, c'est-à-dire pour une tension où la désorption de l'hydrogène est achevée et où, selon nos hypothèses, seuls le chargement de la double couche et l'oxydation de l'hydrogène sont censés contribuer au courant (Fig. 3.5), la relation suivante est vérifiée :

$$C_a = \frac{i_{H_2}}{v_a} + C_{dc} \quad (3.8)$$

Et, pour le plateau cathodique, avant le commencement de l'adsorption de l'hydrogène atomique :

$$C_c = \frac{i_{H_2}}{v_c} + C_{dc} \quad (3.9)$$

C_a et C_c étant respectivement les pseudocapacités aux plateaux anodiques et cathodiques et v_a et v_c les vitesses de balayage instantanées à V_{plateau} ($\approx 0,45$ V).

De manière analogue à ce qui a été montré pour la voltammétrie cyclique, la régression linéaire du tracé $C_a = f(1/v_a)$ donne accès à la valeur du crossover et de la capacité de double couche. Nous avons plutôt choisi de tracer la pseudocapacité anodique (phase de désorption) car elle permet d'obtenir des résultats plus précis. En effet, la charge de désorption semble moins affectée par les espèces adsorbantes et donne les meilleures approximations de la surface électroactive [80, 86].

Une fois ces paramètres évalués, l'intégration de l'équation 3.6 dans la zone H_{UPD} permet de déterminer les charges respectives des différents phénomènes électrochimiques. En particulier, la charge de désorption de l'hydrogène et ainsi la surface électroactive peuvent être estimées (équation 3.10). Si Δt est le temps que la cellule met pour atteindre V_{plateau} depuis V_{start} and Q_{tot} la charge totale mesurée durant ce temps, l'intégration de l'équation 3.6 entre V_{start} et V_{plateau} donne :

$$Q_{H/Pt} = Q_{\text{tot}} - C_{dc}(V_{\text{start}} - V_{\text{plateau}})S - i_{H_2}S\Delta t \quad (3.10)$$

L'erreur expérimentale faite sur l'évaluation de cette charge s'exprime en différentiant l'expression précédente :

$$\Delta Q_{H/Pt} = \Delta Q_{\text{tot}} + \Delta C_{dc}(V_{\text{start}} - V_{\text{plateau}})S + S [\Delta i_{H_2} \Delta t + i_{H_2} \Delta(\Delta t)] \quad (3.11)$$

Les erreurs faites sur Q_{tot} et Δt sont très faibles et inférieures à 10^{-2} C et 10^{-2} s respectivement car ces valeurs sont mesurées par le potentiostat. L'estimation de l'incertitude sur i_{H_2} et C_{dc} est détaillée dans l'Annexe 1.

3.5 Résultats

3.5.1 Voltammétrie en monocellule

Des voltammétries cycliques ont été effectuées pour trois vitesses de balayage (30, 40 et 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) sur les trois monocellules nouvellement conditionnées. La Fig. 3.6 (gauche) présente les densités de courant mesurées à V_{plateau} en fonction des vitesses de balayage. Comme expliqué précédemment dans la sec. 3.3 avec la relation 3.4, une dépendance linéaire est observée ($R^2 > 0,99$). Pour une même vitesse de balayage les courants sont proches indiquant que les cellules ont un comportement similaire. La régression linéaire permet l'évaluation de la pente et de l'ordonnée à l'origine correspondant respectivement à la capacité de double couche et au crossover des cellules. Pour des raisons de lisibilité du graphe, la Fig. 3.6 (gauche) présente la régression pour la cellule Back uniquement : un crossover de $1,13 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une capacité de double couche de $5,75 \cdot 10^{-2} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ont été estimés avec une erreur relative inférieure à 5%. Comme mentionné dans la sec. 2.2.2.2, l'erreur sur la mesure de la densité de courant de fuite par VLB a été évaluée à $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. La comparaison des valeurs du crossover évalué à partir des deux techniques montre une concordance avec des écart inférieurs à $0,15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ soit 7% (Fig. 3.6, droite).

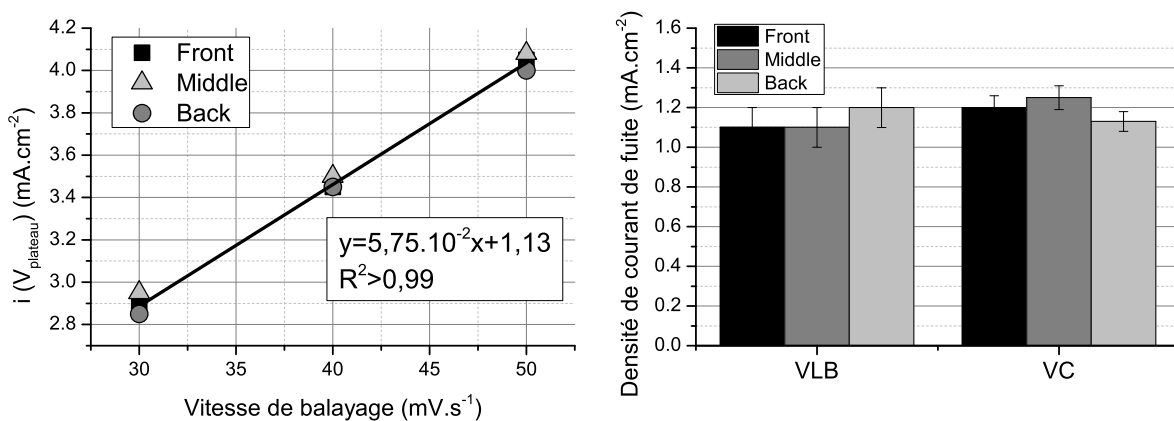


Figure 3.6: Densité de courant à V_{plateau} lors de voltammétries cycliques effectuées à différentes vitesses de balayage (gauche) et densité de courant de fuite évaluée par VLB et par régression linéaire des données obtenues à partir des VC (droite).

Les résultats concernant la capacité de double couche et la charge de désorption seront comparés avec les résultats de la CP dans la section suivante. Rappelons que, dans notre cas, l'erreur expérimentale faite lors de l'estimation de la SEA par VC a été estimée à $0,1 \text{ C}$ soit inférieure à 5%.

3.5.2 CP en monocellule

Après caractérisations par VLB et VC, les monocellules ont été caractérisées par CP à différentes densités de courant (de 4 à 10 mA.cm⁻²) pour évaluer leur SEA et leur crossover respectifs. La Fig. 3.7 montre la réponse en tension d'une monocellule pour trois densités de courant différentes. La période de temps requise pour le balayage du domaine de potentiel étudié ($V_{\text{start}}=0,8$ V) diminue lorsque le courant imposé augmente. La phase anodique (tension croissante) dure plus longtemps que l'autre phase car la valeur absolue du courant efficace ($i_{\text{eff}} = i_A + i_{H_2}$) est plus faible. En effet, pour une densité de courant imposée de ± 6 mA.cm⁻² et une densité de courant de fuite de -1 mA.cm⁻² (constante et négative car les électrons quittent l'électrode de travail c'est à dire la cathode de la pile), le courant efficace vaut 5 et -7 mA.cm⁻² pour la phase anodique et cathodique respectivement.

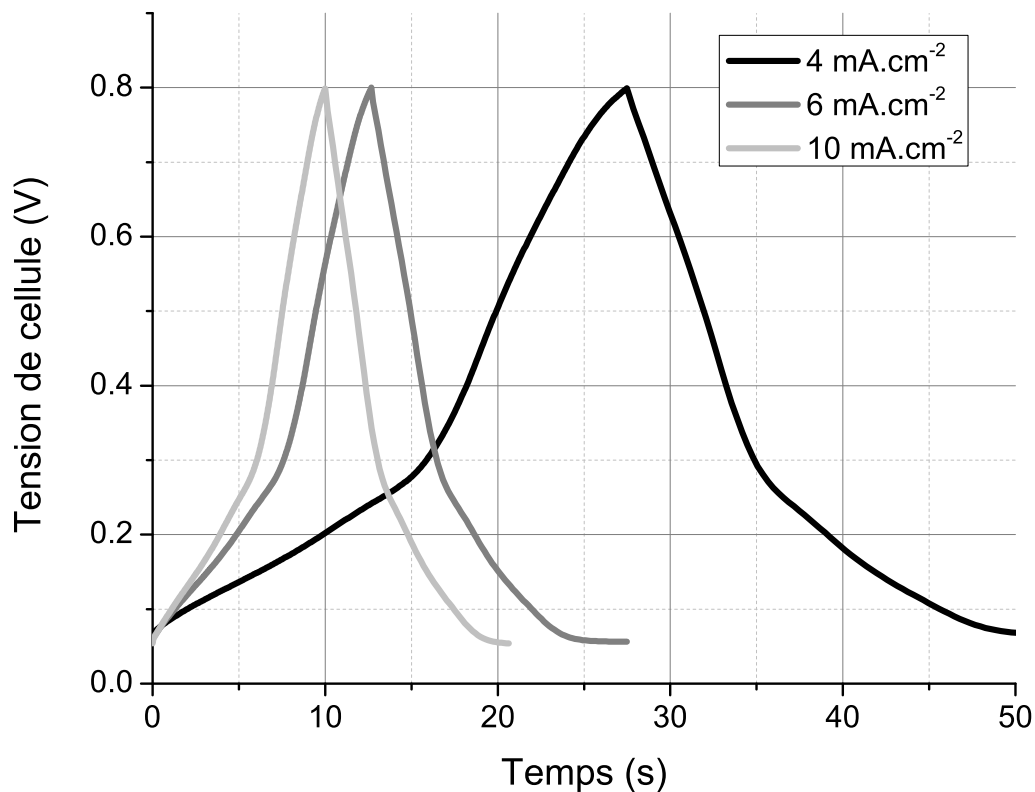


Figure 3.7: Réponses en tension d'une monocellule à différents créneaux de courant (4, 6 et 10 mA.cm⁻²).

L'utilisation d'une gamme de courant telle que celle que nous utilisons ici permet dans un premier temps de tester le système face aux sollicitations qu'on lui impose et dans un second temps de déterminer une valeur de densité de courant pour laquelle la vitesse de balayage dans la zone H_{UPD} est proche de 30 mV.s⁻¹.

Comme l'illustre l'exemple de la Fig. 3.8, dans le cas d'une monocellule, la gamme de densité de courant employée engendre des vitesses de balayage dans la zone H_{UPD} approximativement comprises entre 10 et 40 $mV.s^{-1}$. On observe que la vitesse recherchée (30 $mV.s^{-1}$) est atteinte pour une densité de courant de 8 $mA.cm^{-2}$.

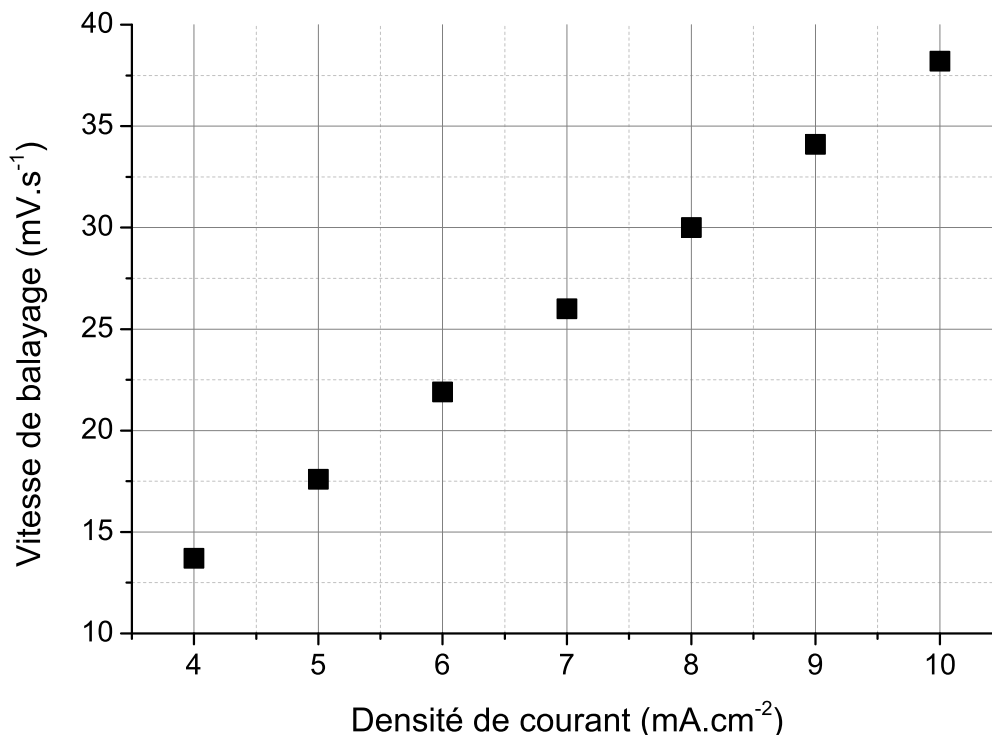


Figure 3.8: Vitesse de balayage dans la zone H_{UPD} en fonction du courant appliqué lors de chronopotentiométries effectuées sur monocellule.

En configuration stack et pour une densité de courant donnée, la vitesse de balayage n'est pas forcément la même pour toutes les cellules. L'utilisation non pas d'un courant unique mais d'une plage de courant permet également de s'assurer, dans la mesure où les réponses des cellules ne sont pas trop différentes les unes des autres, qu'il sera possible pour toutes les cellules d'obtenir une vitesse de 30 $mV.s^{-1}$ avec une densité de courant dans la gamme étudiée. La comparaison de la surface active de ces cellules sera alors légitime. Dans certains cas extrêmes où les cellules composant le stack sont très différentes, il est probable qu'au cours de l'application d'un courant, certaines cellules auront atteint une tension très élevée alors que d'autres n'auront pas encore atteint la tension voulue pour leur caractérisation (au-delà de 0,45 V). Dans ce cas et pour protéger les cellules les plus "réactives", certaines cellules du stack ne pourront être caractérisées. Un exemple de ce type sera exposé dans le prochain chapitre.

La Fig. 3.9 (gauche) présente les tracés différentiels capacitifs correspondants aux CP précédemment évoquées (Fig. 3.7). Le profil des courbes correspondantes à des densités de courant plus faibles semblent décalées vers des valeurs positives. La relation 3.7 permet d'expliquer cette observation : alors que le premier et le second terme ne présentent aucune dépendance envers la vitesse de balayage, le dernier terme correspondant à l'oxydation de l'hydrogène varie avec l'inverse de celle-ci. A courant plus faible et donc à vitesse de balayage moins importante, la valeur de ce dernier terme est plus grande. De manière identique à ce que nous avons observé dans la Fig. 3.2, le zoom de la Fig. 3.9 (droite) permet de mettre en évidence une pseudocapacité croissante après V_{plateau} et donc la probable existence d'autres processus électrochimiques que ceux envisagés dans nos hypothèses.

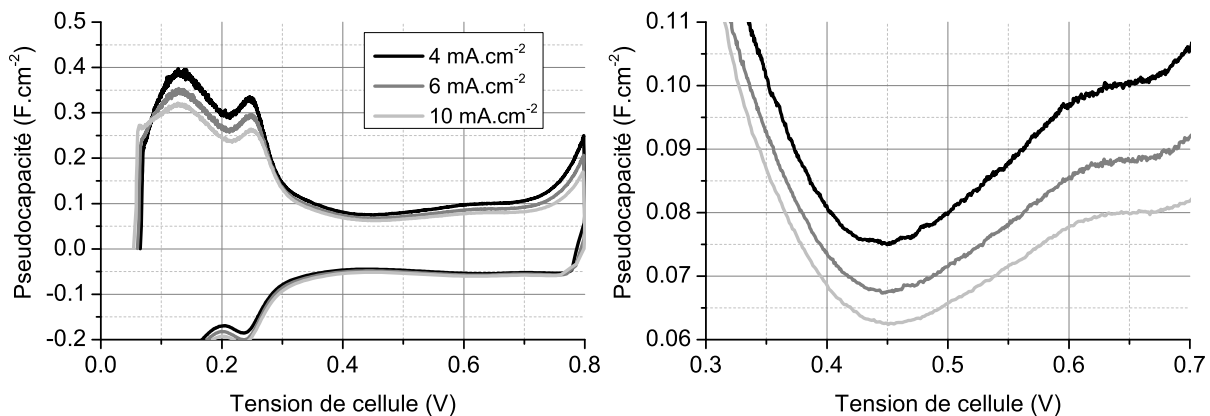


Figure 3.9: Tracé différentiel capacitif pour des CP effectuées sur monocellule à 4, 6 et 10 mA.cm⁻² (gauche) et zoom autour de V_{plateau} (droite).

Comme dans la section précédente, l'évaluation de la pseudocapacité anodique (C_a) et de la vitesse de balayage instantanée (v_a) se fait à V_{plateau} (vers 0,45 V) pour chacune des densités de courant appliquées. La régression linéaire du tracé $C_a = f(1/v_a)$ (Fig. 3.10) conduit à la détermination de la capacité de double couche (ordonnée à l'origine) et du crossover (pente) de la cellule : un crossover de 1,17 mA.cm⁻² et une capacité de double couche de $5,54 \cdot 10^{-2}$ F.cm⁻² ont été estimés avec une erreur relative inférieure à 5%. Ces valeurs sont cohérentes avec celles déterminées par voltammétrie dans la section précédente. Dans la gamme de courant utilisée, on observe une excellente linéarité ($R^2 > 0,99$). Les valeurs obtenues en monocellule seront comparées avec celles évaluées en stack dans la section suivante.

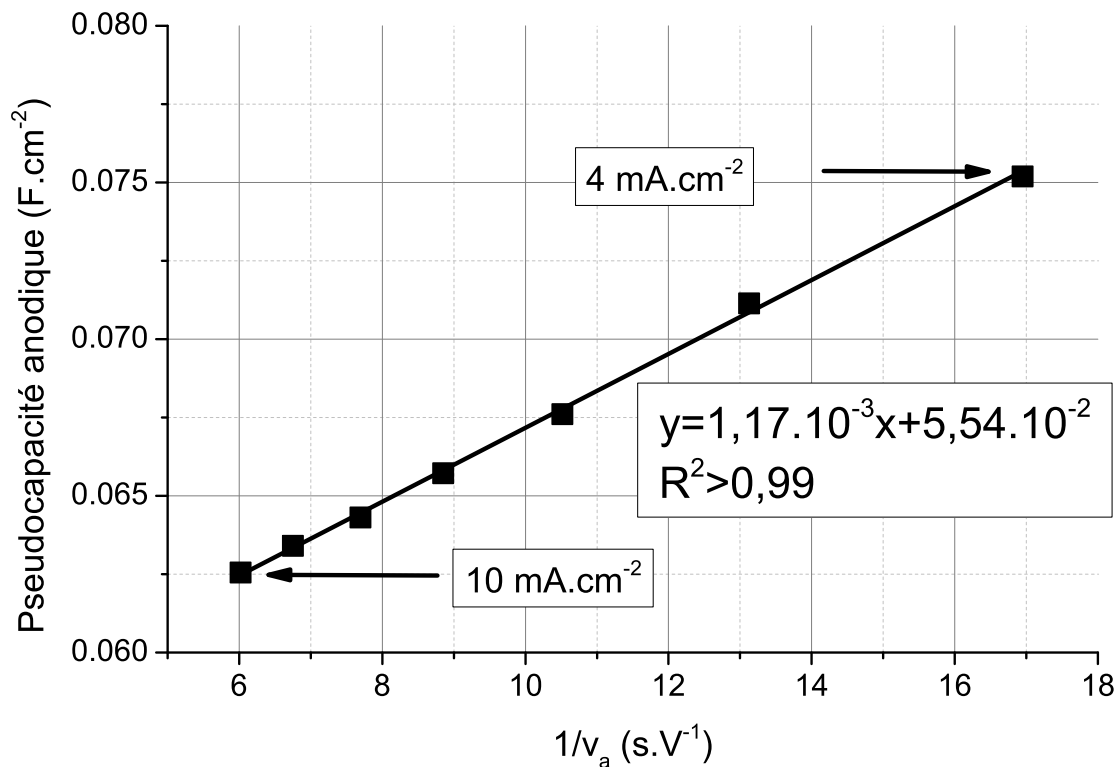


Figure 3.10: Pseudocapacité anodique en fonction de l'inverse de la vitesse de balayage instantanée à V_{plateau} lors de CP effectuées sur monocellule entre 4 et 10 mA.cm⁻².

Une fois C_{dc} et i_{H_2} déterminés, les charges respectives aux différents processus électrochimiques ont été évaluées dans la zone H_{UPD} avec la relation 3.10 et tracées en fonction de la densité de courant (Fig. 3.11). Comme expliqué précédemment dans la sec. 3.5.1, la vitesse de balayage augmente avec la densité de courant appliquée et donc la charge totale mesurée diminue à cause de la plus petite période de temps pour l'oxydation de l'hydrogène traversant la membrane. La charge de double couche ne varie pas avec la densité de courant appliquée.

La charge de désorption est tracée en fonction du courant appliqué avec les barres d'erreur calculées à partir de l'équation 3.11 (Fig. 3.12). $Q_{H/Pt}$ croît avec le courant (et donc la vitesse de balayage) ce qui est en accord avec les résultats de Chaparro *et al.* [80] qui ont attribué la dépendance observée dans cette gamme de vitesse de balayage à l'adsorption d'espèces provenant du support carboné. L'erreur relative calculée à partir de la relation 3.11 sur la détermination de la charge est de 0,05 C quelle que soit la densité de courant. Pour une densité de courant de 8 mA.cm⁻², la charge de désorption est estimée à 4,6 C ce qui est en plein accord avec la valeur obtenue par VC ($4,5 \pm 0,1$ C).

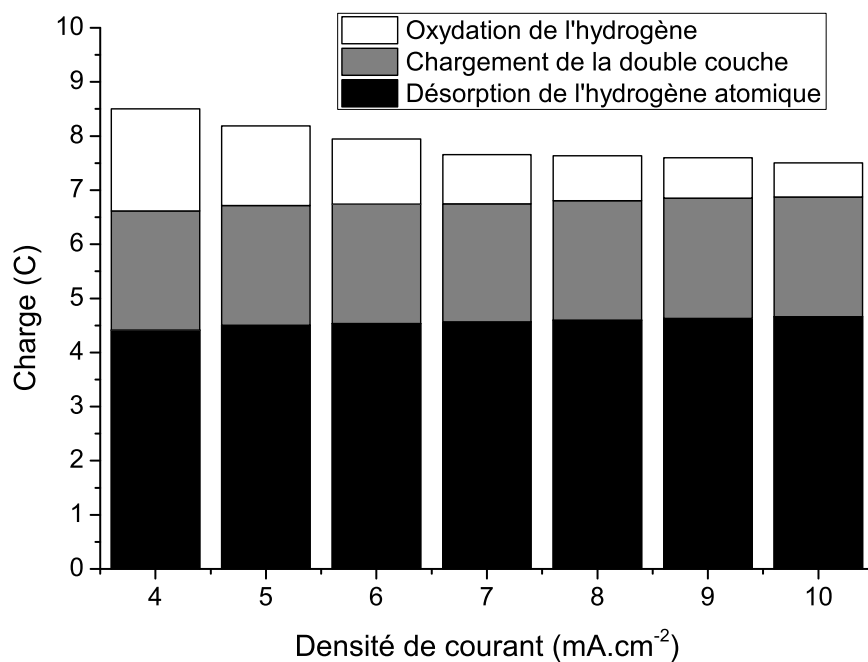


Figure 3.11: Contributions des différentes charges relatives aux processus électrochimiques en fonction de la densité de courant appliquée (monocellule).

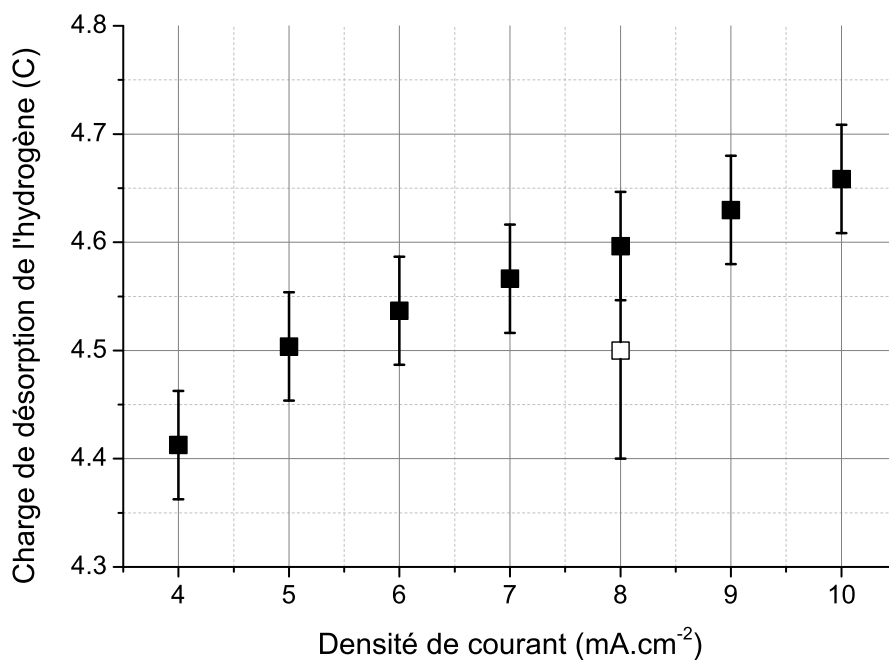


Figure 3.12: Charge de désorption en fonction de la densité de courant appliquée (monocellule). Le carré blanc indique la charge de désorption mesurée par voltammétrie cyclique (30 mV.s⁻¹).

3.5.3 CP en stack

Une fois conditionnées et caractérisées en configuration monocellule, les cellules ont été assemblées pour former un stack. Celui-ci a ensuite fonctionné pendant une centaine d'heures à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ avant sa caractérisation par chronopotentiométrie (de 4 à 10 mA.cm^{-2}) pour l'évaluation de la SEA et du crossover des cellules le constituant. L'application de la CP sur le stack montre des réponses en tension ainsi que des tracés différentiels capacitifs relativement similaires quelle que soit la densité de courant appliquée. Un exemple est présenté en Fig. 3.13 pour une densité de courant de 9 mA.cm^{-2} . Remarquons qu'un écart de tension d'environ 10 mV est observé entre les cellules Front et Middle et les cellules Middle et Back, l'écart entre la Front et la Back étant alors de 20 mV. Les tensions de départ et de retour des cellules sont donc systématiquement différentes les unes des autres. *A priori*, nous supposons que les charges de désorption ne sont pas dépendantes des tensions de retour car celles-ci n'atteignent pas des valeurs trop importantes, la surface du catalyseur doit probablement rester inchangée au cours de la mesure.

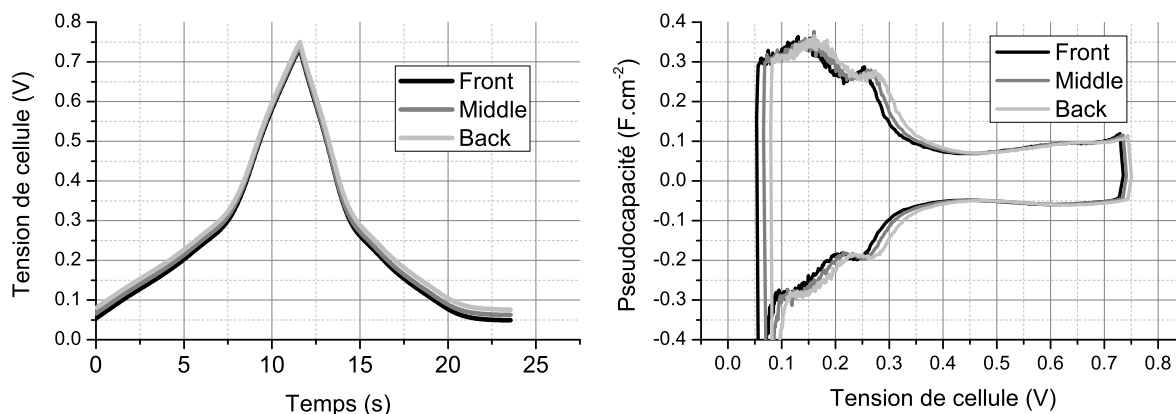


Figure 3.13: Réponses en tension des cellules du stack à une CP à 9 mA.cm^{-2} (gauche) et tracés différentiels capacitifs correspondants (droite).

En revanche, l'influence de la tension de départ sur l'évaluation de la charge de désorption est *a priori* inconnue. Il est cependant probable qu'une tension de départ trop élevée puisse engendrer une sous-évaluation de la charge de désorption. Pour illustration, celle-ci a été tracée en configuration stack en fonction de la tension de départ (Fig. 3.14). Rappelons que cette tension est égale à la tension à la fin du cycle précédent (c.f. Fig. 3.4) et qu'à densité de courant plus importante, la tension des cellules à la fin d'un cycle (et donc en début du prochain) est plus faible. La Fig. 3.14 illustre les écarts de tension dont nous avons parlé dans le paragraphe précédent et montre que la charge de désorption semble effectivement décroître avec les tensions de départ croissantes. Cependant, il est impossible de statuer quant à l'influence réelle de la tension de départ sur l'évaluation de la charge car, à courant plus élevé, la vitesse de balayage, dont la charge de désorption est effectivement dépendante, est également plus importante (phénomène expliqué précédemment avec la Fig. 3.12). La dépendance de la charge de désorption avec la tension de départ aurait pu être évaluée si, pour une même densité de courant, nous avions fait varier la tension de départ. D'un autre côté, rappelons, même si cela n'est pas observé dans notre cas, qu'une

tension de départ trop proche du potentiel de formation d'hydrogène moléculaire peut également avoir une influence (surestimation) sur la charge mesurée lors de la désorption [91].

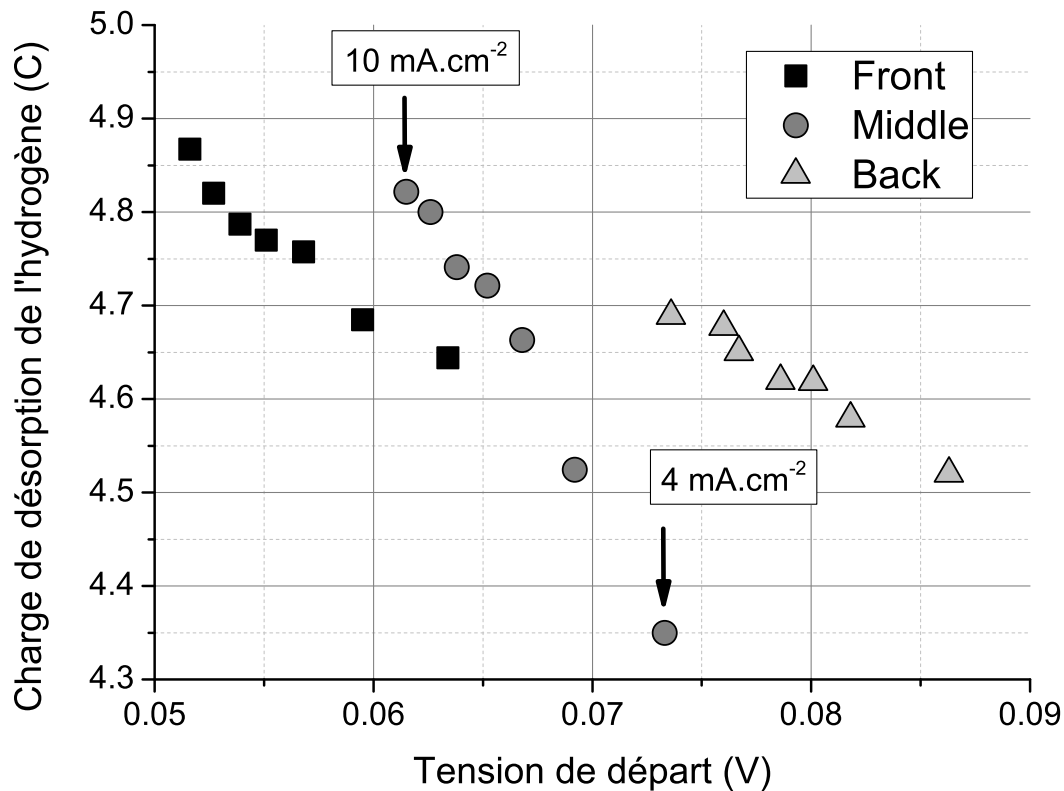


Figure 3.14: Charges de désorption évaluées pour les trois cellules du stack en fonction de la tension de départ du cycle.

Deux tracés différentiels capacitifs correspondant à des CP effectuées sur la même cellule en configuration monocellule et stack sont présentés en Fig. 3.15. Les densités de courant ont été choisies de sorte que la vitesse de balayage dans la zone H_{UPD} soit la même c'est à dire voisine de 30 mV.s^{-1} . La courbe en stack est décalée vers les potentiels positifs par rapport à l'autre courbe mais globalement les deux profils concordent. La tension de retour est également différente à cause des limites en tension imposées lors des caractérisations : en monocellule il est possible de contrôler précisément la limite anodique alors qu'en stack, celle-ci est imposée à l'ensemble, les tensions des cellules restant "libres".

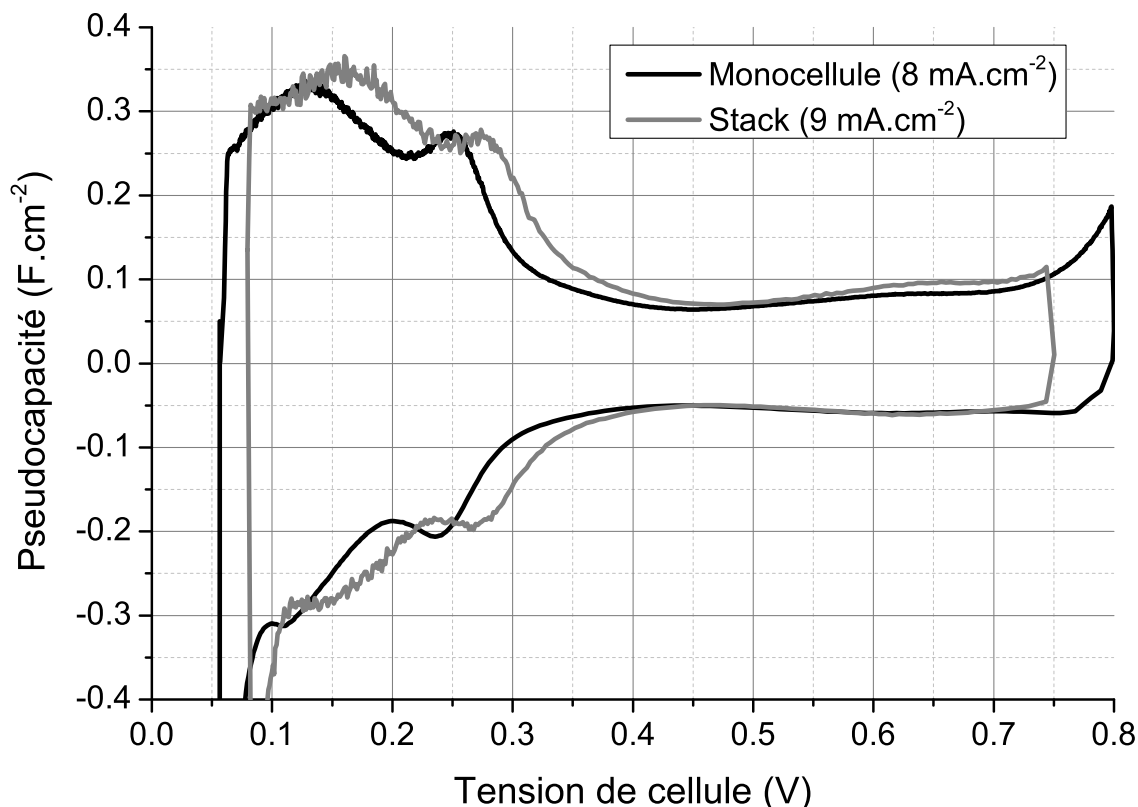


Figure 3.15: Tracés différentiels capacitifs de la cellule Back en configuration monocellule et stack.

De manière similaire à ce qui a été fait en monocellule, le crossover et la capacité de double couche ont été évalués pour chacune des cellules du stack par régression linéaire (Fig. 3.16). Les données de la monocellule Back sont également présentées pour comparaison sachant que les deux autres monocellules expriment la même tendance, la différence notable entre les paramètres évalués dans les deux configurations est ainsi mise en valeur. Ceux-ci sont finalement comparés dans la Fig. 3.17 en fonction des différentes techniques électrochimiques et configurations employées. En stack comme en monocellule, les cellules affichent des valeurs de paramètres proches avec des écarts interindividuels inférieurs à 5% pour C_{dc} et 10% pour i_{H_2} . Les capacités de double couche concordent avec moins de 7% d'écart entre les différentes techniques. En revanche, le crossover déterminé en stack est supérieur de 15 à 35% à celui évalué en monocellule. Jusqu'à présent, nous n'avons pu trouver une explication à ce résultat.

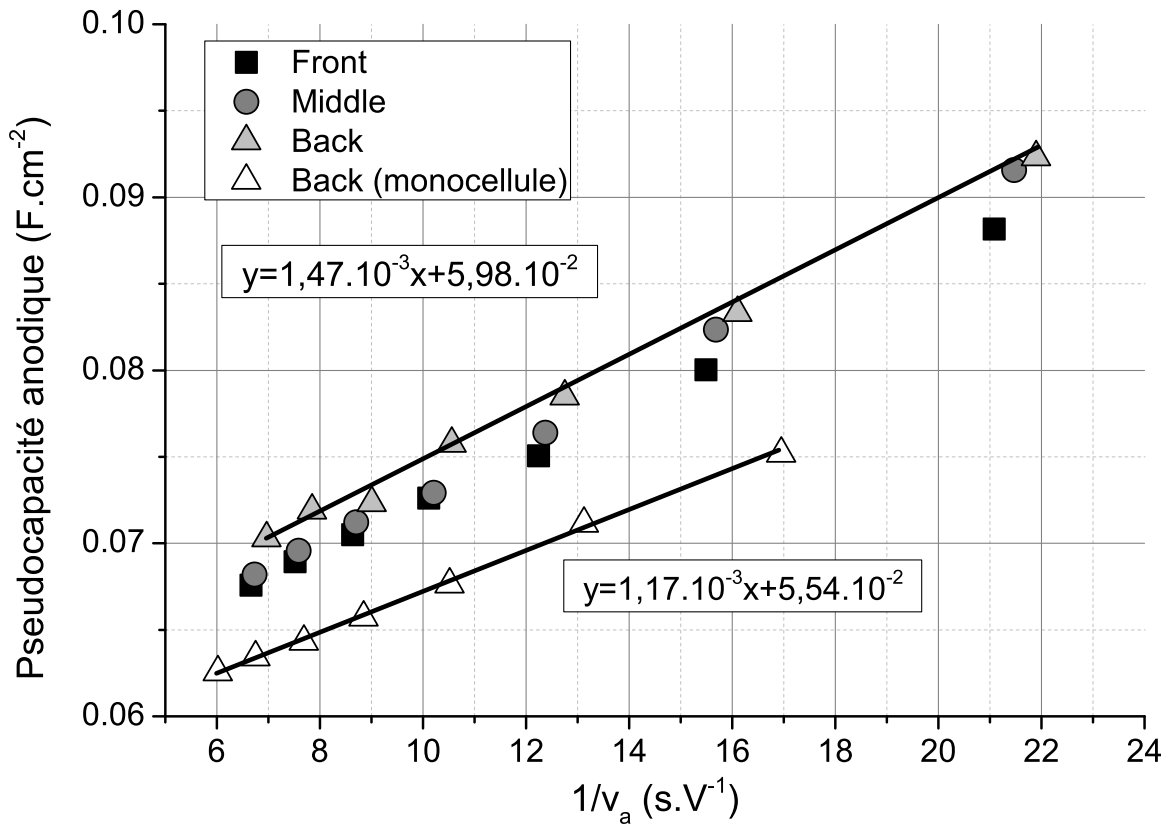


Figure 3.16: Pseudocapacité anodique en fonction de l'inverse de la vitesse de balayage instantanée lors de CP effectuées en stack (symboles pleins) et en monocellule (cellule Back uniquement) entre 4 et 10 mA.cm⁻².

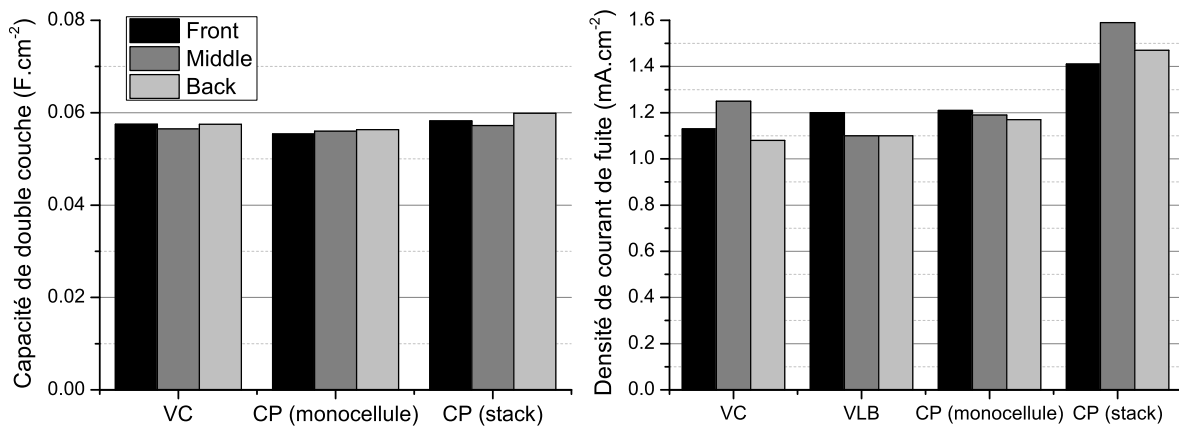


Figure 3.17: Capacité de double couche (gauche) et densité de courant de fuite (droite) évalués selon les différentes techniques et configurations.

Pour chaque densité de courant appliquée, l'évaluation de ces paramètres permet la détermination des charges de désorption (Fig. 3.18). Comme nous l'avons vu pour la configuration monocellule, la valeur de $Q_{H/Pt}$ déterminée en stack augmente avec le courant appliqué. Ce comportement est similaire pour les trois cellules bien que la charge de la cellule Middle semble être plus sensible à la densité de courant : un écart supérieur à 0,45 C est visible entre les deux courants extrêmes appliqués alors que pour les deux autres cellules, l'écart est situé autour de 0,2 C dans cette gamme de densité de courant. L'erreur sur l'évaluation des charges est identique à celle déterminée en monocellule, soit 0,05 C. Les barres d'erreur sont présentées pour la cellule Back uniquement pour des raisons de lisibilité du graphe. La charge de désorption de la monocellule Back est également présentée pour comparaison avec la configuration stack. La charge évaluée en stack est légèrement supérieure à faible courant et compte tenu des incertitudes, la différence entre monocellule et stack n'est plus significative au-delà de 7 mA.cm⁻². Une bonne reproductibilité dans la mesure de la charge de désorption est donc observée entre les deux configurations employées.

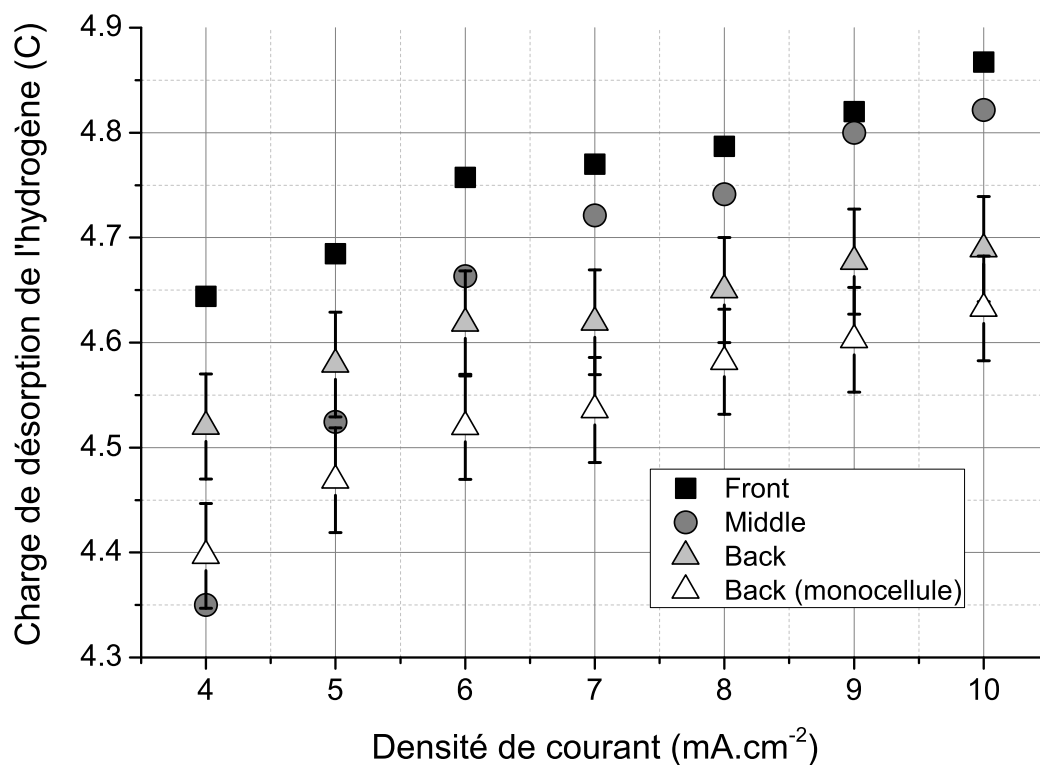


Figure 3.18: Charge de désorption de l'hydrogène atomique en fonction de la densité de courant appliquée en configuration stack (symboles pleins) et en monocellule pour la cellule Back.

3.5.4 Application au vieillissement

La Fig. 3.19 présente les charges de désorption évaluées par CP en stack pour la cellule Back à différents temps de vieillissement. La tendance observée est semblable à celle observée dans les Fig. 3.12 et Fig. 3.18 : la charge augmente avec la densité de courant appliquée. Au fur et à mesure du vieillissement, un décalage progressif des courbes vers les charges plus faibles est observé ce qui est en accord avec ce que nous attendions. Entre la première (168 h) et la dernière (1000 h) caractérisation, une perte de 0,8 C soit environ 17% de la charge initiale est observée à une densité de courant d'étude de 9 mA.cm^{-2} .

Les SEA des cellules évaluées à partir de la VC et de la CP en monocellule et en stack en début et en fin de vie (DV et FV respectivement) sont comparées avec leurs erreurs respectives dans la Fig. 3.20. Comme expliqué précédemment, pour une comparaison légitime avec la voltammétrie cyclique, pendant la CP la vitesse de balayage dans la zone H_{UPD} doit être la plus proche de 30 mV.s^{-1} ce qui a été obtenu pour des densités de courant de 8 et 9 mA.cm^{-2} en configuration monocellule et stack respectivement. La valeur des SEA obtenues à partir de la VC et de la CP en monocellule (début de vie) concordent si l'on prend en compte l'incertitude sur celles-ci. Les SEA déterminées en stack en début de vie apparaissent plus importantes de $10 \text{ cm}^2\text{Pt.cm}^{-2}$ environ soit 5% de la valeur initiale. Cette observation est probablement due au fait qu'après assemblage du stack, celui-ci a fonctionné pendant quatre jours à courant constant avant sa caractérisation par CP.

Nous n'avons pu caractériser le stack avant l'écoulement de ce temps pour des raisons pratiques. Cette période de fonctionnement supplémentaire a probablement eu un impact positif sur la SEA, le conditionnement en monocellule n'étant probablement pas achevé. Cette assertion est soutenue par le fait qu'en fin de vie, les valeurs de SEA concordent très bien quelles que soient les techniques employées.

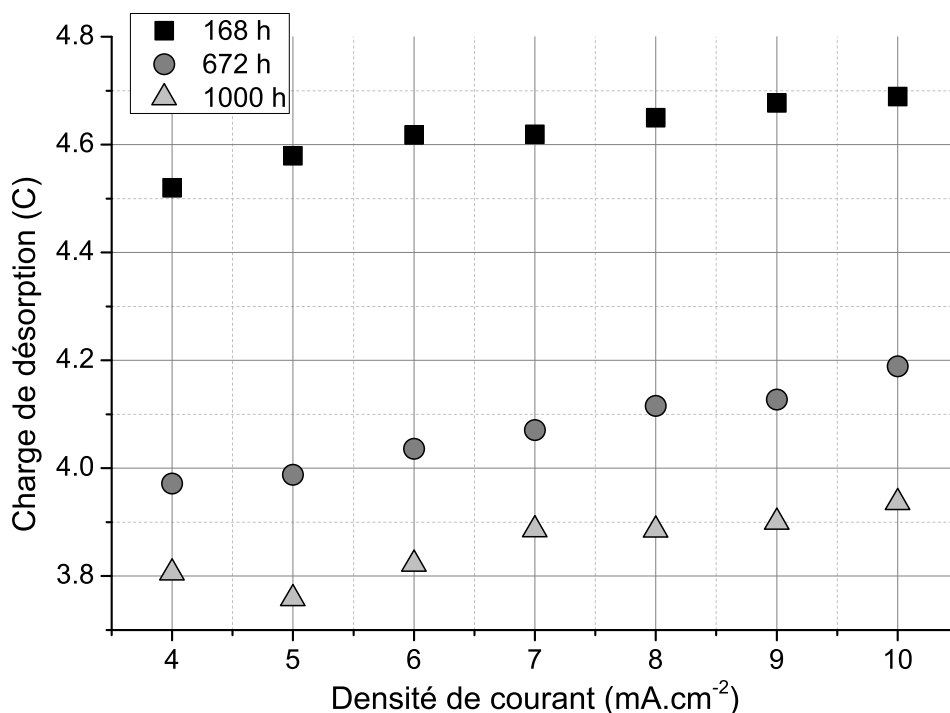


Figure 3.19: Charge de désorption (cellule Back) estimée par CP en stack (de 4 à 10 mA.cm⁻²) pour différents temps de vieillissement.

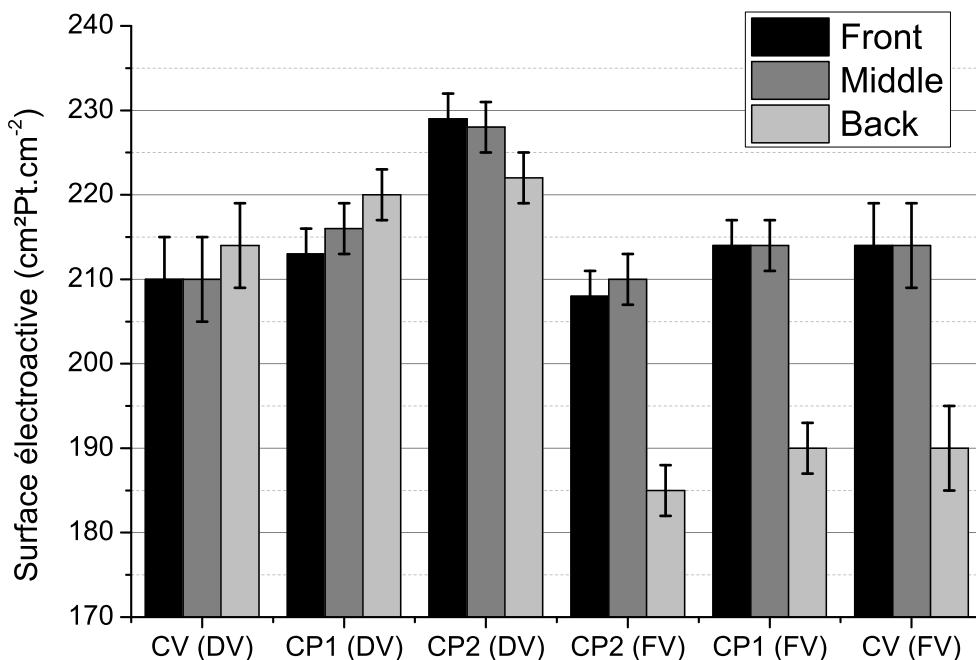


Figure 3.20: Surface électroactive déterminée par voltammétrie cyclique (monocellule, 30 mV.s⁻¹) et par chronopotentiométrie en monocellule (CP1) et stack (CP2) (8 et 9 mA.cm⁻² respectivement) en début (DV) et en fin de vie (FV).

3.6 Conclusion et perspectives

Différentes techniques électrochimiques ont été employées sur trois monocellules nouvellement conditionnées afin d'en déterminer les paramètres clés dans l'étude du vieillissement d'assemblage membrane-électrodes : le crossover de l'hydrogène, la capacité de double couche et la surface électroactive. Dans un premier temps, deux techniques voltamétriques classiques, la VLB et la VC, ont été utilisées afin d'évaluer ces paramètres. La chronopotentiométrie à différentes densités de courant a ensuite été employée pour comparaison des données avec celles obtenues à l'aide des précédentes techniques potentiodynamiques. Une fois ces caractérisations effectuées, les trois cellules ont été assemblées pour former un stack qui a ensuite subi un test de vieillissement à long terme (930 h à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$). Ces trois cellules ont été régulièrement caractérisées par CP au fur et à mesure du test. Une fois celui-ci terminé, le stack a été démonté et ses cellules caractérisées à nouveau par VLB et VC en configuration monocellule.

Sur une même cellule, la comparaison des différents résultats obtenus à partir des techniques employées en monocellule et/ou en stack a permis de mettre en valeur plusieurs points :

- Les écarts entre les valeurs de capacité de double couche sont très faibles et inférieurs à 5%.
- Les valeurs de crossover évaluées en monocellule montrent des écarts inférieurs à 10% environ. Le crossover évalué par CP en stack est systématiquement supérieur aux valeurs obtenues en monocellule (de 15 à 35% selon les cellules). Ce résultat n'a pu être expliqué jusqu'à présent. Les futures recherches qui auront éventuellement lieu sur le sujet devront tenter d'en comprendre les raisons.
- Les différents résultats concernant la SEA valident la chronopotentiométrie en tant que technique d'évaluation de la surface électroactive de cellules de PEMFC, en monocellule mais également en stack, ce qui fait d'elle une technique de choix dans le cadre d'étude du vieillissement d'empilements.

En termes de perspectives, même si cette technique a été validée en monocellule et dans un petit stack, celui-ci constituant une première "mise à l'échelle" par rapport aux stacks fonctionnant dans des applications réelles, la CP doit être testée sur des stacks dont le nombre de cellules est plus important car la qualité de la mesure doit dépendre du nombre de cellules le composant. Dans des applications réelles, la caractérisation doit se faire le plus rapidement possible afin de limiter le temps durant lequel le stack n'est pas opérationnel. Ainsi, sur des systèmes plus volumineux, un travail plus important devra être fait en amont afin de déterminer notamment la gamme de densités de courant à appliquer et la limite anodique la plus faible possible afin de faire en sorte qu'un maximum de cellules puissent être caractérisées en un minimum de temps. Dans un contexte de vieillissement hétérogène prononcé, ces paramètres devront également s'adapter aux modifications des réponses des cellules afin que celles-ci puissent être caractérisées tout au long du test.

Des études post-mortem, notamment microscopiques, auraient peut-être permis une meilleure compréhension de la dégradation ayant eu lieu au sein des AME. Cela dit, mettre en place ce type d'analyse requiert un réel savoir faire que nous ne possédons pas au niveau de l'équipe. Conduire proprement ces expérimentations aurait donc été trop chronophage.

4 Vieillissement hétérogène en stack de type PEM

4.1 Introduction

La technologie PEMFC, bien que qualifiée de technique prometteuse pour la conversion énergétique, est toujours entravée dans son développement par son coût et sa durée de vie trop courte. Dans le but d'améliorer ce système, un certain nombre d'études sur le vieillissement ont été conduites afin de mieux comprendre les processus physico-chimiques impliqués dans le vieillissement des différents composants de la cellule : la membrane, le catalyseur, le support carboné, les GDL, etc. [36,92]. Cependant, probablement pour des raisons de coût comme l'ont souligné Cleghorn *et al.* [91], la plupart des études conduites sur le vieillissement jusqu'à présent l'ont été sur des monocellules, alors que le cas des empilements a finalement été peu examiné. En fait, le vieillissement en stack diffère dans une certaine mesure du vieillissement en monocellule, c'est pourquoi d'autres approches doivent être développées dans le cadre des études en stack.

Comme expliqué dans le premier chapitre, pendant le fonctionnement d'un stack, les tensions individuelles des cellules sont souvent différentes les unes des autres car celles-ci ne fonctionnent jamais de manière strictement identique. D'une part, des différences stochastiques entre les cellules/éléments formant le stack existent, générant des disparités au niveau des propriétés physico-chimiques et électrochimiques. D'autre part le stack lui-même, par son design notamment, engendre des différences dans le fonctionnement des cellules. Finalement, notons que le banc d'essai lui-même conditionne les paramètres de fonctionnement et donc le vieillissement [93].

Ces dernières décennies, de larges efforts ont été consacrés à améliorer la compréhension des mécanismes fondamentaux de vieillissement se déroulant dans les PEMFC en fonctionnement. D'un côté, les tests ex-situ permettent d'évaluer les matériaux (catalyseur, membrane,...) en termes de performance et/ou de durabilité dans un environnement parfaitement contrôlé. De l'autre, ces matériaux doivent être testés dans un environnement pile puisque beaucoup d'interactions, susceptibles de provoquer des dégradations hétérogènes, existent entre les différents composants de la pile. De ce fait, les études de vieillissement en stack sont nécessaires afin de mieux comprendre la dégradation se produisant dans ces systèmes. Une meilleure compréhension des interactions entre les cellules notamment en termes fluide, électrique et thermique constitue une clé dans l'optimisation du design des stacks [40]. Malheureusement ces études longues et coûteuses sont peu nombreuses. En particulier, la dégradation hétérogène entre les différentes cellules du stack, problème majeur dans les PEMFC car la durée de vie du système est souvent déterminée par la cellule la moins performante, a très peu été étudiée [48, 54].

Par conséquent, il est nécessaire de recueillir davantage d'expériences sur le comportement individuel de chaque cellule durant les tests de vieillissement à long terme des stacks.

Ce chapitre est constitué de deux grandes parties. La première concerne la comparaison des résultats obtenus à la suite du fonctionnement à long terme d'une monocellule et de trois stacks (3 cellules). Le premier a servi de référence pour comparaison avec le vieillissement de la monocellule, le second a également servi de stack référence sur lequel la chronopotentiométrie comme méthode de mesure de surface électroactive des cellules a été testée. Cette méthode n'a été publiée qu'après l'arrêt du premier stack c'est pourquoi les SEA des cellules de celui-ci n'ont pas été mesurées. Enfin, le test sur le troisième stack a eu pour but de transposer à l'échelle d'un stack une précédente étude faite en monocellule sur l'influence du diamètre de perçage d'un AME [65]. Pour cela, un AME a été percé de multiple fois et placé dans un stack à côté de deux autres AME sains. Le fonctionnement à long terme de ce stack a permis d'observer le comportement et d'évaluer l'effet de la présence de l'AME défectueux au sein du stack. La seconde partie de ce chapitre est une étude plus détaillée concernant le vieillissement hétérogène en stack.

4.2 Résultats préliminaires

4.2.1 Difficultés rencontrées lors des tests en stack

Les résultats présentés dans ce qui suit concernent les premiers tests en stack effectués au sein de notre équipe. Ceux-ci nous ont permis dans un premier temps d'apprendre à monter et démonter un stack sans détruire le matériel. Contrairement à ce que nous avons pu penser, cela ne s'est pas avéré si aisé même pour un petit stack de trois cellules : le placement correct des éléments (joints, GDL,...) et surtout la pressurisation/dépressurisation manuelle de l'assemblage à la clé dynamométrique constituent des étapes déterminantes lors de la manipulation de l'assemblage. Une partie du joint légèrement décentrée pendant la pressurisation ou une dépressurisation trop hétérogène est susceptible de provoquer aisément la rupture d'une ou de plusieurs plaques bipolaires. Notons que, dans la plupart des cas, les empilements sont assemblés à l'aide de presses, matériel dont nous ne disposons pas au laboratoire. Ces presses permettent de contrôler précisément la pression au cours du montage/démontage et ainsi d'éviter les problèmes que nous avons rencontrés.

Dans un second temps, ces tests ont permis de mettre au point et de perfectionner le fonctionnement du banc de test dédié aux stacks et de peaufiner la programmation logicielle afin d'automatiser un maximum les tests de vieillissement à long terme. Un travail régulier avec notre fournisseur de potentiostat (Biologic®) nous a permis de déceler les causes de certaines défaillances logiciel qui nous ont conduit à repenser la série de commandes utilisées et ainsi à rendre quasiment indépendant, une fois le test lancé, le fonctionnement du banc alors qu'une intervention journalière était auparavant nécessaire.

4.2.2 Comparaison de deux configurations : monocellule et stack REF1

Le but de ces manipulations est d'avoir une première approche sur le vieillissement à long terme en configuration stack et de comparer les résultats à ceux de la monocellule référence. Pour cela, nous avons fait fonctionner une monocellule référence (1000 h) et un stack de trois cellules (nommé REF1) pendant 600 h à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$. Les assemblages ont régulièrement été caractérisés au cours du fonctionnement à long terme (Tab. 4.1). Les débits d'azote et d'hydrogène au cours des caractérisations ont été fixés à $0,3 \text{ STP L.min}^{-1}$ en monocellule et $0,9 \text{ STP L.min}^{-1}$ en stack. Les paramètres des gaz au cours des tests ont été présentés dans le chapitre précédent (Tab. 3.1). Aucune donnée concernant la surface électroactive des cellules du stack n'existe car la méthode de mesure (CP) n'était pas connue à l'époque où le test a été effectué. Le stack et la monocellule seront comparés sur une période de temps identique, soit 600 h dans ce cas. Les AME utilisés dans la première partie de ce chapitre sont de type 1 (cathode en Pt et anode en PtRu, *cf.* Tab. 2.1).

Tableau 4.1: Paramètres des tests à long terme selon les assemblages utilisés.

	Monocellule	Stack REF1
Temps de fonctionnement	1000 h	600 h
Caractérisations	EIS, VLB (crossover et R_{cc}) et VC (SEA)	EIS
Débits totaux Air/H ₂ (STP L.min ⁻¹)	1,15/0,29	3,45/0,86

Suivi de tension

Avant de comparer l'évolution de la tension des différentes cellules, rappelons que la tension d'une cellule dépend d'une part des différentes résistances de contact liées à la position des électrodes, à la position de la cellule etc., et d'autre part des propriétés électrochimiques initiales de l'AME lui-même, propriétés largement variables selon les AME même provenant d'un même lot. Lors de l'évaluation du vieillissement, il sera donc important de se focaliser sur l'évolution relative (et non pas absolue) des paramètres mesurés.

Pour toutes les cellules, une période d'augmentation de la tension est clairement visible durant les premières dizaines d'heures de fonctionnement (Fig. 4.1), comme expliqué dans la sec. 2.1.5, il s'agit du conditionnement. Une fois un relatif plateau atteint, vers 50 h dans ce cas, la diminution réversible et irréversible de la tension devient visible. Pour la monocellule, la vitesse de dégradation de la tension (calculé après le plateau) est de l'ordre de $10 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$. Les cellules du stack présentent un comportement homogène avec une dégradation qui semble s'effectuer en deux temps : entre 100 h et 300 h, celle-ci est située entre 70 et $110 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ selon les cellules et entre 300 h et 600 h, la dégradation est d'environ $30 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$. Sur l'ensemble du test les vitesses sont de 40 , 45 et $55 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ pour les cellules Front, Middle et Back respectivement. Notons que ces vitesses ont une valeur plutôt d'ordre qualitatif étant donné qu'elles dépendent largement de l'historique de la pile et de l'effet qu'il a sur la dégradation réversible de l'AME. Ce type de dégradation est principalement dû à la sensibilité de l'AME aux conditions opératoires (gestion de l'eau) et aux changements réversibles des matériaux comme la formation d'oxydes de Pt, l'adsorption de poisons ou l'augmentation de la résistance de transport de matière due à la formation de bouchons d'eau [91]. Remarquons le profil en dent de scie de la tension de la monocellule qui est dû aux arrêts/démarrages lors des caractérisations électrochimiques. Après celles-ci, on remarque que la tension est légèrement plus élevée pendant plusieurs heures. Ce profil en dent de scie ne se retrouve pas dans les tensions des cellules du stack car celui-ci n'a quasiment pas été arrêté durant le test.

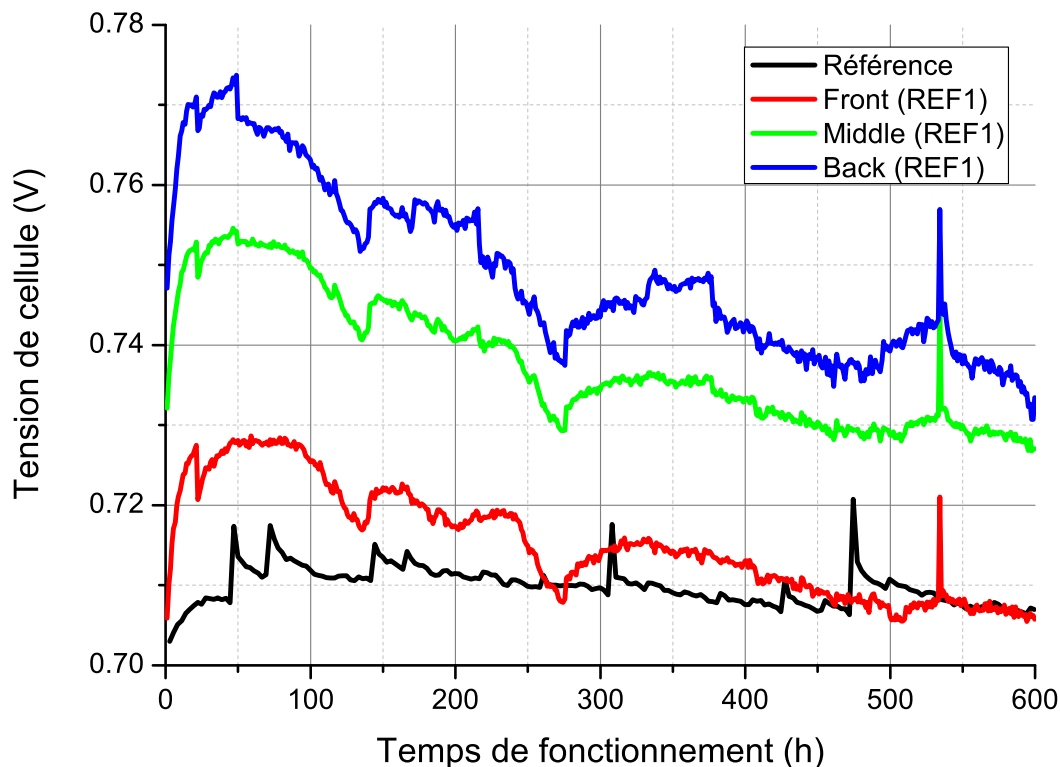


Figure 4.1: Tension de la monocellule référence et des cellules du stack REF1.

Spectroscopie d'impédance

La Fig. 4.2 présente les spectres d'impédance de la monocellule référence, du stack REF1 et des cellules individuelles effectués après 48 h de fonctionnement. Les spectres des cellules du stack présentent une bonne similarité interindividuelle laissant sous-entendre que leurs paramètres d'impédance sont proches les uns des autres et une relative similarité avec le spectre de la monocellule référence. La partie haute fréquence du spectre diffère selon les cellules car les effets inductifs, au moins en partie dus à la disposition des prises de tension, sont différents. Pour le stack par exemple, la tension des cellules Front et Back est mesurée entre une plaque collectrice et une plaque bipolaire alors que la tension de la cellule Middle est mesurée entre deux plaques bipolaires.

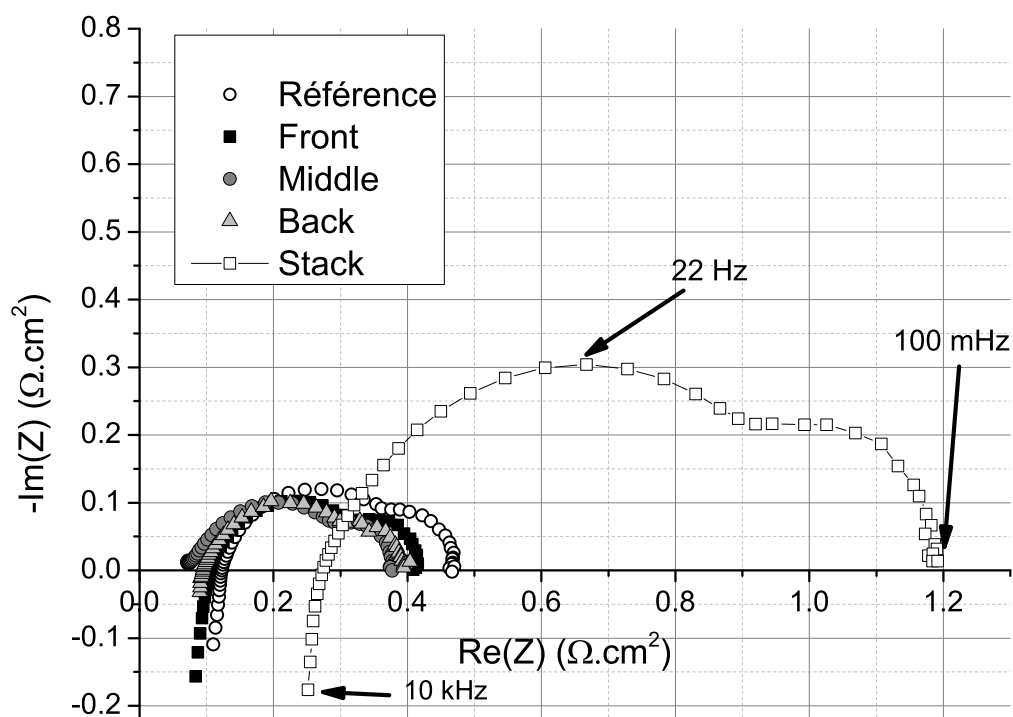


Figure 4.2: Spectres d'impédance de la monocellule référence, du stack REF1 et des cellules individuelles en début de test.

Des spectres effectués toutes les 24 h ont permis l'évaluation régulière de la résistance ohmique et la résistance de transfert de charge (Fig. 4.3). Au sein du stack, ces paramètres ont des valeurs relativement proches et évoluent de manière similaire. Au cours du conditionnement (jusqu'à 100 h), R_{ohm} décroît de 5 à 10% et R_{ct} diminue de 30% environ. Les surtensions liées à l'ORR et aux pertes ohmiques deviennent alors plus faibles ce qui a pour effet d'accroître la tension de cellule pendant cette période, cela s'observe dans la Fig. 4.1. Après le conditionnement, comme observé dans la Fig. 4.1 pour les tensions de cellule, on observe une évolution en deux temps des résistances de transfert de charge (Fig. 4.3, droite) durant laquelle les augmentations sont différentes : les résistances de transfert de charge gagnent environ $20 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (10% environ) sur 200 h et augmentent de $10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (moins de 5%) sur les 300 dernières heures. Ce vieillissement en deux temps n'a pu être expliqué jusqu'alors. Sur l'ensemble du test (conditionnement exclus), la résistance ohmique décroît très légèrement (Fig. 4.3, gauche) et la résistance de transfert de charge augmente d'environ 10%.

Par rapport aux cellules du stack, on observe pour la monocellule une diminution légèrement plus importante de R_{ohm} et une augmentation un peu moins prononcée de R_{ct} durant le test ce qui explique en partie la diminution moins importante de sa tension. Ceci étant dit, en termes de paramètres d'impédance, le comportement de la monocellule et celui des cellules du stack suivent les mêmes tendances, en accord avec la plupart des tests de vieillissement effectués en monocellule et en stack [54, 91, 94], ce qui indique une certaine reproductibilité dans le protocole de vieillissement.

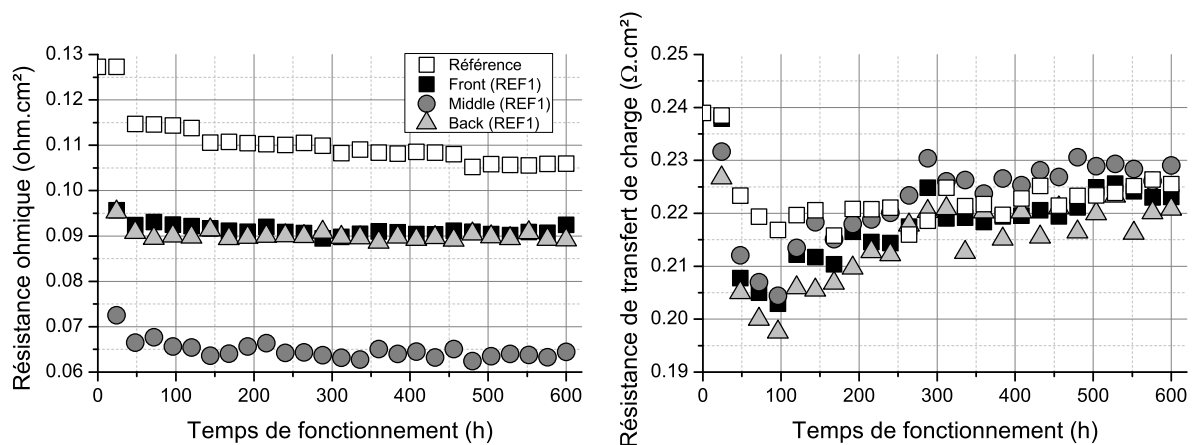


Figure 4.3: Résistance ohmique (gauche) et résistance de transfert de charge (droite) de la monocellule référence et des cellules de REF1 au cours du test.

4.2.3 Stack défectueux : REF2

Ce stack avait été prévu pour être un deuxième stack de référence mais, comme il le sera détaillé plus tard dans les sections suivantes, il s'est avéré que la cellule Back était défectueuse dès le lancement du test. Cet empilement a fonctionné pendant 1000 h dans les mêmes conditions opératoires que le précédent. La chronopotentiométrie comme méthode de mesure de SEA des cellules a été utilisée pour la première fois au cours de ce test. Cette

étude présente, à notre connaissance, les premiers résultats concernant l'évolution de la SEA des cellules d'un stack mesurée par CP au cours d'un vieillissement à long terme.

Suivi de tension

Les tensions des cellules de REF2 sont présentées au cours du temps en Fig. 4.4. Comme pour la tension de la monocellule référence dans la Fig. 4.1, on retrouve pour la tension des cellules de ce stack un profil en dent de scie dont les indentations correspondent aux arrêts/démarrages lors des mesures de surface active par CP. En début de test, la tension de la cellule Back est plus faible de 60 à 80 mV que les autres cellules. Les deux arrêts du stack qui ont eu lieu à 120 h et 280 h de fonctionnement semblent avoir eu un effet bénéfique prononcé sur la tension de la cellule Back qui a alors augmenté de 20 puis de 15 mV après ces interruptions. Ensuite, la tension de cette cellule se met à décroître jusqu'à la fin du test à une vitesse de $6 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$. Cette valeur faible par rapport aux valeurs généralement observées au cours de nos tests est probablement due à la coexistence de l'effet bénéfique observé dans la première partie du test et de l'effet habituel de la dégradation. De leur côté, les cellules Front et Middle affichent un comportement similaire avec une dégradation de $20 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ sur l'ensemble du test, valeur environ deux à trois fois plus faible que celles observées pour les cellules du stack REF1 mais deux fois plus importante que celle observée pour la monocellule référence. Davantage de commentaires seront faits sur le comportement de la cellule Back lors de l'observation des paramètres d'impédance.

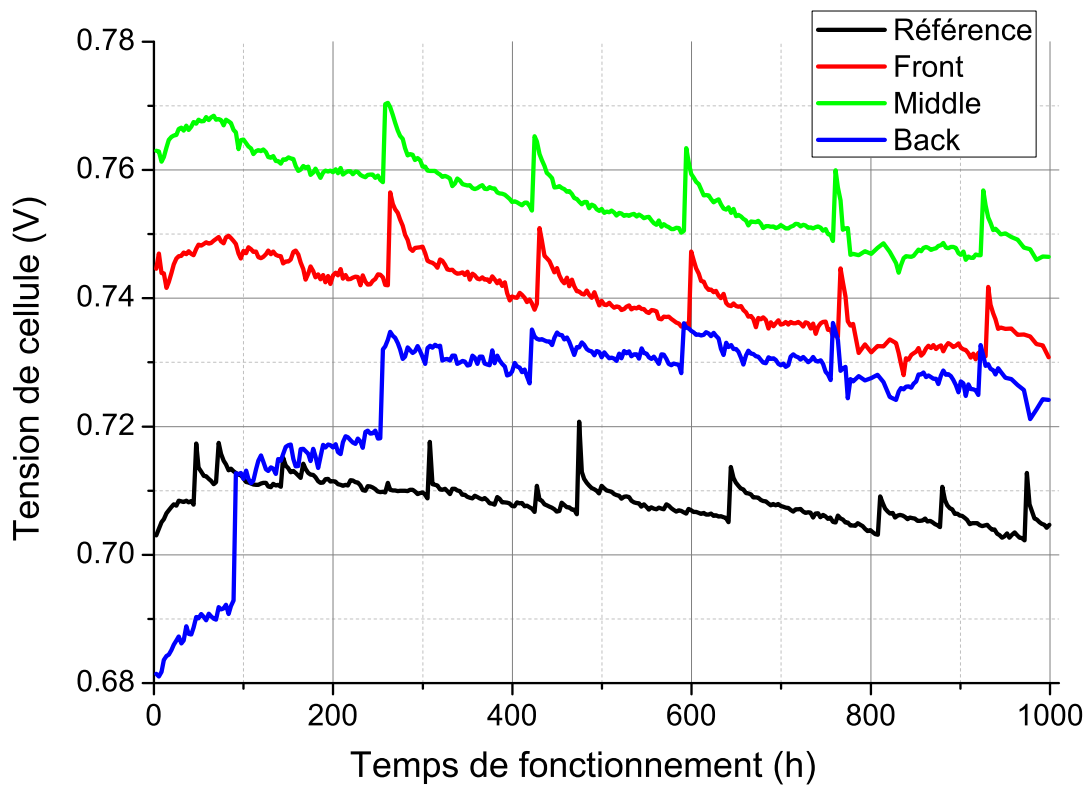


Figure 4.4: Tension de la monocellule référence et des cellules du stack REF2.

Spectroscopie d'impédance

Les spectres tracés en début de test mettent en valeur la singularité de la cellule Back, les deux autres cellules apparaissant relativement similaires à la monocellule référence (Fig. 4.5). Les paramètres de la cellule Back semblent être largement supérieurs à ceux des autres cellules. La partie haute fréquence de son spectre présente également une forme atypique avec une augmentation de $-Im(Z)$ dont l'origine n'a pas été identifiée. Lang *et al.* [95] ont également observé ce genre de comportement qui a été attribué à l'impédance du câblage; un problème de bande passante du matériel d'acquisition a aussi été évoqué par Andreasen *et al.* [96].

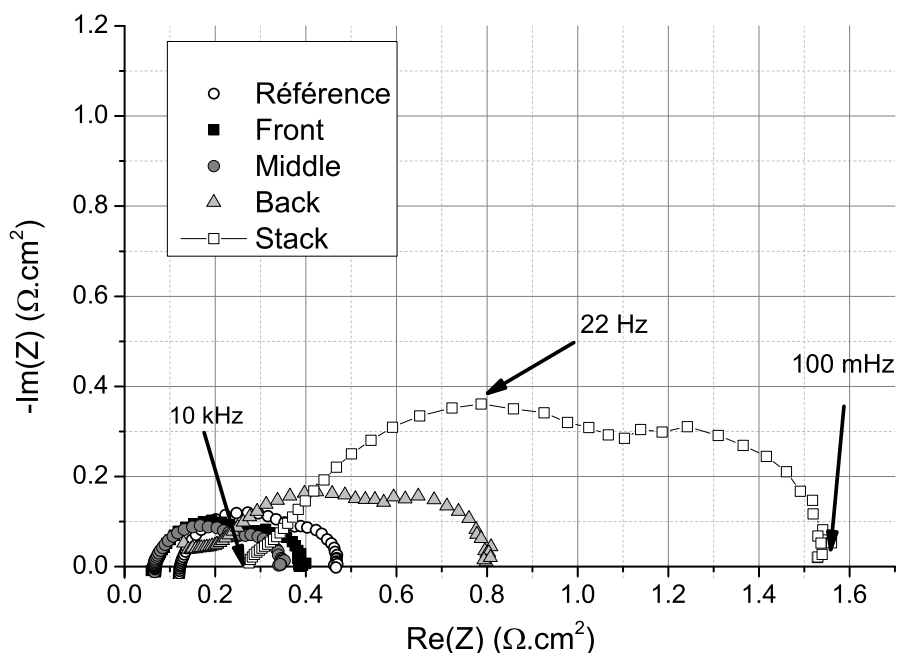


Figure 4.5: Spectres d'impédance de la monocellule référence, du stack REF2 et des cellules individuelles en début de test.

En début de test, les résistances ohmique et de transfert de charge de la cellule Back sont plus de deux fois supérieures à celles des deux autres cellules et décroissent quasiment de moitié au cours des 500 premières heures du test (Fig. 4.6). La tension de cellule augmente d'ailleurs d'environ 50 mV durant cette période (Fig. 4.4). Ce comportement rappelle ce que l'on peut observer lors du conditionnement d'un AME mais sur une période de temps beaucoup plus grande et avec un pourcentage d'évolution beaucoup plus important. Il est très difficile de statuer sur les raisons qui ont fait que cet AME a fonctionné ainsi. Il est possible, qu'au cours du fonctionnement en pile, l'AME ait subi un assainissement par élimination progressive d'espèces agissant comme un inhibiteur ou un poison et qui avaient été introduites au cours du procédé de fabrication [97]. Cet "écart au comportement moyen" illustre la variabilité stochastique que l'on peut observer entre les AME d'un même lot. Pour les autres cellules, R_{ohm} et R_{ct} évoluent de manière similaire : R_{ohm} croît légèrement les deux cents premières heures puis se stabilise par la suite avec une valeur d'environ $0,07 \Omega \cdot cm^2$ et, après le conditionnement, R_{ct} croît d'environ 10% sur 1000 h. Ce comportement est proche de celui observé pour la monocellule référence.

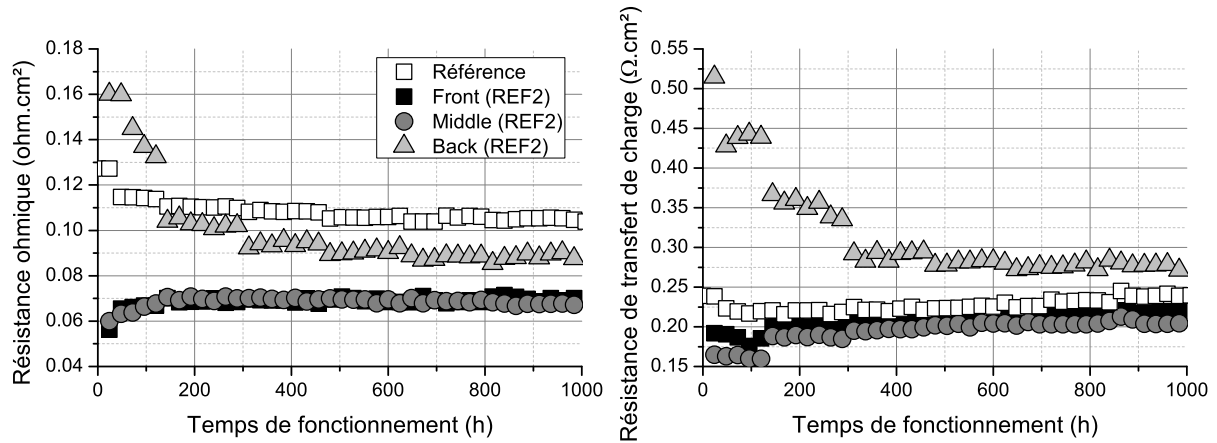


Figure 4.6: Résistance ohmique (gauche) et résistance de transfert de charge (droite) de la monocellule référence et des cellules du stack REF2 au cours du test.

Surface électroactive

Au cours du vieillissement, la surface électroactive a été suivie par VC pour la monocellule référence et par CP en stack. Les résultats sont présentés avec les valeurs relatives (Fig. 4.7, gauche) et absolues (Fig. 4.7, droite). La décroissance relative de la SEA au sein du stack est à peu près similaire pour les trois cellules. Les valeurs absolues initiales au sein du stack sont très différentes, autour de $320 \text{ cm}^2\text{Pt.cm}^{-2}$ pour les cellules Front et Middle et environ $220 \text{ cm}^2\text{Pt.cm}^{-2}$ pour la cellule Back. Cette valeur nettement plus faible est probablement liée à ses performances inférieures (Fig. 4.4) et sa résistance de transfert de charge plus importante (Fig. 4.6, droite). Après 1000 h de fonctionnement, les cellules du stack affichent une perte de SEA située entre 15 et 20%, soit de 5 à 10% de plus que la monocellule référence. La perte de surface absolue est alors de $30 \text{ cm}^2\text{Pt.cm}^{-2}$ pour la cellule Back et d'environ $60 \text{ cm}^2\text{Pt.cm}^{-2}$ pour les deux autres cellules.

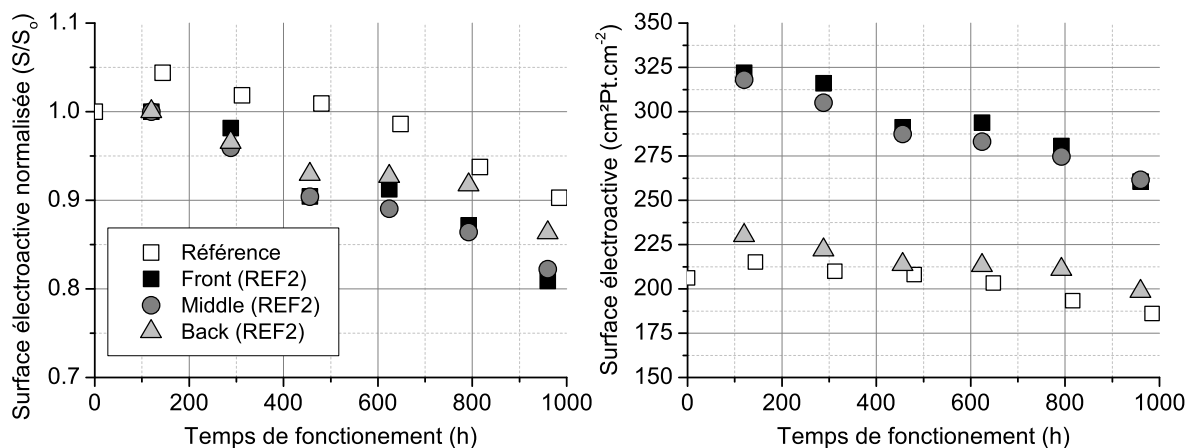


Figure 4.7: Surface électroactive normalisée (gauche) et absolue (droite) de la monocellule référence et des cellules de REF2 au cours du test.

Crossover

La densité de courant de fuite a été déterminée par VLB pour la monocellule référence et par CP en stack. Les résultats sont présentés en Fig. 4.8 avec les barres d'erreur pour la monocellule référence. Celles-ci ne figurent pas pour la configuration stack car l'erreur estimée à partir de la régression linéaire est inférieure à 5%. Contrairement au crossover de la monocellule qui croît d'environ 20% au bout de 1000 h de fonctionnement et malgré une dispersion importante des valeurs, le crossover au sein du stack ne semble pas évoluer de manière significative indiquant que l'intégrité mécanique de la membrane est restée inchangée. La dispersion des valeurs n'a pu être expliquée jusqu'à présent.

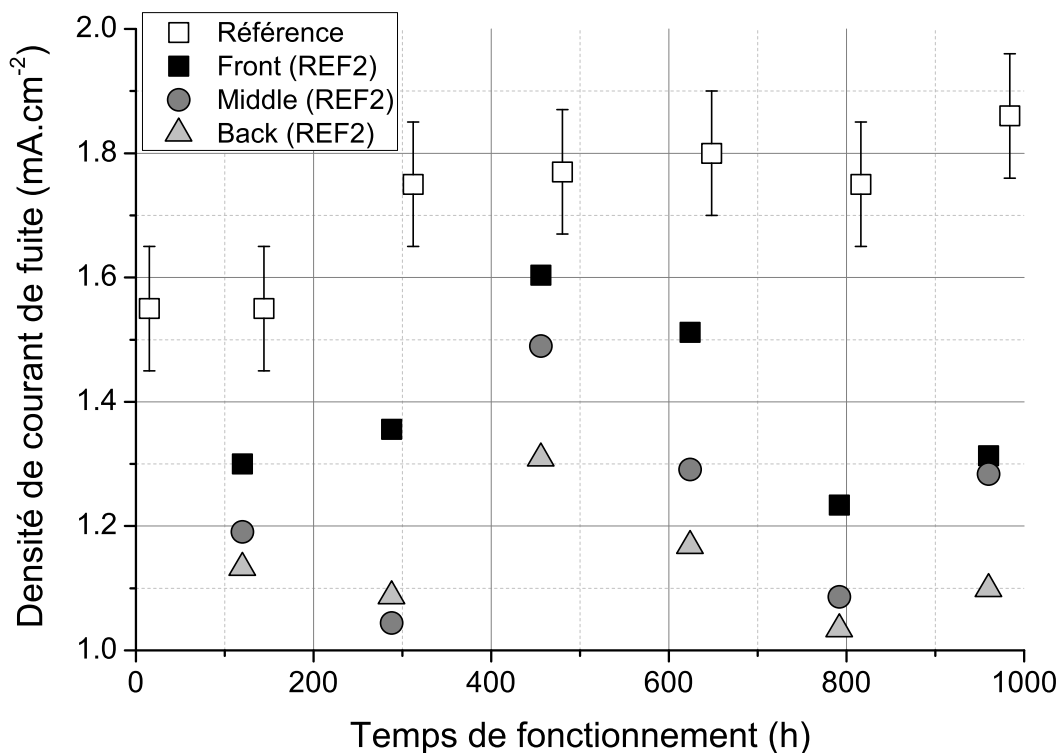


Figure 4.8: Densité de courant de fuite de la monocellule référence et des cellules du stack REF2 évaluée par VLB (2 mV.s⁻¹) et CP (9 mA.cm⁻²) respectivement.

4.2.4 Stack perforé : Stack "Pinhole"

Introduction : Rappel des travaux antérieurs

Cette étude s'inscrit dans la continuité d'une étude précédente effectuée en configuration monocellule au cours de laquelle a été observé l'effet de deux diamètres de perçage (0,7 et 1,2 mm) au niveau de l'entrée d'hydrogène sur le fonctionnement à long terme d'un AME [65] (article présenté en Annexe 4). Bien que peu réaliste, cette simulation de défaillance permet d'accentuer ce qui pourrait se passer en conditions réelles (perforation, déchirure) afin d'essayer d'en comprendre les effets sur les performances et l'impact sur le vieillissement à long terme. Le protocole a consisté à (i) faire fonctionner l'AME pendant quelques dizaines d'heures à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$, (ii) ouvrir l'assemblage et percer l'AME puis (iii) refaire fonctionner l'AME sur plusieurs centaines d'heures à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$. Dans un premier temps, les résultats avaient montré un faible impact de la perforation avec la petite punaise (0,7 mm) sur la tension de cellule avec une très légère augmentation du crossover. La surface active de la cellule perforée avait également présenté une diminution de 15% supplémentaire par rapport à la cellule référence. Le faible impact de la petite perforation nous avait ensuite conduit à renouveler l'expérience sur un nouvel AME avec une plus grande punaise (1,2 mm). Nous avons alors observé une chute brutale de 40 mV environ de la tension de cellule et une augmentation du crossover d'un facteur dix. Des mesures par VLB avaient mis en valeur la présence d'un important court-circuit entre les électrodes empêchant des mesures de surface active par VC à cause de l'importante distorsion des voltammogrammes.

Perforation dans la littérature

Weber *et al.* [98] ont modélisé l'impact de l'amincissement de la membrane ainsi que la formation d'une perforation au sein de celle-ci sur les performances de la cellule. Dans leur étude, ils évaluent le changement dans les performances et dans la distribution de la densité de courant avec l'augmentation de la perméation des différents gaz à travers la membrane. De manière générale, les résultats ont montré que l'augmentation de la perméation des gaz engendre une diminution de l'OCV et des performances globales de la cellule. Au niveau du défaut, une inversion du courant ainsi qu'une élévation importante de la température ont été rapportées. Lin *et al.* [99] ont suggéré que la cinétique plus rapide de l'oxydation de l'hydrogène traversant jusqu'à la cathode par rapport à la réduction de l'oxygène et l'existence d'un potentiel mixte au niveau d'une perforation sont responsables de l'inversion du courant.

Notons qu'une perforation est un phénomène local et bien que le comportement global de la cellule soit important à comprendre, une telle étude nécessite l'utilisation d'une cellule segmentée. Reshetenko *et al.* [100] ont par exemple proposé ce type d'étude où ce dispositif a permis de mettre en évidence au niveau du défaut une chute de l'OCV, l'apparition d'un court-circuit entre les électrodes et une augmentation importante du crossover et de la résistance ohmique. Le reste de l'AME est apparu comme fonctionnant correctement.

Kreitmeier *et al.* [101] se sont également intéressés à l'effet du diamètre d'une perforation au sein de la membrane et ont mis en évidence l'existence d'un effet de scellement par

l'eau liquide produite au niveau du défaut, scellement qui empêcherait le passage du gaz à travers la perforation. Comme l'illustre la Fig. 4.9, cet effet s'est avéré être dépendant du diamètre de la perforation et du gradient de pression entre les compartiments : pour un diamètre de perforation donné, il existe une différence de pression telle qu'en dessous de cette valeur, la perforation est bouchée par l'eau (zone bleutée) et au-delà, l'eau est chassée, la perforation est alors béante (zone blanche). Notons qu'au cours de nos études en monocellule, nous avons mis en évidence par méthode microscopique des diamètres de perforation de l'ordre de $200\ \mu\text{m}$ environ [65] ce qui laisse imaginer, si nous extrapolons les résultats de Kreitmeier *et al.*, qu'une différence de pression de quelques kPa permettrait de chasser l'eau. Avec la configuration contre-courant du stack que l'on utilise, il existe probablement des zones de l'AME où la valeur absolue de la différence de pression entre le compartiment cathodique et anodique se situe dans la zone bleue (perforation bouchée d'eau) et d'autres où elle se trouve dans la zone blanche (perforation béante).

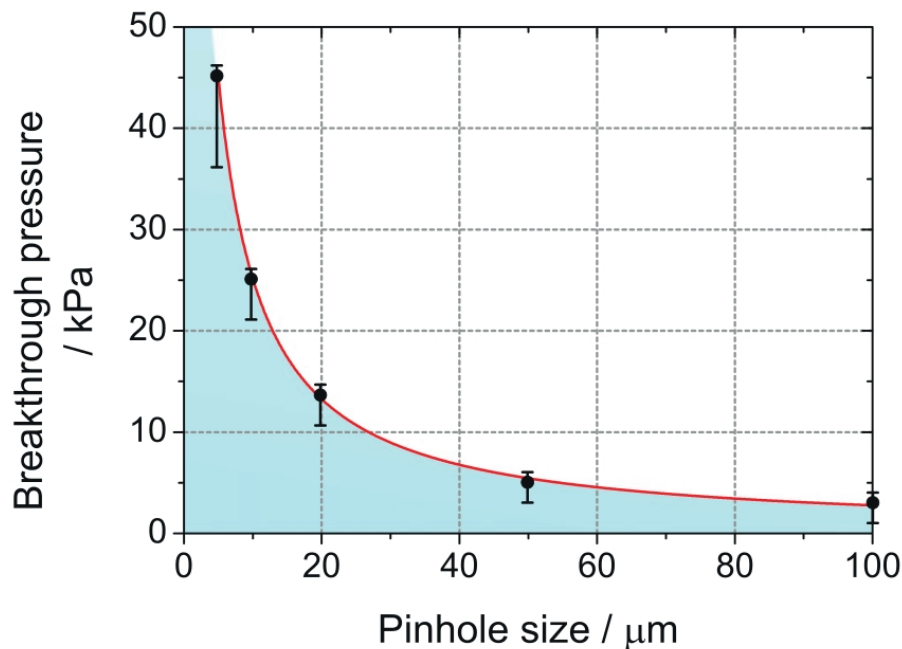


Figure 4.9: Corrélation entre la pression de percée (breakthrough pressure) et le diamètre de la perforation. Pour des paramètres se situant dans la zone bleutée, la perforation est remplie d'eau, dans le cas contraire, elle est béante. Cellule de $0,54\ \text{cm}^2$, membrane en Nafion[®] [101].

Choix du protocole

Le stack de cette étude est constitué en son centre d'une cellule défectueuse, dont l'AME a été percé seize fois à l'aide d'une petite punaise (0,7 mm de diamètre) au niveau de l'entrée d'hydrogène (Fig. 4.10), et de deux autres cellules normales. Le nombre de perforation a été choisi de sorte que la cellule soit très significativement défailante, nos précédentes études ayant montré qu'une seule perforation avait une incidence relativement réduite sur le fonctionnement de la pile.

Une fois assemblé, le stack a fonctionné pendant 600 h à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et a été régulièrement caractérisé par CP. En fin de test, il a été démonté et chaque cellule a été caractérisée en configuration monocellule après quelques heures de fonctionnement à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ pour la réhydratation de la membrane.

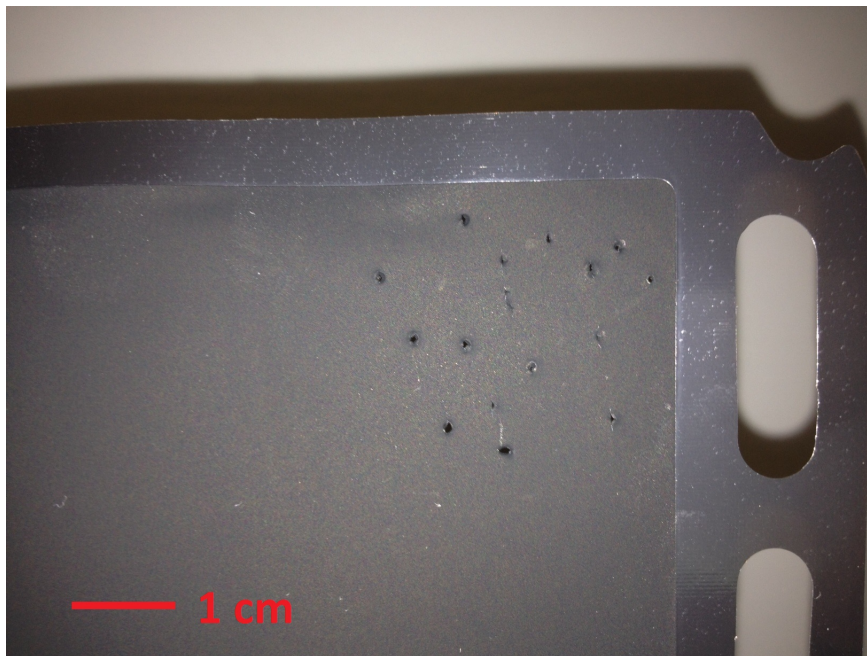


Figure 4.10: Photographie de l'AME perforée avant sa mise en place dans le stack "Pinhole".

Suivi de tension

La Fig. 4.11 révèle des tensions de cellule très fluctuantes, phénomène possiblement lié à la gestion de l'eau au sein de la pile. Au niveau des perforations doit exister un crossover élevé et donc une production d'eau importante que la pile semble mal gérer. Notons que la tension fluctuante des cellules saines est le résultat de la fluctuation de la tension de la cellule perforée, la mesure de tension au sein du stack étant faite de manière différentielle (*cf.* sec. 2.1.3). Du fait de la fluctuation importante des tensions et contrairement aux précédentes vitesses de dégradation mentionnées pour la monocellule référence et les stacks REF1 et REF2, calculées par régression linéaire du tracé, les vitesses de dégradation ont

été évaluées dans ce cas à partir des valeurs de tension après conditionnement (vers 80 h) et en fin de test : des valeurs de vitesses de 25, 20 et 30 $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ pour les cellules Front, Middle et Back respectivement ont ainsi été calculées. Ces valeurs de vitesse de dégradation sont du même ordre de grandeur que celles des cellules des précédents stacks.

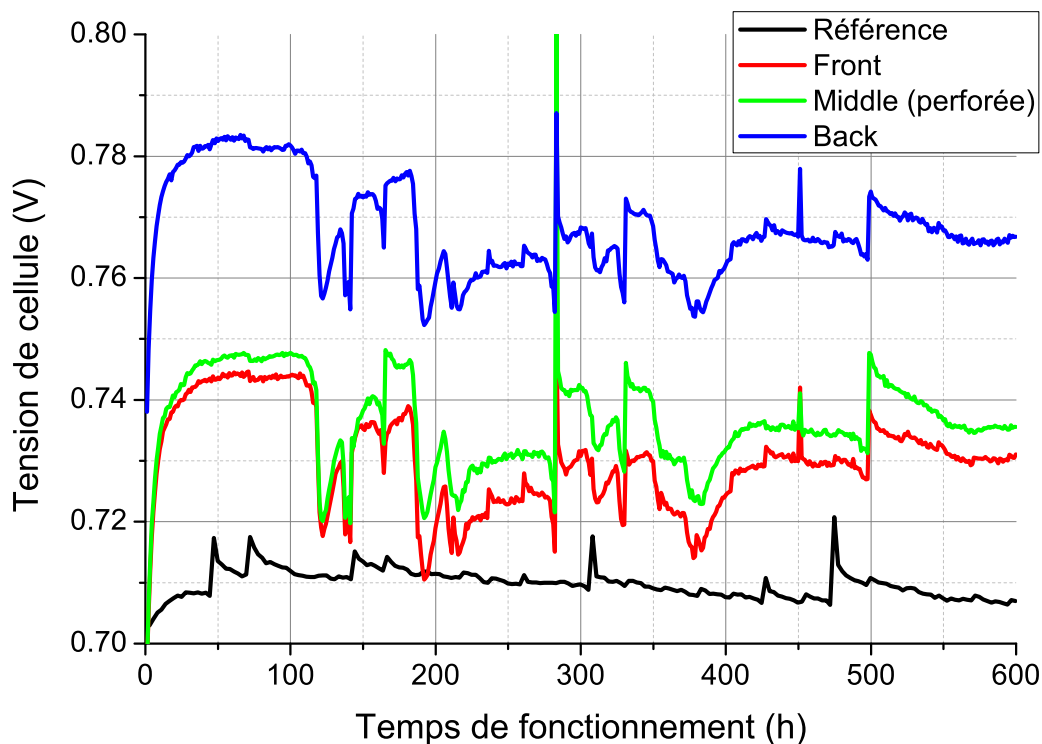


Figure 4.11: Tension de la monocellule référence et des cellules du stack "Pinhole".

Spectroscopie d'impédance

Les cellules présentent des spectres relativement similaires (Fig. 4.12) et, contrairement à une autre étude qui a mis en évidence des boucles diffusionnelles erratiques après formation de la perforation [100], la boucle diffusionnelle de la cellule perforée est bien nette et rien ne porte à croire que cette cellule est défectueuse. Le spectre du stack, également d'allure normale, est comparable à celui observé pour REF1 dans la Fig. 4.2.

Les résistances ohmiques des cellules Front et Middle ont un comportement similaire à celui de la monocellule (Fig. 4.13, gauche) avec une diminution d'environ 10% au cours du test. R_{ohm} de la cellule Back subit une diminution à un taux proche de celui de la cellule Front au cours des 300 premières heures de fonctionnement, puis elle se met à croître après ce temps de fonctionnement : cette observation semble traduire soit (i) un assèchement lent mais progressif de la membrane et/ou (ii) une dégradation entraînant une délamination partielle des couches catalytiques.

Comme pour le stack REF2, après le conditionnement qui semble durer, à la vue de la décroissance des R_{ct} dans la Fig. 4.13 (droite), 150 h environ, l'évolution de la résistance de transfert de charge des cellules du stack "Pinhole", bien que difficilement explicable,

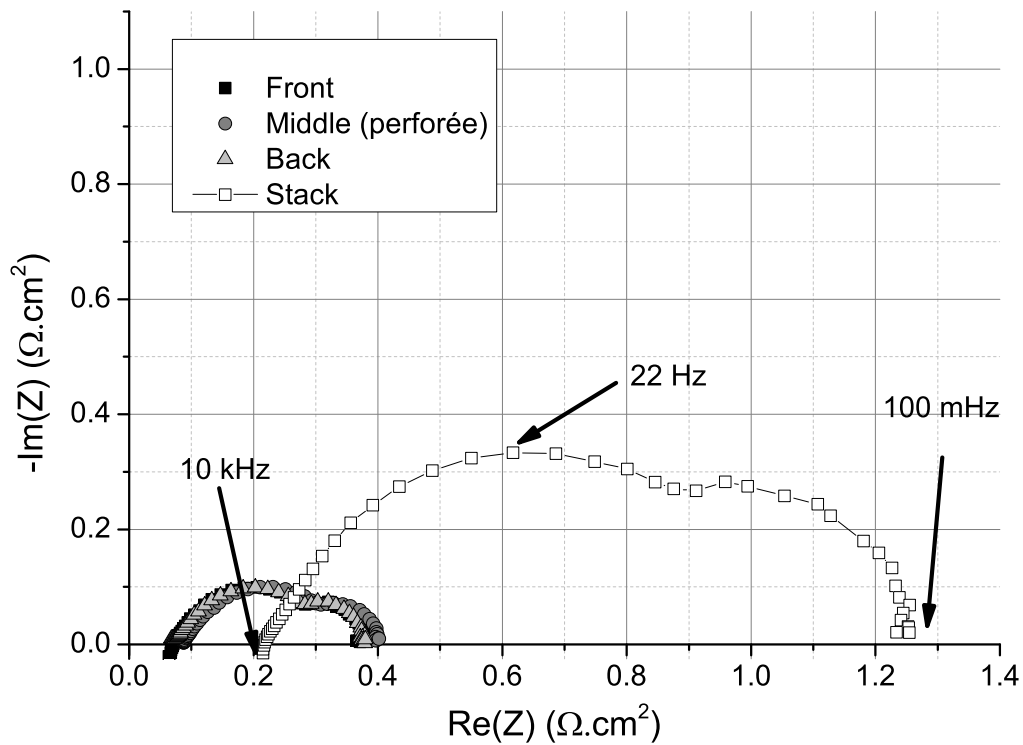


Figure 4.12: Spectre d'impédance du stack "Pinhole" ainsi que des cellules individuelles en début de test.

semble se dérouler en deux étapes : de 150 à 250 h, R_{ct} croît de 25 à 35 $m\Omega \cdot cm^2$ puis diminue de 10 à 25 $m\Omega \cdot cm^2$ jusqu'à la fin du test. Les données concernant la résistance de transfert de charge de la cellule Back ne mettent pas particulièrement en valeur de dégradation plus importante de la cathode de cet AME.

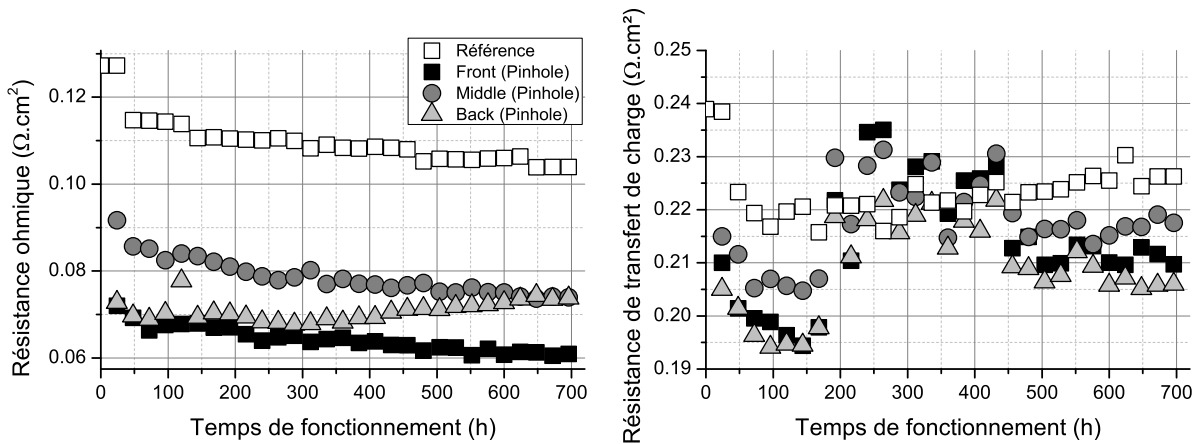


Figure 4.13: Résistance ohmique (gauche) et résistance de transfert de charge (droite) de la monocellule référence et des cellules du stack "Pinhole" au cours du test.

Chronopotentiométrie

La Fig. 4.14 présente la réponse en tension des cellules au cours d'une CP ($15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour la mesure de surface active après 170 h de fonctionnement environ. Les deux cellules saines montrent des réponses assez différentes ce qui laisse sous-entendre qu'elles possèdent des paramètres électrochimiques (crossover, capacité de double couche et/ou SEA) notablement différents, cela sera discuté dans la section suivante. La tension de la cellule perforée n'évolue quasiment pas, ce qui montre, d'après ce qui a été expliqué dans le chapitre précédent sec. 3.5.2, que le crossover et/ou le court-circuit de cette cellule est très important. Pour faire varier le potentiel de cette cellule, il faudrait alors utiliser des densités de courant plus importantes mais, dans ce cas, les deux autres cellules atteindraient rapidement des tensions très élevées ce qui leur serait dommageable, la cellule Front atteignant déjà 1,1 V dans notre illustration (Fig. 4.14). Cet exemple illustre l'une des limites de la CP pour la mesure de SEA en stack : les courants appliqués et les limites en potentiel doivent être choisis de sorte qu'un maximum de cellules balaie la gamme de potentiel voulu sans dégradation. Lorsqu'une trop grande hétérogénéité de réponse existe entre les cellules, certaines d'entre elles ne peuvent être caractérisées : c'est le cas dans cet exemple.

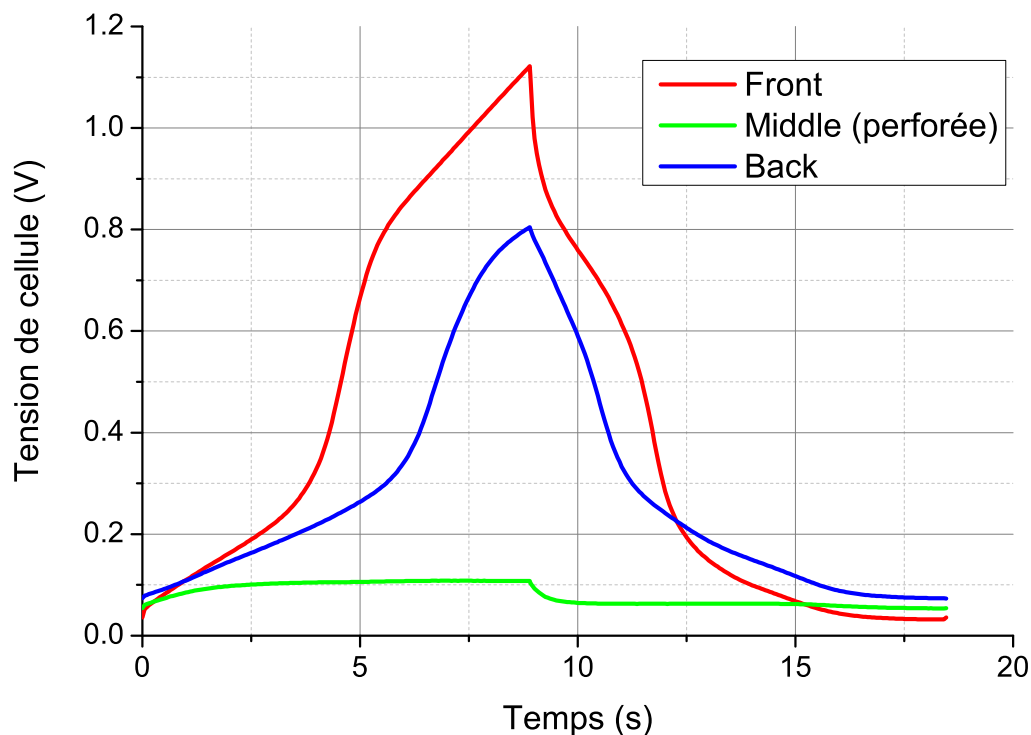


Figure 4.14: Réponse en tension des cellules du stack "Pinhole" à un créneau de courant de $\pm 15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Surface électroactive

La surface électroactive des cellules Front et Back du stack "Pinhole" a été évaluée par CP au cours du vieillissement, la SEA de la cellule Middle n'ayant pu être évaluée pour les raisons évoquées précédemment. Après le test de 1000 h, le stack a été démonté et ses cellules caractérisées par VC en configuration monocellule. Les résultats montrent en début de vie une différence importante de SEA entre les deux cellules saines avec environ 260 et 330 $\text{cm}^2\text{Pt.cm}^{-2}$ pour la cellule Front et Back respectivement (Fig. 4.15). A la fin du test, ces cellules affichent une perte de 75 et 60 $\text{cm}^2\text{Pt.cm}^{-2}$ soit 30 et 20% de leur SEA initiale respectivement. Pour le même temps de fonctionnement c'est à dire 700 h, les cellules du stack REF2 avaient perdu environ 10% de leur SEA, ce qui laisse supposer que la présence de la cellule perforée a un effet sur le vieillissement des cellules adjacentes. En configuration monocellule, les résultats obtenus par VC pour les monocellules Front et Back à la fin du test concordent avec la dernière mesure faite par CP en stack, la SEA de la cellule perforée a également pu être évaluée à 160 $\text{cm}^2\text{Pt.cm}^{-2}$. Ne connaissant pas la valeur initiale de la SEA de cette cellule, aucune conclusion ne peut être faite à ce sujet.

La Fig. 4.16 présente les résultats des voltammétries cycliques effectuées sur les cellules après vieillissement. La charge de désorption est visiblement plus faible pour la cellule Back en fin de test. Le voltammogramme de la cellule perforée est très décalé vers les densités de courant positives indiquant un important crossover au niveau de cette cellule.

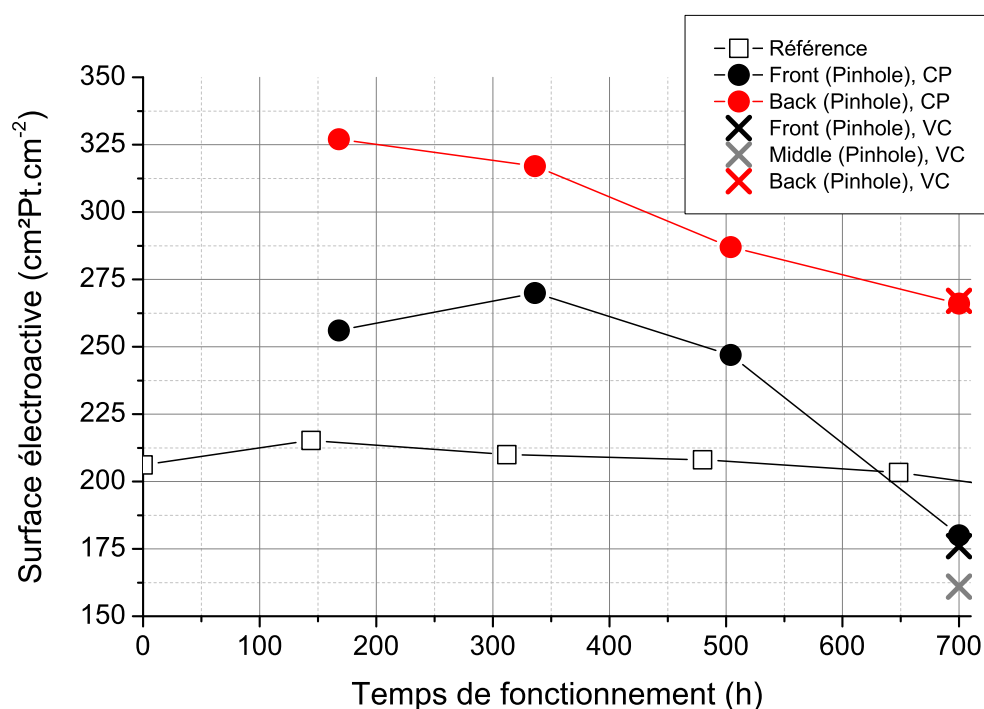


Figure 4.15: Surface électroactive absolue de la monocellule référence et des cellules du stack "Pinhole" évaluée par VC (30 mV.s^{-1}) en monocellule et par CP (9 mA.cm^{-2}) en stack.

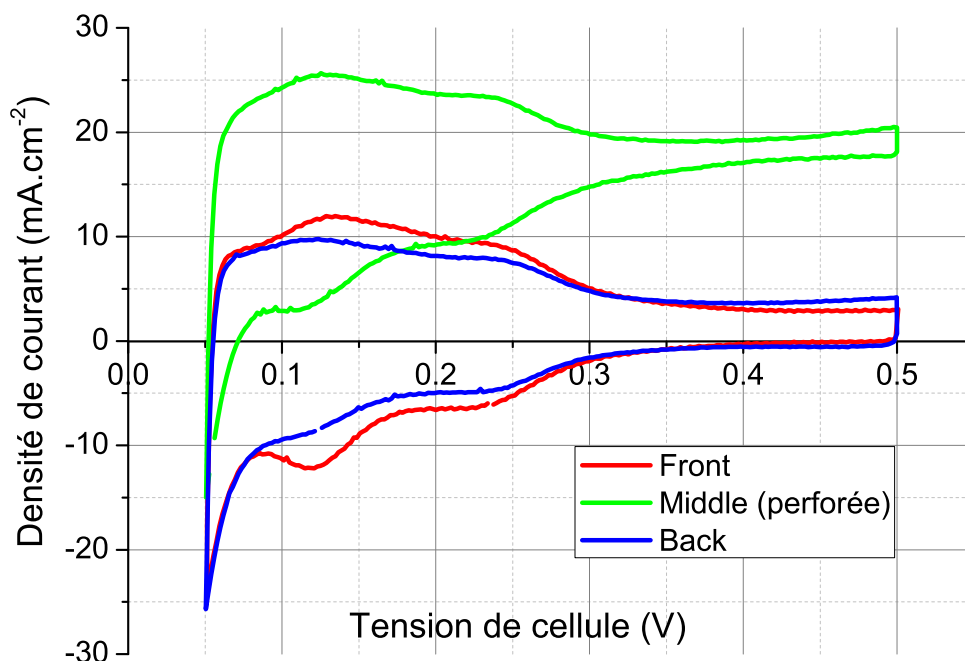


Figure 4.16: Voltammogrammes (VC, 30 mV.s⁻¹) des cellules du stack "Pinhole" en fin de test.

Crossover et court-circuit

Le crossover des cellules Front et Back du stack "Pinhole" a été évalué par CP au cours du vieillissement en stack puis, une fois celui-ci démonté et les cellules assemblées en configuration monocellule, par VLB. Les résultats sont comparés avec ceux de la monocellule référence dans la Fig. 4.17. L'erreur sur la densité de courant de fuite évaluée en stack a été estimée inférieure à 5%. Comme observé avec le stack REF2, la valeur du crossover des cellules du stack "Pinhole" affiche une dispersion importante, aucune tendance concernant l'évolution du crossover ne peut alors être dégagée. En fin de test, la voltammétrie linéaire confirme un crossover élevé et l'existence d'un court-circuit important au niveau de la cellule perforée, le crossover des autres cellules restant proche de 1 mA.cm⁻² (Fig. 4.18). Comme expliqué dans la sec. 2.2.2.2 et schématisé dans la Fig. 4.18 pour la cellule Middle, l'évaluation de la pente du voltammogramme des cellules a permis de déterminer la résistance de court-circuit de la cellule perforée à 100 Ω.cm² environ alors que la résistance des autres cellules était d'environ 1200 Ω.cm², valeur classique pour un AME sain [21]. Après correction de la contribution galvanique du court-circuit (équation 2.14), le crossover de cette cellule a été évalué à 15 mA.cm⁻² environ ce qui confirme l'idée que nous avons émise avec la Fig. 4.14, qui montrait une tension de cellule stable lors de l'application d'un créneau de ±15 mA.cm⁻².

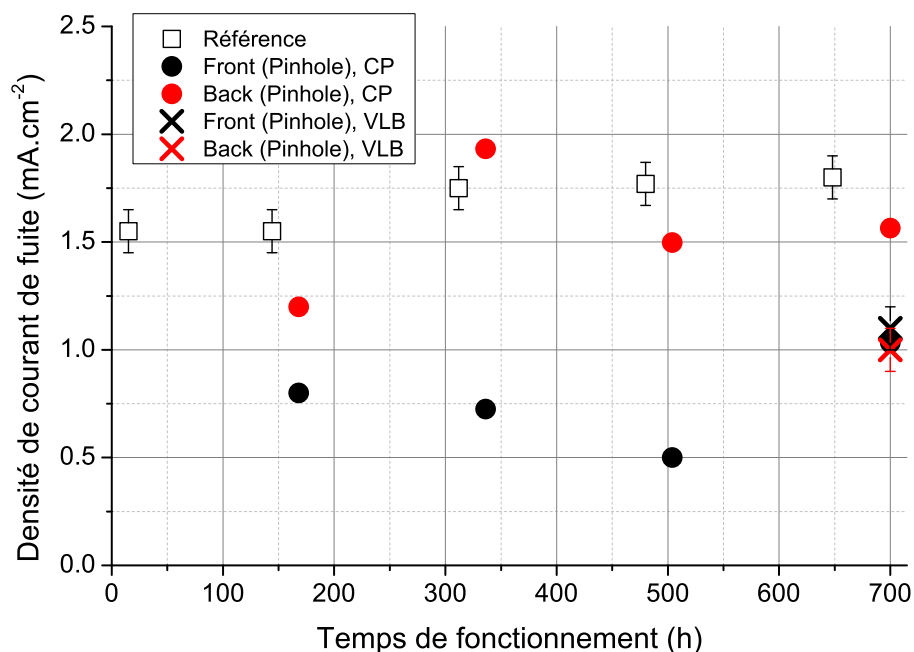


Figure 4.17: Densité de courant de fuite de la monocellule référence et des cellules Front et Back du stack "Pinhole" évaluée par VLB (2 mV.s⁻¹) et CP (9 mA.cm⁻²).

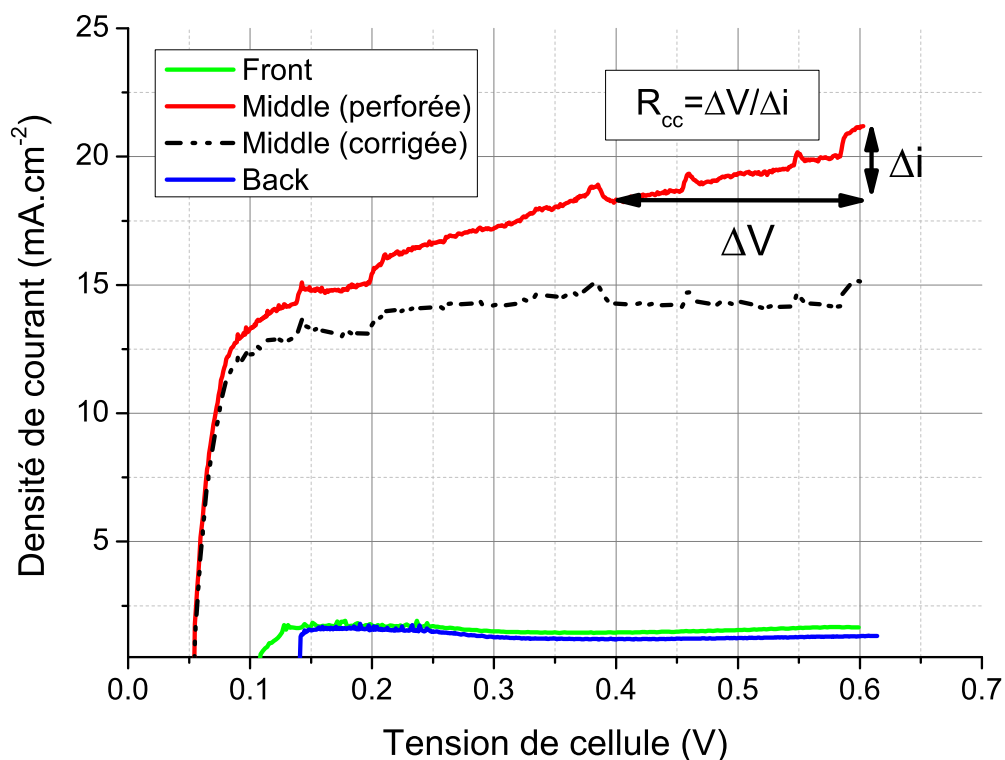


Figure 4.18: Voltammogrammes (VLB, 2 mV.s⁻¹) des cellules du stack "Pinhole" en fin de test.

4.2.5 Synthèse des résultats et conclusions préliminaires

Le pourcentage d'évolution des résistances ohmiques et de transfert de charge de la monocellule et des stacks REF1, REF2 et "Pinhole" sont présentés dans la Fig. 4.19. Avec les résultats obtenus sur les tests de longue durée, bien que ces stacks n'aient pas fonctionné pendant une même durée de temps et que certaines cellules de ceux-ci n'aient pas fonctionné de manière classique, des tendances moyennes peuvent être dégagées :

- La résistance ohmique décroît assez rapidement durant le conditionnement puis plus faiblement ensuite. La décroissance sur le long terme est attribué à l'amincissement de l'électrolyte [91].
- L'augmentation de la résistance de transfert de charge et la diminution de la surface électroactive de la cathode traduisent une dégradation de la couche active. A la vue des résultats obtenus (Fig. 4.19, bas), il est difficile de comparer le vieillissement en stack par rapport au vieillissement en monocellule.
- Rappelons que les résistances de transfert de charge des cellules des stacks REF1 et "Pinhole" ont présenté, après conditionnement, des évolutions en deux temps avec des changements situés à peu près aux même temps de fonctionnement.

En revanche, certains comportements se sont avérés singuliers :

- La cellule Back de REF2 a vu ses résistances diminuer très fortement (-40% environ) au cours du test; leurs valeurs initiales étaient très importantes par rapport aux valeurs habituellement observées.
- En termes de paramètres d'impédance, la cellule Middle du stack "Pinhole", pourtant percée 16 fois à l'aide d'une punaise, s'est comportée de manière identique à sa voisine Front. La présence de cette cellule dans le stack a principalement eu un impact sur la tension des cellules qui était très fluctuante et sur la perte de SEA des cellules adjacentes, plus importante par rapport à celle des cellules des autres stacks.
- Rappelons également le comportement en deux temps de la résistance ohmique de la cellule Back de ce même stack (Fig. 4.13, gauche).

Notons que les augmentations de R_{ct} des cellules de REF1 et de la monocellule sont assez proches malgré 400 h de fonctionnement supplémentaire pour cette dernière. La résistance de transfert de charge des cellules du stack "Pinhole" augmente deux fois moins rapidement que celles du stack REF1 (Fig. 4.19, bas).

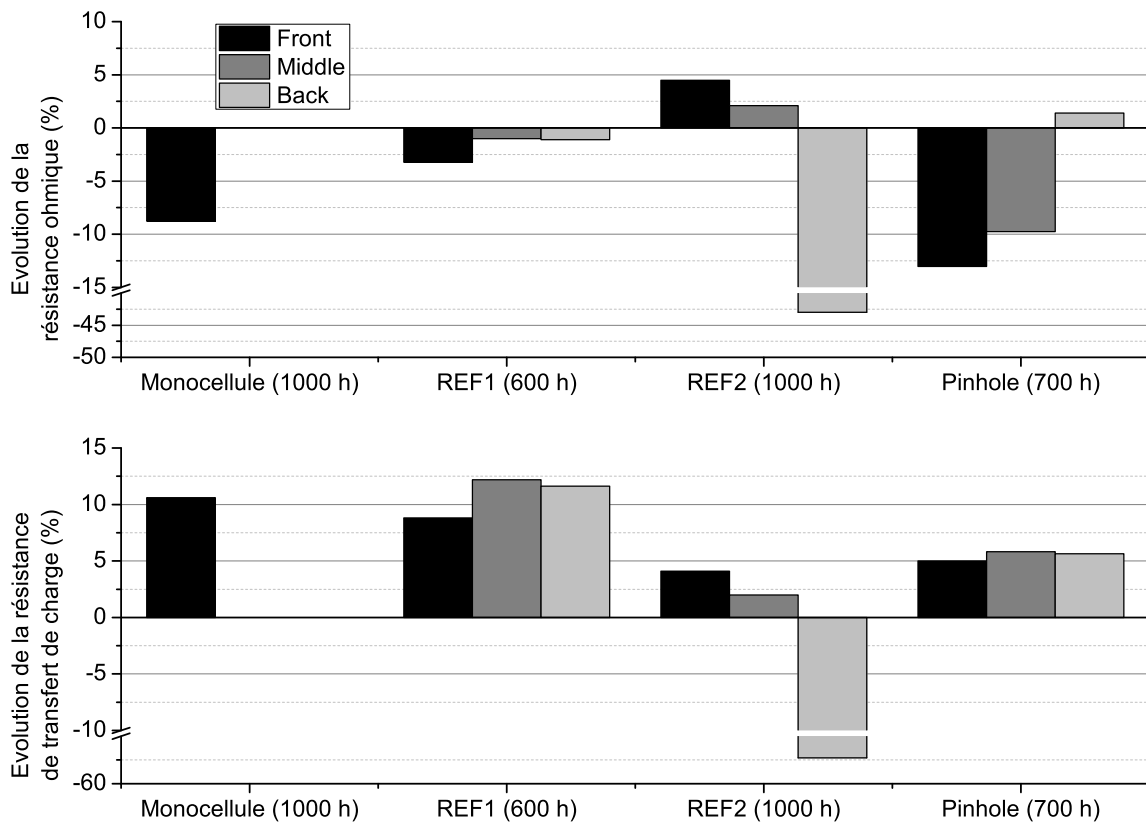


Figure 4.19: Evolution des résistances ohmiques (haut) et de transfert de charge (bas) au cours des tests de vieillissement à long terme de la monocellule référence et des stacks REF1, REF2 et "Pinhole". Pour le calcul du pourcentage d'évolution, les valeurs initiales et finales des résistances ont été choisies à 100 h (fin du conditionnement et début du test de vieillissement) et en fin de test respectivement.

La Fig. 4.20 présente une synthèse des résultats de mesure de surface active pour la monocellule et les stacks REF2 et "Pinhole". Aux termes de 1000 h de fonctionnement, les cellules de REF2 présentent une perte de SEA de 5 à 10% plus importante que la monocellule référence (Fig. 4.20). La perte relative de SEA est notablement plus importante pour les cellules du stack "Pinhole" même pour un temps de fonctionnement inférieur par rapport à ceux des autres stacks (Fig. 4.20). Cette perte plus importante ne se traduit pas au niveau de la résistance de transfert de charge (Fig. 4.19).

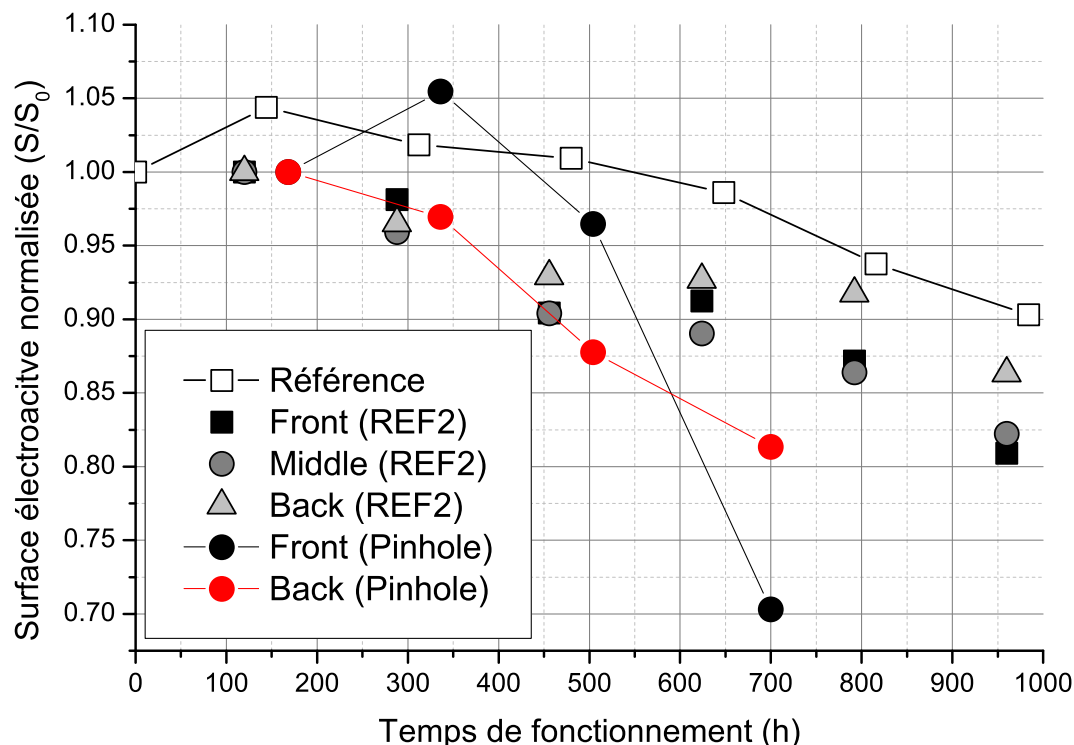


Figure 4.20: Surface électroactive normalisée de la monocellule référence et des cellules des stacks REF2 et "Pinhole".

Ces études préliminaires auront permis dans un premier temps de perfectionner le fonctionnement du banc d'essai ainsi que la routine logiciel pour l'étude du vieillissement à long terme des empilements. Dans un second temps, la chronopotentiométrie utilisée comme méthode de mesure de SEA et du crossover des cellules composant un stack a été testée. Pour valider nos résultats relatifs au stack "Pinhole" et bien que cela ait constitué une prise de risque en termes matériels, celui-ci a été démonté afin de caractériser par voltammétrie chaque cellule en configuration monocellule. La réussite de cette manipulation nous a permis d'acquérir une certaine confiance en ce qui concerne le montage/démontage d'un stack, confiance qui a été essentielle dans la réussite des travaux présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

4.3 Vieillessement hétérogène des cellules dans un stack

L'étude qui suit a pour objectif la caractérisation du vieillissement à long terme de deux stacks de trois cellules et de comprendre l'effet de la présence d'une cellule défectueuse au sein de l'un d'entre eux. Bien que petit par rapport aux systèmes utilisés sur le terrain pour la production d'énergie, les stacks de trois cellules représentent, rappelons-le, une première mise à l'échelle par rapport aux monocellules.

4.3.1 Protocole

Deux tests de vieillissement à long terme (1000 h) ont été effectués sur deux stacks de trois cellules. La Fig. 4.21 présente le schéma du protocole suivi pour les tests. Un stack a servi de référence (stack REF) pour comparaison avec le second (stack DEF) contenant une cellule défectueuse en position centrale (plus de précisions concernant cette cellule sont données dans le paragraphe suivant). Avant assemblage des stacks, les AME (type 2, anode et cathode en Pt/C, *cf.* Tab. 2.1) ont été conditionnés en configuration monocellule pendant 72 h à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ puis caractérisés électrochimiquement. Une fois assemblés, les stacks ont été montés sur le banc puis opérés pendant 930 h à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$. Pendant les tests, la SIE a permis d'évaluer la résistance de transfert de charge et la résistance ohmique des cellules et la CP le crossover et la SEA des cellules. Une courbe de polarisation a été effectuée en début et en fin de vie des stacks afin d'évaluer la perte de performance. Une fois les tests de vieillissement à long terme terminés, les stacks ont été démontés et les cellules assemblées en configuration monocellule pour caractérisation.

Le lecteur pourra remarquer que le stack REF de ce chapitre est également le stack utilisé dans le chapitre précédent.

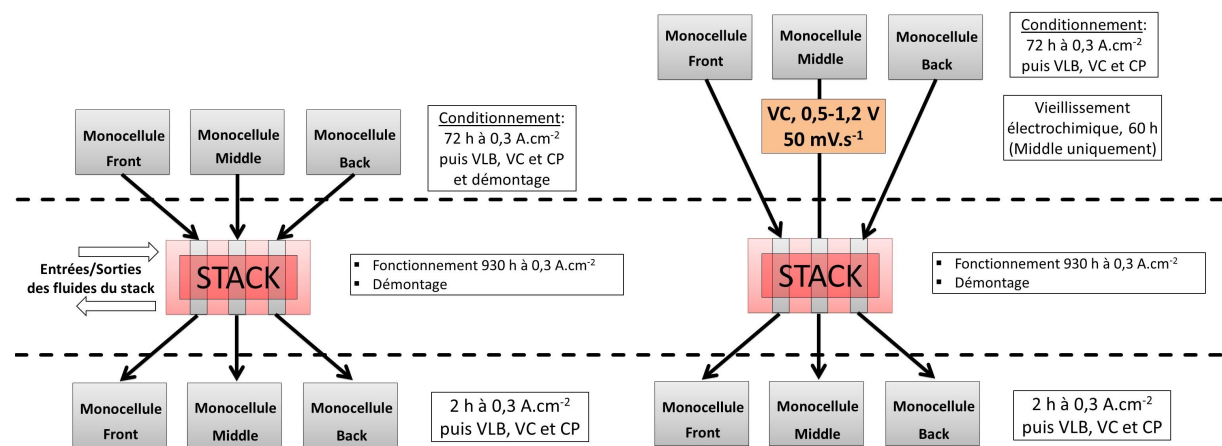


Figure 4.21: Schéma du protocole de l'étude sur le stack référence (gauche) et défectueux (droite).

4.3.2 Vieillessement électrochimique de la cellule défectueuse

Cette monocellule a été volontairement dégradée électrochimiquement pour pouvoir ensuite observer l'impact de sa présence dans le stack sur le vieillissement à long terme des cellules adjacentes. Une fois son conditionnement terminé (72 h à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$), la dégradation électrochimique de cet AME a été effectuée par voltammétrie cyclique (N_2/H_2 , 100% HR, 50 mV.s^{-1}) durant laquelle le potentiel de la cellule a été cyclé entre 0,5 et 1,2 V pendant approximativement 60 h. Les hauts potentiels sont connus pour accélérer grandement la dégradation du catalyseur, du support carboné et de la membrane [36,92] c'est pourquoi ce type de vieillissement a été choisi. Le cyclage a été estimé suffisant lorsque la surface électroactive de la cellule, évaluée régulièrement par VC ($0,05\text{-}0,8 \text{ V}$ à 30 mV.s^{-1}) avait atteint 60% de sa valeur initiale (Fig. 4.22), sa résistance de transfert de charge avait alors augmenté de 50%. Après le traitement électrochimique, des mesures par VLB n'ont montré aucun changement significatif du crossover de l'hydrogène, sa valeur étant restée autour de 1 mA.cm^{-2} , valeur classique pour un AME non altéré.

Dans la suite, cette cellule sera appelée cellule "défectueuse" en opposition aux cinq autres cellules, dites "saines", utilisées pour les essais.

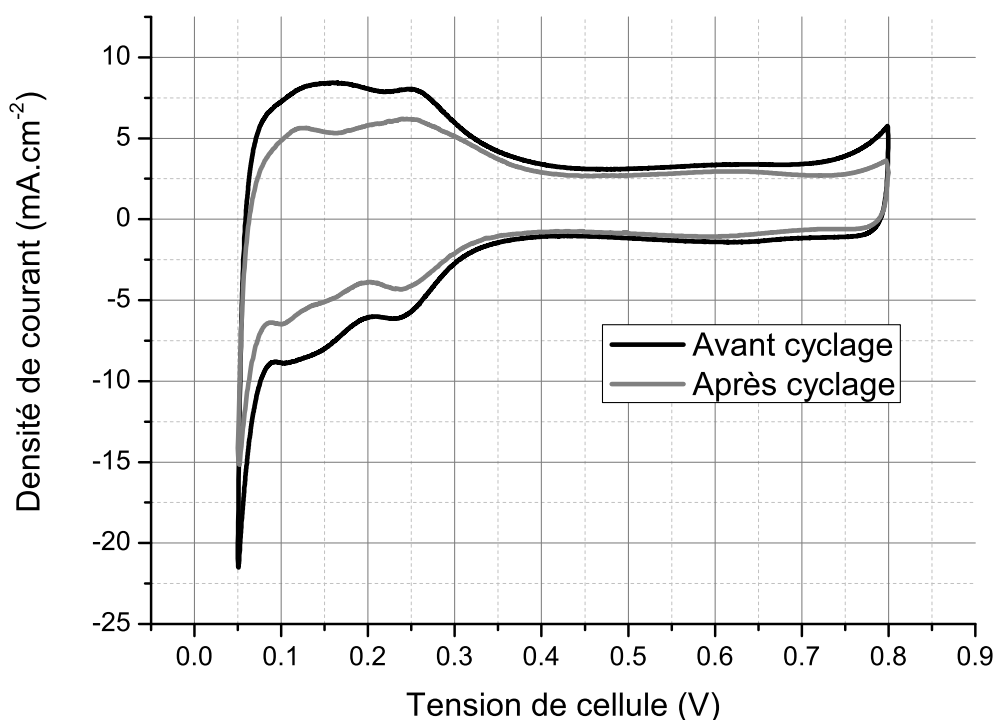


Figure 4.22: Voltammogramme (30 mV.s^{-1} , N_2/H_2 , 100% HR) de la cellule défectueuse avant et après cyclage en potentiel.

4.3.3 Performance monocellule/stack avant les tests à long terme

Les paramètres électrochimiques des différentes cellules ont été évalués en monocellule après les 72 h de conditionnement pour les cellules saines et après le cyclage en potentiel pour la cellule défectueuse. En stack, les paramètres ont été mesurés quelques heures après le début du test de vieillissement à long terme (Fig. 4.23).

Toutes les cellules présentent une résistance ohmique plus faible en stack. Les trois cellules utilisées pour le stack DEF montrent une plus grande disparité dans les valeurs de R_{ohm} en particulier en monocellule. Deux hypothèses peuvent être avancées : (i) différences stochastiques congénitales entre les AME reçus du fournisseur et/ou (ii) conditionnement incomplet même après 72 h de fonctionnement. De plus, bien que le même couple ait systématiquement été appliqué à tous les assemblages (5 N.m), le contact électrique entre les différentes couches et éléments doit dépendre de la configuration (stack ou monocellule) dans laquelle on se trouve. Il est probable que des changements aient pu naître lors des opérations successives de pressurisation/dépressurisation des AME et d'hydratation/déshydratation des membranes lors du montage ou du démontage des assemblages.

La transition monocellule/stack a causé une augmentation de la résistance de transfert de charge de 10 à 30 $m\Omega.cm^2$ (soit de 5 à 15%) des cellules saines et d'environ $0,2\Omega.cm^2$ (soit de 80%) pour la cellule défectueuse. Ce comportement n'a pu être expliqué jusqu'à présent.

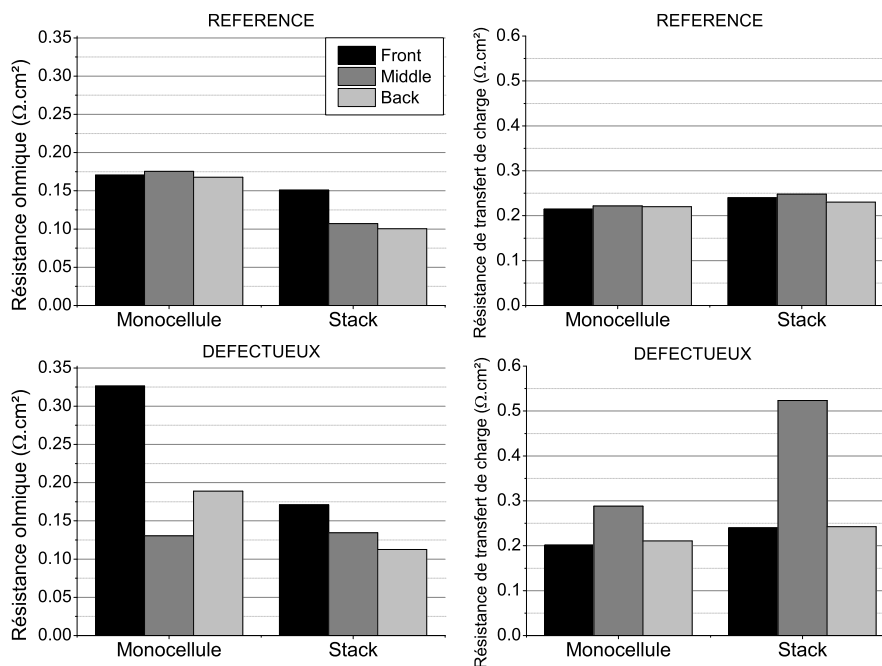


Figure 4.23: Résistance ohmique (gauche) et résistance de transfert de charge (droite) des cellules du stack référence et défectueux en début de vie. Comparaison des configurations monocellule et stack.

Les courbes de polarisation en début de vie pour les deux configurations sont présentées dans la Fig. 4.24. Après 72 h de conditionnement, les monocellules REF présentent des performances similaires. En revanche, une fois montées en stack, celles-ci ont tendance à se comporter différemment : les performances des cellules Back et Middle semblent améliorées par rapport à celles de la cellule Front. On constate lors du passage en stack que la résistance de transfert de charge augmente de $25 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ environ pour les cellules Middle et Back et R_{ohm} chute d'environ $70 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, ce qui correspond à une chute de la surtension de 50 mV à $0,7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Concernant le stack défectueux, de manière attendue, les performances des cellules saines sont nettement supérieures à celles de la cellule défectueuse (Fig. 4.23). Celle-ci affiche les mêmes performances en monocellule et en stack bien que (i) R_{ohm} ne change pas et (ii) R_{ct} est beaucoup plus importante (+60%) en stack. La variation de ces deux paramètres électrochimiques n'est donc probablement pas susceptible d'expliquer entièrement les changements observés au niveau des performances. Concernant les cellules saines du stack défectueux, le passage en stack engendre une augmentation faible de R_{ct} et une diminution importante de R_{ohm} , les différences de performances observées entre les deux configurations sont alors principalement dues à des changements au niveau des pertes ohmiques (ceci est bien visible pour la cellule Front du stack DEF).

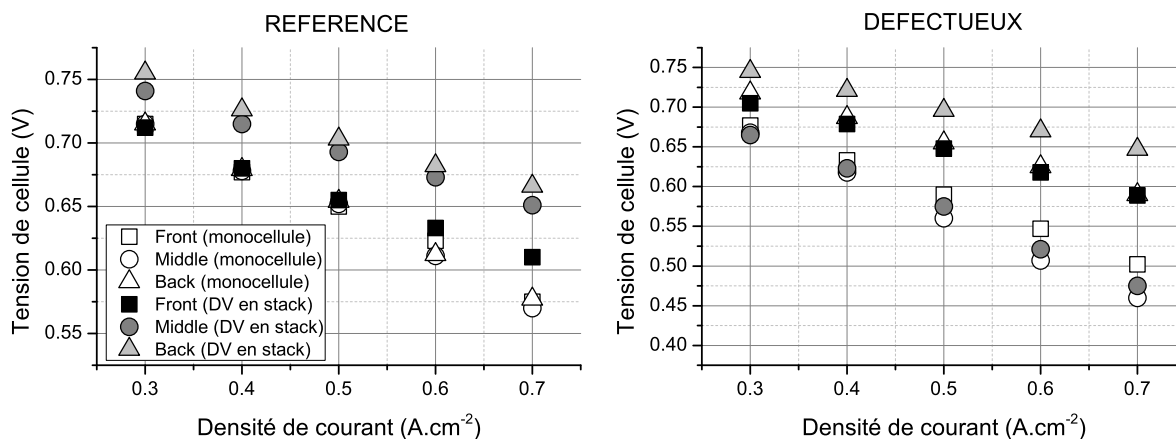


Figure 4.24: Courbes de polarisation des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite) en début de vie. Comparaison des configurations monocellule et stack.

4.3.4 Tests à long terme

Après le conditionnement en monocellule, les stacks ont été assemblés et opérés pendant 930 h à $0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Lors du tracé des courbes de polarisation, après les 30 min d'imposition du courant, une spectroscopie d'impédance électrochimique a été effectuée afin d'évaluer les paramètres électrochimiques des cellules en fonction de la densité de courant appliquée. Les résultats du stack référence et du stack défectueux en début de vie sont présentés dans la Fig. 4.25. Malgré des valeurs relativement différentes à $0,3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, une bonne homogénéité des valeurs de R_{ct} des cellules du stack REF est observée au-delà de cette densité de courant. La résistance de transfert de charge décroît avec le courant appliqué,

résultat en accord avec 2.2. Dans le stack DEF, au-delà d'une certaine valeur de densité de courant, la résistance de transfert de charge de la cellule défectueuse montre une augmentation. Ce résultat suggère que la valeur de résistance que nous évaluons selon la méthode décrite dans le chapitre 2 comprend également une contribution liée aux phénomènes de transport de matière. De son côté, R_{ct} de la cellule Front montre un comportement plus proche des valeurs des R_{ct} du stack référence.

Les résistances ohmiques des cellules montrent une légère décroissance lorsque le courant augmente (Fig. 4.25) : à plus fort courant, plus d'eau et de chaleur sont produites ce qui doit légèrement améliorer la conductivité protonique de la membrane [88]. Yuan *et al.* [102] ont mesuré la résistance ohmique des cellules d'un stack (6 cellules) à différentes densités de courant et ont observé une plus grande variance à faible densité de courant suggérant une hydratation plus hétérogène des cellules au sein du stack. Il a été observé que les cellules centrales avaient une résistance ohmique plus faible probablement à cause de leur température plus élevée par rapport aux cellules situées aux extrémités du stack. Sur le long terme, les cellules moins bien hydratées vont subir une dégradation plus importante; à faible courant, une variance élevée au niveau des résistances ohmiques indique que la durée de vie du stack sera impactée par des hétérogénéités de vieillissement plus importantes.

Pour les deux stacks, les valeurs des résistances ohmiques sont ordonnées selon leur position dans le stack : $R_{ohm}(Front) > R_{ohm}(Middle) > R_{ohm}(Back)$. Ceci dit, étant donné la petite taille des stacks, il est difficile de conclure quant à l'influence réelle de la position des cellules dans ceux-ci, d'autres phénomènes d'ordre aléatoire entrant probablement en jeu.

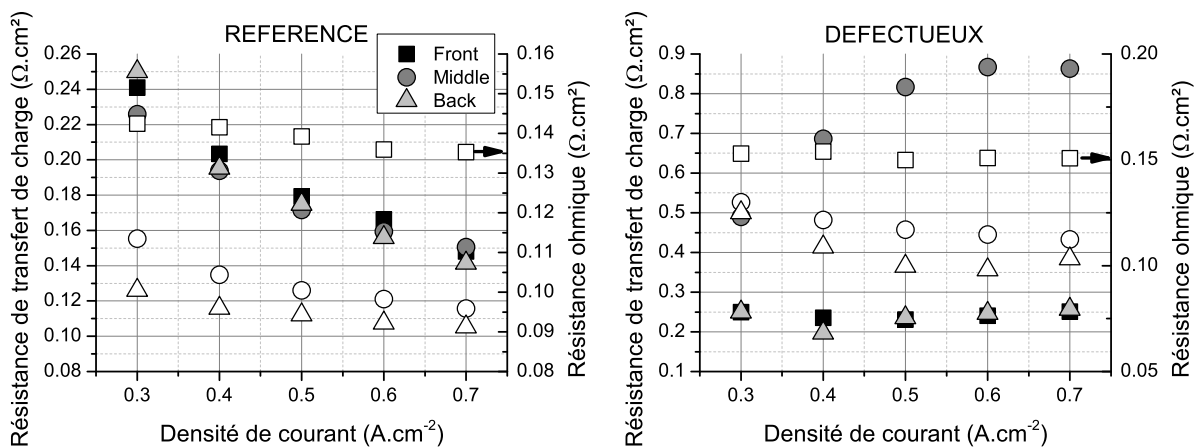


Figure 4.25: Résistance de transfert de charge à 0,3 A.cm⁻² (symboles pleins) et résistance ohmique (symboles blancs) des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite) en début de vie.

Les courbes de polarisation effectuées en début et fin de vie ont permis d'évaluer les changements au niveau des performances (Fig. 4.26). Notons que les différences de valeurs observées pour $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ entre la Fig. 4.23 et la Fig. 4.25 sont principalement dues à l'erreur faite lors de l'évaluation numérique des paramètres. Pour les deux stacks, la cellule Back présente la perte de performance la plus prononcée : environ 50 mV à $0,7 \text{ A.cm}^{-2}$. Une augmentation importante des résistances de transfert de charge de ces cellules ont eu lieu après 1000 h de fonctionnement (Fig. 4.27) : $+60\%$ et $+65\%$ pour les stacks REF et DEF respectivement (Tab. 4.2). Ces augmentations sont environ deux fois supérieures à celles des autres cellules saines. Comme il le sera explicité lors de l'observation des résistances ohmiques, les cellules Back semblent subir un vieillissement en deux temps avec une transition située vers 500 h de fonctionnement. Pour cela, deux valeurs sont indiquées dans le Tab. 4.2.

Le peu de changement observé entre les courbes de polarisation des cellules Front en début et en fin de vie est partiellement dû à deux phénomènes antagonistes dont les effets se compensent de manière plus ou moins prononcés : (i) l'augmentation de la résistance de transfert de charge (Tab. 4.2) montre que les surtensions liées à l'ORR sont plus importantes alors que (ii) la diminution de la résistance ohmique indique que les pertes associées ont déçu. Pour la cellule Middle du stack REF des changements sont visibles car la faible diminution de la résistance ohmique (-6%) n'a pu compenser l'importante augmentation de la R_{ct} ($+34\%$).

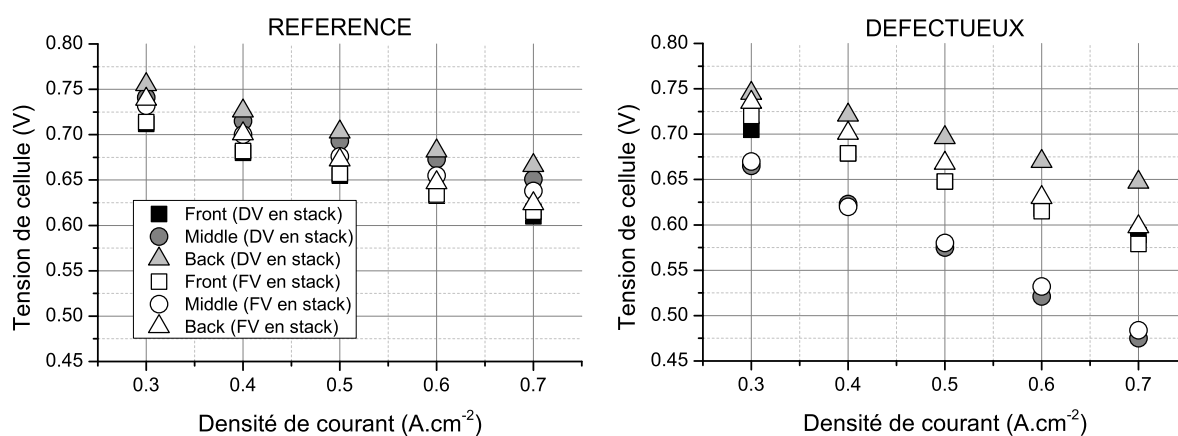


Figure 4.26: Courbes de polarisation des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite) en début (DV) et fin (FV) de vie.

Tableau 4.2: Variation de la résistance de transfert de charge à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et de la résistance ohmique sur les 1000 h de fonctionnement. Pour la cellule Back, (1) et (2) indique la première et deuxième moitié du test respectivement.

	Front		Middle		Back	
	R_{ohm}	R_{ct}	R_{ohm}	R_{ct}	R_{ohm}	R_{ct}
Stack référence	-11%	$+31\%$	-6%	$+34\%$	$-6\%^{(1)}, +14\%^{(2)}$	$+10\%^{(1)}, +55\%^{(2)}$
Stack défectueux	-8%	$+20\%$	-8%	$+10\%$	$-5\%^{(1)}, +9\%^{(2)}$	$+7\%^{(1)}, +53\%^{(2)}$

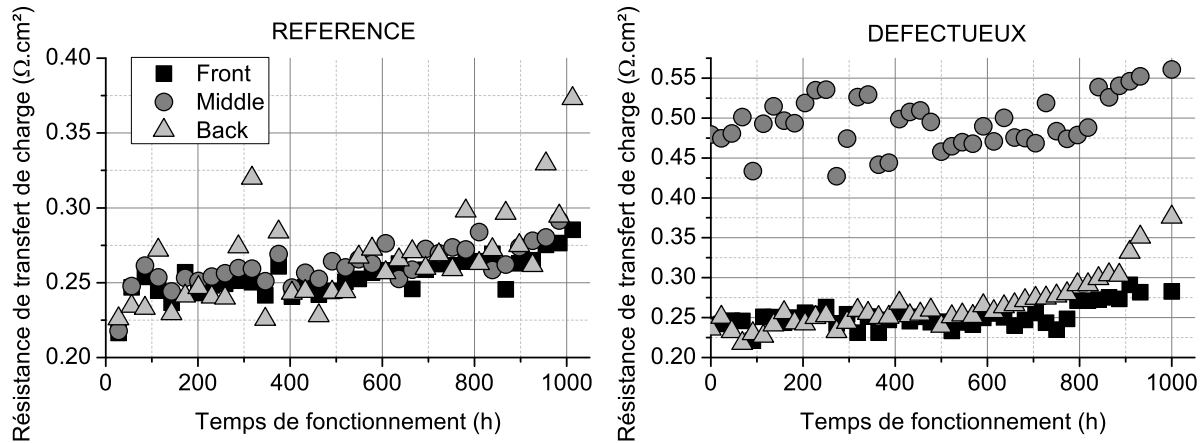


Figure 4.27: Résistance de transfert de charge à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite).

Durant la première moitié du test, la résistance ohmique des cellules Front et Middle décroît, phénomène souvent associé à l'amincissement de l'électrolyte [91]. En revanche, bien que suivant la tendance des autres cellules durant la première moitié du test, la résistance ohmique des cellules Back augmente sur la deuxième moitié de celui-ci (Fig. 4.28). Ce phénomène a déjà été mentionné dans la sec. 4.2.4 pour la cellule Back également. Nous avons alors émis l'hypothèse que la tendance observée semblait traduire (i) une déshydratation lente mais progressive de la membrane et/ou (ii) une dégradation de la couche catalytique accompagnée d'une délamination qui provoquerait un accroissement de la résistance de contact. Cette deuxième proposition sera discutée dans la section suivante comme plusieurs observations semblent soutenir cette idée.

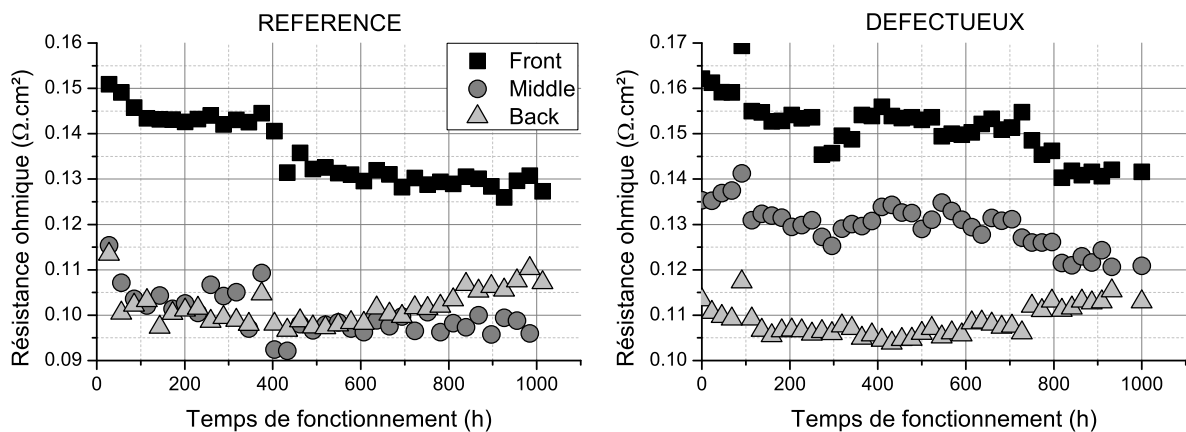


Figure 4.28: Résistance ohmique des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite).

Surface électroactive

La surface électroactive des cellules a été évaluée par VC en configuration monocellule en début et en fin de vie et par CP en stack au cours des tests de vieillissement (Fig. 4.29). Comme il a été observé pour les paramètres d'impédance, la décroissance de la SEA du stack référence suit deux tendances. D'une part, la SEA des cellules Front et Middle décroît pour atteindre une perte de 8% environ en fin de test (soit $20 \text{ cm}^2\text{Pt.cm}^{-2}$). La cellule Back suit la tendance des autres cellules pendant les 500 premières heures de fonctionnement mais la dégradation s'accélère ensuite; la perte relative de SEA en fin de test atteint environ 17% (soit $40 \text{ cm}^2\text{Pt.cm}^{-2}$), valeur déjà évoquée dans la sec. 3.5.4 du chapitre précédent.

Pour le stack défectueux, la perte relative de SEA de la cellule Front est proche de celle des cellules Front et Middle de REF (5% environ) alors qu'elle atteint 30% pour les cellules Middle et Back. Au niveau des valeurs absolues, ces valeurs correspondent à des pertes de 10, 30 et $60 \text{ cm}^2\text{Pt.cm}^{-2}$ pour la cellule Front, Middle et Back respectivement. Au regard du comportement de la cellule Front dans le stack de référence, la cellule Front de l'autre stack ne semble pas avoir été affectée par la présence de la cellule défectueuse. Par rapport à la cellule Back du stack référence, la cellule Back du stack DEF perd 10% de SEA supplémentaire. Les pertes de SEA légèrement plus importantes qu'affiche la cellule défectueuse seront discutées plus tard. En fin de compte, la dégradation plus importante de la cathode des cellules Back est confirmée par une perte plus importante de SEA. Au regard des différentes pertes observées sur les cellules ayant fonctionné "normalement" (7% pour les cellules Front et Middle de REF et 5% pour la cellule Front de DEF), nous pouvons affirmer qu'une différence de 10% au niveau de la perte de SEA entre les cellules Back de REF et DEF est significative et ne correspond nullement à la dispersion habituellement observée entre les résultats des tests de vieillissement. L'effet de la présence de la cellule défectueuse sur la perte de SEA de la cellule Back est donc confirmé.

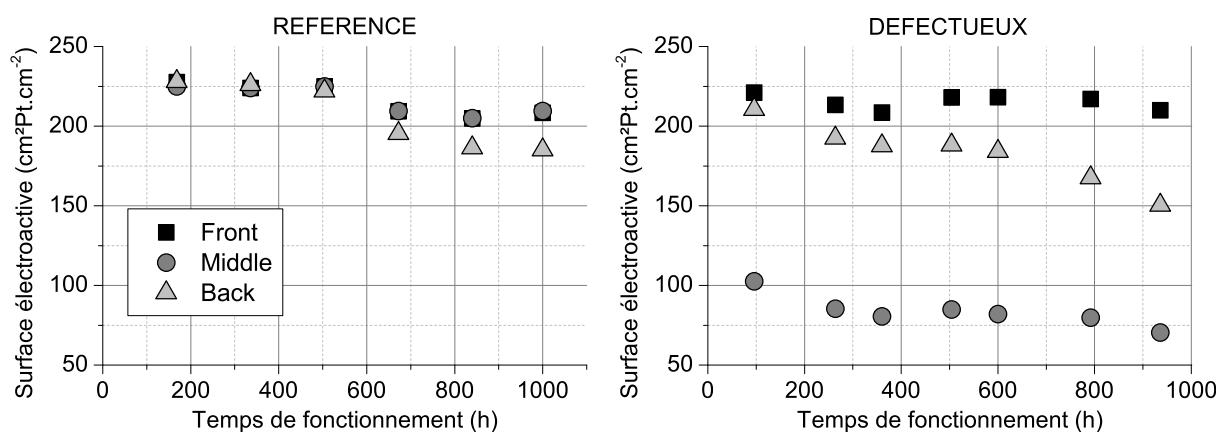


Figure 4.29: Surface électroactive absolue des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite) évalué par CP (9 mA.cm^{-2}).

Crossover

La Fig. 4.30 présente l'évolution du crossover estimé en stack par CP au cours du vieillissement. Les mesures faites par VLB en monocellule avant et après fonctionnement en stack sont également présentées pour comparaison. L'erreur relative sur la détermination de la densité de courant de fuite en stack a été estimée inférieure à 5%. Mise à part la cellule Back de DEF dont le crossover augmente de 15% environ, le crossover des cellules saines de REF et DEF augmente de moins de 7% durant le test, ce qui n'est pas significatif. Concernant la cellule défectueuse, après environ 500 h de fonctionnement, le crossover montre une augmentation soudaine de 50% environ, suggérant l'apparition d'une perforation ou d'une déchirure à travers la membrane. Malgré ce que nous avons vu précédemment dans la Fig. 4.26, la courbe de polarisation de cette cellule en fin de vie n'a présenté aucune perte de performance.

La différence entre les valeurs obtenues par CP et par VLB a déjà été évoquée dans le chapitre précédent : les valeurs déterminées par CP en stack sont systématiquement plus élevées. L'écart observé en début de test est d'environ $0,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (soit 30%) et peut atteindre en fin de test $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (soit 60%) pour la cellule Back du stack DEF.

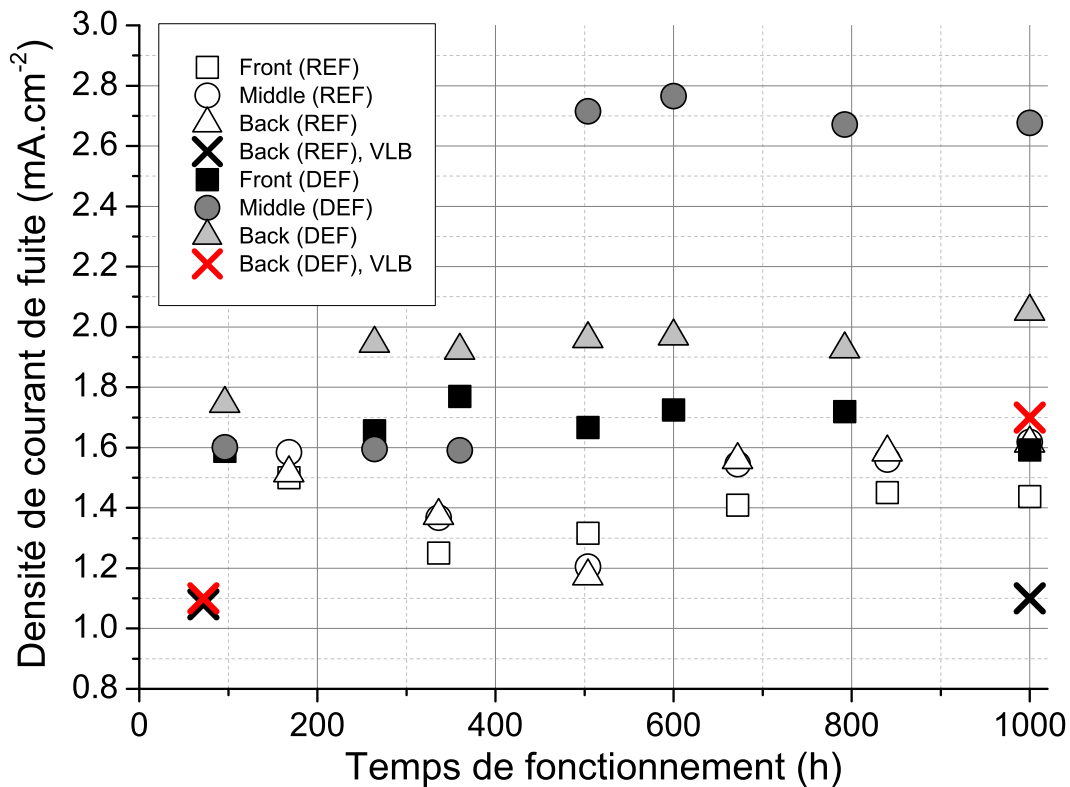


Figure 4.30: Crossover des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite) estimé par CP et VLB.

La VLB effectuée pour cette cellule après démontage du stack confirme un crossover plus important qu'en début de vie et la présence d'un court-circuit entre les électrodes marqué par l'apparition d'une pente positive après 0,4 V dans le voltammogramme (Fig. 4.31). La défaillance précoce de la membrane est probablement due au prétraitement électrochimique auquel l'AME a été exposé (cyclage en potentiel jusqu'à 1,2 V) avant le test de vieillissement. L'évolution de la résistance de court-circuit sera discutée dans la prochaine section.

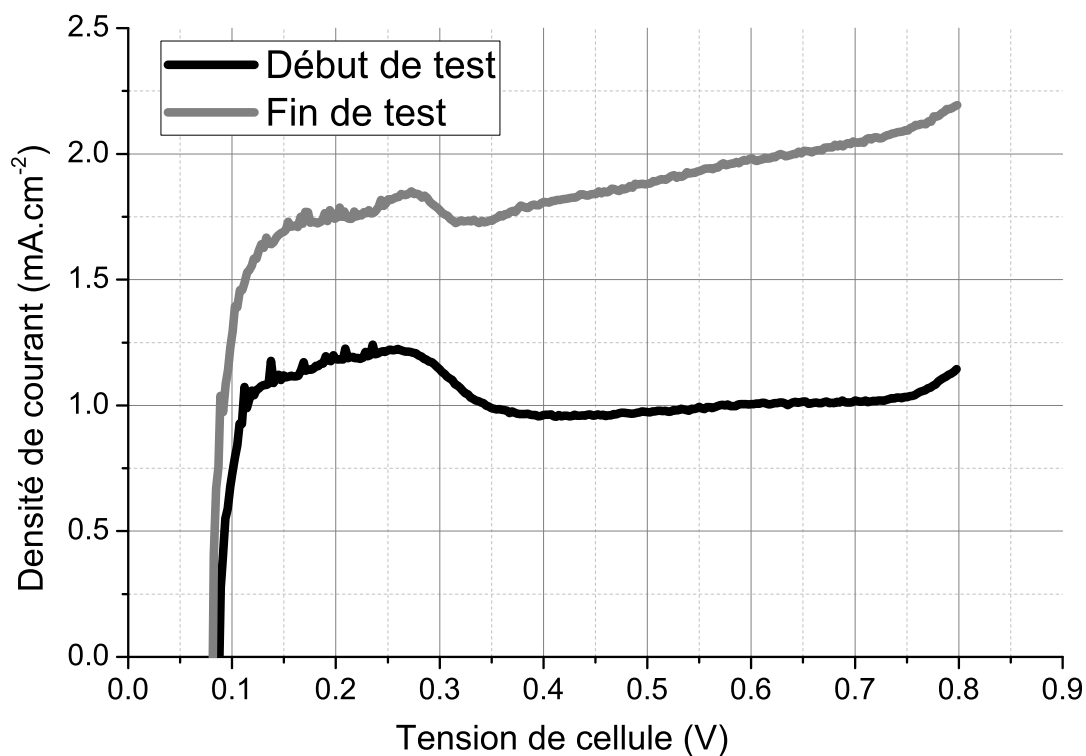


Figure 4.31: Voltammogramme (VLB, 2 mV.s⁻¹) de la monocellule défectueuse (stack DEF) en début et fin de test.

Résistance de court-circuit

Comme expliqué dans le chapitre 2 sec. 2.2.2.2, les voltammogrammes obtenus à partir des VLB effectuées en monocellule ont permis d'évaluer les résistances de court-circuit avant et après les tests à long terme (Fig. 4.32). Dans chacun des stacks, la valeur de la résistance d'une des cellules est particulièrement plus importante que celle des deux autres : environ $3500 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ alors que les autres sont aux environs de $2000 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$. Cette singularité ne semble pas dépendre de la position dans le stack, et est probablement due aux différences stochastiques congénitales entre les éléments constituant la cellule.

Après les tests à long terme, la résistance de court-circuit de la cellule Front de REF affiche une diminution d'environ 35% alors que celle des autres cellules saines de REF et DEF diminuent de 8 à 16% selon les cellules. En ce qui concerne la cellule défectueuse, la résistance de court-circuit chute de manière importante (70%) au cours du test, confirmant l'établissement d'un contact électrique plus prononcé entre les électrodes de cette cellule.

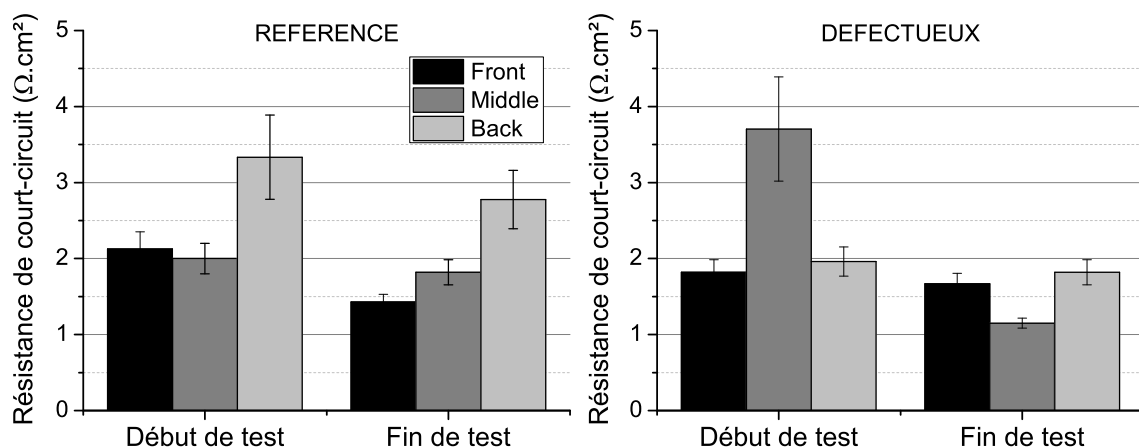


Figure 4.32: Résistance de court-circuit des cellules du stack REF (gauche) et du stack DEF (droite) en début et fin de test évaluées à partir de la pente du voltammogramme de la VLB.

4.3.5 Conclusion et perspectives

Le vieillissement hétérogène au sein de deux stacks de trois cellules a été étudié à l'aide de techniques électrochimiques in-situ. Celles-ci nous ont permis d'obtenir des informations déterminantes sur le comportement individuel des cellules pendant le fonctionnement à long terme. En particulier, une augmentation de la résistance de transfert de charge et une diminution de la résistance ohmique ont été mises en évidence durant la transition monocellule/stack, indiquant un probable changement dans la gestion de l'eau au sein de la structure de l'AME dû aux différentes pressurisations/dépressurisations ayant eu lieu au cours des différents montages/démontages des assemblages. Après 1000 h de fonctionnement, les cellules Front et Middle de REF et Front de DEF ont montré des résultats comparables en termes de vieillissement. Les cellules Back des deux stacks ont présenté une augmentation beaucoup plus importante de leur résistance de transfert de charge et une perte plus élevée de leur SEA confirmant un vieillissement hétérogène au sein des stacks. L'augmentation de la résistance ohmique de ces cellules après 500 h de fonctionnement semble confirmer une dégradation plus importante de la couche active, avec une possible délamination des électrodes. Finalement, à part la SEA, aucun autre paramètre électrochimique ne semble avoir été affecté visiblement par la présence de la cellule défectueuse.

Ces études constituent le lien entre d'une part les études en demi-pile ou en monocellule ayant pour but d'évaluer les performances et/ou la dégradation des matériaux et d'autre part les études sur des systèmes réels mettant plus souvent l'accent sur la caractérisation des performances que sur l'analyse du comportement individuel des cellules le composant. Ces recherches mettent en valeur l'expérience et le savoir-faire que nous avons pu acquérir au fur et à mesure des tests en stack, d'une part en matière de montage/démontage d'assemblages et de fonctionnement à long terme et d'autre part en matière de caractérisation électrochimiques afin de pouvoir suivre l'évolution des propriétés et des aptitudes de chaque cellule, ce qui contribue à l'amélioration de l'analyse de la défaillance éventuelle du système pile à combustible.

La gamme de densité de courant utilisée dans le protocole de ce chapitre a été choisie large pour étudier le comportement de la cellule aux alentours d'une valeur souhaitée. Cependant, dans un contexte plus appliqué où l'évaluation de l'état de santé du système, période durant laquelle celui-ci ne fournit aucune puissance, doit être la plus courte possible, une attention particulière pourrait être portée sur la réduction du temps de caractérisation par CP par minimisation de la plage de densité de courant imposée pour laquelle la totalité des cellules du système sont caractérisées.

Conclusion générale

Cette thèse aborde la problématique de la caractérisation des stacks de type PEM dans un contexte de vieillissement hétérogène des cellules qui le composent. Par rapport aux précédentes études effectuées en monocellule au sein du laboratoire, le passage à un système composé de trois cellules a permis de mettre en valeur les problèmes de caractérisation liés à la configuration électrique des cellules et à l'hétérogénéité de leur fonctionnement. Nous avons ainsi pu montrer que les techniques de caractérisation en contrôle de courant sont mieux adaptées à ces systèmes. En particulier, la chronopotentiométrie comme méthode de mesure de surface active des cellules d'un stack a ainsi pu être validée au cours d'un vieillissement à long terme. Celui-ci a permis de mettre en valeur et de caractériser une limitation majeure dans la durée de vie des stacks : la dégradation hétérogène des cellules. Cette thèse a conduit à la création d'une routine Matlab[®] permettant de traiter les données de la chronopotentiométrie pour la mesure de surface active. Cette routine, une fois maîtrisée, permet de calculer très rapidement, à partir des fichiers bruts de la chronopotentiométrie, les paramètres évoqués dans le troisième chapitre. Ce programme s'est avéré être essentiel dans la compréhension et l'optimisation du traitement du signal brut. Rappelons qu'au début de cette thèse, le traitement des données se faisait manuellement ce qui rendait l'opération très chronophage et opaque en termes de compréhension. Cette routine pourra servir à l'équipe pour de futures études en monocellule ou stack durant lesquelles la surface électroactive et le crossover d'une ou plusieurs cellules doivent être évalués.

Par rapport aux études en monocellule, ces études en stack ont constitué un "scale-up" permettant de se rapprocher un peu plus des systèmes réels. Cela dit, le nombre de cellules constituant les stacks étudiés dans ce document n'a probablement pas permis de faire apparaître les problèmes liés à un système constitué de plusieurs dizaines de cellules, notamment la perte de charge le long du stack. Les prochaines études sur le sujet devront être effectuées sur des systèmes plus volumineux avec conscience des contraintes liées à l'application sur le terrain et connaissance des attentes en termes de performances et de durabilité. Pour cela, une collaboration avec un industriel sera probablement nécessaire.

Les techniques électrochimiques de caractérisation des piles à combustible constituent des outils importants dans le développement et le fonctionnement à long terme de ces systèmes. D'une part, à l'échelle du laboratoire, ces techniques permettent l'évaluation des performances et de la durabilité des matériaux ainsi qu'une optimisation de leur mise en forme. D'autre part, une fois le système en fonctionnement, ces techniques permettent de rendre compte de l'état de santé du système afin d'optimiser ses performances et/ou sa durabilité. Leur caractère peu perturbant et leur rapidité d'exécution en font des techniques particulièrement adaptées en conditions réelles de fonctionnement c'est pourquoi une attention particulière doit être focalisée sur le développement et l'optimisation de ces techniques.

Par rapport à la durée de vie attendue d'un système PEMFC, c'est à dire plusieurs milliers d'heures pour les applications automobiles et plusieurs dizaines de milliers d'heures pour les applications stationnaires, la durée des tests de vieillissement présentés ici ne représente en fin de compte que le début de vie du système mais pour des raisons évidentes de calendrier, une thèse ne durant "que" trois ans, un compromis a dû être trouvé entre nombre de tests effectués et durée de ceux-ci. Les tests de vieillissement accélérés permettraient de répondre en partie au besoin d'évaluer dans une période de temps la plus courte possible la durabilité des systèmes, mais les tests en conditions réelles feront toujours office d'étape obligatoire pour la validation d'une technologie. Pour cela, les retours d'expériences concernant le fonctionnement des systèmes sur le terrain constitue une excellente opportunité d'obtenir des informations sur le vieillissement.

Les résultats présentés dans ce document mettent également en valeur certaines difficultés rencontrées dans les études du vieillissement des PEMFC. La variabilité des propriétés électrochimiques congénitales des AME et le montage manuel des assemblages sont des paramètres susceptibles de conditionner la dégradation à long terme d'un assemblage et donc les résultats obtenus. Ainsi, même un test référence a ses propres limites c'est pourquoi la comparaison des données doit être faite avec précaution et conscience de la variabilité existante. Pour évaluer celle-ci de manière rigoureuse, plusieurs tests auraient dû être effectués dans des conditions identiques. Cela n'a pu être conduit à l'échelle du laboratoire.

Annexe 1

La capacité de double couche et le crossover sont des paramètres estimés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire du tracé $i_{\text{tot}}(V_{\text{plateau}})=f(v_b)$ dans le cas d'une voltammétrie cyclique ou du tracé $C_a=f(1/v_a)$ dans le cas d'une chronopotentiométrie. Dans le tracé, notons x_i et y_i les $i^{\text{ème}}$ valeurs des abscisses et ordonnées respectivement. Si n est le nombre de point sur le graphe, l'écart-type de la population des x_i est défini selon :

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

où \bar{x} est défini comme la moyenne des x_i :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

La covariance est définie comme :

$$\sigma_{xy} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})$$

Le coefficient de corrélation linéaire mesure la qualité de la régression linéaire et est défini comme :

$$R = \sqrt{\frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma_x^2 \sigma_y^2}}$$

Pour la régression linéaire (Fig. A1), notons a et b respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression. Les erreurs sur l'évaluation de la pente et de l'ordonnée à l'origine sont définies selon [103] :

$$\varepsilon_{\text{pente}} = \frac{\sigma_y \sqrt{1 - R^2}}{\sigma_x \sqrt{n - 2}}$$

$$\varepsilon_{\text{origine}} = \frac{\sigma_y \sqrt{(1 - R^2) \sum_{i=1}^n x_i^2}}{\sigma_x \sqrt{n - 2}}$$

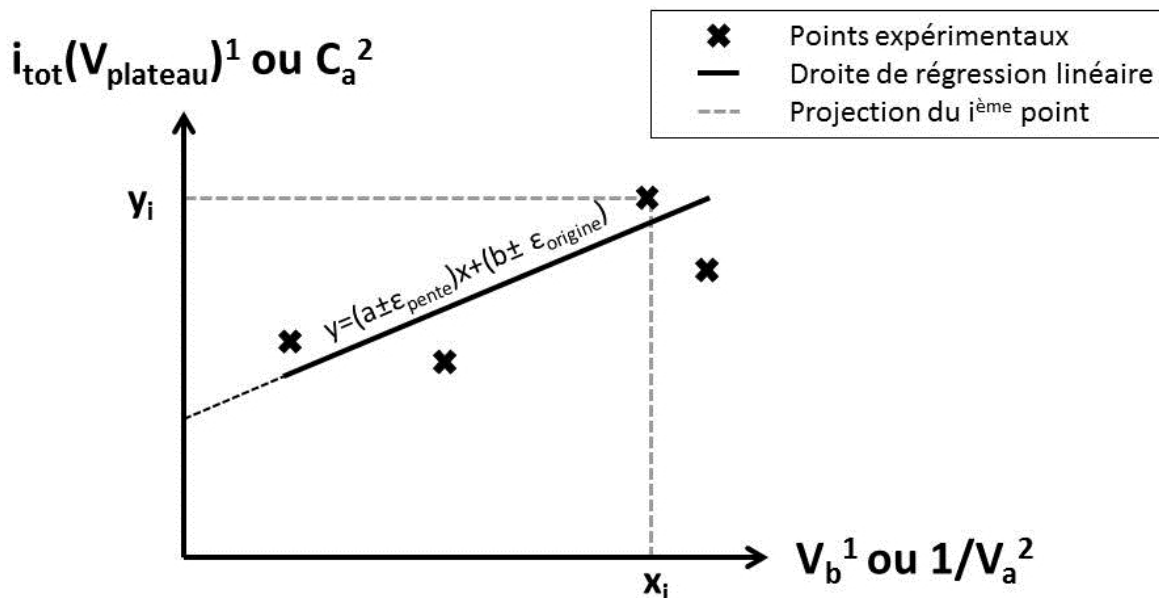


Figure A1. Schéma de la régression linéaire. Les exposants 1 et 2 précisent que les données proviennent de voltammétries cycliques ou de chronopotentiométries respectivement.

Les Annexes 2, 3 et 4 qui suivent sont constituées de trois publications, fruits de mon travail collaboratif avec B. T. Huang. Les deux premières publications concernent le vieillissement par cyclage en humidité de l'air. La dernière concerne le fonctionnement d'AME perforés.



Experimental Investigation of Air Relative Humidity (RH) Cycling Tests on MEA/Cell Aging in PEMFC Part I: Study of High RH Cycling Test With air RH at 62%/100%

B. T. Huang¹, Y. Chatillon¹, C. Bonnet^{1*}, F. Lopicque¹, S. Leclerc², M. Hinaje³, S. Raël³

¹ Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS-Nancy University, 1 rue Grandville, PO Box 20451, F-54001 Nancy, France

² Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, CNRS-Nancy University, PO Box A2, F-54505 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

³ Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy, CNRS-Nancy University, PO Box 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

Received April 13, 2011; accepted January 30, 2012

Abstract

The effect of high air relative humidity (RH) cycling (RH_C 62%/100%) on the degradation mechanisms of a single (5 × 5 cm²) proton exchange membrane fuel cells was investigated. The cell performance was compared to a cell operated at constant humidification (RH_C = 62%). Runs were conducted over approximately 1,500 h at 0.3 A cm⁻². The overall loss in cell performance for the high RH cycling test was 12 μV h⁻¹ whereas it was at 3 μV h⁻¹ under constant humidification. Impedance spectroscopy reveals that the ohmic and charge transfer resistances were little modified in both runs. H₂ crossover measurement indicated that both high RH cycling and constant RH test did not promote serious effect on gas permeability. The electroactive surface loss for anode and cathode during high air RH cycling was more significant than at constant RH operation. The water uptake

determined by ¹H nuclear magnetic resonance within the membrane electrode assembly (MEA) after high RH cycling was reduced by 12% in comparison with a fresh MEA. Transmission electron microscopy showed bubbles and pinholes formation in the membrane, catalyst particles agglomeration (also observed by X-ray diffraction), catalyst particles migration in the membrane and thickness reduction of the catalytic layers. Scanning electron microscopy was conducted to observe the changes in morphology of gas diffusion layers after the runs.

Keywords: Electroactive Surface, High RH Cycling, H₂ Crossover, Impedance Spectroscopy, MEA Aging, NMR, PEM Fuel Cell, SEM, TEM, XRD

1 Introduction

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) convert hydrogen's chemical energy into electrical energy and heat with high efficiency, high power density, and great environmental compatibility. To be able to compete with conventional combustion engines, the minimum lifetime requirements are 40,000 h for stationary applications and vary between 5,000 and 20,000 h for automotive applications [1]. Improving PEMFCs' durability is considered as the most important challenge in its development for its possible large-scale commercialization.

The degradation mechanisms of PEMFCs components have been reviewed in various papers e.g., [2–4] with examination of aging phenomena on the membrane, electrocatalyst, carbon support, and gas diffusion layer (GDL). Most well-known aging conditions are fuel cell starvation, presence of pollutants in the gas feeds, operation at too high temperatures, or low/zero current density, unsuitable hydration conditions, and cycling operations. Degradation phenomena of

[*] Corresponding author, caroline.bonnet@ensic.inpl-nancy.fr

the membrane electrode assembly (MEA) can be classified into three categories: mechanical degradation, thermal degradation, and chemical degradation; their occurrence is subject to the aging procedure, even though the three above degradation processes are linked to each others, as exemplified below. For instance mechanical stress at the MEA structure can result in occurrence of perforations, cracks, or tears of the membrane: this is to favor gas crossover, i.e., continuous feed of hydrogen to the cathode and oxygen at the anode, resulting in electroless consumption of hydrogen at the catalytic sites, sudden rise in temperature and formation of radicals e.g., HOO^\bullet species, which can aggress both the catalyst materials and the membrane bulk [2–6].

Amongst the various operating parameters affecting the electrochemical behavior of a single PEMFC, the effect of the relative humidity (RH) of the inlet gases have been considered here. As a matter of fact, the RH of the reacting gases together with the current density governs the water management of the cell, thus its performance. Zhang et al. [7] demonstrated that too little water causes MEA drying, which increases the ohmic losses and charge transfer resistance. Water in excess could reduce the transport rate of gas reactants to the catalyst sites. Collier et al. [8] found that increasing water content in PEMFCs allowed the reduction in the concentration of oxidizing H_2O_2 species. According to Inaba et al. [9], the boiling temperature of hydrogen peroxide is higher than that of water: hence the H_2O_2 formed by side phenomena in the aging run, would be more concentrated in MEA under low humidification. Besides, Borup et al. [10] pointed out that carbon corrosion decreased with increasing RH but the rate of Pt particle growth raised when RH increased. According to Bi et al. [11], the loss rate of the cathode Pt catalyst electroactive surface (EAS) at 100% RH was two times as large as that at 50% RH in a cell operated at 60 °C. This is ascribed to the facilitated transport of Pt cations in the more abundant and larger water channel networks within the polymer electrolyte. They estimated that Pt ion diffusivity at fully humidified conditions at 60 °C was about three times larger than at 50% RH.

Contrary to temperature or current density, most studies dealing with the effect of RH have been carried out at steady state, and the case of RH cycling has been scarcely investigated. Kang and Kim [12] performed short period wet cycling (25 min cycle⁻¹), with the H_2 and air humidity cycling from 0% to respectively 20 and 95%: the fuel cell performance in terms of the current density produced at fixed voltage was reduced by 50% after 1,200 cycles, due to global MEA structure degradation. Catalyst layer (CL) was found to be delaminated, hydrogen crossover increased by 70% and the EAS was reduced by 60%. Vengatesan et al. [13] carried out the symmetric anode/cathode RH (0%/100%) cycling (30 min cycle⁻¹) and highlighted by using Infra-Red imaging the formation of pinholes, tears, and cracks near the H_2 inlet which could be due to the uneven mechanical stresses imposed during RH cycling. Mixed potential humidity cycling experiment (300 s cycle⁻¹) was tested by Jao et al. [14] who reported two

phases in the MEA degradation. During the first 160 cycles, catalyst degeneration was found to be the main cause of performance decay. After the 280th cycle, the major effect of aging was creep deformation effect and severe drop in EAS was also observed. In the three above contributions, hydration of the membrane was probably never at steady state, because of the large time constant of both heat and mass transfer phenomena in the MEA. In addition, hour-long periods at fixed humidification are probably of higher relevance for practical PEMFC applications. For this reason, 24 h-long cycles of air RH were considered here. The first part of the investigation concerns RH cycling from a “regular”, nominal air RH value at 62% to an “accidental” level at 100% for investigation of the likely flooding in the MEA. This investigation was compared to a reference MEA tested under constant air RH at 62% test for 1,500 h. The humidification cycling run proceeded for 61 cycles (approximately 1,500 h). Cell voltage monitoring and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) indicated cell health during the cycling test. Cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV), were used at regular intervals along the 2-month run, for determination of EAS and H_2 crossover. Post-analysis of aged MEA and aged GDLs by ^1H nuclear magnetic resonance (NMR), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX) was conducted in order to identify cell failure caused by high air RH cycling test.

2 Experimental

2.1 Experimental Set-Up and Operating Conditions

The single cell tests were performed with commercial MEAs (active area $5 \times 5 \text{ cm}^2$) which were perfluorinated sulfonic acid (PFSA) ionomer reinforced by expanded ePTFE (thickness: 18 μm), Pt/C cathode and Pt-Ru(50–50 at.)/C anode with a catalyst loading of 0.4 mg cm^{-2} and 0.45 mg cm^{-2} , respectively. The 310 μm thick GDLs (SGL 30 BC) were dual-layer carbon GDL, including a macroporous carbon fiber paper and a carbon black microporous layer (MPL). The hydrophobic (PTFE)/carbon particles phase added, acted as a binder.

The operating current density was 300 mA cm^{-2} and the cell temperature was maintained at 328 K. Humidified air (at 100% RH and 62% RH) and dry hydrogen at ambient pressure were supplied to the cathode and anode sides with stoichiometric coefficients of 3 and 1.5, respectively, which correspond to 373 and 78 $\text{STPcm}^3 \text{ min}^{-1}$, respectively for air and hydrogen. The air humidification was ensured in a home-made packed column filled with deionized water. The actual RH value of the humidified air had been controlled previously to attain the expect level within 1%. The MEA was operated at 300 mA cm^{-2} at constant humidification of the air feed (62%) for 10 days for maturation before starting with the cycling operation.

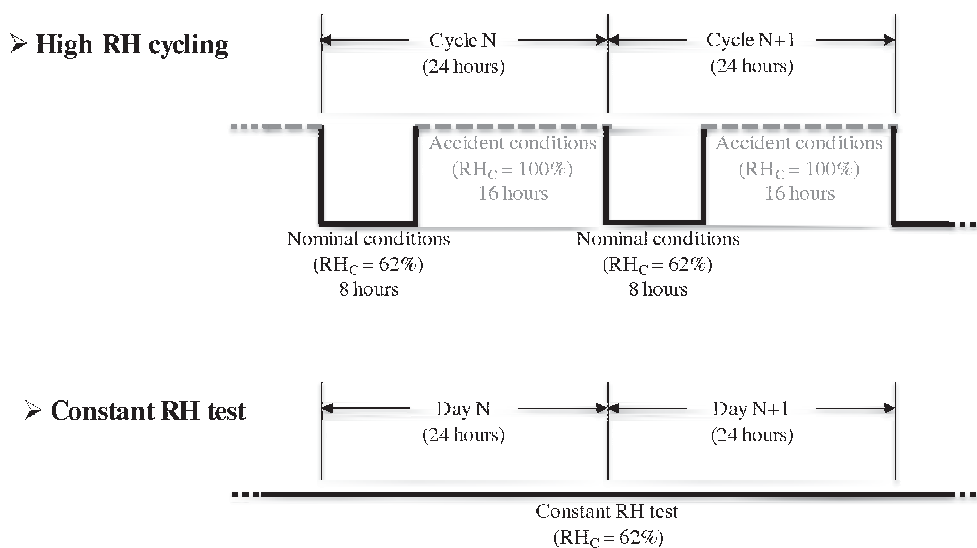


Fig. 1 Schematic diagram of high RH (62%/100%) cycling and constant RH operation.

Table 1 Operating conditions.

Parameters	Values
Cell temperature (K)	328
Current density (mA cm ⁻²)	300
Stoichiometric coefficient	3 (air)/1.5 (H ₂)
Gas flowrate (STPcm ³ min ⁻¹)	373 (air)/78 (H ₂)
Gas pressure	Ambient
Nominal conditions (constant RH test)	Air 62%RH/dry H ₂ /8 h (1,500 h)
Accidental conditions	Air 100%RH/dry H ₂ /16 h

Concerning the humidification cycle, for 8 h, the fuel cell was operated with air humidified at 62%, called nominal conditions, since it was recommended by the supplier of the fuel cell components and systems. Then air humidified at 100% was fed as accidental condition for 16 h, before returning back to nominal humidification for 8 h. The cycle period was then 24 h, as shown in Figure 1. Table 1 summarized the operating conditions for the cycling test. The results observed upon RH cycling are to be compared to those obtained with a reference MEA tested during constant RH test for 1,500 h in the same conditions that those presented in Table 1, except that the air RH was maintained constant at 62%.

2.2 In-Situ Characterization

Electrical measurements were carried out using a potentiostat/galvanostat (Biologic VSP) connected to a booster ±80 A (Biologic) used in galvanostatic mode. In addition to continuous monitoring of the cell voltage, electrochemical techniques allowed the cell aging to be characterized along cycling as explained below.

2.2.1 Cell Voltage

Monitoring the cell voltage at fixed current density yields the global cell performance. For each cycle phase, the results presented herein correspond to the cell voltage measured after 6 h (respectively 15 h) operation at nominal (respectively accidental) condition.

2.2.2 Water Transport Coefficient

All along every humidification phase, the water fractions collected at the outlet of each compartment led to estimate the “pseudo activity” of water in the outlet flow, defined as the ratio of the “pseudo partial pressure” of H₂O in the outlet flow to saturation pressure of H₂O – taking into account liquid water if any. Therefore, the “pseudo activity” of water in the anode and cathode outlet excess reactant of the FC could be described by the following equation:

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{sat}}(T)} = \frac{P_{\text{tot}} y_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{sat}}(T)} \quad (1)$$

with

$$y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap,A}} + N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq,A}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap,A}} + N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq,A}} + N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out,A}}} \quad (2)$$

and

$$y_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{C}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap,C}} + N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq,C}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap,C}} + N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq,C}} + N_{\text{O}_2}^{\text{out,C}} + N_{\text{N}_2}^{\text{out,C}}} \quad (3)$$

- If $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0$, the gas is dry,
- If $0 < a_{\text{H}_2\text{O}} < 1$, water is in vapor form exclusively,
- If $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, the gas is saturated,
- If $a_{\text{H}_2\text{O}} > 1$, liquid water is formed in the gas.

In stationary state, the amount of water fed and produced is equal to that leaving the cell. Moreover, since only air is humidified here and water is produced at the cathode, collecting water at the anode indicates that a part of it flows through the membrane. Coefficient- a denotes the water transport coefficient, defined as the ratio of the net water flux from the cathode to the anode to the water production flux [15]:

$$a = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out,A}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{prod}}} \quad (4)$$

2.2.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Along the cell aging run at the end of each humidification phase, EIS was carried out to monitor the state of health of the cell. EIS was conducted at 300 mA cm^{-2} within the frequency range 10 kHz–100 mHz with an amplitude of 30 mA cm^{-2} . Fitting the experimental spectra to the theoretical expression for the overall impedance of the equivalent circuit [16] led to estimation of the values for the various components in the circuit. Anode and cathode were treated separately, with a constant phase element in parallel to a charge transfer resistance, R_{ct} . For the cathode, a Warburg has been inserted in series with $R_{ct,c}$. The ohmic resistance R_{ohm} was connected in series with the two electrode circuits.

2.2.4 Electroactive Surface (EAS) Measurement

The EAS of the electrodes were evaluated by CV at 328 K. Fully humidified nitrogen was supplied to the working electrode (WE) and fully humidified hydrogen to the reference electrode (RE). The gas flowrates of nitrogen and hydrogen were $373 \text{ STP cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and $78 \text{ STP cm}^3 \text{ min}^{-1}$, respectively. The potential was varied between 0.05 and 0.6 V/NHE with a scan rate comprised from 50 to 100 mV s^{-1} . EAS was calculated by integration of the hydrogen desorption peaks in the CV, assuming a charge value of $210 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$ for the oxidation of a monolayer of hydrogen on Pt [17]. Average EAS was calculated for the various scan rates tested.

2.2.5 Hydrogen Crossover Measurement

LSV of the WE allows determination of the hydrogen crossover current. The anode and the cathode of the PEMFC were fed with fully humidified hydrogen ($78 \text{ STP cm}^3 \text{ min}^{-1}$) and nitrogen ($373 \text{ STP cm}^3 \text{ min}^{-1}$) at 328 K, respectively. A potential range of 0.05–0.5 V/NHE and a scan rate of 2 mV s^{-1} were applied during the LSV operation. The hydrogen crossover was expressed as the current density corresponding to the hydrogen molar flow using Faraday's law and was evaluated at the potential of 0.4 V [18].

2.3 Ex-Situ Characterization

Other characterization techniques such as NMR, TEM, SEM, and X-ray diffraction (XRD), were performed *ex-situ*, once the tests were finished, to obtain additional information on MEAs and GDLs degradation. In addition, a few fractions of collected water were submitted to chemical analyses.

2.3.1 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Water uptake of the membrane was evaluated by ^1H NMR spectra using a Bruker DSX300 spectrometer (7 T, ^1H resonance frequency: 300 MHz) at room temperature. Disc samples being 14 mm in diameter were cut out from fresh and aged MEAs issued from RH cycling or constant RH test. Membrane samples were always sampled from the center of each MEA. Before analysis, samples were humidified for 24 h

with air (100% RH) at 328 K in a humidification chamber. Each sample was rolled and inserted into a 10 mm diameter glass tube. This tube was placed in the NMR probe where the whole sample could be analyzed by the radiofrequency coil. Standard precautions regarding quantization by NMR (e.g., repetition time between scans, identical spectrometer settings...) were taken. The integral of the signal measured is proportional to the water content within the sample [19] and led directly to the water uptake.

2.3.2 Transmission Electron Microscopy (TEM)

TEM by using a Philips CM20, 200 kV was conducted on fresh and aged MEA samples to investigate cross-sectional morphology between the electrodes and the membrane interface. The cross-sectional samples were prepared by epoxy resin impregnation before the sectioning process using first a glass knife, then an ultramicrotome provided with a diamond knife producing 110–220 nm thick slices.

2.3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM technique by means of a FEG SEM Hitachi S4800 coupled with an EDX spectroscopy was employed in order to examine microstructure changes in GDLs before and after the high RH cycling and the constant RH run.

2.3.4 X-Ray Diffraction (XRD)

The average particle size was calculated from line broadening using the Topas application (Bruker XAS). The Fundamental Parameters approach (FP) 49 was applied and the instrumental broadening was determined using standard LaB_6 powder. The X-ray powder diffraction data were collected from an X'Pert MPD diffractometer (Panalytical AXS) with a goniometer radius 240 mm, fixed divergence slit module ($1/2^\circ$ divergence slit, 0.04 rd Sollers slits) and an X'Celerator as a detector. The samples were placed on zeroback-ground quartz sample holders and the XRD patterns were recorded at room temperature using Cu Ka radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$).

2.3.5 Chemical Analysis

Sulfate and fluoride anions that can be generated by MEA degradation were assayed by ion chromatography (ICS 3000) using an Ionpack AS18 column. Detection of the two anions was achieved by conductivity: concentrations below 0.2 mg L^{-1} could not be quantified because of insufficient signal-over-noise ratio.

3 In-Situ Characterization

3.1 Cell Voltage Monitoring

The cell voltage evolution during the high RH cycling test carried out for approximately 1,500 h of operation with a current density of 300 mA cm^{-2} at 328 K, is shown in Figure 2.

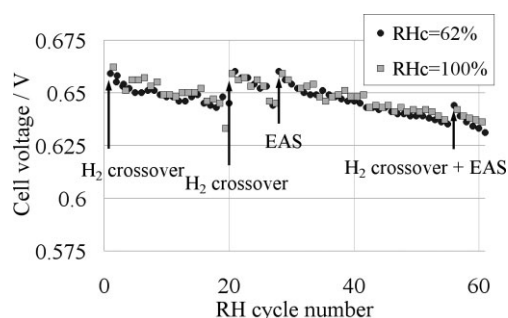


Fig. 2 Cell voltage along the cyclic RH (62%/100%) operation at 300 mA cm⁻².

For each cycle, the cell voltage value considered for discussions was recorded following the procedure given in section 2.2.1. The cell voltage at RH_C = 100% was slightly higher than that at RH_C = 62%. In the high RH cycling test, whatever the air humidification all along the run, the fuel cell voltage loss was close to 12 μV h⁻¹. During the constant RH condition test (reference MEA), fuel cell voltage loss was less significant, at 3 μV h⁻¹ (data not shown).

Figure 2 reveals a raise of the fuel cell voltage after each electrochemical diagnosis. Cleghorn et al. [20] pointed out that decays of MEA performance, resulting from cell instability, can be fully recovered since MEA stability is associated with the MEA's sensitivity to operating conditions e.g., water management and since its state of health is subject to reversible material changes e.g., formations of Pt oxides, adsorption of poisons, or increased oxygen transport resistance caused by formation of liquid water barriers.

3.2 Water Transport Coefficient

Water transport coefficient-*a* describing the significance of water transfer to the anode side, is used as a quantitative measurement of water management in PEMFC. Colinart et al. [15] observed that 2,000 h constant condition operation had not significant influence on the global water transport coefficient. As shown in Figure 3a, water transport coefficient-*a* during the RH cycling test could be considered unchanged within 5%: the slight scattering in the data was probably caused by experimental uncertainty and change in cell RH conditions induced by RH cycling test and electrochemical diagnoses.

The value of water transport coefficient-*a* was always positive for the two RH levels. With air RH at 100% the water transport coefficient-*a* is higher than the value with air RH at 62%. Water is transported through the membrane mainly by diffusion and electro-osmosis. Since cycling tests in this investigation have been carried out at constant current density, the electro-osmosis flow can be assumed constant, which means that only the diffusion flux varies with the air inlet RH. As the inlet air RH raised from 62 to 100% while dry H₂ was fed at the anode, the water gradient through the membrane increased (at least near the inlet area), as well as the diffusion flux from the cathode to the anode.

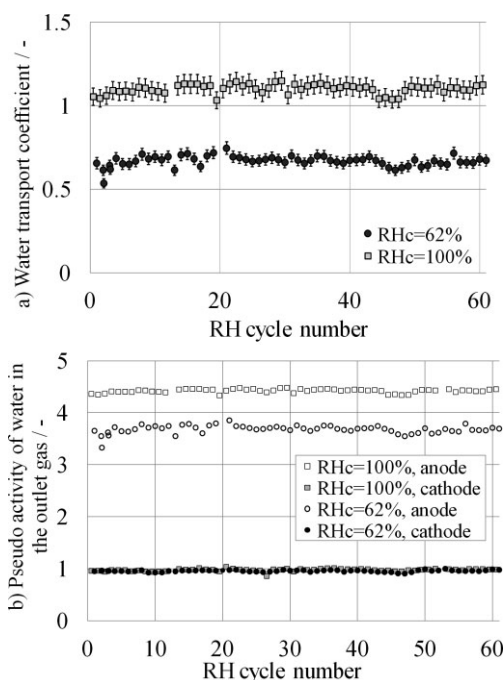


Fig. 3. Water transport coefficient (a) and the pseudo activity of water in the outlet gas (b) along the cyclic RH (62%/100%) operation at 300 mA cm⁻².

The “pseudo activity” of water in the cathode outlet gas (Figure 3b) for the test HR_{C,in} level at 62 and 100% was the same, approximately at 1. This means that there is no liquid water formed in the cathode compartment. On the contrary, the “pseudo activity” of water at anode outlet for RH_{C,in} at 100% was higher than that for RH_{C,in} at 62%. Both of them were higher than 1, which indicates that liquid water is formed in the anode compartment. This behavior may promote anode catalyst flooding phenomenon. However, this does not seem to be a real impact on fuel cell performance because the cell voltage at RH_C = 100% was higher than that at RH_C = 62% (Figure 2).

3.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy

The anode charge transfer resistance was found to be at least one order of magnitude below that of the cathode, and because of the moderate accuracy in its estimation, the values of R_{ct,A} are not commented here. The diffusion resistance, R_{d,C}, related to the cathode Warburg varied to little extent and their variations are not discussed below. Finally, the CPE parameters of the cathode, Q_C, and n_C, respectively were deduced. Exponent n_C varied usually from 0.93 to 0.99. The estimated equivalent capacitance of the cathode, estimated using the relation given in Ref. [16] was found at 0.025 F cm⁻² with in 10% with no clear effect of the aging or of the RH level.

3.3.1 Ohmic Resistance

The ohmic resistance R_{ohm} represents the proton transfer resistance within the fuel cell membrane and the possible

contributions from the other FC components. During the constant RH test, R_{ohm} of the reference MEA was relatively constant (data not shown). The final value was approximately 4% lower the initial ohmic resistance of the cell at $0.13 \Omega \text{ cm}^2$. Values for R_{ohm} during the air RH cycling run are presented in Figure 4. The membrane ohmic resistance R_{ohm} changed little along the test, i.e., within 10% both for air RH at 62%/100%. That means that high air RH cycling did not have significant aging effect on R_{ohm} . R_{ohm} values with fully humidified air were slightly lower than that with 62% RH. At higher RH, the membrane adsorbs more water than at lower RH, and as a result, more ion-exchanging groups or channels in the polymer chain structure are filled with water. Therefore, protons can be easily transported as free ions through these water-filled regions inside the polymer membrane networks, resulting in lower R_{ohm} .

The discontinuity of R_{ohm} profiles during the high air RH test results mainly from two phenomena: first, the change in water content in the membrane due to electrochemical diagnoses which could enhance proton conductivity since fully humidified H_2 and N_2 were supplied during electrochemical diagnoses (i.e., 20th and 55th cycles in Figure 4) or/and CLs flooding (i.e., 3rd, 27th, and 28th cycles in Figure 4); second, the partial recovery of proton conductivity by removal of foreign cations from the membrane while electrochemical diagnoses were performed. Indeed Collier et al. [8] and Cheng et al. [21] concluded that the displacement of H^+ by foreign cationic ions (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Na^+ , etc.) on sulfonic acid groups could – by adsorption – affects the water flux and decrease the membrane proton conductivity. St-Pierre et al. [22] considered that the membrane proton conductivity decreases linearly with the cation charge. The moderate potential of the cathode, below 0.6 V during the sweeping procedure allows reduction of the Pt oxides back to metal: in addition to the expected improvement of the electrode kinetics, the reduction process is to release the sulfonic acid groups of the ionomeric material which become again accessible to H^+ cations. As a result, partial recovery of the membrane proton conductivity could be observed.

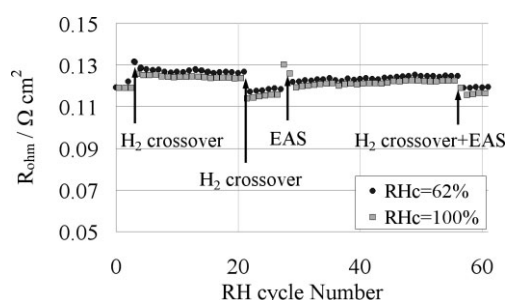


Fig. 4. Ohmic resistance R_{ohm} along the cyclic RH (62%/100%) operation at 300 mA cm^{-2} . Determinations of EAS and hydrogen crossover are indicated.

3.3.2 Oxygen Reduction Reaction (ORR) Charge Transfer Resistance $R_{\text{ct,C}}$

ORR charge transfer resistance $R_{\text{ct,C}}$ of the cell operated for air RH = 62% was found to be near $0.25 \Omega \text{ cm}^2$ in the first days of the run, in both the reference run and in the cycling mode (Figure 5). The overall $R_{\text{ct,C}}$ degradation rate was very close for the two tests, at approximately $3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2 \text{ cycle}^{-1}$ i.e., $3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2 \text{ day}^{-1}$. Furthermore ORR transfer resistance $R_{\text{ct,C}}$ along high RH cycling run was nearly the same at 62% RH and at 100% RH: $R_{\text{ct,C}}$ seems to be independent of RH. As reported by Zhang et al. [23] and Kim et al. [24] the charge transfer resistance decreases with increasing RH: actually for high humidification of the cell, the large activities of H^+ and water in the thin ionomeric layer near the catalytic site or to facilitate the proton transfer in the ORR, resulting in lower charge transfer resistance for this reaction. In the present study, considering a plug flow reactor, water balance indicated that the RH of excess gas at the cathode outlet was close to 100% with both air RH levels. In spite of different inlet air RH values, the hydration state in the thin ionomeric layers at the catalyst cluster is little changed by the pulsation of RH, which explains the very close values and the similar variations for the charge transfer resistance in the two phases of the RH cycling run. The discontinuity of $R_{\text{ct,C}}$ profiles during high air RH test was similar to that of R_{ohm} . This behavior was mainly caused by two facts: first, the change in water content in the CLs due to electrochemical diagnoses which could affect ORR kinetics since fully humidified H_2 and N_2 were supplied during electrochemical diagnoses (i.e., 20th and 55th cycles in Figure 5) or/and CLs flooding (i.e., 3rd, 27th, and 28th cycles in Figure 5); second, during the electrochemical diagnoses (CV and LSV) the potential of WE was scanned from 0.05 to 0.6 V/NHE: in this potential range platinum oxides reduces to Pt, thus allowing regeneration of the catalytic performance.

3.4 Gas Crossover

The oxidation current density determined by LSV, at the cathode due to H_2 permeability through the membrane along the tests – RH cycling and constant RH – is shown in Figure 6. H_2 crossover did not change significantly. At the end

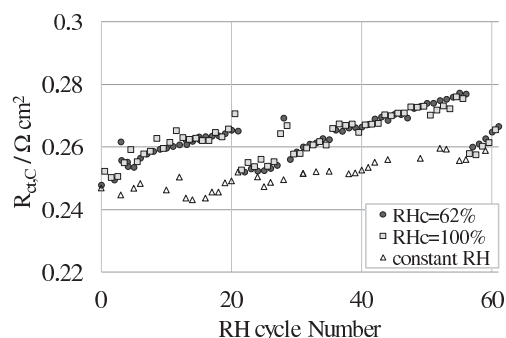


Fig. 5. Cathode charge transfer resistance $R_{\text{ct,C}}$ along the high RH (62%/100%) operation and constant RH test at 300 mA cm^{-2} .

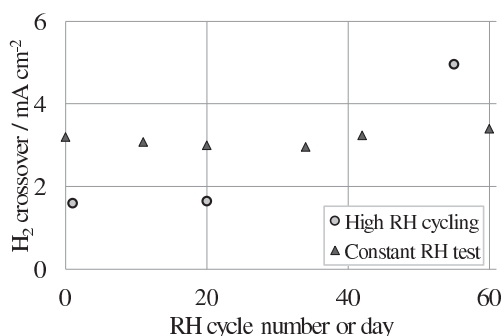


Fig. 6. H₂ crossover during the high RH cycling run and the constant RH test.

of the tests, H₂ crossover remained lower than 2% of the operating current density at 300 mA cm⁻². It could be concluded that after 1,500 h at high air RH cycling test, membrane degradation (H₂ crossover) was not the key factor in the cell degradation: the side diffusion of hydrogen to the cathode accompanied by its exothermal reaction with oxygen is little significant in the present case.

O₂ crossover is often considered to be smaller than H₂ crossover at room temperature: the O₂ crossover of Nafion[®] was reported as much as 1/10–1/2 of H₂ crossover according to different studies [25–28]. In the present study, O₂ crossover may be considered negligible.

3.5 Electroactive Surface (EAS)

It is generally believed that catalyst EAS is one of the most important parameters for characterization of the apparent catalytic activity of PEMFC. The EAS of the two MEA investigated here has been determined after maturation by CV. For the cathode, the “initial” EAS has been found to be near 307 and 427 cm²Pt cm⁻² for the reference test and the high RH cycling run respectively, and assuming a specific charge of Pt at 210 μC cm⁻². For the anodes, the respective EAS was at 171 and 257 cm²Pt cm⁻². Since Ru only provided minor contribution to the hydrogen adsorption/desorption charge according to Cheng et al. [29], the anode EAS could be estimated to be noticeably lower than that of the cathode, as confirmed by the present measurements.

Along the aging procedures, the EAS data were normalized by the above initial EAS values. As presented in Figure 7, normalized EAS decreased linearly with time for both anode and cathode, for the reference run at constant RH and high RH cycling run. The loss rate of the cathode normalized EAS (Table 2) under pulsed air humidification was found to be two times larger than with constant RH; for the anode, the effect of pulsed RH is quite worse, with a loss rate around three times larger than in the reference test. Considering the initial values for the EAS, the high RH cycling procedure induces a daily reduction in the normalized EAS of 0.6% at the anode and 0.8% at the cathode. At the end of the run, the overall loss of normalized EAS was 35 and 45% at the anode and the cathode, respectively. Various phenomena e.g., cata-

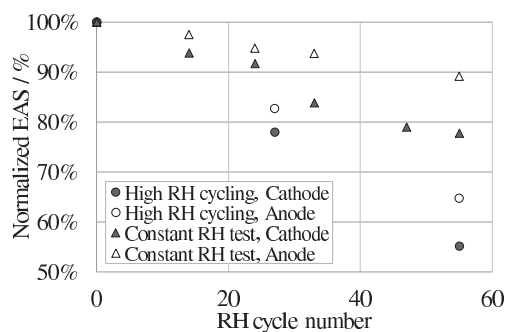


Fig. 7. Normalized EAS during the high RH cycling run and the constant RH test.

Table 2 EAS loss rate in the constant RH test and the high RH cycling test at constant current density, 300 mA cm⁻² at 328 K.

RH test	Electrode	Normalized EAS loss rate (% cycle ⁻¹ or %day ⁻¹)
Constant RH test	Anode	0.2%
	Cathode	0.4%
High RH cycling	Anode	0.6%
	Cathode	0.8%

lyst ripening, catalyst particle migration, catalyst dissolution, catalyst redeposition and/ or carbon coarsening can be the causes of the EAS loss. According to Bi et al. [11], high RH condition promotes catalyst EAS loss by enhanced Pt ion diffusivity after its dissolution. This will be discussed in the next section.

However, it can be observed that high RH cycling promoted significant normalized EAS loss without significant effect on R_{ct,C} and the equivalent capacitance C_C. It is authors’ opinion that R_{ct,C} determined by EIS characterizes charge transfer capacity at the triple contact area while the EAS determined by CV characterizes the electroactive sites on global CLs. Thus, these two factors may be not perfectly correlated and may vary independently from each other.

4 Post Analysis

4.1 Membrane Degradations

In the previous paragraph, regularly performed LSV had shown that H₂ crossover was not significantly changed during the cycling test. TEM was applied in cross-sections of fresh and aged MEAs in order to get more information on the membrane degradation. Figure 8 shows that the polymer membrane morphology undergoes a significant change during the high air RH cycling test and the constant air RH test. The membranes were visibly damaged after the tests. Bubbles and pinholes were formed in the middle of the cross-section of the membranes. As a matter, the Pt charged species formed by progressive dissolution of the catalyst, act as locations for the generation of free radicals in the membrane bulk that chemically degraded the membrane by the study of Péron et al. [5]. Wang et al. [30] reported that the appearance of bubbles could originate from the decomposition of the polymer-

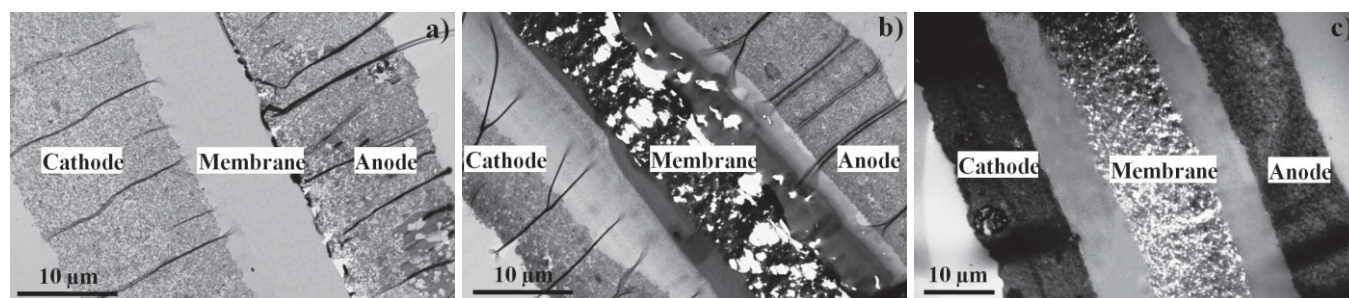


Fig. 8. TEM images of MEAs before and after the runs. (a) fresh MEA; (b) aged MEA with high air RH cycling; and (c) aged MEA with constant air RH test.

repeating units. The little voids formed from the polymer decomposition and the resulting pinholes are to make the membrane vulnerable to gas crossover. Analysis of the water collected from the two cell compartments, led to concentrations of fluoride and sulfate anions below 0.2 mg L^{-1} and near 0.9 mg L^{-1} , respectively. Considering the initial weight of dry membrane, the considered formulae of the ionomer, and the volume of water collected, calculations reported in the Appendix yielded the fractions of F and S atoms released from the membrane during the 1,500 h long run with RH cycling: $<2.2\%$ of the F species disappeared from the membrane, whereas the loss fraction is near 26% for sulfur atoms: because of the moderate accuracy in the later determination and the low mole fraction of S in the ionomer chain, the chemical decomposition of the membrane polymer can be considered as little significant, in spite of the formation of bubbles and pinholes.

^1H NMR spectra of fresh MEA and MEA suffered from high air RH cycling run are reported in Figure 9. The chemical shift of fresh MEA was at 2.96 ppm, somewhat below the chemical shift of aged MEA after high air RH cycling test, 3.56 ppm. In fact the chemical shift of proton signal is strongly affected by its environment (hydrogen bond) and its original state (H^+ in protonated sulfonic acid groups). Membrane hydration generates larger amounts of hydrogen bonds, which affects the chemical shift value. The chemical shift in a dry membrane is large since H^+ is in protonated sulfonic acid groups, while in a fully humidified membrane the

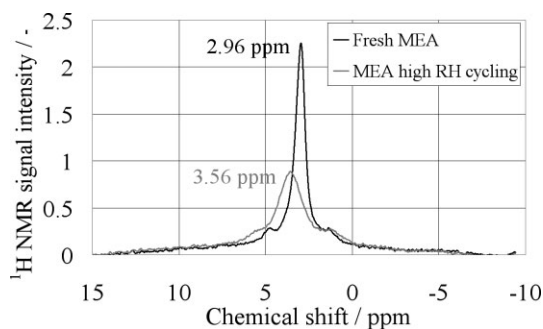


Fig. 9. ^1H NMR signals of fresh MEA and MEA suffered from the high air RH cycling test using a Bruker DXS300 spectrometer (7T , ^1H resonance frequency: 300 MHz). MEA samples were humidified with saturated air at 328 K during 24 h.

chemical shift value is generally lower, because H^+ is also present in protonated coordinated water, according to Collette et al. [31]. Furthermore, the signal peak of the aged MEA after high air RH cycling run was broader than that of the fresh MEA which reveals a poorer homogeneity of water distribution in the structure of the aged membrane [32]. This could be due to bubbles and pinholes formation in the membrane bulk shown in Figure 8. Besides, comparison of the integrals of the two spectra indicates a loss of water content about 12% after high air RH cycling test. The set of observations expresses a lower hydration with less homogeneous water distribution in the polymer of the aged MEA with high air RH cycling.

4.2 Catalytic Layer Degradations

CLs degradation of PEMFC during long-term operation includes cracking or delamination from the other layers (Figure 8). These various effects result either from the change in the catalyst morphology or loss of electrical contact with the active surface, and can result in apparent activity loss of the CL.

Due to their high specific energy, nanoparticles are prone to agglomeration into bigger particles: this is to result in a drop in the number of active sites and hence in decreased EAS (Table 2). As particles grow, their surface energy is minimized and the rate of the electrochemical process is simultaneously reduced. TEM images of cathode CLs of fresh MEA and end-of-life MEA after the high air RH cycling test are shown in Figure 10. As expected more catalyst agglomerates can be observed in aged MEA's than in fresh MEA's.

The average Pt nanoparticle size in MEAs before and after the high air RH cycling and constant air RH test has been determined from XRD and TEM, as shown in Table 3. XRD technique characterized overall MEA, including catalyst particles and agglomerates not only on the electrodes but also in the membrane. The average size of catalyst particles of both aged MEAs (high RH cycling and constant RH test) was 6 nm, two times bigger than that in fresh MEA, 3 nm. This confirmed the formation of catalyst particle agglomerates within the aged MEAs. Catalyst particle size distributions (Figure 11) were determined by analysis of TEM images: examination of TEM images revealed the presence of catalyst

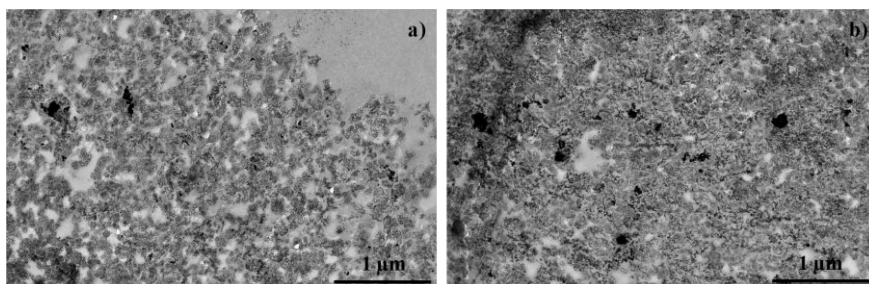


Fig. 10. TEM images of catalyst agglomerates on cathode CLs before and after high air RH cycling test. (a) fresh MEA; (b) aged MEA with high air RH cycling.

Table 3 Average catalyst nanoparticle size of MEAs before and after the high air RH cycling and the constant RH test from XRD and TEM.

Average catalyst particle size (nm)	Fresh MEA		Aged MEA after the high air RH cycling		Aged MEA after the constant air RH test	
Electrode	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode
TEM	3.2	5.6	4.7	4.4	4.5	4.8
XRD (overall MEA)	3		6		6	

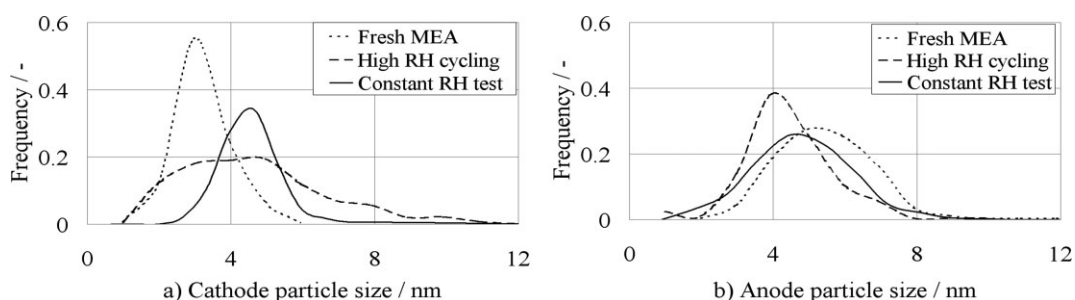


Fig. 11. Catalyst particle size distribution at cathode (a) and anode (b) in fresh MEA and aged MEAs after the high air RH cycling test and the constant air RH test.

agglomerates in addition to the “regular” particles, in particular at the cathode: the agglomerates poorly resolved on the TEM images and of very irregular shape, were not taken into account for the determination of the distributions. The value given in Table 3 is the frequency-weighted average over the distributions shown in Figure 11. The particle size of the cathode catalyst tends to increase, exhibiting in addition a broader size distribution peak in aged MEAs than in fresh MEA. This may mainly be due to Pt nanoparticle agglomeration. At the anode side, particle size becomes slightly smaller which could be due to reduction of Ru to a more soluble form, such as hydrous Ru oxides before leaching out and crossing over to cathode, as reported by Cheng et al. [29].

The size increase of the cathode Pt nanoparticle and the migration of Pt catalytic metals either inside the membrane or at the electrode/membrane interface are to result in reduced EAS and subsequent degradation of PEMFC performance [4]. Example of migrated catalytic nanoparticles in the membrane close to cathode side during high air RH cycling test is shown in Figure 12. However, no

catalyst particles were found in the membrane near the anode side.

On the other hand, Figure 8 shows that after the high air RH cycling the CLs thickness was reduced by around 58 and 38% at the cathode and the anode respectively. Appreciable reduction in CL thickness was also observed after the reference test, with corresponding reduction percentages at 31 and 29%. According to Seo et al. [33] reduction in electrode thickness indicates occurrence of carbon corrosion. Shao et al. [34] and Avasarala et al. [35] reported that significant oxidation of carbon support could decrease the performance of

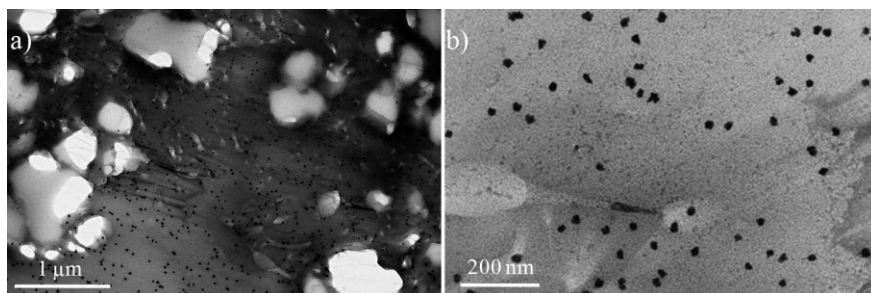


Fig. 12. TEM images of (a) aged membrane with migrated catalyst nanoparticles close to cathode after high air RH cycling; (b) magnification.

PEMFC due to the loss and/or agglomeration of Pt particles. However in the present case, the cathode potential was below 0.65 V – as indicated by the cell voltage variations in Figure 2 and neglecting the anode overpotential here – i.e., in a potential domain when the corrosion rates of Pt and C are of moderate significance only. Besides, the mechanical stress induced by pulsation of the air humidity could also compress the highly porous structure of the carbon-based electrodes.

4.3 GDL Degradations

The two sides of the dual-layer carbon based cathode GDL were examined by SEM to investigate the change in both the fibrous side of the GDL and the MPL side in contact with the catalytic layers of the electrode. Figure 13a,b show the microstructure of a fresh GDL in carbon fiber side and MPL side respectively. The morphology of the MPL in aged GDLs was changed by long-term runs, as shown by comparing Figure 13b–d,f: this layer seems to have undergone significant thinning during both the reference test (Figure 13d) and the RH cycling run (Figure 13f) since the carbon fibers supporting the microporous structure appear more visibly on the pictures. On the carbon fiber side (Figure 13c,e), a loss of porosi-

ty of the PTFE phase is observed, especially in the GDL aged under RH cycling (Figure 13e). This could be caused by detachment of carbon particles from the binder phase and adhesion to the fibrous region. Nevertheless the average diameter of the carbon fibers is not affected by the high RH cycling test, remaining at approx. 7 μm .

5 Conclusion

In this study, high air RH cycling (RH 62%/100%) effect on the aging of single ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) PEMFC was investigated and compared to constant RH test (air RH 62%). Total RH cycling test was carried for approximately 1,500 h. The various techniques employed here could reveal the moderate effect of air RH cycling between 62 and 100% on the cell performance and its features. Whereas the ohmic and charge transfer resistances were little modified in the run, appreciable reduction in the EAS was observed, in particular by cycling the air RH between 62 and 100%. In spite of the visible result, also in spite of the visible change in the MEA structures induced by the long-term runs, determination of the hydrogen fuel crossover, and measurements of the concentrations of sulfur and fluorine indicate that the degradation of the MEA concerns more mechanical stresses in the MEA than the occurrence of chemical phenomena involving HOO^\bullet radicals generated upon the presence of metal cations at the membrane-electrode interfaces, combustion of permeated hydrogen with the oxygen at the cathode catalyst leading to decomposition of the ionomer skeleton. Cycling the RH of the air feed amplifies the “regular” aging of the MEA at constant RH level, but only to a moderate extent, except for the EAS loss: too large amounts of liquid water in the MPL-electrode interface may be the cause of Pt loss by washing-out of the carbon-supported Pt particles.

Acknowledgements

The investigations have been funded by the French National Research Agency (ANR) within the DamaS project (ANR 08-JCJC-0052-01). Some facilities required in the investigations were purchased with the aid of *Contrat de Projet Etat Region Lorraine “Piles à combustible. Interface pour le transport terrestre”*. Thanks are also due to Jaafar Ghanbaja and Sandrine Mathieu in the Microscope service (Service Commun de microscopies électroni-

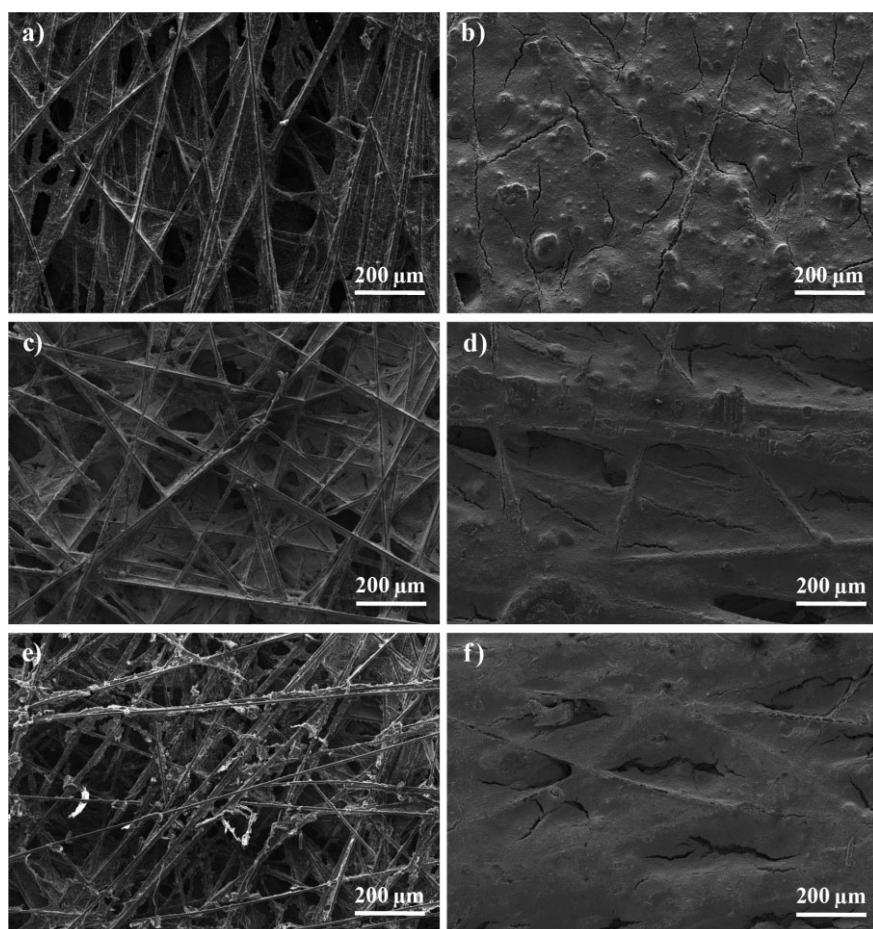
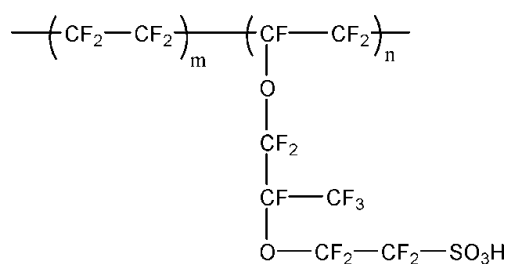


Fig. 13. Microstructure from SEM images of fresh GDL (a) carbon fiber side, (b) MPL side; aged anode GDL after RH cycling run (c) carbon fiber side, (d) MPL side; aged cathode GDL after RH cycling run (e) carbon fiber side, (f) MPL side.

ques et microanalyses) in the Faculty of Sciences (Nancy Université, France), and to Hélène Poirot and Stéphanie Pacault from the LRGP for chemical analyses. The authors are also indebted to Alexandre Desforges from Jean Lamour Institut (Nancy, France) for XRD analyses.

Appendix

The fluorosulfonate polymer has been assumed to have the same formula as Nafion[®] material, whose formula of the monomer block is given below [36].



With $n = 1$ and $m = 6.56$ [36]. From the above n - and m -value, each monomer block contains 1 atom S and 39.24 atoms F. Taking into account the molecular weight of Nafion[®] at $1,100 \text{ g mol}^{-1}$ (per sulfonate group) and the molecular weight of S and F, the mole fractions in these two elements are:

$$x_S = \frac{1 \times 32}{1100} \approx 2.9\%$$

$$x_F = \frac{39.24 \times 19}{1100} \approx 67.7\%$$

The weight of the membrane was estimated from its dimensions (thickness at $18 \mu\text{m}$, with a global area = $54 \times 54 \text{ mm}^2$), taking into account the density of the dry Nafion[®]. The initial weight amounts of S and F in the membrane were then calculated.

The weight amount of S, in the form of sulfate and fluoride anions were deduced from the concentration values and the quantity of water collected from the two sides.

Nomenclature

a	Pseudo activity
CL	Catalyst layer
CPE	Constant phase element
CV	Cyclic voltammetry
EAS	Electroactive surface
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
ePTFE	Expanded polytetrafluoroethylene
GDL	Gas diffusion layer
¹ H	Proton
LSV	Linear sweep voltammetry

MEA	Membrane electrode assembly
MPL	Microporous layer
NHE	Normal hydrogen electrode
NMR	Nuclear magnetic resonance
n	Exponent of CPE
N	Flow rate (mol s^{-1})
ORR	Oxygen reduction reaction
P	Pressure (Pa)
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell
PFSA	Perfluorinated sulfonic acid
Q	Generalized capacitance ($\text{S cm}^{-2} \text{ s}^n$)
R	Resistance ($\Omega \text{ cm}^2$)
RE	Reference electrode
RH	Relative humidity
SEM	Scanning electron microscopy
STP	Standard conditions for temperature and pressure (273 K and 1 atm)
T	Temperature (K)
TEM	Transmission electron microscopy
WE	Working electrode
XRD	X-ray diffraction
y	Molar fraction

Greek Letter

α	Water transport coefficient
----------	-----------------------------

Subscripts

A	Anode
C	Cathode
ct	Charge transfer
d	Diffusion
vap	Vapor
H ₂ O	Water
in	Inlet
liq	Liquid
ohm	Ohmic
out	Outlet
prod	Production
sat	Saturated
tot	Total

References

- [1] N. Yousfi-Steiner, Ph. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hisse, A. Hernandez, A. Aslanides, *J. Power Sources* **2008**, *183*, 260.
- [2] J. F. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. J. Wang, J. J. Zhang, J. Shen, S. H. Wu, W. Merida, *J. Power Sources* **2008**, *184*, 104.
- [3] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake,

- M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. I. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3904.
- [4] S. S. Zhang, X. Z. Yuan, H. J. Wang, W. Mérida, H. Zhu, J. Shen, S. H. Wu, J. J. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2009**, *34*, 388.
- [5] J. Péron, Y. Nedellec, D. J. Jones, J. Rozière, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 1209.
- [6] K. Sasaki, M. H. Shao, R. Adzic, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA, **2009**. Chap. 1, p. 16.
- [7] J. L. Zhang, Y. H. Tang, C. J. Song, Z. T. Xia, H. Li, H. J. Wang, J. J. Zhang, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5315.
- [8] A. Collier, H. J. Wang, X. Z. Yuan, J. J. Zhang, D. P. Wilkinson, *International J. Hydrogen Energ.* **2006**, *31*, 1838.
- [9] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5746.
- [10] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody, *J. Power Sources* **2006**, *163*, 76.
- [11] W. Bi, Q. Sun, Y. L. Deng, T. F. Fuller, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1826.
- [12] J. Kang, J. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 13125.
- [13] S. Vengatesan, M. W. Fowler, X. Z. Yuan, H. Wang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5045.
- [14] T. C. Jao, S. T. Ke, P. H. Chi, G. B. Jung, S. H. Chan, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2010**, *35*, 6941.
- [15] T. Colinart, A. Chenu, S. Didierjean, O. Lottin, S. Besse, *J. Power Sources* **2009**, *190*, 230.
- [16] L. Franck-Lacaze, C. Bonnet, S. Besse, F. Lapicque, *Fuel Cells* **2009**, *9*, 562.
- [17] S. Trasatti, O. A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *327*, 353.
- [18] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5746.
- [19] J. Bedet, G. Maranzana, S. Leclerc, O. Lottin, C. Moyne, D. Stemmelen, P. Mutzenhart, D. Canet, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2008**, *33*, 3146.
- [20] S. J. C. Cleghorn, D. K. Mayfield, D. A. Moore, J. C. Moore, G. Rusch, T. W. Sherman, N. T. Sisofo, U. Beuscher, *J. Power Sources* **2006**, *158*, 446.
- [21] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. J. Zhang, D. T. Song, Z. S. Liu, H. J. Wang, J. Shen, *J. Power Sources* **2007**, *165*, 739.
- [22] J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, S. Knight, M. Bos, *J. N. Mater. Electrochem. Syst.* **2000**, *3*, 99.
- [23] J. L. Zhang, Y. H. Tang, C. J. Song, Z. T. Xia, H. Li, H. J. Wang, J. J. Zhang, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5315.
- [24] H. T. Kim, K. Y. Song, T. V. Reshetenko, S. I. Han, T. Y. Kim, S. Y. Cho, M. K. Min, G. S. Chai, S. C. Shin, *J. Power Sources* **2009**, *193*, 515.
- [25] M. Inaba, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA, **2009**. Chap. 3, p. 60.
- [26] Z. Ogumi, Z. Takehara, S. Yoshizawa, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 769.
- [27] N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watakabe, M. Yoshitake, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3749.
- [28] F. Q. Liu, B. L. Yi, D. M. Xing, J. R. Yu, H. M. Zhang, *J. Membr. Sci.* **2003**, *212*, 213.
- [29] T. T. H. Cheng, N. Jia, V. Colbow, S. Wessel, M. Dutta, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4622.
- [30] F. Wang, H. L. Tang, M. Pan, D. X. Li, *Int. J. Hydrogen Energ.* **2008**, *33*, 2283.
- [31] F. M. Collette, C. Lorentz, G. Gebel, F. Thominette, *J. Membr. Sci.* **2009**, *330*, 21.
- [32] J. Bedet, *Ph.D. Dissertation*, Université Henri Poincaré, Nancy, **2007** (in French).
- [33] D. Seo, J. Lee, S. Park, J. Rhee, S. W. Choi, Y. G. Shul, *International J. Hydrogen Energ.* **2011**, *36*, 1828.
- [34] Y. Y. Shao, J. Wang, R. Kou, M. Engelhard, J. Liu, Y. Wang, Y. H. Lin, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3109.
- [35] B. Avasarala, R. Moore, P. Haldar, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4765.
- [36] A. A. Shah, T. R. Ralph, F. C. Walsh, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *155*, 29A.



Experimental Investigation of Air Relative Humidity (RH) Cycling Tests on MEA/Cell Aging in PEMFC Part II: Study of Low RH Cycling Test with Air RH at 62%/0%

B. T. Huang¹, Y. Chatillon¹, C. Bonnet^{1*}, F. Lopicque¹, S. Leclerc², M. Hinaje³, S. Raël³

¹ Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS-Nancy University, 1 rue Grandville, P.O. Box 20451, F-54001 Nancy, France

² Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, CNRS-Nancy University, P.O. Box A2, F-54505 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

³ Groupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy, Nancy University, P.O. Box 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

Received April 14, 2011; accepted January 30, 2012

Abstract

The effect of low relative humidity (RH) cycling (RH_C 62%/0%) on the degradation mechanisms of a single proton exchange membrane fuel cell ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) was investigated and compared to a cell operated at constant humidification ($RH_C = 62\%$). The overall cell performance loss was near $33 \mu\text{V h}^{-1}$, which is greater than the voltage decay under constant RH condition near $3 \mu\text{V h}^{-1}$. The electroactive surface was reduced but to an acceptable level. Impedance spectroscopy revealed that the ohmic and charge transfer resistances were reduced by the likely improved hydration of the ionomeric layer at the catalyst due to hydrogen crossover. This was so important that H_2 starvation was finally responsible for the collapse of the cell after 650 h. Transmis-

sion electron microscopy showed occurrence of various phenomena, e.g., bubbles and pinholes formation in the membrane due to local overheat from hydrogen combustion at the cathode, and thickness reduction of catalytic layers. The water up take obtained by ^1H NMR within the membrane electrode assembly (MEA) after low RH cycling reduced by 24% compared to a fresh MEA. Observations are also compared to those obtained at high RH cycling (RH_C 62%/100%) presented in Part I of this study [1].

Keywords: Electroactive Surface, H_2 Crossover, ^1H NMR, Impedance Spectroscopy, Low RH Cycling, MEA Aging, PEM Fuel Cell, SEM, TEM, XRD

1 Introduction

Following the preceding paper (Part I) [1], the present investigation deals with the case of repeated periods of injection of dry air to the cathode after operation at the nominal relative humidity (RH) value ($RH_C = 62\%$). The length of the hydration cycles was maintained at 24 h, and the cycling operation was conducted until collapse of the membrane electrode assembly (MEA), i.e., for around 650 h at 300 mA cm^{-2} . The fuel cell performance and its degradation have been compared to those of the reference MEA, operated at constant air RH 62%. Crossed linked techniques relying upon electrochemistry, analytical chemistry, spectroscopy, and microscopy allowed interpretation of the data, with evidence of severe gas leakage caused by both delamination and mem-

brane perforation by repeated operation periods with dry air feed. The comparison between the two RH cycling operations is finally discussed.

2 Experimental

The fuel cell components were those used in the preceding investigation [1]. The operating conditions related to temperature, current density, and stoichiometry factors were the same as in Ref. [1] (Table 1). Prior to cycling the air RH level, the maturation procedure of the MEA described in Part I was

[*] Corresponding author, caroline.bonnet@ensic.inpl-nancy.fr

Table 1 Operating conditions.

Parameters	Values
Cell temperature (K)	328
Current density (mA cm^{-2})	300
Stoichiometric coefficient	3 (air)/1.5 (H_2)
Gas flowrate ($\text{STPcm}^3 \text{min}^{-1}$)	373 (air)/78 (H_2)
Gas pressure	Ambient
Nominal conditions (constant RH test)	Air 62% RH/dry H_2 for 8 h (1,500 h)
Accidental conditions	Dry air/dry H_2 for 16 h

applied. In this part, after maturation of the MEA, the cell was fed with humidified air (RH at 62%, recommended by the supplier of fuel cell components and systems) for 8 h before 16 h operation with dry air (Figure 1).

Two impedance spectra were recorded at the end of each phase of the hydration cycle at the fixed current density to monitor the state of health of the single cell. As for the high RH cycling, the electroactive surface (EAS) of the two electrodes was determined at regular intervals by cyclic voltammetry (CV) of the cell fed with nitrogen and hydrogen [1]; in addition the hydrogen crossover, in the form of the corresponding current density, was assessed by linear sweep voltammetry (LSV) of the cell fed with nitrogen and hydrogen, using the current value at 0.4 V.

Techniques for microscopic and spectroscopic investigations of the MEA after the cell collapse, together with the analytical analysis of the collected water fractions were those described in the companion paper.

3 In Situ Characterization

3.1 Cell Voltage Monitoring

The low RH cycling test has been carried out with a current density of 300 mA cm^{-2} at 328 K till the end of the MEA lifetime at approximately 650 h. In comparison to the high RH cycling test and the constant RH test (Part I), the fuel cell

durability in low RH cycling was significantly reduced. The fuel cell degradation mode at high RH and at low RH can be considered different as discussed later. As shown in Figure 2, the cell voltage at $\text{RH}_C = 62\%$ differs noticeably from that at 0% RH_C . At nominal conditions, with 62% RH, the fuel cell exhibits a voltage decay about $33 \mu\text{V h}^{-1}$, which is far higher than the cell voltage decay at constant RH ($\text{RH}_C = 62\%$) test observed at $3 \mu\text{V h}^{-1}$ (data not shown). At accidental conditions (0% RH_C) in low RH cycling, the cell voltage varied in three phases:

- During the first 10 cycles, the cell voltage was nearly constant, being nearly 90 mV lower than the cell voltage at 62% RH. The large reduction in the cell voltage by injection of dry air is consistent with previous investigations, in particular [2].
- Then, the cell voltage recorded with dry air increased regularly and tended to reach the value with the nominal hydration 62% RH.
- In the final phase, after cycle 18, the voltage remained nearly constant, 40 mV below the value with 62% humidified air, before decreasing rapidly in the four last cycles (Figure 2).

As it was reported for the high RH cycling run, the partial recovery of the fuel cell voltage was observed after each measurement of H_2 crossover and EAS during the low RH cycling. The corresponding increase in cell voltage was around 15 mV.

Further in situ characterization and post-mortem analyses were conducted to highlight the unexpected behavior of the cell.

3.2 Water Transport Coefficient a

The net water transport a through the membrane results from the combined effects of electro-osmosis and back diffusion. It compares the significance of water transfer to the anode to the amount of water produced in the cell, as

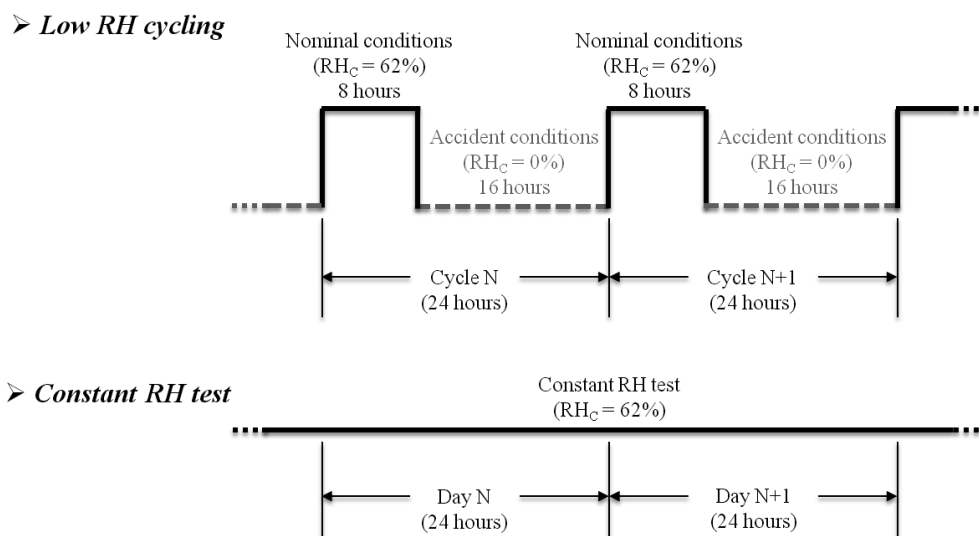


Fig. 1 Schematic diagram of low RH (62%/0%) cycling and constant RH operation.

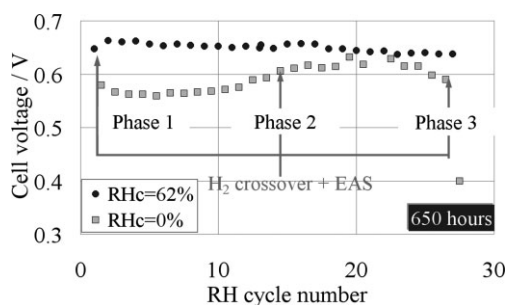


Fig. 2 Cell voltage along the cyclic RH (62%/0%) operation at 300 mA cm².

described in Part I [1]. Figure 3a shows that the water transport coefficient a at RH_C = 62% was higher than that at RH_C = 0%. Since the cycling tests were carried out at constant current density, the electro-osmotic flow can be assumed constant, which means that only the back diffusion flux varied along the cycle phases. When RH_C at the inlet was varied from 62 to 0% – with continuous injection of dry hydrogen to the anode – the water gradient through the membrane decreased, as well as the back diffusion flux from the cathode to the anode. This trend has been already reported in several studies [3–5]. In addition to the very different levels of coefficient a depending on RH_C, it can be observed that this coefficient decreased during the first six cycles and increased after ten cycles during the phases with injection of humidified air (RH_C = 62%), and also to a minor extent after 14 cycles in the periods of dry air injection (Figure 3a).

The “pseudo activity” of water in the outlet flow is defined as the ratio of the “pseudo partial pressure” of H₂O in the outlet flow to saturation pressure of H₂O. As described in the

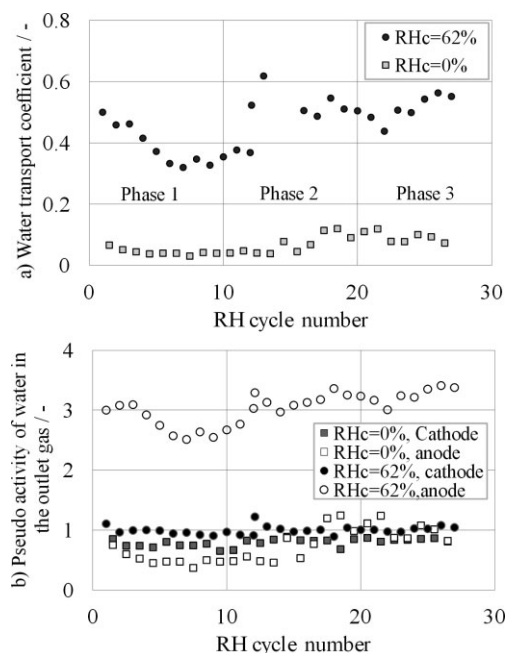


Fig. 3 Water transport coefficient (a) and the pseudo activity of water in outlet gas (b) along the cyclic RH (62%/0%) operation at 300 mA cm².

Part I [1], the state of outlet flow can be characterized by the value of the “pseudo activity” of water in the outlet flow:

- If $0 < a_{\text{H}_2\text{O}} < 1$, water is in the form of vapor exclusively,
- If $a_{\text{H}_2\text{O}} > 1$, liquid water is formed in the gas.

During the nominal condition phase (RH_C = 62%), the “pseudo activity” of water in the cathode outlet gas (Figure 3b) was approximately at 1, which means that cathode outlet gas was saturated by water vapor; at the anode outlet, the “pseudo activity” of water was much higher than at the cathode, approximately at 3. During the accidental condition phase (RH_C = 0%), for the first 16 cycles, the “pseudo activity” of water in the outlet gas was lower than 1 for both electrodes; from 17 to 27th cycle, the “pseudo activity” of water increased a little, attaining approximately at 1 for both electrodes (Figure 3b).

3.3 Gas Crossover

The oxidation current density at the cathode due to H₂ permeability through the membrane along the run is shown in Figure 4. H₂ crossover of the reference MEA operated under constant RH was observed to remain fairly constant. On the contrary, H₂ crossover of the MEA operated under the low RH cycling increased dramatically: at the end of MEA lifetime H₂ crossover reached 95 mA cm², i.e., approximately 1/3 of the operating current density at 300 mA cm² so that fuel cell starvation occurred because of the value for the anode stoichiometric coefficient at 1.5. In comparison to the high RH cycling and the constant RH test, the low RH cycling promoted a serious H₂ permeation. H₂ crossover from the anode to the cathode could directly combine exothermically with O₂ in the cathode side. Consequently, local overheat could occur at the cathode surface, which is to strongly damage the cell membrane. Side diffusion of oxygen although less significant [6–8], is also to produce heat at the anode by the side combination of the two reacting gases. Besides, gas crossover through undesired recombination of H₂ and O₂, is to cause H₂O₂ formation on the electrodes, in the presence of traces of transition metal ions [9], leading to accelerated degradation of both the membrane and the catalyst.

As described in previous works [10, 11] the pinhole formation is essentially located near the inlet region of dry reac-

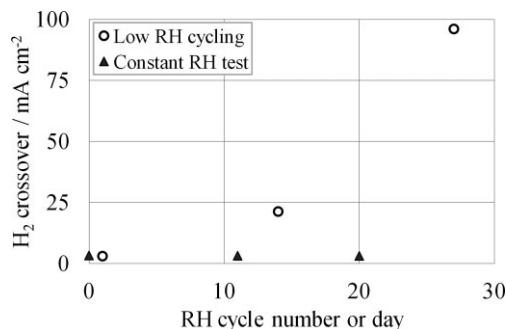


Fig. 4 H₂ crossover along the cyclic RH (62%/0%) operation at 300 mA cm².

tants. According to Knights et al. [11] the high concentrations of reactants at the inlet result in higher catalytic activity in this region, which, when combined with the side formation of water by H_2 - O_2 combination can result in increased local temperature. The combined effects of low humidification and locally increased temperature are to enhance the likelihood of membrane failure. Conversely, in the phases with injection of humidified air, produced water accumulates, so that the section of the cell close to the outlet is to be fully saturated, with possible occurrence of two-phase flow, which is to reduce mass transport rates and to amplify the flow distribution issues.

3.4 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Fitting the EIS spectra to the variation of the cell impedance calculated from the equivalent electric circuit model, led to the ohmic resistance of the cell, R_{ohm} and to the charge transfer resistances, R_{ct} . As in previous investigations [12, 13] with other operating conditions, the anode charge transfer resistance was largely lower than that of the cathode: only the latter $R_{ct,C}$ is discussed here. Values for R_{ohm} and $R_{ct,C}$ during the low air RH cycling run are presented in Figure 5, in both phases of the cycles. The ohmic resistance R_{ohm} at 62% RH_C slightly decreased along the run, with a final value around 10% below that recorded in the first cycle. In the meanwhile, the charge transfer resistance $R_{ct,C}$ with nominal humidification remained constant within 6%. The two characteristic resistances estimated in the phases with dry air injection were observed to vary in three periods as described below:

- In the first period, for nearly the first ten cycles, R_{ohm} was nearly constant, about two times larger than its value at 62% RH_C (Figure 5a). Similar observation can be made for the charge transfer resistance, for both its time variation and its comparison with the corresponding value at 62% RH_C. This fact is qualitatively consistent with Zhang et al.'s observation [2] according to which the reduced wettability of the reaction zones within the catalyst layer (which occurs for low RH values) is responsible for the slower reaction kinetics and the proton activity also decreases with decreasing RH due to ionomer dehydration in the catalyst layer. For phases with dry air feed, water is exclusively supplied from occurrence of oxygen reduction reaction (ORR) at 300 mA cm^{-2} .

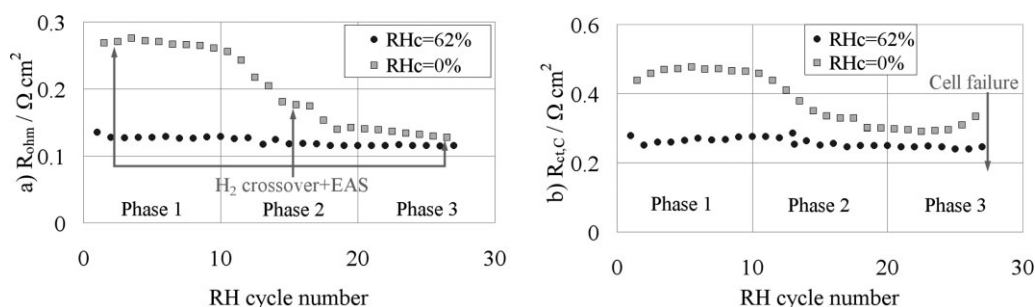


Fig. 5 Membrane ohmic resistance R_{ohm} (a) and cathode charge transfer resistance $R_{ct,C}$ (b) along the cyclic RH (62%/0%) operation at 300 mA cm^{-2} .

- A second period from cycles 10 to 18 can be defined as corresponding to the simultaneous decreases in R_{ohm} and $R_{ct,C}$ which tended towards their corresponding levels at 62% RH_C. This fact is consistent with the corresponding increase in the cell voltage (Figure 2). Moreover, this can be related to the observed increased in H_2 crossover (Figure 4). For appreciable gas crossover, water can be produced at the cathode by the direct catalytic reaction of permeated H_2 with O_2 , in addition to the amount of water produced by ORR. This fact is confirmed by the increase in water transport coefficient (Figure 3). Higher humidification of the air feed is known to allow the reduction in the membrane ohmic resistance [2, 14–16]. In addition, improving the hydration condition in the thin ionomeric layer close to the catalyst clusters is to facilitate the oxygen reduction, then to reduce the charge transfer resistance.
- Thirdly, the two resistances stagnated at their levels approximately 15% higher than those at 62% RH_C. However, for the four last cycles, $R_{ct,C}$ was shown to increase rapidly (Figure 5b). This increase, consistent with the sudden decay of the cell voltage (Figure 2), could be to significant damage of the catalytic layer (CL). Occurrence of exothermal combustion of hydrogen near the cathode surface—in particular at the final part of the run for which hydrogen crossover attains a dramatic level—could be the cause of severe damage of the cathode, e.g., catalyst sintering, loss of the carbon support, and of significant degradation of the membrane structure.

3.5 Electroactive Surface (EAS)

The EASs of the MEAs have been determined by CV following the procedure described in Part I [1]. The flow rates of dry nitrogen and dry hydrogen before fully humidified were 373 and $78 \text{ STPcm}^3 \text{ min}^{-1}$, respectively. For the cathode, the “initial” EAS has been found to be near 307 and $274 \text{ cm}^2 \text{ Pt cm}^{-2}$ for the reference test and the low RH cycling run, respectively, and assuming a specific charge of Pt at $210 \mu\text{C cm}^{-2}$. For the anodes, the respective EAS was at 171 and $128 \text{ cm}^2 \text{ Pt cm}^{-2}$. As for the high RH cycling, EAS data were normalized by the above initial EAS values (Figure 6). The normalized EAS loss rates during the reference run (con-

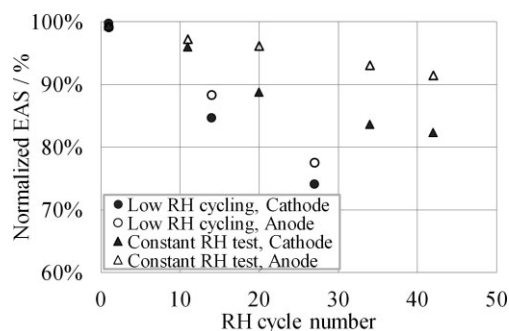


Fig. 6 Normalized EAS during the low RH cycling run and the constant RH test.

stant RH operation) and the low air RH cycling run estimated from the regular variations are shown in Table 2.

In comparison to the reference MEA operated under constant air RH test, normalized EAS loss rate during low RH cycling was four times larger at the anode and 2.5 times larger at the cathode. In both tests, the cathode normalized EAS loss rate was more significant than that at the anode: this can be due to the fact that the cathode is submitted to higher potentials than the anode. For the overall low RH cycling test, the EAS loss was found to be at 27% at the cathode and 22% at the anode, corresponding to daily losses at 1.0 and 0.8%. The low RH cycling could not only accelerate the membrane degradation, as described in paragraph 3.3, but seems also to accelerate the degradation of the CL. In fact, during low RH cycling catalyst performance loss could be mainly due to carbon corrosion, since Borup et al. [17] reported that significance of carbon corrosion increased with low gas humidity and increasing potential. Loss of the carbon supporting the catalyst would cause detachment of nanoparticles from the carbon support which results in reduced EAS.

4 Post-Mortem Analysis

Generally speaking, the mechanical stress induced by injection of dry gas to the fuel cell in continuous or repeated periods of time, results in mechanical damage of the polymeric material, e.g., creep, failures, or leaks [18–21]. According to the authors of these papers, the amounts of leaking hydrogen to the cathode side or oxygen to the anode side

Table 2 EAS loss rate during the constant RH test and the low air RH cycling run at 328 K with constant current density 300 mA cm^{-2} .

RH run	Electrode	Normalized EAS loss rate (% cycle ⁻¹ or % day ⁻¹)
Constant RH run	Anode	0.2
	Cathode	0.4
Low RH cycling run	Anode	0.8
	Cathode	1.0

result in occurrence in side chemical combination of hydrogen with oxygen to produce water and heat, plus intermediates radicals such as HOO^\bullet . Peroxide radicals are known to be detrimental to the polymeric chain and to induce significant depolymerization which results in the formation of bubbles or microholes in the membrane. In addition, the heat released by the side recombination might favor sintering of the catalyst, while inducing further membrane mechanical degradation. In the present study the post-mortem analyses carried out, in combination with the above electrochemical tests are to highlight the degradation mechanism of the MEA.

4.1 Membrane Degradations

The transmission electron microscopy (TEM) images in Figure 7 show the morphology of a fresh MEA, the low RH cycled MEA and the reference MEA operated under constant RH condition. Comparing to the membrane of fresh MEA, the aged MEAs exhibit numerous bubbles and microholes formed throughout the membrane: as explained above, this would be caused by the chemical attack of peroxide radicals at the polymeric material. However, analysis of the water fractions collected revealed concentrations of fluoride as being below 0.2 mg L^{-1} : taking into account the volume of the water fractions and the formula of the monomer block (Appendix in Part I [1]), less than 0.6% of F atoms were released from the membrane during the low RH cycling run. Likewise, the concentration of sulfate species corresponds to a release fraction of S atoms near 6%. Taking into account the moderate accuracy in the determinations, it can be concluded that the chemical decomposition of the membrane is little significant. Contrary to what observed with operation under repeated periods at low current density [13], the membrane degradation shown in Figure 7 appears to be most the fact of physical phenomena, by mechanical stress and by local over-

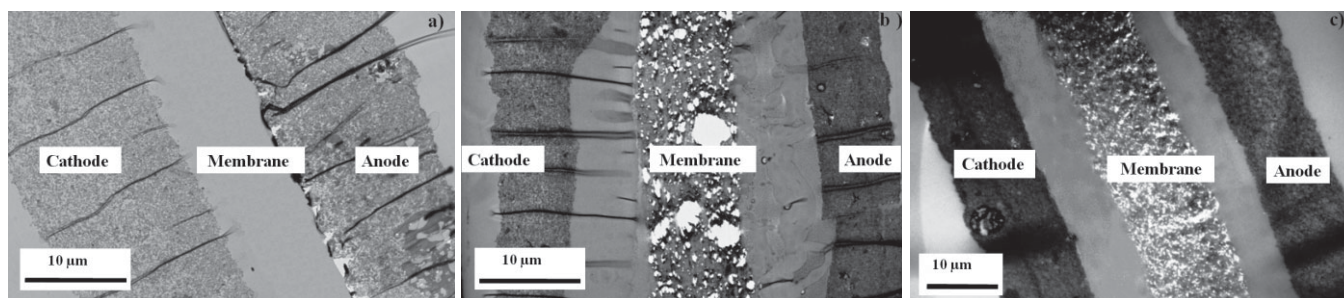


Fig. 7 TEM images of MEAs before and after the runs. (a) Fresh MEA; (b) aged MEA with low air RH cycling, and (c) aged MEA with constant RH test.

heating from hydrogen combustion on the electrodes, than from the chemical degradation of the polymer by side chain cleavage or by unzipping reactions [5, 21].

Besides, water uptake within MEA characterization was estimated by ^1H NMR spectroscopy since integral of ^1H NMR spectrum intensity signal is proportional to the amount of water content detected by the radio frequency coil. The ^1H NMR spectra are presented in Figure 8: integration of these peaks shows that the water uptake of the MEA operated under low RH cycling is approximately 24%, lower than that exhibited by a fresh MEA. The weight loss of the polymeric membrane could be invoked but the moderate values for the losses in F and S from the polymeric chain renders this hypothesis unlikely; change in the water uptake capacity of the polymer due to the physical degradation of its structure, appears more realistic. As a matter of fact, the chemical shift of the spectra varied from 2.96 to 3.28 ppm after the low RH cycling, indicated a poorer hydration in the damaged MEA, which can explain the above 24 % reduction in the signal integral. The width of the peak did not change significantly, which means that the homogeneity of water distribution within the MEA was not changed markedly.

4.2 Catalytic Layer Degradations

The low RH cycling caused serious degradations of the CLs. The severe delamination between the CL and membrane appearing in Figure 7 could have been caused by the TEM sample preparation process, as revealed similar tests with a fresh MEA. However the thickness of the CLs was reduced about 50% after the low air RH cycling. Seo et al. [22] suggested that the reduction in CL thickness may indicate corrosion of the catalyst carbon support or compactness of the highly porous carbon materials. However, as explained for the other cycling procedure, the moderate potentials of the cathode, below 650 mV, in addition to the relatively short run period (650 h) render the hypothesis severe carbon corrosion unlikely. However, surface oxidation of the carbon support can occur, leading to formation of oxygen-containing groups. It can also oxidize the initial oxygen-containing groups such as hydroquinones or phenols to, respectively, quinones and lactones [23, 24]. Altogether, the carbon surface is to exhibit

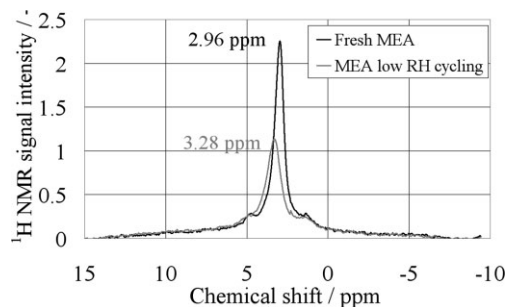


Fig. 8 ^1H NMR spectra of fresh MEA and MEA after low RH cycling using a Bruker DXS300 spectrometer (7T, ^1H resonance frequency: 300 MHz). MEA samples were humidified with saturated air at 328 K during 24 h.

higher hydrophilicity, favoring filling of the structure pores with water, then reducing the gas permeability [25, 26].

Following the low RH cycling, many catalyst agglomerates were observed by TEM at the surface of the two electrodes (data not shown). Catalyst particle size distribution was determined by analysis of TEM images: examination of TEM images revealed the presence of catalyst agglomerates in addition to the “regular” particles, in particular at the cathode: the agglomerates poorly resolved and of very irregular shape, were not taken into account for the determination of the distributions. The distributions shown in Figure 9 reveal that in spite of the visible large agglomerates, the cathode catalyst particle size did not change significantly, whereas MEA aging under constant air humidification led to larger catalyst particles. As pointed out by Bi et al. [27] transport of Pt ions formed by slow cathode dissolution is hindered in low RH condition due to its lower diffusivity. This fact could restrain the significance of the usual process—Pt dissolution, ions migration then back reduction to metal Pt—leading to lower changes in the size distribution than with the nominal air humidification. Actually the average size of catalyst particles was slightly lower at the end of the low RH cycling run than before (Figure 9a and b). Besides, as explained in Part I [1], the likely slight dissolution of Ru from the anode is to explain the observed reduction in particle size (Figure 9b). Nevertheless, the only moderate change in particle diameter during the low air RH cycling run—if one disregards the formation of agglomerates—is caused by the restricted period of time of the run, in comparison with the test with high air RH cycling. X-ray diffraction (XRD) technique characterized overall MEA, including catalyst particles and agglomerates both on the CLs and in the membrane. The significant increase in average catalyst size, from 3 to 6 nm for both the low RH cycling and constant RH test, confirmed the agglomerate formations within the aged MEAs.

The average catalyst particle size of fresh and damaged MEA after the low RH cycling determined by XRD and TEM are shown in Table 3.

4.3 GDL Degradations

Scanning electron microscopy (SEM) observations were performed to compare the morphology of fresh gas diffusion layer (GDL) and aged anode/cathode GDLs. Similar comments to those with high RH aging can be made. Compared to a fresh GDL, the cathode GDL was more damaged than at the anode side since the morphology of the cathode GDL is more porous than at the anode, with likely more significant removal of the carbon binder during the cycled run. This is likely due to high cathode potentials in comparison to the anode and occurrence of mechanical failures and leakage. However the average carbon fiber diameter did not change after the low RH cycling, remaining at approximately 7 μm at both sides of the MEA. The carbon oxidation processes mentioned in the previous paragraph for the catalyst layers are to modify the surface chemistry of the carbon and improve the

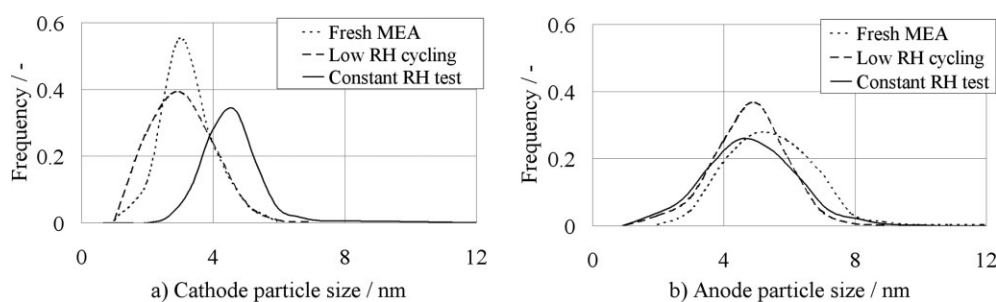


Fig. 9 Catalyst particle size distribution at cathode (a) and anode (b) in fresh and damaged MEAs after low air RH cycling and the constant RH test.

Table 3 Average catalyst nanoparticle size of MEA before and after the low air RH cycling.

Average catalyst particle size/nm	Fresh MEA		Aged MEA after the low air RH cycling		Aged MEA after the constant air RH test	
	Cathode	Anode	Cathode	Anode	Cathode	Anode
Electrode						
TEM	3.2	5.6	3.1	4.7	4.5	4.8
XRD (overall MEA)	3		6		6	

GDL hydrophilicity, which negatively affects the transport behavior of gas and water [23–29]. Using energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy foreign metal species and oxide particles below 5 μm have been detected, e.g., silicon oxide (gaskets), Au and Cu (end plates), Pt and Ru (MEA). After low RH cycling test, Pt and Ru particles were detected in the GDL structure at both sides, however without quantitative information concerning the presence of one element in comparison to the other.

5 Discussion

In this study, only low air RH (62%/0%) cycling led to the end of MEA lifetime after 650 h operation at 300 mA cm^{-2} whereas MEAs submitted to high air RH (62%/100%) cycling and to constant air RH (62%) have been operated approximately 1,500 h without dramatic cell performance failure. The fuel cell voltage decay in both high and low RH cycling was greater than that during constant RH test. All these tests allowed emphasizing different degradation modes in each RH condition.

High RH cycling promoted catalyst agglomeration due to high Pt diffusivity at wet conditions, and significant reduction in the EAS, at 38 and 49% at the anode and the cathode, respectively. However this reduction is not detrimental to the fuel cell performance since only 30 mV were lost after the 1,500 h run. The important formation of bubbles and pinholes in the membrane is more likely caused by mechanical stresses induced by non-constant humidity in the polymer than by chemical phenomena involving free radicals generated by the negligible hydrogen crossover.

On the contrary, low RH cycling promoted dramatic H_2 crossover. The short duration (650 h) of the run allowed only moderate losses in the EAS at 22 and 27% at the anode and

the cathode, respectively, without appreciable change in catalyst particle diameter, except for the presence of catalyst agglomerates. The EAS losses observed during the low RH cycling may be due to carbon support corrosion, caused by the significant gas (hydrogen and oxygen) crossover, accompanied by local overheating while results in formation of bubbles and pinholes within the entire membrane, thus increasing further the crossover of the reacting gases, until hydrogen starvation occurs.

In the constant RH test, the fuel cell was adequately humidified. Water content in the cell was enough to enhance heat transfer and H_2O_2 dilution/evacuation, as a result, neither significant increase in H_2 crossover nor too large EAS loss were observed during the run.

6 Conclusion

In this study, low air RH (62%/0%) cycling effect on the aging of single proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) was investigated and compared with the behavior of a MEA operated at constant RH (62%) test. Total RH cycling lasted 650 h, till the MEA end of life. The overall cell performance loss was near 33 $\mu\text{V h}^{-1}$, which is much greater than voltage decay of fuel cell operated under constant RH test, 3 $\mu\text{V h}^{-1}$. Most important increase in the hydrogen crossover was observed and the final collapse of the cell was due to hydrogen starvation. In spite of the most severe damage of the MEA, all features related to catalyst and electrochemical reactions were shown to be little affected by the severe cycling procedure: the charge transfer resistance was even reduced by the likely improved hydration of the ionomeric layer at the catalyst, and the EAS was reduced but at an acceptable level. In addition, the membrane polymer was little chemically decomposed in the run—in spite of the presence of numerous pinholes—and its affinity toward water changed too only moderate extent. As for the high RH cycling run, the damage done by the cycling procedure originates from mechanical phenomena, however with far higher intensity: here the progressive increase in hydrogen crossover induces more and more significant combination of hydrogen and oxygen: the heat released likely affected the membrane structure, allowing new pinholes and cracks to be formed, thus increasing further the fuel crossover in sort of auto-catalytic effect. In

addition, compaction of the CLs was probably more acute with the low RH cycling procedure than for the high RH cycling run. The overall investigation show that inadequate hydration of fuel cell does not only affect the cell performance but also can accelerate dramatically the cell components' aging.

Acknowledgements

The investigations have been funded by the French National Research Agency (ANR) within the DamaS project (ANR 08-JCJC-0052-01). Some facilities required in the investigations were purchased with the aid of Contrat de Projet Etat Region Lorraine "Piles à combustible. Interface pour le transport terrestre". Thanks are also due to Jaafar Ghanbaja and Sandrine Mathieu in the Microscope service (Service Commun de microscopies électroniques et microanalyses) in the Faculty of Sciences (Nancy Université, France), and to Hélène Poirot and Stéphanie Pacault from the LRGP for chemical analyses. The authors are also indebted to Alexandre Desforges from Jean Lamour Institut (Nancy, France) for XRD analyses.

Nomenclature

a	Pseudo activity (–)
CL	Catalyst layer
CV	Cyclic voltammetry
EAS	Electroactive surface
EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy
GDL	Gas diffusion layer
¹ H	Proton
LSV	Linear sweep voltammetry
MEA	Membrane electrode assembly
NMR	Nuclear magnetic resonance
N	Flow rate (mol s ⁻¹)
ORR	Oxygen reduction reaction
P	Pressure (Pa)
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell
R	Resistance (Ω cm ²)
RH	Relative humidity (–)
SEM	Scanning electron microscopy
STP	Standard conditions for temperature and pressure (273 K and 1 atm)
T	Temperature (K)
TEM	Transmission electron microscopy
XRD	X-ray diffraction
y	Molar fraction (–)

Greek

a	Water transport coefficient (–)
---	---------------------------------

Subscripts

A	Anode
C	Cathode
ct	Charge transfer
in	Inlet
H ₂ O	Water
ohm	Ohmic
out	Outlet
prod	Production
sat	Saturated
tot	Total

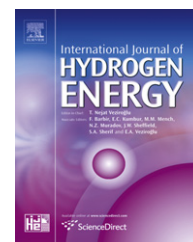
References

- [1] B. T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lapique, S. Lelerc, M. Hinaje, S. Raël, *Fuel Cells* **2012**, DOI: 10.1002/fuce.201100060.
- [2] J. L. Zhang, Y. H. Tang, C. J. Song, Z. T. Xia, H. Li, H. J. Wang, J. J. Zhang, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5315.
- [3] F. Q. Liu, G. Q. Lu, C. Y. Wang, *J. Membr. Sci.* **2007**, *187*, 126.
- [4] T. Murahashi, M. Naiki, E. Nishiyama, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1130.
- [5] T. Colinart, A. Chenu, S. Didierjean, O. Lottin, S. Besse, *J. Power Sources* **2009**, *190*, 230.
- [6] Z. Ogumi, Z. Takehara, S. Yoshizawa, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 769.
- [7] N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watakabe, M. Yoshitake, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3749.
- [8] F. Q. Liu, B. L. Yi, D. M. Xing, J. R. Yu, H. M. Zhang, *J. Membr. Sci.* **2003**, *212*, 213.
- [9] N. Ramaswamy, N. Hakim, S. Mukerjee, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3279.
- [10] S. Vengatesan, M. W. Fowler, X. Z. Yuan, H. Wang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5045.
- [11] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, *J. Power Sources* **2004**, *127*, 127.
- [12] L. Franck-Lacaze, C. Bonnet, S. Besse, F. Lapique, *Fuel Cells* **2009**, *9*, 562.
- [13] L. Franck-Lacaze, C. Bonnet, E. Choi, J. Moss, S. Pontvianne, H. Poirot, R. Datta, F. Lapique, *J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 10472.
- [14] H. Xu, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3525.
- [15] R. C. Jiang, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5596.
- [16] M. M. Saleh, T. Okajima, M. Hayase, F. Kitamura, T. Ohsaka, *J. Power Sources* **2007**, *164*, 503.
- [17] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody, *J. Power Sources* **2006**, *163*, 76.
- [18] J. F. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. J. Wang, J. J. Zhang, J. Shen, S. H. Wu, W. Merida, *J. Power Sources* **2008**, *184*, 104.

- [19] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. I. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3904.
- [20] S. S. Zhang, X. Z. Yuan, H. J. Wang, W. Mérida, H. Zhu, J. Shen, S. H. Wu, J. J. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 388.
- [21] A. Collier, H. J. Wang, X. Z. Yuan, J. J. Zhang, D. P. Wilkinson, *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 1838.
- [22] D. Seo, J. Lee, S. Park, J. Rhee, S. W. Choi, Y. G. Shul, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 1828.
- [23] Y. Y. Shao, G. P. Yin, Y. Z. Gao, P. F. Shi, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1093.
- [24] M. Cai, M. S. Ruthkosky, B. Merzouhui, S. Swathirajan, M. P. Balogh, S. H. Oh, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 977.
- [25] Y. Y. Shao, J. Wang, R. Kou, M. Engelhard, J. Liu, Y. Wang, Y. H. Lin, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3109.
- [26] B. Avasarala, R. Moore, P. Haldar, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4765.
- [27] W. Bi, Q. Sun, Y. L. Deng, T. F. Fuller, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1826.
- [28] F. Coloma, A. Sepulveda Escibano, F. Rodriguez Reinoso, *J. Catal.* **1995**, *154*, 299.
- [29] D. L. Wood III, R. L. Borup, *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer Science+Business Media, LLC, 2009, Chap. 4, p. 190.

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell aging in PEMFC

B.T. Huang^a, Y. Chatillon^a, C. Bonnet^{a,*}, F. Lopicque^a, S. Leclerc^b, M. Hinaje^c, S. Raël^c

^aLaboratoire Réactions et Génie des Procédés, CNRS-Nancy University, 1 rue Grandville, PO Box 20451, F-54001 Nancy, France

^bLaboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée, CNRS-Nancy University, PO Box A2, F-54505 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^cGroupe de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nancy, CNRS-Nancy University, PO Box 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 February 2012

Received in revised form

10 August 2012

Accepted 10 September 2012

Available online 6 October 2012

Keywords:

Electrochemical surface area

H₂ crossover

Impedance spectroscopy

MEA aging

PEM fuel cell

Pinhole effect

ABSTRACT

The effect of MEA pinhole size on the aging of single (10 × 10 cm²) PEMFC was investigated. Two MEAs were perforated by two pins of different diameters (0.7 and 1.2 mm), in both cases in the H₂ inlet zone. The performance losses and the degradation rates of the MEA components were compared to those exhibited by a healthy, not perforated MEA. Perforation by the smaller pin did not promote immediate cell voltage decay and the hydrogen crossover increased only slightly. Perforation by the larger pin resulted in immediate reduction in cell voltage and one decade increase of the hydrogen crossover. LSV and CV voltammograms performed for determination of the crossover and the electrode active surface were changed abruptly by the larger perforation, which confirmed the existence of an internal short circuit within the MEA. Besides, the perforation affected the time variations of the diffusion and charge transfer resistances.

Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

During proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) operation, pinholes in the membrane could be formed from physical degradations (membrane thinning, creep deformation, etc) and chemical degradations (HO[•] and HOO[•] formation, contamination by foreign cation, etc). Pinhole formation mechanisms of the membrane electrode assembly (MEA) in fuel cell (FC) have been reported in several reviews [1–4]. In PEMFC, pinholes can result in crossover of reactant gases to the opposite electrode. Consequently highly exothermal direct combustion of H₂ occurs on the catalyst surface, locally creating hot spots. A destructive cycle by increasing gas

crossover and pinhole formation is probably established, resulting in accelerated aging of the whole FC. Recently, Lü et al. [5] suggested a method for pinhole evidence by increasing the anode pressure in a FC with very low reactant flow rates: for (P_A–P_C) = 0.1 MPa, the open circuit voltage (OCV) decreased significantly from 0.93 to 0.22 V; on the contrary, for (P_C–P_A) = 0.1 MPa, the OCV remained unchanged. Vengatesan et al. [6] and Panha et al. [7] developed infra-red (IR) imaging to identify the localization of pinholes on MEA and evidenced that pinholes were formed at the inlet of the dry reactant before being propagated on the MEA surface. Computational fluid dynamics (CFD) simulation [5] showed the formation of a hot spot in the cathode catalyst layer (CL) at the site of the

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 17 51 19.

E-mail address: caroline.bonnet@ensic.inpl-nancy.fr (C. Bonnet).

pinhole ($\varnothing = 0.14$ mm), with local temperatures 4–5 K higher than in the surrounding area. During 40 h operation under constant current density (0.6 A cm^{-2}), the loss in the cell performance was insignificant for the MEA with a 0.14 mm pinhole. However few studies focus on PEMFC pinhole simulation and pinhole effect on FC durability. In this work, the degradation of two MEAs with different pinhole sizes was investigated to compare to a healthy MEA without pinhole.

2. Experimental set-up and operating conditions

The single cell tests were performed with commercial MEAs (active area $10 \times 10 \text{ cm}^2$) consisting of perfluorinated sulfonic acid (PFSA) ionomer reinforced by expanded ePTFE (thickness: $18 \text{ }\mu\text{m}$), Pt/C cathode and Pt–Ru (50–50 at.)/C anode with a catalyst loading of 0.4 mg cm^{-2} and 0.45 mg cm^{-2} respectively. The $420 \text{ }\mu\text{m}$ thick gas diffusion layers (SGL 10 BB) were dual-layer carbon GDL, including a macroporous carbon fiber paper and a carbon black microporous layer (MPL). The hydrophobic (PTFE)/carbon particles phase added, acted as a binder. The gases flow field of bipolar plates is serpentine with 23 channels in parallel and in a symmetric configuration for the two compartments (Fig. 1). The operating current density was 300 mA cm^{-2} and the cell temperature was maintained at 328 K. Humidified air (62% RH) and dry hydrogen at ambient pressure, as recommended by the supplier of the fuel cell components, were supplied to the cathode and anode sides with stoichiometric coefficients of 3 and 1.5, respectively for air and hydrogen. The air humidification was achieved in a home-made packed column filled with deionized water. The actual RH value of the humidified

air had been controlled previously to attain the expected level within 1%. The three-layered MEAs were perforated by a pin after being activated during 72 h at 300 mA cm^{-2} . Then the cell is disassembled to perform the MEA perforation (without GDLs). The location of the perforation is located near the H_2 inlet zone (Fig. 1). It can be observed in this Figure that the configuration of the gas flow is neither co-current nor counter-current. Two pins of different diameter (0.7 mm and 1.2 mm) were used on two freshly activated MEAs for comparison with a reference MEA without pinhole. Fig. 2 shows the pinholes created in the MEAs before further FC operation. The equivalent diameter of the pinholes observed to be at 0.39 and 0.61 mm respectively, was smaller than the diameter of the corresponding pin because of the elasticity of the PFSA membrane. The operating conditions of the tests are summarized in Table 1.

Electrical measurements were carried out using a potentiostat/galvanostat (Biologic® VSP) connected to a booster $\pm 80 \text{ A}$ (Biologic®) used in galvanostatic mode. In addition to continuous monitoring of the cell voltage, electrochemical techniques allowed the cell aging to be characterized along the tests. EIS was conducted at 300 mA cm^{-2} within the frequency range 10 kHz–100 mHz with an amplitude of 30 mA cm^{-2} . The electrochemical surface area (ECSA) of the electrodes and the limiting current density of hydrogen crossover were evaluated at 328 K by cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV), respectively. During the CV and LSV measurement, fully humidified nitrogen was supplied to the working electrode (WE) and fully humidified hydrogen to the reference electrode (RE). The gas flow rates of nitrogen and hydrogen were $300 \text{ STPcm}^3 \text{ min}^{-1}$. The potential was scanned between 0.05 and 0.5 V/NHE at 50 mV s^{-1} for CV and 2 mV s^{-1} and LSV. The limiting current density of hydrogen crossover was evaluated at 0.4 V [8].

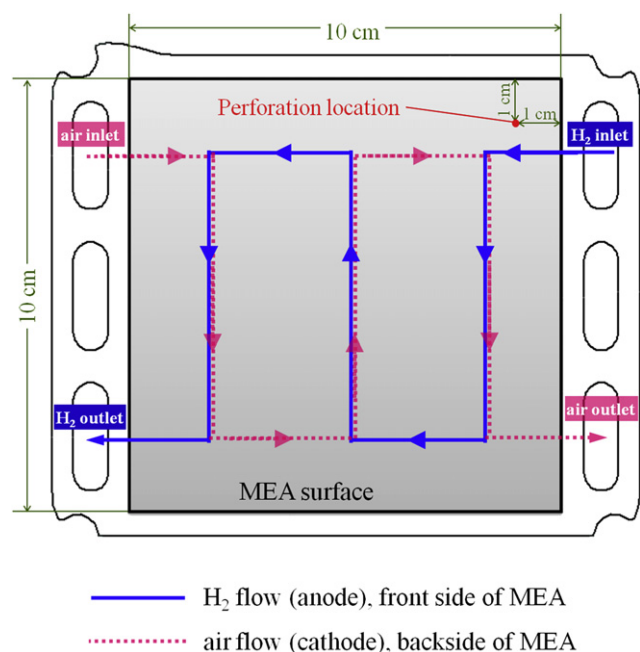


Fig. 1 – Location of the MEA perforation and illustration of gases flow configuration. For the sake of simplicity, only one of the 23 channels is drawn here.

3. Results and discussion

3.1. Limiting current density of hydrogen crossover

The oxidation current density of H_2 permeability through the membrane at the cathode can be determined by LSV. A typical value of the limiting current density of H_2 crossover from the anode to the cathode in PEMFCs in conventional conditions is $2\text{--}3 \text{ mA cm}^{-2}$ [9]. In this study, as shown in Fig. 3, before the perforation, the H_2 crossover exhibited by the three activated MEAs was very similar to each other, near 1.8 mA cm^{-2} . During the reference run (Test Nr.1), H_2 crossover did not change significantly after 500 h operation, remaining at approx. 1.8 mA cm^{-2} . For the small pinhole run (test Nr.2), the value of H_2 crossover increased immediately from 1.8 to 2.6 mA cm^{-2} because of the perforation and remained constant during the 500 h operation. For the big pinhole run, after the perforation, the profile of LSV voltammogram was changed abruptly, as shown in Fig. 4. The nearly linear increase in current density with the potential indicates the existence of a short circuit in the MEA [6,9]. By subtracting the contribution of the internal short circuit resistance as explained in [9], the limiting current density of H_2 crossover can be obtained by following equation:

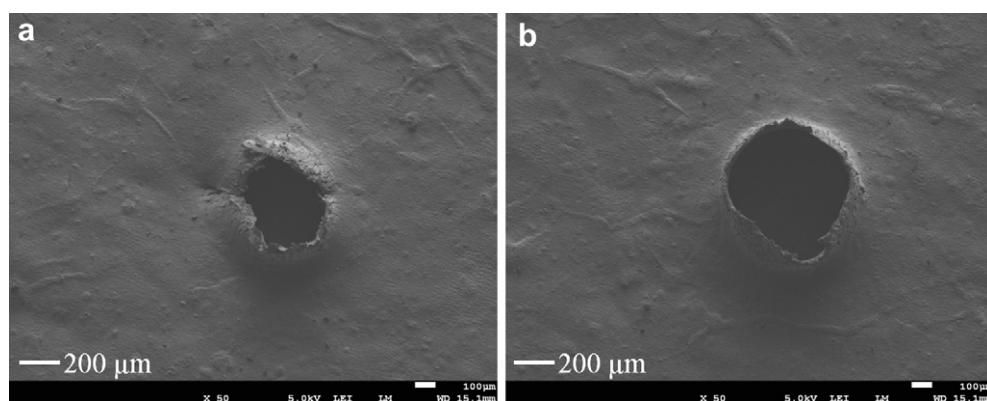


Fig. 2 – SEM image of small (a) and big (b) pinhole in test Nr.2 and Nr.3, respectively.

$$i_l = i_{\text{measured}} - i_{\text{internal short circuit}} \quad (1)$$

Since the limiting current density of H_2 crossover was determined at 0.4 V, the current density of the internal short circuit was expressed by the following equation:

$$i_{\text{internal short circuit}} = \frac{U}{R_{\text{internal short circuit}}} = \frac{0.4}{R_{\text{internal short circuit}}} \quad (2)$$

The resistance of the internal short circuit $R_{\text{internal short circuit}}$ was estimated from the reciprocal of the slope in the linear region 0.25–0.4 V.

For the big pinhole run, the internal short circuit resistance was estimated at $11 \pm 1 \Omega \text{ cm}^2$ and the limiting current density of H_2 crossover increased immediately from 1.8 mA cm^{-2} to 35 mA cm^{-2} after the perforation. Then, during the 500 h operation, the value of the side current density did not vary significantly (Fig. 3). The crossover of gas reactants (H_2 and O_2) promotes not only the decrease in reacting gas excess but also the local production of heat and additional water by the exothermal side combination of the two reacting gases. Along time, the phenomena could expand around the hole vicinity and concern larger areas of the MEA. Besides, gas crossover through undesired recombination of H_2 and O_2 , is to cause H_2O_2 formation on the electrodes [10], leading to accelerated degradation of fuel cell components.

Table 1 – Operating conditions.

Parameters	Values
Cell temperature/K	328
Current density/ mA cm^{-2}	300
Stoichiometric coefficient	3 (air)/1.5 (H_2)
Gas flow rate/ $\text{STPcm}^3 \text{ min}^{-1}$	1492 (air)/312 (H_2)
Gas pressure	Ambient
Reactant RH/-	Air 62% RH/dry H_2
Running-up time	72 h
Test Nr.1	Reference MEA without pinhole
Test Nr.2	MEA perforated by 0.7 mm pin
Test Nr.3	MEA perforated by 1.2 mm pin

3.2. Electrochemical surface area (ECSA)

ECSA ($\text{cm}^2 \text{ Pt cm}^{-2}$) was calculated by integration of the hydrogen desorption peaks in the CV voltammogram, assuming a charge value of $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ for the oxidation of a monolayer of hydrogen on Pt [11,12]. As presented in Fig. 5, the loss rate in cathode ECSA during the small pinhole run (test Nr.2) was significant higher than that during the reference run (MEA Nr.1). Over the 500 h operation the cathode ECSA was reduced by 4% and 18% respectively for the reference MEA run (test Nr.1) and the small pinhole run (test Nr.2). In fact, the small pinhole promoted a slight increase in H_2 crossover: in addition to hydrogen diffusing through the membrane area, some gas is to cross the membrane through the hole. In spite of its little significance, the hydrogen stream reaching the cathode in the vicinity of the hole is to induce local heating of both the catalyst layers and the membrane. Degradation of the MEA first locally near the hole could later propagate further this region, resulting in global decrease in ECSA. This hypothesis still has to be confirmed by MEA observation at various locations along time.

Concerning the big pinhole run (test Nr.3), ECSA is not shown here because of the significant distortion of CV voltammograms caused by the internal short circuit resistance.

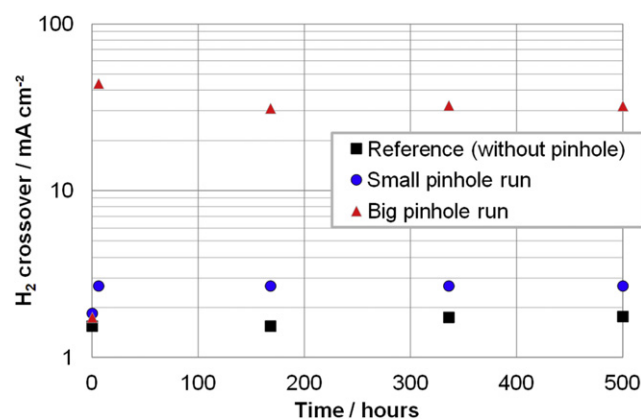


Fig. 3 – Variation of H_2 crossover along the reference run (test Nr.1), the small pinhole run (test Nr.2) and the big pinhole run (test Nr.3).

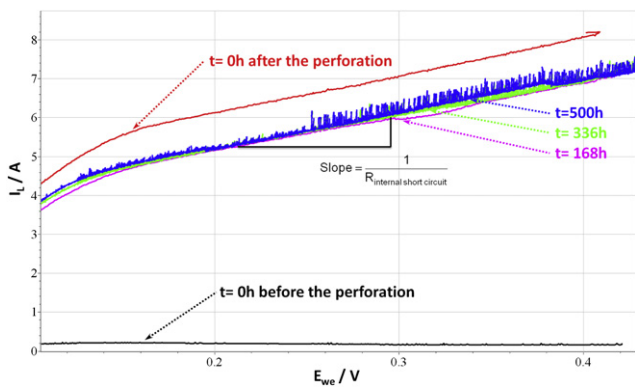


Fig. 4 – LSV voltammogram taken at regular interval along the big pinhole run (test Nr.3).

This could be explained by the local contact of the GDL (or catalyst layer) with that of the opposite electrode in the absence of membrane in the pinhole area.

As shown in Fig. 6, there is an abrupt change in the voltammogram of the cathode that deviates from normal behavior, just after the perforation due to the internal short circuit within the cell. This confirmed the above observations in LSV voltammogram for H_2 crossover (Fig. 4). During the 500 h operation the CV voltammograms were not observed to be significantly changed along the run.

3.3. Water management within the FC

At steady state, the amount of water fed and produced is equal to that leaving the cell. Moreover, since only air is humidified here and water is produced at the cathode, collecting water at the anode indicates that a part of it flows through the membrane. Coefficient α denotes the water transport coefficient, defined as the ratio of the net water flux from the cathode to the anode to the water production flux [13]:

$$\alpha = \frac{N_{H_2O}^{out,A}}{N_{H_2O}^{prod}} \quad (3)$$

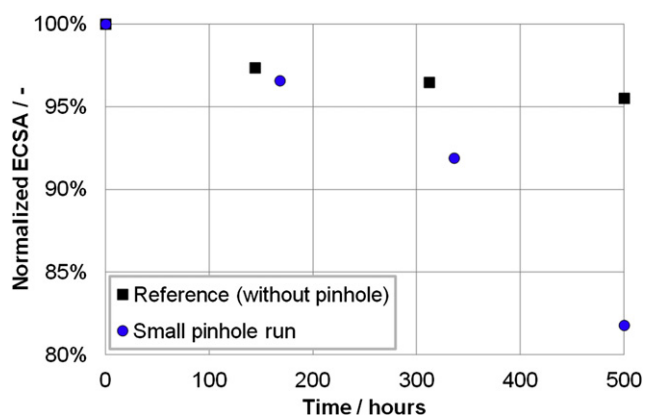


Fig. 5 – Variation of the ECSA referred to the initial active area along the reference run (Test Nr.1) and the small pinhole run (Test Nr.2).

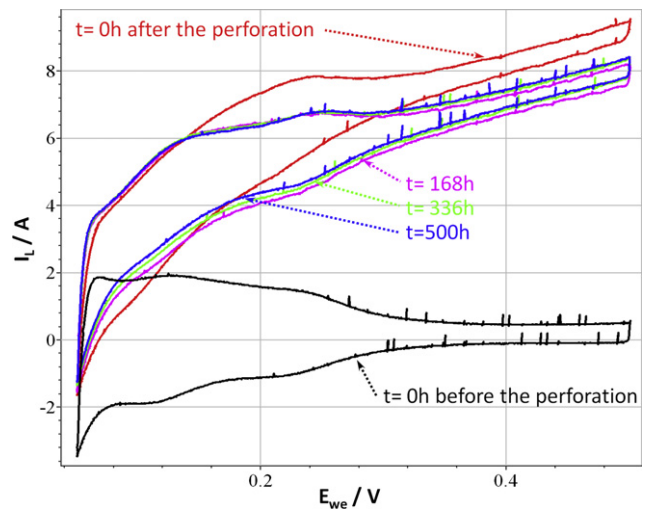


Fig. 6 – CV voltammogram of the cathode catalyst performed at regular intervals along the big pinhole run (test Nr.3).

All along every humidification phase, the water fractions collected at the outlet of each compartment led to estimate the water state coefficient W in the outlet flow, defined as the ratio of the total outlet water flow (both vapor and liquid) to the saturation water vapor flow. Therefore, coefficient W of outlet excess reactant at both FC electrodes could be described by the following equation:

$$W = \frac{N_{water}^{out}}{N_{vapor,water}^{sat}} \quad (4)$$

- $0 < W < 1$, water is in vapor form exclusively,
- If $W = 1$, the gas is saturated,
- If $W > 1$, liquid water is present in the excess reactant.

In FC operation, water is transported through the membrane mainly by diffusion and electro-osmosis. However in present case, perforation contributes to gas crossover thus more water was produced by the combination of crossovered H_2/O_2 with O_2/H_2 in the opposite compartment. Furthermore the pinhole within the MEA could promote direct water transport across the membrane. Fig. 7(a) shows the variation of water transport coefficient α along the three tests. The value of the water transport coefficient of perforated MEAs (tests Nr.2 and Nr.3) was higher than that of reference run (test Nr.1). Furthermore, the bigger the pinhole was, the higher the value of coefficient α was during the test. This could be caused by higher gas crossover promoted by bigger pinhole thus more water was produced on electrodes.

Water state coefficient W in the outlet flow at both electrodes, increased with the pinhole size (Fig. 7(b)): W_A (big pinhole run, test Nr.3) $> W_A$ (small pinhole run, test Nr.2) $> W_A$ (reference run, test Nr.1) $\gg 1$ while at the cathode, W_C (test Nr.3) $> W_C$ (test Nr.2) $> W_C$ (test Nr.1) ≈ 1.1 . First, the increase in coefficient W in the outlet flow with the pinhole size confirmed that additional water was formed in the FC due to the pinhole, promoting enhanced gas crossover. Second, the

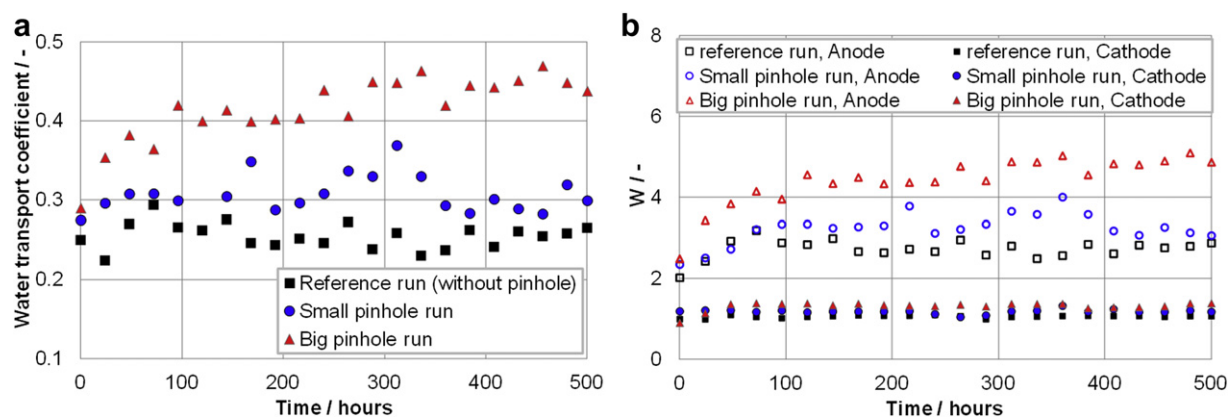


Fig. 7 – Water transport coefficient (a) and the water state coefficient W in the outlet flow (b) along the tests.

magnitude of coefficient W at the anode was largely higher than that at the cathode. This does not mean that there was more additional water formed at the anode (due to O_2 crossover) than at the cathode (due to H_2 crossover). Because of its definition, coefficient W also depends on the excess H_2 and air flow rates. The flow rate of the gas leaving the cathode (nitrogen and excess oxygen) was far higher than that of excess H_2 at the anode, considering the stoichiometric coefficients of the reactants. Collecting the water fractions at the electrode outlets revealed that the additional water amount caused by the crossover was evenly distributed in the two compartments, for both runs Nr.2 and Nr.3. For example, comparing test Nr.3 to test Nr.1, the flow rate of additional water at the cathode was $2.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$, very similar to that at the anode calculated at $3.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$. Furthermore, in addition to the water flow produced by H_2/O_2 crossover, water could be transported through the membrane by diffusion or directly through the perforation. So H_2 and O_2 crossover flows cannot be quantified since the value of the water transport coefficient for the three tests is not constant (Fig. 7(a)). Finally, liquid water was formed at the outlet of both electrodes for the three tests, especially in the anode compartment. However the partial flooding of electrodes does not seem to have a real

impact on FC performance and aging since the loss rate of cell voltage (Fig. 8) during the aging test phase – from perforation to 500 h – was not significant.

3.4. Cell voltage monitoring

The cell voltage (Fig. 8) of the three fresh activated MEAs (before perforation) was close to each other, at approximately 0.72 V (at $t = 0$ h in Fig. 8). Once perforated, the FC voltage in the big pinhole run (test Nr.3) immediately decreased by approximately 40 mV. Then the cell voltage varied in two steps: in the first 200 h, cell voltage increased from 0.69 V to 0.71 V corresponding to a transient state due to increase in cell humidity by combustion of crossovered gas (Fig. 7). From 200 h to 500 h, the cell voltage decreased likely because of appreciable cell degradation. On the contrary, the small pinhole seemed to have no real impact on FC performance since no immediate cell voltage loss was observed. Along the aging run, the performance of the MEA with the small pinhole (test Nr.2) and the reference MEA without pinhole (test Nr.1) was close to each other and little varied, which was higher than cell voltage of MEA with the big pinhole (test Nr.3). Table 2 summarizes the FC voltage loss rate during the tests.

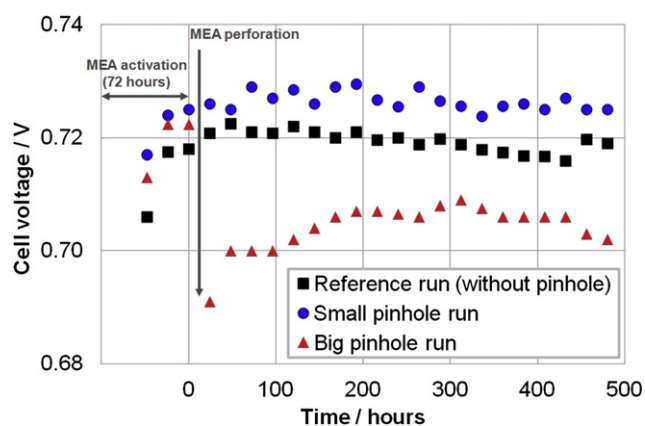


Fig. 8 – Cell voltage along the pinhole tests under constant current density (300 mA cm^{-2}). MEA perforation was carried out at $t = 0$ h.

3.5. Electrochemical impedance spectroscopy

3.5.1. Ohmic resistance

The ohmic resistance R_{ohm} represents the proton transfer resistance within the FC membrane and the possible contributions from the other FC components. As reported in previous studies [14–17], at higher RH level, the membrane adsorbs more water than at lower RH, and as a result, more

Table 2 – FC voltage loss rate along the runs.

Tests	FC voltage loss rate/ $\mu\text{V h}^{-1}$
Reference run (from 0 to 500 h)	5
Small pinhole run (from 0 to 500 h)	6
Big pinhole run (from 200 to 500 h)	16

ion-exchanging groups or channels in the polymer chain structure are filled with water. Therefore, protons can be easily transported as free ions through these water-filled regions inside the polymer membrane networks, resulting in lower R_{ohm} .

Fig. 9(a) shows that before the perforation ($t = 0$ h) R_{ohm} of the three MEAs had comparable values and among the three runs R_{ohm} decreased with pinhole size: R_{ohm} (reference run) $>$ R_{ohm} (small pinhole run) $>$ R_{ohm} (big pinhole run). It might be caused by the additional water amount produced due to larger gas crossover. As shown in Fig. 7(b), coefficient W at the outlet flow for both electrodes increased with the pinhole size, this indicates higher membrane humidification, in consistence with the trend with the pinhole size, thus the trend of R_{ohm} .

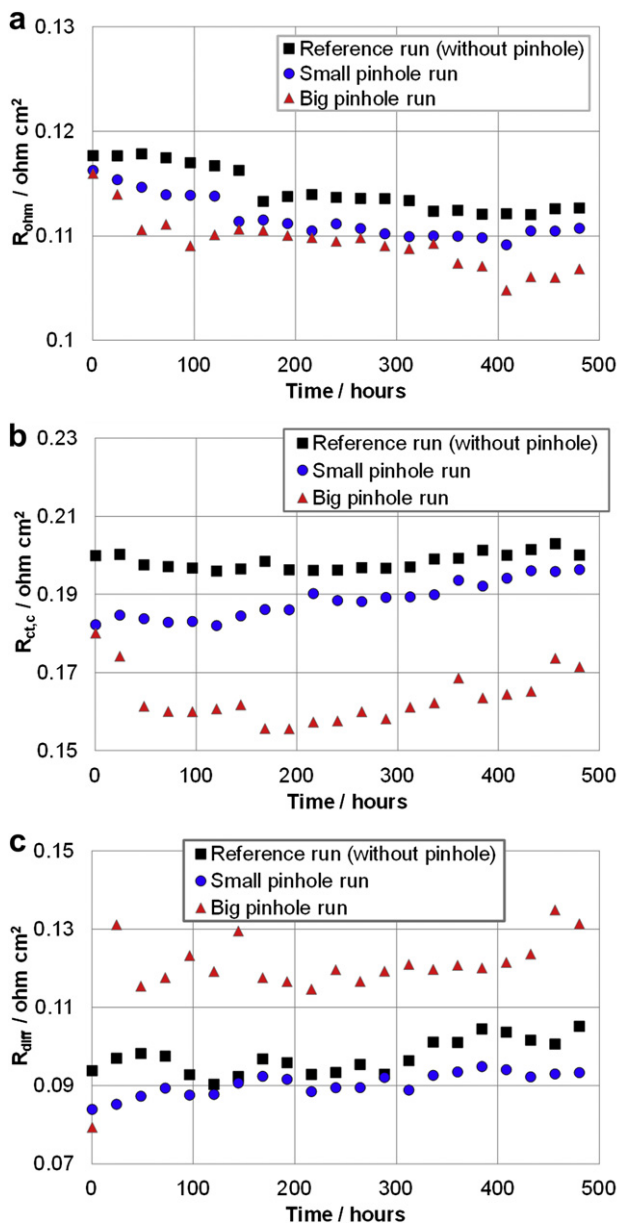


Fig. 9 – Ohmic resistance (a), ORR charge transfer resistance (b) and diffusion resistance (c) along the tests.

During each run the value of R_{ohm} decreased slightly – approximately 5% – by the end of 500 h operation with the same decreasing rate for the three tests, at $1.2 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$. This may be related to decreasing MEA and GDL hydrophobicity due to carbon surface oxidation within the MEAs and GDLs. Then more and more liquid water was retained within the FC along the FC operation, which facilitates membrane proton transfer.

3.5.2. ORR charge transfer resistance

ORR charge transfer resistance $R_{ct,c}$ (Fig. 9(b)) of the activated cell before perforation (at $t = 0$ h) was at approximately $0.19 \Omega \text{ cm}^2$. For the reference run without pinhole (test Nr.1), there was little significant variation of the $R_{ct,c}$ value during the 500 h operation (increase rate: $1.5 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$). For the small pinhole run (test Nr.2), the value of $R_{ct,c}$ increased slowly and progressively and increased by approx. 5% along the run with a rate at $3.6 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$.

On the contrary, during the big pinhole run (test Nr.3), the value of $R_{ct,c}$ varied in two phases (Fig. 9(b)):

- In the 1st phase ($t = 0–200$ h): $R_{ct,c}$ decreased from 0.18 to $0.155 \Omega \text{ cm}^2$ with a decreasing rate at $1.3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$. This does not mean that the ORR catalytic performance was regenerated. Actually, perforation by the big pin promoted significant gas crossover resulting in the production of the additional water, which is known to improve ORR kinetics [14,18].
- In the 2nd phase ($t = 200–500$ h): $R_{ct,c}$ increased from 0.155 to $0.171 \Omega \text{ cm}^2$ with an increasing rate at $5.3 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$. This increase consistent with the decay of the FC voltage (Fig. 8), could be due to significant degradation of the catalytic layer. Occurrence of exothermal combustion of hydrogen near the cathode surface – in particular when hydrogen crossover attains a dramatic level – could be the cause of severe damage of the cathode e.g. catalyst sintering, loss of the carbon support, etc.

The $R_{ct,c}$ degradation rates were summarized in Table 3. Moreover, the CPE parameters of the cathode, Q_C , and n_C , respectively were deduced from impedance spectra. Exponent n_C varied usually from 0.96 to 1.0. The estimated equivalent capacitance of the cathode, estimated from the pseudocapacitance Q_C [19], was found at 0.032 F cm^{-2} within 10% with no clear effect of the aging or of the RH level.

Finally, the anode charge transfer resistance was found to be at least one order of magnitude below that of the cathode,

Table 3 – Degradation rate of ORR charge transfer resistance of the runs.

Tests	$R_{ct,c}$ increasing rate/ $\Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$
Reference run (from 0 to 500 h)	$1.5 \cdot 10^{-5}$
Small pinhole run (from 0 to 500 h)	$3.6 \cdot 10^{-5}$
Big pinhole run (from 200 to 500 h)	$5.3 \cdot 10^{-5}$

and because of the moderate accuracy in its estimation, the values of $R_{ct,A}$ are not commented here.

3.5.3. Diffusion resistance

The diffusion resistance $R_{diff,C}$ (Fig. 9(c)) related to the cathode Warburg of the activated cell before the perforation was found reproducible for the three tests, at approximately $0.084 \pm 0.005 \Omega \text{ cm}^2$ (at $t = 0 \text{ h}$). In comparison to the reference run (test Nr.1), the value for diffusion resistance $R_{diff,C}$ was approximately the same as in the small pinhole run (test Nr.2), i.e. the O_2 mass transfer was not affected by the perforation by the small pin. On the contrary, in the large pinhole run (test Nr.3) the diffusion resistance $R_{diff,C}$ increased significantly just after the perforation by the big pin. The enhanced gas crossover is to reduce the reactants excess, resulting in increased mass transfer resistance. Moreover the additional production of water due to gas crossover can also hinder the gas mass transfer from gas diffusion channels to the catalytic site of electrodes.

Usually, during long term FC operation, carbon species (carbon support of catalysts and GDLs) could be oxidized to either CO_2 – over 0.8 V/SHE – or oxygen-containing groups such as hydroquinones or phenols. Direct carbon corrosion to CO_2 promotes catalyst detachment from the carbon support and carbon. In this study, the potential of the cathode electrode was near 0.7 V (Fig. 8), the direct carbon corrosion was reported negligible [1,3]. On the other hand, the formation of oxygen-containing groups on the carbon surface at the cathode side may increase its surface hydrophilicity, favoring filling of the structure pores with water, then reducing the gas permeability.

Along the runs, $R_{diff,C}$ increased by 12% with a degradation rate at $2.1 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$, the same value for all the three tests. This could be relative to appreciable degradation of the carbon surface. However no difference in the $R_{diff,C}$ degradation rate among the three tests was observed in this investigation.

4. Conclusions

The effect of pinhole size on the MEA aging of a single PEMFC, fed with dry hydrogen and humidified air (62% RH) at ambient pressure, was observed in comparison with that with a healthy, reference MEA. The perforation by the small pin (pinhole $\varnothing = 0.39 \text{ mm}$, pin $\varnothing = 0.7 \text{ mm}$) did not cause immediate cell voltage loss except that H_2 crossover increased slightly and the degradation rate of ORR charge transfer resistance $R_{ct,C}$ was 2.4 times faster than that in the reference run (without pinhole). In contrast, the perforation by the big pin (pinhole near 0.61 mm, pin $\varnothing = 1.2 \text{ mm}$) promoted immediate cell voltage loss and increase of the diffusing resistance $R_{diff,C}$ due to significant H_2 crossover i.e. lower reactants excess coefficient. The degradation rate of ORR charge transfer resistance $R_{ct,C}$ was 3.5 times faster than that in the reference run (test Nr.1). Besides, LSV and CV voltammograms changed abruptly after the perforation by the big pin, which confirmed the existence of an internal short circuit within the MEA. The increase in $R_{diff,C}$ might be caused by the formation of oxygen groups on carbon surface which increased the hydrophilicity of

the FC. The direct carbon oxidation could not occur because of the moderate cathode potential.

Acknowledgments

The investigations have been funded by the French National Research Agency (ANR) within the DamaS project (ANR 08-JCJC-0052-01). Some facilities required in the investigations could be purchased with the aid of Contrat de Projet Etat Region Lorraine “Piles à combustible. Interface pour le transport terrestre”.

REFERENCES

- [1] Borup R, Meyers J, Pivovar B, Kim YS, Mukundan N, Meyers D, et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Reviews* 2007;107(10): 3904–51.
- [2] Wu JF, Yuan XZ, Martin JJ, Wang HJ, Zhang JJ, Shen J, et al. A review of PEM fuel cell durability: degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources* 2008; 184(1):104–19.
- [3] Zhang SS, Yuan XZ, Wang HJ, Merida W, Zhu H, Shen J, et al. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009; 34(1):388–404.
- [4] Collier A, Wang HJ, Yuan XZ, Zhang JJ, Wilkinson DP. Degradation of polymer electrolyte membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* 2006;31(13): 1838–54.
- [5] Lü WZ, Liu ZX, Wang C, Mao ZQ, Zhang ML. The effects of pinholes on proton exchange membrane fuel cell performance. *International Journal of Energy Research* 2011; 35(1):24–30.
- [6] Vengatesan S, Fowler MW, Yuan XZ, Wang HJ. Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling. *Journal of Power Sources* 2011;196(11):5045–52.
- [7] Panha K, Fowler M, Yuan XZ, Wang HJ. Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells. *Applied Energy*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.011>.
- [8] Inaba M, Kinumoto T, Kiriake M, Umabayashi R, Tasake A, Ogumi Z. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 2006; 51(26):5746–53.
- [9] Kocha SS, Yang JD, Yi JS. Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells. *AIChE Journal* 2006; 52(5):1916–25.
- [10] Guilminot E, Corcella A, Chatenet M, Maillard F, Charlot F, Berthome G, et al. Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation, part I: platinum dissolution and redistribution within the MEA. *Journal of the Electrochemical Society* 2007;154(11):B1106–14.
- [11] Wu JF, Yuan XZ, Wang HJ, Blanco M, Martin JJ, Zhang JJ. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: part I electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33(6):1735–46.
- [12] Trasatti S, Petrii OA. Real surface area measurements in electrochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1992;327(1–2):353–76.
- [13] Colinart T, Chenu A, Didierjean S, Lottin O, Besse S. Experimental study on water transport coefficient in proton

- exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 2009; 190(2):230–40.
- [14] Zhang JL, Tang YH, Song CJ, Xia ZT, Li H, Wang HJ, et al. PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. *Electrochimica Acta* 2008;53(16): 5315–21.
- [15] Xu H, Kunz HR, Fenton JM. Analysis of proton exchange membrane fuel cell polarization losses at elevated temperature 120°C and reduced relative humidity. *Electrochimica Acta* 2007;52(11):3525–33.
- [16] Jiang RC, Kunz HR, Fenton JM. Influence of temperature and relative humidity on performance and CO tolerance of PEM fuel cells with Nafion®–Teflon®–Zr(HPO₄)₂ higher temperature composite membranes. *Electrochimica Acta* 2006;51(26):5596–605.
- [17] Huang BT, Chatillon Y, Bonnet C, Lopicque F, Leclerc S, Hinaje M, et al. Experimental investigation of air relative humidity cycling on PEMFC ageing. Part I: high air RH cycling. *Fuel Cells* 2012;12(3):335–46.
- [18] Huang BT, Chatillon Y, Bonnet C, Lopicque F, Leclerc S, Hinaje M, et al. Experimental investigation of air relative humidity cycling on PEMFC ageing. Part II: low air RH cycling. *Fuel Cells* 2012;12(3):347–55.
- [19] Franck-Lacaze L, Bonnet C, Besse S, Lopicque F. Effects of ozone on the performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Fuel Cells* 2009;9(5):562–9.

Bibliographie

- [1] W. Zhang, N. Wang, S. Yang, Hybrid artificial bee colony algorithm for parameter estimation of proton exchange membrane fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (14) (2013) 5796–5806.
- [2] The Departement of Energy Hydrogen, Fuel Cells Program Plan 2011, www.hydrogen.energy.gov, visité le 17 avril 2013.
- [3] G. Upreti, D. L. Greene, K. Duleep, R. Sawhney, Fuel cells for non-automotive uses: Status and prospects, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (8) (2012) 6339–6348.
- [4] La découverte de sources d'hydrogène ouvre la voie à une nouvelle énergie, www.lemonde.fr, visité le 16 avril 2013.
- [5] O. Bicakova, P. Straka, Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (16) (2012) 11563–11578.
- [6] B. Ewan, R. Allen, A figure of merit assessment of the routes to hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (8) (2005) 809–819.
- [7] S. Chen, H. A. Gasteiger, K. Hayakawa, T. Tada, Y. Shao-Horn, Platinum-alloy cathode catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells: Nanometer-scale compositional and morphological changes, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (1) (2010) A82.
- [8] L'Hydrogène énergie et les piles à combustible : Feuille de route stratégique, www.ademe.fr, visité le 15 mars 2013.
- [9] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umabayashi, A. Tasaka, Z. Ogumi, Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 51 (26) (2006) 5746–5753.
- [10] T. Sakai, H. Takenaka, N. Wakabayashi, Y. Kawami, E. Torikai, Gas permeation properties of solid polymer electrolyte (SPE) membranes, *Journal of The Electrochemical Society* 132 (6) (1985) 1328–1332.
- [11] Z. Ogumi, Z. Takehara, S. Yoshizawa, Gas permeation in SPE method i . oxygen permeation through nafion and NEOSEPTA, *Journal of The Electrochemical Society* 131 (4) (1984) 769–773.
- [12] M. Yoshitake, M. Tamura, N. Yoshida, T. Ishisaki, Studies of perfluorinated ion exchange membranes for polymer electrolyte fuel cells, *Denki Kagaku* 64 (6) (1996) 727–736.
- [13] S. S. Kocha, J. Deliang Yang, J. S. Yi, Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells, *AIChE Journal* 52 (5) (2006) 1916–1925.

-
- [14] C. Heitner-Wirguin, Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications, *Journal of Membrane Science* 120 (1) (1996) 1–33.
- [15] H. L. Yeager, Perfluorinated ionomer membranes, *Analytical Chemistry* 54 (4) (1982) 586A–586A.
- [16] G. Gebel, R. B. Moore, Small-angle scattering study of short pendant chain perfluorosulfonated ionomer membranes, *Macromolecules* 33 (13) (2000) 4850–4855.
- [17] A. Caillard, Elaboration d'électrodes de pile à combustible par plasma, Thèse de doctorat, Université d'Orléans et Australian National University, Orléans (2006).
- [18] H. Gasteiger, J. Panels, S. Yan, Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading, *Journal of Power Sources* 127 (1–2) (2004) 162–171.
- [19] F. Lapicque, C. Bonnet, B. T. Huang, Y. Chatillon, Analysis and evaluation of aging phenomena in PEMFCs, in: *Advances in Chemical Engineering*, Vol. 41, Elsevier, 2012, pp. 265–330.
- [20] L. M. Roen, C. H. Paik, T. D. Jarvi, Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes, *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (1) (2004) A19–A22.
- [21] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. 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) (2005) 9–35.
- [22] W.-F. Chen, J.-P. Wang, C.-H. Hsu, J.-Y. Jhan, H. Teng, P.-L. Kuo, Nanostructured Coral-like Carbon as Pt Support for Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (15) (2010) 6976–6982.
- [23] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, Dealloyed Pt-Cu Core-Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes 112 (7) (2008) 2770–2778.
- [24] V. Stamenković, T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Marković, Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (46) (2002) 11970–11979.
- [25] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, Dealloyed binary PtM₃ (M=Cu, Co, Ni) and ternary PtNi₃M (M=Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells 196 (2) (2011) 666–673.
- [26] A. Schlapka, M. Lischka, A. Groß, U. Käsberger, P. Jakob, Surface Strain versus Substrate Interaction in Heteroepitaxial Metal Layers: Pt on Ru(0001), *Physical Review Letters* 91 (1) (2003) 016101.
- [27] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, L. Guétaz, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, Further insights into the durability of Pt₃Co/C electrocatalysts: Formation of hollow Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect, *Electrochimica Acta* 56 (28) (2011) 10658–10667.
- [28] J. Durst, M. Chatenet, F. Maillard, Impact of metal cations on the electrocatalytic properties of Pt/C nanoparticles at multiple phase interfaces, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (37) (2012) 13000.

- [29] R. Othman, A. L. Dicks, Z. Zhu, Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (1) (2012) 357–372.
- [30] I. Ávila-García, M. Plata-Torres, M. Domínguez-Crespo, C. Ramírez-Rodríguez, E. Arce-Estrada, Electrochemical study of Pt–Pd, Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Sn/C in acid media for hydrogen adsorption–desorption reaction, *Journal of Alloys and Compounds* 434–435 (2007) 764–767.
- [31] M. Watanabe, S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 60 (3) (1975) 267–273.
- [32] L. Cindrella, A. Kannan, J. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C. Lin, J. Wertz, Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells : A review, *Journal of Power Sources* 194 (1) (2009) 146–160.
- [33] M. Ji, Z. Wei, A review of water management in polymer electrolyte membrane fuel cells, *Energies* 2 (4) (2009) 1057–1106.
- [34] S. Park, J.-W. Lee, B. N. Popov, A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (7) (2012) 5850–5865.
- [35] J. H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim, M. Kaviani, Microporous layer for water morphology control in PEMFC, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (11–12) (2009) 2779–2791.
- [36] F. A. De Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen, Review: Durability and degradation issues of PEM fuel cell components, *Fuel Cells* 8 (1) (2008) 3–22.
- [37] J. S. Cooper, Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact, *Journal of Power Sources* 129 (2) (2004) 152–169.
- [38] R. C. Makkus, A. H. Janssen, F. A. de Bruijn, R. K. Mallant, Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC, *Journal of Power Sources* 86 (1–2) (2000) 274–282.
- [39] D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, S. J. Rowen, Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (1) (2000) 101–105.
- [40] P. A. Chang, J. St-Pierre, J. Stumper, B. Wetton, Flow distribution in proton exchange membrane fuel cell stacks, *Journal of Power Sources* 162 (1) (2006) 340–355.
- [41] F. N. Büchi, Heterogeneous cell ageing in polymer electrolyte fuel cell stacks, in: F. N. Büchi, M. Inaba, T. J. Schmidt (Eds.), *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Springer New York, 2009, pp. 431–439.
- [42] C. Bonnet, S. Didierjean, N. Guillet, S. Besse, T. Colinart, P. Carré, Design of an 80 kWe PEM fuel cell system: Scale up effect investigation, *Journal of Power Sources* 182 (2) (2008) 441–448.
- [43] D. Chu, R. Jiang, Comparative studies of polymer electrolyte membrane fuel cell stack and single cell, *Journal of Power Sources* 80 (1–2) (1999) 226–234.

-
- [44] F. Urbani, O. Barbera, G. Giacoppo, G. Squadrito, E. Passalacqua, Effect of operative conditions on a PEFC stack performance, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (12) (2008) 3137–3141.
- [45] S. Giddey, F. Ciacchi, S. Badwal, Design assembly and operation of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks to 1 kWe capacity, *Journal of Power Sources* 125 (2) (2004) 155–165.
- [46] P. Rodatz, F. Büchi, C. Onder, L. Guzzella, Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions, *Journal of Power Sources* 128 (2) (2004) 208–217.
- [47] W. H. Zhu, R. U. Payne, D. R. Cahela, B. J. Tatarchuk, Uniformity analysis at MEA and stack levels for a Nexa PEM fuel cell system, *Journal of Power Sources* 128 (2) (2004) 231–238.
- [48] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, R. Barrera, S. Ginocchio, Long term testing in continuous mode of HT-PEMFC based H₃PO₄/PBI Celtec-P MEAs for μ -CHP applications, *Fuel Cells* 9 (4) (2009) 325–348.
- [49] C. Brunetto, A. Moschetto, G. Tina, PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy, *Electric Power Systems Research* 79 (1) (2009) 17–26.
- [50] S. G. Kandlikar, Z. Lu, Thermal management issues in a PEMFC stack : A brief review of current status, *Applied Thermal Engineering* 29 (7) (2009) 1276–1280.
- [51] B. Wahdame, D. Candusso, F. Harel, X. François, M.-C. Péra, D. Hissel, J.-M. Kauffmann, Analysis of a PEMFC durability test under low humidity conditions and stack behaviour modelling using experimental design techniques, *Journal of Power Sources* 182 (2) (2008) 429–440.
- [52] P. Corbo, F. Migliardini, O. Veneri, Performance investigation of a 2 kW PEM fuel cell stack in vehicles, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (17) (2007) 4340–4349.
- [53] B. Wahdame, D. Candusso, X. François, F. Harel, M.-C. Péra, D. Hissel, J.-M. Kauffmann, Comparison between two PEM fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (17) (2007) 4523–4536.
- [54] P. Moçotéguy, B. Ludwig, J. Scholta, Y. Nedellec, D. J. Jones, J. Rozière, Long-term testing in dynamic mode of HT-PEMFC H₃PO₄/PBI Celtec-P based membrane electrode assemblies for micro-CHP applications, *Fuel Cells* 10 (2) (2010) 299–311.
- [55] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2001.
- [56] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, 1997.
- [57] J.-P. Diard, N. Glandut, B. Le Gorrec, C. Montella, Impedance measurement of each cell of a 10 W PEMFC stack under load, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (12) (2004) A2193.
- [58] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Academic Press, 2005.
- [59] V. B. Silva, A. Rouboa, Hydrogen-fed PEMFC: overvoltage analysis during an activation procedure, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 671 (2012) 58–66.

- [60] A. J. Appleby, Oxygen reduction on Oxide-Free platinum in 85% Orthophosphoric acid: Temperature and impurity dependence, *Journal of The Electrochemical Society* 117 (3) (1970) 328–335.
- [61] B. T. Huang, Mécanismes de vieillissement d'assemblage membrane-électrodes dans une pile à combustible de type PEM par approche expérimentale, Thèse de doctorat, Université de lorraine, Nancy (2012).
- [62] A. Pozio, A. Cemmi, F. Mura, A. Masci, E. Serra, R. F. Silva, Long-term durability study of perfluoropolymer membranes in low humidification conditions, *Journal of Solid State Electrochemistry* 15 (6) (2010) 1209–1216.
- [63] J. Kang, J. Kim, Membrane electrode assembly degradation by dry/wet gas on a PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (23) (2010) 13125–13130.
- [64] X.-Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, H. Wang, A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols, *Journal of Power Sources* 196 (22) (2011) 9107–9116.
- [65] B. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, S. Raël, Experimental investigation of pinhole effect on MEA/cell aging in PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (1) (2013) 543–550.
- [66] B. T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, S. Raël, Experimental investigation of air relative humidity (RH) cycling tests on MEA/Cell aging in PEMFC part I: Study of high RH cycling test with air RH at 62%/100% 12 (3) (2012) 335–346.
- [67] B. T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, S. Raël, Experimental investigation of air relative humidity (RH) cycling tests on MEA/Cell aging in PEMFC part II: study of low RH cycling test with air RH at 62%/0% 12 (3) (2012) 347–355.
- [68] P. Legrand, A. Morin, V. Mareau, L. Gonon, Impact of gas stoichiometry on water management and fuel cell performance of a sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) membrane, *Journal of Power Sources* 206 (2012) 161–170.
- [69] W. Mérida, D. Harrington, J. Le Canut, G. McLean, Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources* 161 (1) (2006) 264–274.
- [70] J. Kim, I. Lee, Y. Tak, B. Cho, Impedance-based diagnosis of polymer electrolyte membrane fuel cell failures associated with a low frequency ripple current, *Renewable Energy* 51 (2013) 302–309.
- [71] J.-M. Le Canut, R. Latham, W. Mérida, D. A. Harrington, Impedance study of membrane dehydration and compression in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 192 (2) (2009) 457–466.
- [72] V. Paganin, C. Oliveira, E. Ticianelli, T. Springer, E. Gonzalez, Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell, *Electrochimica Acta* 43 (24) (1998) 3761–3766.

- [73] J. Song, S. Cha, W. Lee, Optimal composition of polymer electrolyte fuel cell electrodes determined by the AC impedance method, *Journal of Power Sources* 94 (1) (2001) 78–84.
- [74] E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua, Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC, *Journal of Power Sources* 77 (2) (1999) 136–142.
- [75] K. Cooper, M. Smith, Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement, *Journal of Power Sources* 160 (2) (2006) 1088–1095.
- [76] S. Trasatti, O. Petrii, Real surface area measurements in electrochemistry, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 327 (1–2) (1992) 353–376.
- [77] R. Yang, J. Leisch, P. Strasser, M. F. Toney, Structure of dealloyed PtCu thin films and catalytic activity for oxygen reduction 22 (16) (2010) 4712–4720.
- [78] A. C. Fernandes, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, Degradation study of Pt-based alloy catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 648 (2) (2010) 156–162.
- [79] F. Jing, M. Hou, W. Shi, J. Fu, H. Yu, P. Ming, B. Yi, The effect of ambient contamination on PEMFC performance, *Journal of Power Sources* 166 (1) (2007) 172–176.
- [80] A. Chaparro, A. Martín, M. Folgado, B. Gallardo, L. Daza, Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (11) (2009) 4838–4846.
- [81] Z.-B. Wang, P.-J. Zuo, X.-P. Wang, J. Lou, B.-Q. Yang, G.-P. Yin, Studies of performance decay of Pt/C catalysts with working time of proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources* 184 (1) (2008) 245–250.
- [82] A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry, *Journal of power sources* 105 (1) (2002) 13–19.
- [83] R. Benítez, A. Chaparro, L. Daza, Electrochemical characterisation of Pt/C suspensions for the reduction of oxygen, *Journal of Power Sources* 151 (2005) 2–10.
- [84] S. Wasterlain, D. Candusso, F. Harel, D. Hissel, X. François, Development of new test instruments and protocols for the diagnostic of fuel cell stacks, *Journal of Power Sources* 196 (12) (2011) 5325–5333.
- [85] D. A. Stevens, J. R. Dahn, Electrochemical characterization of the active surface in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society* 150 (6) (2003) A770.
- [86] K.-S. Lee, B.-S. Lee, S. J. Yoo, S.-K. Kim, S. J. Hwang, H.-J. Kim, E. Cho, D. Henkensmeier, J. W. Yun, S. W. Nam, T.-H. Lim, J. H. Jang, Development of a galvanostatic analysis technique as an in-situ diagnostic tool for PEMFC single cells and stacks, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (7) (2012) 5891–5900.

- [87] T. Mennola, M. Mikkola, M. Noponen, T. Hottinen, P. Lund, Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack, *Journal of Power Sources* 112 (1) (2002) 261–272.
- [88] X. Yuan, J. C. Sun, M. Blanco, H. Wang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack: Part I: Stack impedance, *Journal of Power Sources* 161 (2) (2006) 920–928.
- [89] N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, A. Aslanides, A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization, *Journal of Power Sources* 183 (1) (2008) 260–274.
- [90] X. Yan, M. Hou, L. Sun, D. Liang, Q. Shen, H. Xu, P. Ming, B. Yi, AC impedance characteristics of a 2 kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (17) (2007) 4358–4364.
- [91] S. J. C. Cleghorn, D. K. Mayfield, D. A. Moore, J. C. Moore, G. Rusch, T. W. Sherman, N. T. Sisofo, U. Beuscher, A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation, *Journal of Power Sources* 158 (1) (2006) 446–454.
- [92] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-i. Kimijima, N. Iwashita, Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation, *Chemical Reviews* 107 (10) (2007) 3904–3951.
- [93] J. Scholta, N. Berg, P. Wilde, L. Jörissen, J. Garche, Development and performance of a 10 kW PEMFC stack, *Journal of power sources* 127 (1) (2004) 206–212.
- [94] J. Scholta, J. Pawlik, N. Chmielewski, L. Jörissen, Longevity test results for re-formate polymer electrolyte membrane fuel cell stacks, *Journal of Power Sources* 196 (12) (2011) 5264–5271.
- [95] M. Lang, C. Auer, A. Eismann, P. Szabo, N. Wagner, Investigation of solid oxide fuel cell short stacks for mobile applications by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 53 (25) (2008) 7509–7513.
- [96] S. J. Andreasen, J. L. Jespersen, E. Schaltz, S. K. Kaer, Characterisation and modelling of a high temperature pem fuel cell stack using electrochemical impedance spectroscopy, *Fuel Cells* 9 (4) (2009) 463–473.
- [97] X.-Z. Yuan, S. Zhang, J. C. Sun, H. Wang, A review of accelerated conditioning for a polymer electrolyte membrane fuel cell 196 (22) (2011) 9097–9106.
- [98] A. Z. Weber, Gas-crossover and membrane-pinhole effects in polymer-electrolyte fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (6) (2008) B521.
- [99] R. Lin, E. Gulzow, M. Schulze, K. A. Friedrich, Investigation of membrane pinhole effects in polymer electrolyte fuel cells by locally resolved current density, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (1) (2011) B11.

- [100] T. V. Reshetenko, G. Bender, K. Bethune, R. Rocheleau, Application of a segmented cell setup to detect pinhole and catalyst loading defects in proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta* 76 (2012) 16–25.
- [101] S. Kreitmeier, M. Michiardi, A. Wokaun, F. N. Büchi, Factors determining the gas crossover through pinholes in polymer electrolyte fuel cell membranes, *Electrochimica Acta* 80 (2012) 240–247.
- [102] X. Yuan, J. C. Sun, H. Wang, J. Zhang, AC impedance diagnosis of a 500 W PEM fuel cell stack: Part II: individual cell impedance, *Journal of Power Sources* 161 (2) (2006) 929–937.
- [103] J. F. Kenney, *Mathematics of statistics*, 3rd Edition, Van Nostrand, 1964.

Liste des figures

1.1	Schéma de principe d'une PEMFC [1].	10
1.2	Distribution des sources d'énergie primaire pour la production d'hydrogène [6].	11
1.3	Structure chimique du Nafion [®] . M est le contre-ion (Li ⁺ , Na ⁺ ou H ⁺) avec $n \approx 6.5$ et $100 < m < 1000$ [14].	13
1.4	Modèle multiphasique du Nafion [®] proposé par Yeager [15].	13
1.5	Evolution de la structure du Nafion [®] en fonction de la fraction volumique en eau [16].	14
1.6	Couche catalytique d'une cathode de PEMFC [17].	15
1.7	Dégradation du Pt: (A) maturation d'Ostwald, (B) précipitation du Pt dans le ionomère, et (C) coalescence des particules de Pt [19].	16
1.8	Illustration de la préparation in-situ d'une particule de Pt ₂₅ Cu ₇₅ désalliée par dissolution sélective voltammétrique. (a) Particule supportée sur le carbone, (b) dissolution électrochimique des atomes de Cu et (c) formation d'une particule de type "core-shell" à surface de Pt et cœur d'alliage [23].	17
1.9	Schéma de l'évolution de la morphologie et de la composition d'un catalyseur cathodique de Pt-Co provoquée par une lixiviation acide et un cyclage en potentiel [7].	19
1.10	Structure de la couche de diffusion gazeuse (CL : catalyst layer, PEM : proton exchange membrane, GC : gas channel) [35].	20
1.11	Design en U et en Z pour la distribution des fluides en stack [40].	22
1.12	Courbe de polarisation typique et surtensions de pile associées calculées à partir de (1.17), (1.20), (1.22) et (1.25). Les valeurs arbitraires suivantes ont été choisies pour l'illustration : $R_{ohm} = 0,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $i_0 = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $i_L = 1,5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $A = 0,06$	29
2.1	Plaque terminale cathodique pour la pile UBzM. Face externe (gauche) et face interne (droite).	31
2.2	Plaque collectrice de courant (gauche), plaques de connexion cathodique (milieu) et anodique (droite) de l'assemblage UBzM.	32
2.3	Plaque bipolaire UBzM cathodique, côté circulation du gaz (gauche) et côté circulation de l'eau (droite).	33
2.4	Éléments de serrage de l'assemblage.	34
2.5	Schéma du banc d'essai pour le fonctionnement en monocellule [61].	35
2.6	Schéma de la mesure des tensions des trois cellules et du stack.	36
2.7	Circuit électrique équivalent d'une cellule de PEMFC.	40
2.8	Diagramme de Bode (gauche) et de Nyquist (droite) d'une cellule de 100 cm ² (10 kHz-100 mHz, courant imposé de 0,3 A.cm ⁻² avec une perturbation de 10% d'amplitude du signal).	41

2.9	Voltammogramme schématique de l'électrode positive d'une PEMFC balayée en H_2/N_2 (anode/cathode, 100%HR) avec les zones de potentiel pour lesquels se produisent les phénomènes physiques mentionnés dans le texte ci-dessus.	44
3.1	Schéma du protocole de l'étude.	49
3.2	Voltammétries cycliques effectuées sur la monocellule Front à différentes vitesses de balayage (gauche) et zoom à la fin de la désorption lors du balayage anodique (droite).	50
3.3	Voltammétrie cyclique effectuée sur un stack de trois cellules (200 mV.s^{-1}).	51
3.4	Créneaux de courant ($\pm 7 \text{ mA.cm}^{-2}$) appliqués à une monocellule et réponse en tension correspondante. La partie délimitée par les tirets définit un cycle.	52
3.5	Pseudocapacité lors d'une chronopotentiométrie (8 mA.cm^{-2}) et une voltammétrie cyclique (30 mV.s^{-1}) effectuées sur monocellule 100 cm^2	54
3.6	Densité de courant à V_{plateau} lors de voltammétries cycliques effectuées à différentes vitesse de balayage (gauche) et densité de courant de fuite évaluée par VLB et par régression linéaire des données obtenues à partir des VC (droite).	56
3.7	Réponses en tension d'une monocellule à différents créneaux de courant (4, 6 et 10 mA.cm^{-2}).	57
3.8	Vitesse de balayage dans la zone H_{UPD} en fonction du courant appliqué lors de chronopotentiométries effectuées sur monocellule.	58
3.9	Tracé différentiel capacitif pour des CP effectuées sur monocellule à 4, 6 et 10 mA.cm^{-2} (gauche) et zoom autour de V_{plateau} (droite).	59
3.10	Pseudocapacité anodique en fonction de l'inverse de la vitesse de balayage instantanée à V_{plateau} lors de CP effectuées sur monocellule entre 4 et 10 mA.cm^{-2}	60
3.11	Contributions des différentes charges relatives aux processus électrochimiques en fonction de la densité de courant appliquée (monocellule).	61
3.12	Charge de désorption en fonction de la densité de courant appliquée (monocellule). Le carré blanc indique la charge de désorption mesurée par voltammétrie cyclique (30 mV.s^{-1}).	61
3.13	Réponses en tension des cellules du stack à une CP à 9 mA.cm^{-2} (gauche) et tracés différentiels capacitifs correspondants (droite).	62
3.14	Charges de désorption évaluées pour les trois cellules du stack en fonction de la tension de départ du cycle.	63
3.15	Tracés différentiels capacitifs de la cellule Back en configuration monocellule et stack.	64
3.16	Pseudocapacité anodique en fonction de l'inverse de la vitesse de balayage instantanée lors de CP effectuées en stack (symboles pleins) et en monocellule (cellule Back uniquement) entre 4 et 10 mA.cm^{-2}	65
3.17	Capacité de double couche (gauche) et densité de courant de fuite (droite) évalués selon les différentes techniques et configurations.	65
3.18	Charge de désorption de l'hydrogène atomique en fonction de la densité de courant appliquée en configuration stack (symboles pleins) et en monocellule pour la cellule Back.	66

3.19	Charge de désorption (cellule Back) estimée par CP en stack (de 4 à 10 mA.cm ⁻²) pour différents temps de vieillissement.	68
3.20	Surface électroactive déterminée par voltammétrie cyclique (monocellule, 30 mV.s ⁻¹) et par chronopotentiométrie en monocellule (CP1) et stack (CP2) (8 et 9 mA.cm ⁻² respectivement) en début (DV) et en fin de vie (FV). . . .	68
4.1	Tension de la monocellule référence et des cellules du stack REF1.	74
4.2	Spectres d'impédance de la monocellule référence, du stack REF1 et des cellules individuelles en début de test.	75
4.3	Résistance ohmique (gauche) et résistance de transfert de charge (droite) de la monocellule référence et des cellules de REF1 au cours du test.	76
4.4	Tension de la monocellule référence et des cellules du stack REF2.	77
4.5	Spectres d'impédance de la monocellule référence, du stack REF2 et des cellules individuelles en début de test.	78
4.6	Résistance ohmique (gauche) et résistance de transfert de charge (droite) de la monocellule référence et des cellules du stack REF2 au cours du test.	79
4.7	Surface électroactive normalisée (gauche) et absolue (droite) de la monocellule référence et des cellules de REF2 au cours du test.	79
4.8	Densité de courant de fuite de la monocellule référence et des cellules du stack REF2 évaluée par VLB (2 mV.s ⁻¹) et CP (9 mA.cm ⁻²) respectivement.	80
4.9	Corrélation entre la pression de percée (breakthrough pressure) et le diamètre de la perforation. Pour des paramètres se situant dans la zone bleutée, la perforation est remplie d'eau, dans le cas contraire, elle est béante. Cellule de 0,54 cm ² , membrane en Nafion [®] [101].	82
4.10	Photographie de l'AME perforée avant sa mise en place dans le stack "Pinhole".	83
4.11	Tension de la monocellule référence et des cellules du stack "Pinhole".	84
4.12	Spectre d'impédance du stack "Pinhole" ainsi que des cellules individuelles en début de test.	85
4.13	Résistance ohmique (gauche) et résistance de transfert de charge (droite) de la monocellule référence et des cellules du stack "Pinhole" au cours du test.	85
4.14	Réponse en tension des cellules du stack "Pinhole" à un créneau de courant de ±15 mA.cm ⁻²	86
4.15	Surface électroactive absolue de la monocellule référence et des cellules du stack "Pinhole" évaluée par VC (30 mV.s ⁻¹) en monocellule et par CP (9 mA.cm ⁻²) en stack.	87
4.16	Voltammogrammes (VC, 30 mV.s ⁻¹) des cellules du stack "Pinhole" en fin de test.	88
4.17	Densité de courant de fuite de la monocellule référence et des cellules Front et Back du stack "Pinhole" évaluée par VLB (2 mV.s ⁻¹) et CP (9 mA.cm ⁻²).	89
4.18	Voltammogrammes (VLB, 2 mV.s ⁻¹) des cellules du stack "Pinhole" en fin de test.	89

4.19	Evolution des résistances ohmiques (haut) et de transfert de charge (bas) au cours des tests de vieillissement à long terme de la monocellule référence et des stacks REF1, REF2 et "Pinhole". Pour le calcul du pourcentage d'évolution, les valeurs initiales et finales des résistances ont été choisies à 100 h (fin du conditionnement et début du test de vieillissement) et en fin de test respectivement.	91
4.20	Surface électroactive normalisée de la monocellule référence et des cellules des stacks REF2 et "Pinhole".	92
4.21	Schéma du protocole de l'étude sur le stack référence (gauche) et défectueux (droite).	93
4.22	Voltammogramme (30 mV.s^{-1} , N_2/H_2 , 100% HR) de la cellule défectueuse avant et après cyclage en potentiel.	94
4.23	Résistance ohmique (gauche) et résistance de transfert de charge (droite) des cellules du stack référence et défectueux en début de vie. Comparaison des configurations monocellule et stack.	95
4.24	Courbes de polarisation des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite) en début de vie. Comparaison des configurations monocellule et stack.	96
4.25	Résistance de transfert de charge à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ (symboles pleins) et résistance ohmique (symboles blancs) des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite) en début de vie.	97
4.26	Courbes de polarisation des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite) en début (DV) et fin (FV) de vie.	98
4.27	Résistance de transfert de charge à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite).	99
4.28	Résistance ohmique des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite).	99
4.29	Surface électroactive absolue des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite) évalué par CP (9 mA.cm^{-2}).	100
4.30	Crossover des cellules du stack référence (gauche) et défectueux (droite) estimé par CP et VLB.	101
4.31	Voltammogramme (VLB, 2 mV.s^{-1}) de la monocellule défectueuse (stack DEF) en début et fin de test.	102
4.32	Résistance de court-circuit des cellules du stack REF (gauche) et du stack DEF (droite) en début et fin de test évaluées à partir de la pente du voltammogramme de la VLB.	103

Liste des tableaux

1.1	Rapport entre le coefficient de diffusion de l'hydrogène et celui de l'oxygène selon les types de membrane.	12
2.1	Descriptif des assemblages membrane-électrodes utilisés	33
2.2	Conditions préconisées par le constructeur pour le fonctionnement de la pile.	37
3.1	Paramètres des gaz au cours du fonctionnement galvanostatique et pendant la caractérisation des assemblages.	49
4.1	Paramètres des tests à long terme selon les assemblages utilisés.	73
4.2	Variation de la résistance de transfert de charge à $0,3 \text{ A.cm}^{-2}$ et de la résistance ohmique sur les 1000 h de fonctionnement. Pour la cellule Back, (1) et (2) indique la première et deuxième moitié du test respectivement.	98

Méthodes électrochimiques pour la caractérisation des piles à combustible de type PEM en empilement

La pile à combustible apparaît comme une technologie prometteuse pour la conversion énergétique à faible impact environnemental mais sa commercialisation à grande échelle nécessite de relever certains défis économiques et technologiques. Tout d'abord, pour fonctionner, la pile a besoin de systèmes (compresseurs, convertisseurs,...) parfois volumineux et coûteux en énergie. Ensuite, le prix de certains éléments constituant la pile reste élevé car ce sont des produits à haute valeur technologique utilisant des matériaux parfois très onéreux (membrane polymère, couche catalytique,...).

L'optimisation du système pile à combustible et des éléments environnants n'est pas le seul défi à relever. En effet, la durabilité des assemblages membrane-électrodes (AME) constitue une barrière majeure à la commercialisation de ces systèmes pour des applications stationnaires ou dans les transports. Afin d'améliorer la durabilité de ces assemblages, il est nécessaire de bien caractériser les différents éléments les constituant et de déterminer et de quantifier les mécanismes de dégradation.

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique sur les PEMFC et l'électrochimie fondamentale régissant le fonctionnement de ces systèmes. Le second chapitre présente les matériaux composant les différents éléments du système ainsi que les méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les AME. Le chapitre suivant évoque l'étude et la mise en œuvre d'une technique électrochimique de caractérisation d'un empilement, notamment la mesure de surface active des différentes cellules. Enfin, le quatrième et dernier chapitre concerne une étude du vieillissement hétérogène d'empilements de trois cellules.

Mots clés : PEMFC, électrochimie, technique électrochimique, caractérisation, mesure de surface électroactive.

Electrochemical methods for PEM fuel cell characterization in stack configuration

Proton exchange membrane (PEM) fuel cells are seen as a promising technology for environmentally friendly energy conversion but its wide spread commercialization need taking up several technological and economic challenges. First, to operate PEM fuel cells require sizeable and energy consuming surrounding systems (compressors, converters,...). Then, elements constituting the cell remain costly because with high technological value and using expensive materials (polymer membrane, catalyst layer,...).

The optimization of the system and the surrounding elements is not the only challenge to take up. Indeed, durability of the membrane electrode assembly (MEA) constitutes the major barrier to commercialization of these systems for stationary or transport applications. In order to increase durability of the assemblies, a better understanding of the aging mechanisms is necessary.

The first chapter of the thesis introduces a bibliographical study on PEMFC and the fundamental electrochemistry governing the system operation. The second chapter introduces materials composing the different system elements and experimental methods used for PEMFC characterization. The next chapter deals with a study on stack characterization, particularly the development of an electrochemical technique allowing active surface area measurement of the cells composing the stack. Finally, the last chapter deals with heterogeneous aging within PEMFC stacks.

Keywords : PEMFC, electrochemistry, electrochemical technique, characterization, electroactive surface area measurement.