



**HAL**  
open science

## Gestion de l'eau dans les micropiles à combustible

Nicolas Karst

► **To cite this version:**

Nicolas Karst. Gestion de l'eau dans les micropiles à combustible. Physique [physics]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français. NNT: . tel-00435271v1

**HAL Id: tel-00435271**

**<https://theses.hal.science/tel-00435271v1>**

Submitted on 24 Nov 2009 (v1), last revised 24 Nov 2009 (v2)

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

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

**INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

*N° attribué par la bibliothèque*

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

**T H E S E**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble**

***Spécialité : Mécanique des fluides, Procédés, Energétique***

préparée au Laboratoire des Composants Imprimés (CEA/LITEN/DTNM/LCI)

dans le cadre de l'Ecole Doctorale *Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement,*

***Energétique, Procédés, Production***

présentée et soutenue publiquement

par

**Nicolas Karst**

le 04 Septembre 2009

# **Gestion de l'eau dans les micropiles à combustible**

Directeur de thèse : Jean-Pierre Simonato

Co-directrice de thèse : Florence Druart

**JURY**

M.	Ricardo P. Nogueira (Professeur)	, Président
M.	Bernard Gauthier-Manuel (Chargé de recherche)	, Rapporteur
M.	Christophe Turpin (Chargé de recherche)	, Rapporteur
M.	Jean-Pierre Simonato (Ingénieur de recherche)	, Directeur de thèse
M.	Yann Bultel (Professeur)	, Examinateur
M.	Christophe Coutanceau (Professeur)	, Examinateur
Mme	Florence Druart (Maître de conférences)	, Invitée
M.	Pierre Bouillon (Docteur)	, Invité
Mme	Audrey Martinent (Ingénieur de recherche)	, Invitée



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Frederic Gaillard et Christophe Serbutoviez, respectivement responsables du département et du laboratoire dans lesquels j'ai eu le plaisir de passer ces trois années.

Je tiens tout spécialement à remercier Messieurs Christophe Turpin et Bernard Gauthier-Manuel pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit.

Je tiens également à remercier tout les autres membres du jury d'avoir été présent à ma soutenance de thèse.

Je remercie Jean-Pierre Simonato et Florence Druart, respectivement mon directeur de thèse et ma co-directrice de thèse, pour m'avoir laissé une grande autonomie dans mes choix.

Je remercie également Mathieu Roy et Pierre Bouillon qui ont été mes managers chez STMicroelectronics et m'ont permis de découvrir le milieu industriel.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler sur ce sujet : Audrey Martinet, Amy N'hari, Antoine Latour, Bruno Valon, Christelle Laugier, Denis Locatelli, Jean-Yves Laurent, Jessica Thery, Karine Lambert et Vincent Faucheux. Merci pour leur bonne humeur ainsi que pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons pu avoir.

Je remercie tous les collègues de l'étage supérieur pour les pauses café et les nombreuses soirées passées ensemble et qui m'ont permis de m'évader.

Je remercie enfin l'ensemble de ma famille et tout particulièrement mes parents, mon frère et ma fiancée pour leur soutien au cours de ces trois années.

# Table des matières

Notations .....	vii
Abréviations .....	x
<i>Introduction</i> .....	1
<b>I. Etat de l'art des piles à combustible</b> .....	<b>9</b>
A. Généralités .....	9
1. Principe de fonctionnement et composition d'une PEMFC .....	9
1.1. Les plaques bipolaires .....	10
1.2. Les électrodes .....	11

1.2.1.	<i>La zone diffusionnelle</i> .....	11
1.2.2.	<i>La zone active</i> .....	12
1.3.	L'électrolyte .....	12
2.	<i>Théorie sur le fonctionnement d'une pile à combustible</i> .....	14
2.1.	Thermodynamique et tension à vide .....	14
2.2.	Rendements .....	15
B.	Gestion de l'eau dans les piles à combustible .....	16
1.	<i>Généralités</i> .....	16
1.1.	L'assèchement.....	16
1.2.	Le noyage .....	18
2.	<i>Les transferts de l'eau dans la pile</i> .....	18
2.1.	L'électro-osmose.....	19
2.2.	La rétrodiffusion.....	20
3.	<i>Méthodes mises en œuvre pour gérer l'eau dans la pile</i> .....	21
3.1.	Gestion du noyage.....	21
3.2.	Gestion de l'assèchement .....	26
C.	Miniaturisation des piles à combustible .....	29
1.	<i>Les micropiles à « architecture classique »</i> .....	30
1.1.	Plaques bipolaires métalliques .....	30
1.2.	Plaques bipolaires en matériau alternatif .....	31
2.	<i>Les micropiles à « architecture innovante »</i> .....	31
D.	Conclusion.....	33
E.	Références bibliographiques .....	34

## **II. Présentation des micropiles à combustible réalisées au laboratoire et d'un dispositif permettant leur caractérisation :..... 41**

A.	Caractérisations morphologiques des différents éléments composant la micropile.....	41
1.	<i>Le substrat</i> .....	41
2.	<i>Les électrodes</i> .....	43
2.1.	Méthodes de dépôt des couches catalytiques disponibles au CEA/LITEN .....	43
2.2.	L'anode.....	45
2.3.	La cathode .....	45
3.	<i>L'électrolyte</i> .....	47
4.	<i>Vue d'ensemble d'une micropile à combustible</i> .....	47
B.	Moyens mis en œuvre pour l'étude des micropiles à combustible .....	48
1.	<i>Mise en avant de l'influence des paramètres environnementaux sur le comportement des micropiles</i> .....	48
2.	<i>Mise en place d'un banc de test en atmosphère contrôlée</i> .....	49
2.1.	Présentation de l'appareillage .....	49
2.2.	Protocole de test .....	52
2.3.	Validation expérimentale .....	55
3.	<i>Outil de diagnostic de l'état d'hydratation d'une pile et d'extraction de paramètres : La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)</i> .....	56
3.1.	Définition et principe .....	56
3.2.	Caractérisation de l'état d'hydratation d'une micropile à combustible grâce à la spectroscopie d'impédance .....	62
3.2.1.	<i>Caractérisation de l'assèchement</i> .....	62
3.2.2.	<i>Caractérisation du noyage</i> .....	63
C.	Conclusions .....	65

D. Références bibliographiques .....	66
<b>III. Etude des micropiles à combustible développées au laboratoire.....</b>	<b>73</b>
A. Influence de différents paramètres extérieurs sur le comportement des micropiles à combustible .....	73
1. <i>Dispositif expérimental</i> .....	73
2. <i>Influence de l'humidification de l'air</i> .....	74
3. <i>Influence de l'humidification de l'hydrogène</i> .....	78
4. <i>Influence de la température</i> .....	83
5. <i>Influence du packaging</i> .....	88
5.1. Influence de la résistance thermique du boîtier.....	88
5.2. Influence du taux d'ouverture du capot.....	93
6. <i>Conclusion</i> .....	99
B. Influence de la structure de la cathode sur la gestion de l'eau et de l'air au sein des micropiles à combustible.....	100
1. <i>Caractérisation morphologique de la cathode</i> .....	100
1.1. Le collecteur cathodique .....	100
1.1.1. <i>Microscopies</i> .....	100
1.1.2. <i>Mesure d'angle de contact</i> .....	102
1.2. La couche d'encre cathodique.....	104
1.2.1. <i>Microscopies</i> .....	104
1.2.2. <i>Porosimétrie mercure</i> .....	107
1.2.3. <i>Mesure d'angle de contact</i> .....	109
2. Influence de la structure de la cathode sur les performances électriques et sur la gestion de l'eau dans les micropiles à combustible.....	109
2.1. <i>Microscopies</i> .....	109
2.2. Comparaisons des performances électriques d'une micropile « standard » et d'une micropile présentant un réseau de craquelures.....	111
3. Influence de la structure de la cathode sur le noyage de la micropile à combustible	115
4. Visualisation de l'eau sortant directement de la couche active.....	120
5. <i>Conclusion</i> .....	126
C. Etude de l'électrolyte .....	126
1. <i>Structure de l'électrolyte</i> .....	126
1.1. Etat de l'art .....	126
1.2. Microscopie à force atomique (AFM).....	129
2. <i>Etude du gonflement de la membrane</i> .....	132
2.1. Ellipsométrie-porosimétrie visible .....	133
2.2. Microscopie à balayage électronique environnemental (M.E.B.E.) .....	134
3. <i>Conclusion</i> .....	136
D. <i>Conclusion</i> .....	137
E. Références bibliographiques .....	137
<b>Annexe 1 : L'ellipsométrie porosimétrie visible .....</b>	<b>145</b>
<b>IV. Moyens mis en œuvre pour gérer de façon passive l'eau et les gaz dans les micropiles à combustible .....</b>	<b>149</b>
A. Du côté cathodique.....	149

1.	<i>Ajout d'une couche hydrophobe à la surface du collecteur cathodique</i> .....	149
2.	<i>Influence de l'épaisseur du collecteur cathodique</i> .....	151
2.1.	Microscopie électronique à balayage (M.E.B.) .....	151
2.2.	Performances électriques .....	152
3.	<i>Mise en place d'une couche de diffusion à la cathode</i> .....	158
3.1.	Microscopie électronique à balayage (M.E.B.) .....	158
3.2.	Performances électriques .....	159
B.	Du côté anodique .....	164
1.	Evacuation de l'eau rétrodiffusée .....	164
1.1.	Visualisation et évacuation de l'eau rétrodiffusée .....	164
2.	Influence de différents paramètres sur la rétrodiffusion de l'eau .....	169
2.1.	<i>Influence de la stœchiométrie d'hydrogène</i> .....	170
2.2.	<i>Influence de la densité de courant, de la température et du taux d'ouverture du capot</i> .....	172
C.	Conclusion .....	174
D.	Références bibliographiques .....	176
	<b>Conclusion</b> .....	<b>181</b>
	<b>Perspectives</b> .....	<b>182</b>
	<b>Table des illustrations</b> .....	<b>186</b>

## Notations

$A$	$E_{Si}$
$c$	$E_{Sr}$
$c^a_{H2O}$	$E_{th}$
$c^a_{H2O}$	$F$
$D_{H2O}$	$g$
$E$	$G_{H2}$
$E_0$	$G_{H2O}$
$E_{pi}$	$G_{O2}$
$E_{pr}$	$h$



$h_a$	tension en circuit ouvert (OCP) (V)
$h_r$	composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique incident
$H_{fg}$	composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique réfléchi
$i$	composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique incident
$i_0$	composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique réfléchi
$j$	tension à vide théorique de la pile, tension réversible (V)
$j_{H_2O}$	constante de Faraday ( $F=96\ 485\ C/mol$ )
$j_0$	constante de gravitation ( $m^3/kg^1/s^2$ )
$j_{0a}$	énergie libre de Gibbs de l'hydrogène (kJ/mol)
$j_{0c}$	énergie libre de Gibbs de l'eau (kJ/mol)
$L_v$	énergie libre de Gibbs de l'oxygène (kJ/mol)
$K_{H_2O}$	épaisseur du dépôt (m)
$M$	humidité absolue (kg d'eau/kg d'air sec)
$m_{H_2O}$	humidité relative (-)
$M_w$	chaleur latente de vaporisation (40,7 kJ/mol)
$n$	intensité (A)
$n_g$	courant d'échange (A)
$n_w$	densité de courant (A/cm <sup>2</sup> )
$P$	flux de diffusion (molécule/s/m <sup>2</sup> )
$P^a_{H_2O}$	densité de courant d'échange (A/cm <sup>2</sup> )
$P_c$	courant d'échange anodique (A)
surface	courant d'échange cathodique (A)
active (cm <sup>2</sup> )	chaleur latente de vaporisation de la substance (J/kg)
concentratio	perméabilité à l'eau (m <sup>2</sup> )
$n$ (mol/L)	masse molaire de la substance (g/mol)
teneur en	quantité d'eau produite (g)
eau de la membrane	masse molaire de l'eau (g/mol)
à l'anode (mol/L)	nombre de moles (mol)
teneur en	flux molaire de gaz (mol/s)
eau de la	flux molaire d'eau (mol/s)
membrane à la	pression appliquée (Pa)
cathode (mol/L)	pression capillaire coté anodique de la membrane (Pa)
coefficient	pression capillaire (Pa)
de diffusion	$P^c_{H_2O}$
de l'eau	$P_{nw}$
dans la	$P_{r0}$
membrane	$P_{sat}$
(m <sup>2</sup> /s)	$P_t$
tension aux	$P_s$
bornes de la	$P_0$
pile (V)	$P_{vap}$
	$P_w$

$P_{th}$	<i>mouillante (Pa)</i>
$Q$	<i>pression de vapeur saturante dans un pore de rayon <math>r</math> (Pa)</i>
$r$	<i>pression de vapeur saturante (Pa)</i>
$R$	<i>pression totale (Pa)</i>
$R_c$	<i>pression de vapeur saturante au dessus d'une surface plane (Pa)</i>
$R_{cat}$	<i>pression atmosphérique (Pa)</i>
$R_{cc}$	<i>pression partielle de vapeur (Pa)</i>
$R_d$	<i>pression de la phase mouillante (Pa)</i>
$R_m$	<i>puissance thermique générée par la pile à combustible (W)</i>
$r_p$	<i>chaleur dissipée (kJ/mol)</i>
$r_{pore}$	<i>facteur de rugosité (-)</i>
$r_s$	<i>constante des gaz parfaits (<math>R=8,314</math> J/K/mol) résistance de contact (Ohm.cm<sup>2</sup>)</i>
$R_s$	<i>résistance des couches catalytiques (Ohm.cm<sup>2</sup>)</i>
$R_T$	<i>résistance des collecteurs de courant (Ohm.cm<sup>2</sup>)</i>
$R_{tc}$	<i>résistance de diffusion (Ohm.cm<sup>2</sup>)</i>
$R_{tca}$	<i>résistance de membrane (Ohm.cm<sup>2</sup>)</i>
$R_{icc}$	<i>coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan</i>
$R_\Omega$	<i>rayon du pore (m)</i>
$t$	<i>coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan</i>
$T_{hum}$	<i>résistance ohmique des différents composants de la pile à combustible</i>
$T_v$	<i>résistance thermique équivalente (K/W)</i>
$T_0$	<i>résistance de transfert de charge (Ohm.cm<sup>2</sup>)</i>
$V$	<i>résistance de transfert de charge anodique (Ohm.cm<sup>2</sup>)</i>
$W_{elec}$	<i>résistance de transfert de charge anodique (Ohm.cm<sup>2</sup>)</i>
$x_{cH_2Oliq}$	<i>résistance ohmique totale, résistance interne (Ohm.cm<sup>2</sup>)</i>
$\alpha$	<i>temps (s)</i>
$\alpha_a$	<i>température (K)</i>
$\alpha_c$	<i>température d'humidification des gaz (K)</i>
$\gamma$	<i>température de la vapeur (K)</i>
$\gamma_{LV}$	<i>température d'ébullition de la substance à la pression <math>P_0</math> (K)</i>
$\Delta$	<i>vitesse de tirage (m/s)</i>
<i>pression</i>	<i>travail électrique (kJ/mol)</i>
<i>capillaire</i>	<i>pourcentage d'eau liquide à la cathode (-)</i>
<i>coté</i>	<i>coefficient de transfert de charge</i>
<i>cathodique</i>	<i>coefficient de transfert de charge anodique</i>
<i>de la</i>	<i>coefficient de transfert de charge cathodique</i>
<i>membrane</i>	<i>tension de surface (N/m)</i>
<i>(Pa)</i>	<i>tension de surface liquide vapeur (N/m)</i>
<i>pression de</i>	<i>déphasage à la réflexion (rad)</i>
<i>la phase non</i>	$\Delta G$

$\Delta H$	<i>variation d'énergie libre de Gibbs (kJ/mol)</i>
$\Delta S$	<i>variation d'enthalpie (kJ/mol)</i>
$\Delta T$	<i>variation d'entropie (kJ/mol)</i>
$\Delta x$	<i>différence de température entre la pile et l'environnement (K)</i>
$\eta$	<i>épaisseur de la membrane (m)</i>
$\eta_{act}$	<i>viscosité de la solution (Pa.s)</i>
$\eta_{act\_a}$	<i>surtensions d'activations (V)</i>
$\eta_{act\_c}$	<i>surtensions d'activations anodiques (V)</i>
$\eta_g$	<i>surtensions d'activations cathodiques (V)</i>
$\eta_m$	<i>rendement global (-)</i>
$\eta_{nrj}$	<i>rendement matière (-)</i>
$\eta_{tension}$	<i>rendement énergétique maximal (-)</i>
$\theta$	<i>rendement en tension (-)</i>
$\theta_{pore}$	<i>angle de contact (rad)</i>
$\lambda_{gaz}$	<i>angle de contact le long de la paroi d'un pore (rad)</i>
$\lambda$	<i>stœchiométrie</i>
$\rho$	<i>teneur en eau de la membrane</i>
$\rho_w$	<i>densité de la solution (g/m<sup>3</sup>)</i>
$\sigma$	<i>densité volumique de l'eau (g/m<sup>3</sup>)</i>
$\sigma_{30}$	<i>conductivité (Ω/cm)</i>
$\Phi_0$	<i>conductivité à 30 °C (Ω/cm)</i>
$\Phi_1$	<i>angle d'incidence</i>
$\tan\psi$	<i>angle de réfraction</i>
	<i>rapport entre les modules des coefficients de réflexion (-)</i>

## Abréviations

AFC	Alkaline Fuel Cell
AFM	Atomic Force Microscopy
AME	Assemblage Membrane Electrode
APR	Analyseur de Point de Rosée
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
dcc	densité de courant critique
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
EDX	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
EW	Equivalent Weight
FEP	Fluorinated Ethylene Propylene
GDL	Gas Diffusion Layer
HHV	Higher Heating Value
hr	humidité relative

IEC	Ion Exchange Capacity
LITEN	Le Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et des nanomatériaux
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
MEB	Microscope électronique à balayage
MEBE	Microscope électronique à balayage environnemental
MEMS	Microelectromechanical systems
OCP	Open Circuit Potential
OLED	Organic Light-Emitting Diode
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PTFE	Polytetrafluoroethylene
PVA	Polyvinyl Alcohol
PVD	Physical Vapor Deposition
RX	Rayons X
SAXS	Small-Angle X-ray Scattering
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
TEM	Transmission Electron Microscopy
TUNA	Tunneling AFM
USG	Undoped Silicon Glass
WML	Water Management Layer



## ***Introduction***

En 1802, Sir Henry Williams énonce le principe de l'électrolyse inverse de l'eau et met en évidence la possibilité de produire de l'électricité et de la chaleur à partir de la réaction chimique entre l'oxygène et l'hydrogène. En 1938, Christian Schonberg, travaillant également sur l'électrolyse de l'eau fut le premier à observer le principe de la pile à combustible. En appliquant un courant entre deux électrodes de platine plongées dans l'eau, il parvint à obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène. En coupant cette alimentation il constate que les gaz générés produisent un courant électrique en sens inverse du premier. Un an plus tard, William Robert Grove réalise la première pile à combustible hydrogène-oxygène produisant de l'électricité, de la chaleur et de l'eau en utilisant deux électrodes de platine baignant dans une solution d'acide sulfurique servant d'électrolyte. Il faudra attendre l'ère de la conquête spatiale pour redonner un nouveau souffle à cette technologie. En effet, les modules spatiaux Gemini en 1963 et Apollo en 1968 furent équipés d'une pile à combustible hydrogène-oxygène fonctionnant à haute pression dont le premier modèle fut fabriqué par Francis T. Bacon en 1953. L'intérêt pour les piles à combustible s'est accéléré après le premier choc pétrolier en 1973 et la prise de conscience de la nécessité de disposer d'une énergie électrique simple et peu coûteuse. Dès lors de nombreuses piles à combustible ont été mises au point. Un tableau [1] récapitulatif non exhaustif référencant différentes piles à combustible est présenté sur la figure 0-1.

Concernant les applications portables (0,1 W-10 W) les recherches se focalisent essentiellement sur deux types de piles les PEMFC (pile à combustible à membrane échangeuse de protons) et les DMFC (pile à combustible à méthanol direct). L'une des raisons majeures de ce choix provient du fait que ces piles peuvent fonctionner à basse température réduisant ainsi les problèmes de thermique. Une autre raison est la possibilité pour ces piles d'utiliser directement l'oxygène de l'air. Or, pour fonctionner à partir de l'oxygène de l'air, les AFC (piles à combustible alcalines) sensibles au CO<sub>2</sub>, devront être équipées d'un neutraliseur de gaz CO<sub>2</sub> augmentant ainsi la complexité mais également le coût du système.

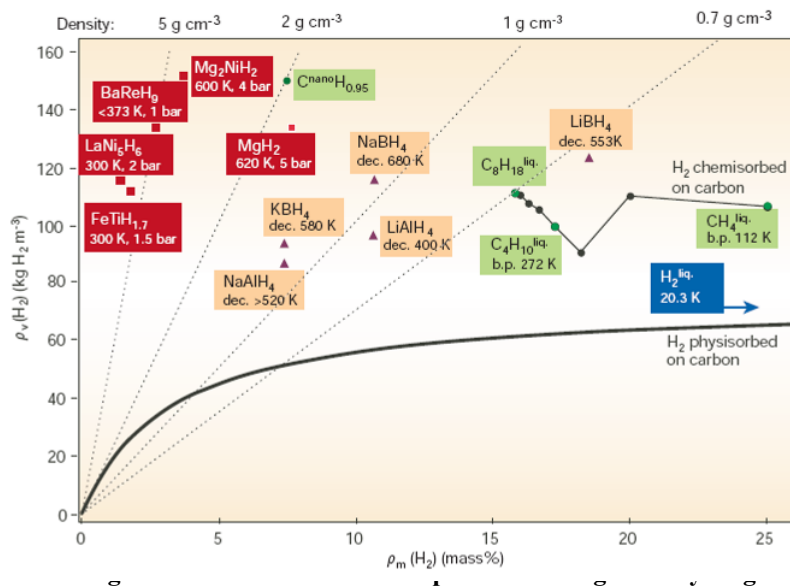
De part leurs caractéristiques, les PEMFC et les DMFC constituent toutes deux de très bons candidats en vue d'une commercialisation pour des applications nomades. La première différence entre ces deux piles provient du combustible utilisé pour leur fonctionnement. Or, d'un point de vue efficacité énergétique, le choix du combustible va être déterminant. En effet, le méthanol liquide utilisé dans les DMFC présente une densité d'énergie volumique nettement supérieure à celle de l'hydrogène gazeux. Du fait du volume important occupé par l'hydrogène gazeux à la pression atmosphérique, il est inenvisageable de l'utiliser sous cette forme aussi bien pour des applications automobiles que portables. De plus les méthodes conventionnelles utilisées pour stocker l'hydrogène (dans des réservoirs sous pression ou sous

forme liquide) présentent d'importantes contraintes du point de vue de la sécurité incompatibles avec une application portable.

Type de pile	PEMFC	AFC	DMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Nom	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Alkaline Fuel Cell	Direct Methanol Fuel Cell	Phosphoric Acid Fuel Cell	Molten Carbonate Fuel Cell	Solid Oxide Fuel Cell
Electrolyte	Membrane Polymère conductrice de protons	Solution de KOH	Membrane Polymère conductrice de protons	Acide Phosphorique	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> fondus dans une matrice LiAlO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> et Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ions dans l'électrolyte	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Température de fonctionnement	60 à 100 °C	60 à 80 °C	60 à 100 °C	180 à 220 °C	600 à 660 °C	700 à 1000 °C
Combustible	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	H <sub>2</sub>	Méthanol	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)	H <sub>2</sub> (pur ou reformé)
Oxydants	Air	O <sub>2</sub> (pur)	Air	Air	Air	Air
Domaines d'application	Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime	Spatial	Portable	Cogénération	Cogénération, Production Centralisée d'électricité	Cogénération, Production Centralisée d'électricité, Automobiles

Figure 0 - 1 : Présentation de différentes piles à combustible

Ainsi d'autres voies ont été explorées ces dernières années pour stocker de l'hydrogène à partir de différents composants comme présenté sur la figure 0-2 [2]. Une des voies les plus prometteuses est l'utilisation d'hydrures métalliques (en rouge sur la figure 0-2) capables d'absorber et de désorber de très grandes quantités d'hydrogène et ce pour des pressions relativement modérées (1 à 5 bar). Une autre voie également très étudiée concerne l'utilisation d'hydrures chimiques (en beige sur la figure 0-2) constitués d'éléments légers (comme par exemple le sodium ou le lithium) et d'hydrogène. Lorsque ces composants sont mis en présence d'eau une réaction libérant de l'hydrogène se produit. On constate que les hydrures métalliques offrent des densités volumiques d'hydrogène proche de celles des hydrures chimiques. Cependant du fait de leur faible densité volumique les hydrures chimiques sont plus intéressants. En effet à masse équivalente la quantité d'hydrogène stockée dans un hydrure chimique est 2 à 10 fois supérieure à celle des hydrures métalliques.



La seconde différence entre les PEMFC et les DMFC concerne les densités de puissance maximales que ces dernières peuvent fournir. En effet, les densités de puissance obtenues avec des DMFC sont nettement inférieures à celles obtenues avec des PEMFC [3]. Cela provient entre autres d'un rendement faradique relativement faible du à une réaction d'oxydation généralement incomplète (formation d'acide formique ou de formaldéhyde). De plus les molécules de méthanol ont tendance à migrer de l'anode à la cathode à travers l'électrolyte entraînant également une chute des performances.

On constate que les PEMFC et les DMFC présentent toutes les deux des avantages et des inconvénients. En effet, du fait de l'utilisation direct du méthanol les DMFC affichent des autonomies supérieures à celles des PEMFC. Cependant, elles proposent des densités de puissance moins élevées que les PEMFC. Le CEA a choisi de travailler en partenariat avec STMicroelectronics sur les micros PEMFC du fait des densités de puissance prometteuses. Concernant le stockage de l'hydrogène les recherches réalisées portent sur l'utilisation d'hydrures chimiques dont notamment le  $\text{NaBH}_4$ .

Ce travail de thèse s'articule tout particulièrement sur l'influence de différents paramètres aussi bien environnementaux que structuraux sur la gestion de l'eau et sur les performances des micropiles à combustible.

Le premier chapitre, décrit le principe de fonctionnement d'une PEMFC ainsi que les différents éléments la composant. Différents moyens aussi bien actifs que passifs permettant de gérer l'eau dans une pile à combustible sont présentés au travers d'un état de l'art. La miniaturisation des piles à combustible constitue un autre enjeu important pour les applications nomades et deux approches différentes actuellement étudiées sont présentées.



Au cours du second chapitre, nous présentons les micropiles à combustible réalisées au sein de notre laboratoire. Pour ce faire, les différentes étapes nécessaires à leur fabrication ainsi que les différentes méthodes de dépôt sont décrites. Une fois réalisée, ces micropiles vont être testées électriquement et pour des raisons de reproductibilité des résultats la mise en place d'un banc de test en atmosphère contrôlée s'est avérée indispensable. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est utilisée comme un outil de diagnostic de l'état d'hydratation d'une micropile.

Dans le troisième chapitre nous nous intéressons à l'influence directe de certains paramètres sur la gestion de l'eau comme par exemple l'humidité relative ambiante, la température ou encore l'humidification de l'hydrogène. La cathode, lieu de formation de l'eau et interface avec le milieu ambiant, joue un rôle déterminant sur la gestion de l'eau et fait l'objet d'une étude au cours de ce chapitre. Des mesures d'angle de contact, de porosité ainsi que des images de microscopie électronique sont présentées. L'influence de la configuration de dépôt sur la morphologie de la cathode est mise en évidence et des micropiles réalisées dans les différentes configurations sont étudiées électriquement. Les différences de comportement sont expliquées grâce aux spectres d'impédance et en s'appuyant sur des photos de la cathode de micropiles en fonctionnement prise à l'aide d'un microscope optique. Nous nous intéressons également à l'électrolyte et des études de gonflement d'une membrane Nafion seule et d'une membrane en pile sont réalisées par différentes méthodes de caractérisation. Une pointe en platine d'un microscope à force atomique (AFM) utilisée comme nano cathode a permis de mettre en évidence la disparité d'accessibilité des catalyseurs au sein de la zone active.

Des moyens passifs de gestion de l'eau à la fois du côté cathodique et du côté anodique sont présentés au cours du quatrième chapitre. Le dépôt d'une couche de SiOC par PECVD permet de modifier la mouillabilité du collecteur cathodique. L'influence, sur la gestion de l'eau et de l'air dans les micropiles, de l'épaisseur du collecteur cathodique et de la présence d'une couche de diffusion à la cathode sont également étudiées. Afin d'observer l'eau rétrodiffusée dans le compartiment anodique une micropile transparente est fabriquée. Des mesures de la quantité d'eau rétrodiffusée sont menées et l'influence de différents paramètres sur la rétrodiffusion de l'eau est ainsi mise en avant. Un dispositif permettant d'assurer l'évacuation de l'eau rétrodiffusée de façon passive est mis au point et son efficacité est démontrée expérimentalement.

Enfin, une conclusion est proposée, au cours de laquelle les limitations d'une gestion passive de l'eau et des gaz sont évoquées. Un prototype composé de neuf micropiles en série et équipé de ventilateurs à l'anode et à la cathode permettant une gestion active de l'eau et de la thermique est présenté et testé pour différentes températures ambiantes.

[1] <http://pilecombustible.free.fr/dossier.php>.

[2] L. Schlapbach, A. Züttel: “Hydrogen-storage materials for mobile applications“. *Nature* 414 (2001) 353–358.

[3] A. Casalegno, R. Marchesi : “DMFC performance and methanol cross-over: Experimental analysis and model validation“. *Journal of Power Sources, Volume 185, Issue 1, 15 October 2008, Pages 318-330*.



# *Chapitre I*

## *Etat de l'art des piles à combustible*



# I. Etat de l'art des piles à combustible

## A. Généralités

### 1. Principe de fonctionnement et composition d'une PEMFC

La PEMFC est une pile à combustible fonctionnant à basse température (< 100 °C), permettant ainsi un démarrage rapide et une grande souplesse de fonctionnement. Le principe est relativement simple et peut être décrit comme une électrolyse inverse : il s'agit d'une combustion électrochimique d'hydrogène et d'oxygène avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur comme représenté sur le schéma de la figure I-1 [1] :

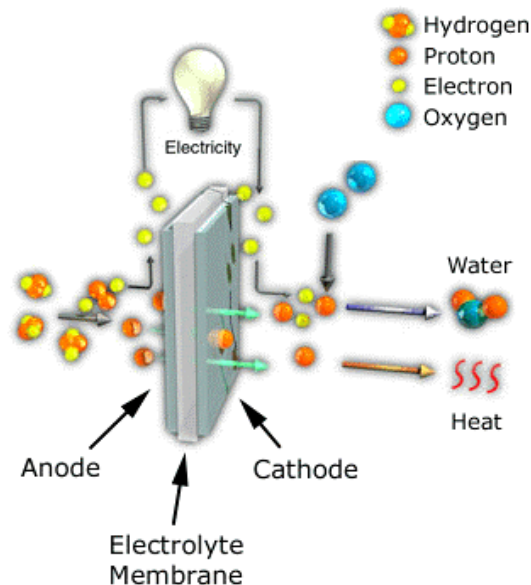
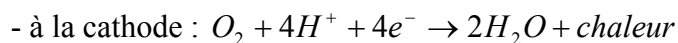
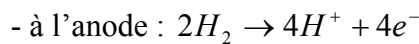


Figure I - 1 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible

Les électrodes sont les sièges des demi-réactions électrochimiques suivantes :



Dans un système idéal sans passage de gaz au travers de la membrane (crossover), deux molécules d'hydrogène vont se dissocier en quatre protons  $H^+$  et quatre électrons. Après avoir migré à travers l'électrolyte, les protons  $H^+$  vont réagir à la cathode avec les molécules d'oxygène et les électrons distribués par l'intermédiaire du circuit externe permettant l'alimentation d'un appareil. A l'issue de cette réaction il y a formation d'eau et de chaleur.

Ces réactions nécessitent la présence d'un catalyseur. L'un des catalyseurs le plus utilisé pour ce type de pile est le platine.

Une cellule élémentaire produit une tension limitée, avec un maximum théorique à 1,23 V. Afin de produire une tension suffisante pour le fonctionnement d'applications pratiques (type téléphonie ou automobile) une PEMFC sera constituée de plusieurs cellules élémentaires mises en série dont la tension sera fonction du nombre de cellules. Comme présenté sur la figure I-2, chaque cellule élémentaire se compose de deux plaques bipolaires assurant la collecte de courant ainsi que l'arrivée des gaz, de deux zones de diffusion permettant la diffusion des gaz jusqu'aux électrodes et d'un assemblage membrane/électrodes couramment appelé AME [2].

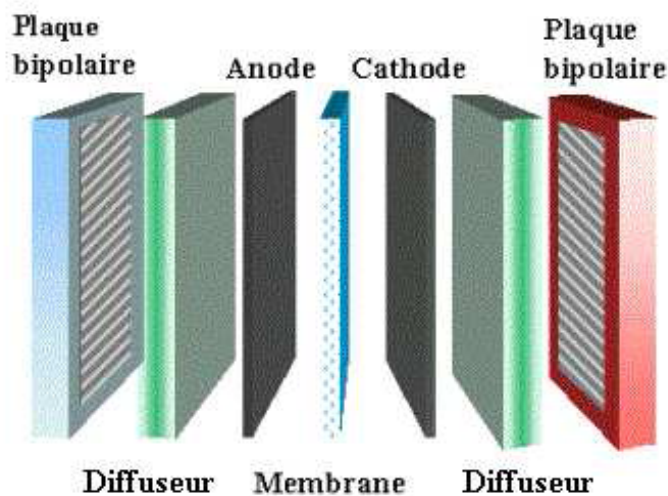


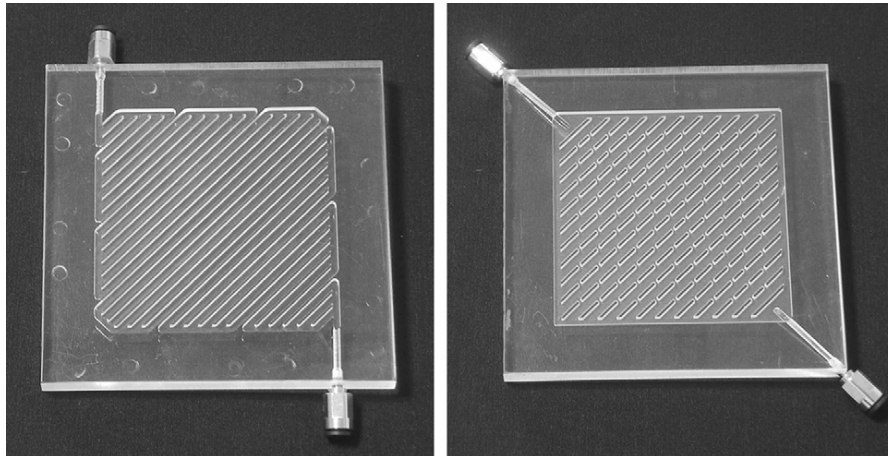
Figure I - 2 : Vue éclatée d'une PEMFC

### 1.1. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires marquent la frontière entre deux cellules élémentaires de pile et interviennent dans leur tenue mécanique. Elles assurent la collecte et la conduction du courant électrique de l'anode d'une cellule à la cathode de la cellule suivante d'où le nom de plaque bipolaire. Ceci nécessite une conductivité électrique la plus élevée possible. Elles assurent la séparation des gaz réactifs de part et d'autre en amenant l'oxygène du côté cathodique et l'hydrogène du côté anodique de la cellule suivante. C'est pourquoi elles doivent impérativement être imperméables aux gaz. Elles servent également à l'évacuation des gaz non consommés et de l'eau produite par la réaction. En plus d'une bonne conductivité électrique, elles doivent également avoir une conductivité thermique très importante de façon à évacuer la chaleur produite par la réaction d'oxydoréduction.

Les plaques bipolaires sont généralement réalisées dans un matériau à base de carbone (graphite). Ce matériau présente une forte conductivité électronique et une bonne résistance à

la corrosion. Des microcanaux sont gravés à la surface de la plaque et présentent différentes configurations. De nombreuses études se sont intéressées à l'influence des formes de ces microcanaux sur l'alimentation en gaz ainsi que sur l'évacuation de l'eau [3], [4]. On trouve ainsi des configurations en serpentin, en parallèle, en colonne,... Deux géométries différentes sont présentées sur les photos de la figure I-3. La plaque bipolaire présentée sur la photo de gauche a une géométrie de type serpentin parallèle et la plaque bipolaire présentée sur la photo de droite a une géométrie de type cascade [5].



**Figure I - 3 : Différentes configurations de microcanaux à la surface de plaques bipolaires**

## 1.2. *Les électrodes*

Les électrodes sont le lieu des réactions d'oxydation de l'hydrogène à l'anode et de réduction de l'oxygène à la cathode. Elles doivent assurer le transfert des protons issus de l'oxydation de l'hydrogène, des sites catalytiques de l'anode vers les sites catalytiques de la cathode via la membrane. D'autre part les électrons produits à l'anode doivent être redistribués à la cathode par l'intermédiaire du circuit externe. Par conséquent, les électrodes doivent être à la fois conducteur électrique et protonique. En plus, elles doivent aussi permettre le passage des gaz jusqu'aux catalyseurs. Les électrodes sont généralement structurées en deux parties : une première partie constituant la zone active, lieu des réactions électrochimiques et une seconde partie constituant la zone diffusionnelle qui assure l'approvisionnement de la zone active en gaz.

### 1.2.1. *La zone diffusionnelle*

La couche de diffusion est constituée d'une matrice à la fois poreuse et conductrice électronique permettant d'une part une répartition uniforme des gaz à la surface des électrodes et d'autre part le transfert des électrons de l'anode à la cathode via le circuit extérieur. Elle est généralement réalisée à base de papier carbone tissé ou non présentant une forte porosité et



une bonne conductivité électronique. De plus, elle assure un rôle dans la gestion de l'eau d'une pile en fonctionnement comme nous le verrons plus loin au cours de ce chapitre.

### 1.2.2. La zone active

Elle constitue un point clé dans les performances de la pile car c'est dans cette zone qu'ont lieu les réactions électrochimiques. Elle doit assurer simultanément une bonne conductivité ionique, une bonne conductivité électronique ainsi qu'une bonne activité catalytique. Afin de réunir ces différentes propriétés elle est constituée d'un mélange de carbone (permettant la conduction électronique), d'électrolyte (permettant d'assurer une continuité ionique entre l'électrode et l'électrolyte) et de platine (servant de catalyseur). Le transport des réactifs à travers la couche catalytique représente un autre facteur important à prendre en compte. En effet la distribution des pores au sein de la couche catalytique affecte fortement le transport des gaz. La réaction d'oxydation de l'hydrogène et la réaction de réduction de l'oxygène ne peuvent avoir lieu que dans des espaces confinés appelés points triples où sont réunis les protons, le gaz réactif, les électrons et le catalyseur comme représenté sur la figure I-4.

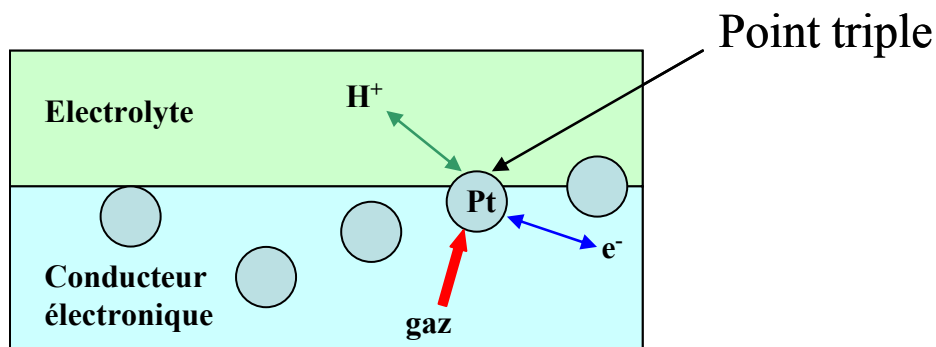


Figure I - 4 : Représentation schématique d'un point triple

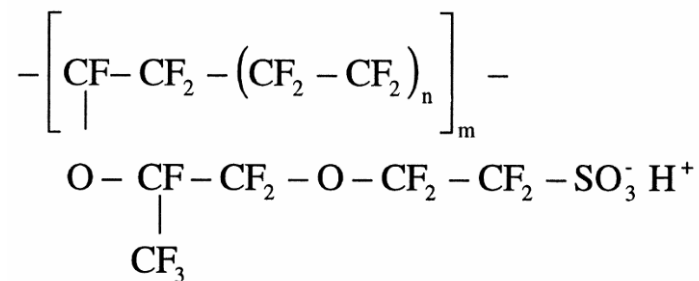
Yoon *et al.* [6] ont étudié l'influence de la quantité d'électrolyte dans la couche active afin de trouver un compromis entre conduction ionique, conduction électronique et passage des gaz. Ils ont ainsi montré que le pourcentage d'électrolyte dans la couche active qui offrait les meilleures performances était d'environ 35 %. En effet, lorsque la quantité d'électrolyte est trop importante cela limite très fortement l'approvisionnement de la couche active en gaz et au contraire lorsque la quantité est trop faible le passage des protons dans l'électrolyte devient insuffisant.

### 1.3. L'électrolyte

L'électrolyte, ou membrane constitue un des points critiques des PEMFC. Son rôle est multiple et les performances de la pile dépendent fortement de ses caractéristiques mécaniques, électriques et chimiques. Elle permet d'une part la séparation des réactifs grâce à

une faible perméabilité aux gaz et d'autre part d'isoler électroniquement l'anode de la cathode tout en assurant la conduction des protons. Son caractère isolant est très important car tout électron pouvant la traverser directement se traduit par une consommation de réactif sans production de courant ce qui a pour conséquence de réduire le rendement électrique global. A l'heure actuelle, les membranes polymères à structure perfluorée sont les plus utilisées dans le domaine des piles à combustible, garantissant à la fois une bonne isolation, une bonne conduction protonique et une bonne stabilité chimique en milieu oxydo-réducteur.

Ce type de membrane est composé d'une matrice de Polytetrafluoroéthylène PTFE (hydrophobe) et de chaînes pendantes perfluorées (hydrophiles) se terminant par un groupement acide sulfonique  $\text{SO}_3\text{H}$  comme représenté sur la figure I-5 [7].



**Figure I - 5 : Structure chimique du Nafion<sup>®</sup>**

Ce type de polymère est commercialisé par Dupont de Nemours sous l'appellation commerciale Nafion<sup>®</sup> et est utilisé dans de nombreuses applications [8] aussi variées que le traitement de surface des métaux, les batteries, les capteurs, l'électrolyse de l'eau, l'électrodéposition et bien entendu les piles à combustible.

Le groupe acide sulfonique se dissocie en présence d'eau. Avec l'augmentation de la teneur en eau, les protons dissociés  $\text{H}^+$  deviennent moins fortement liés à la molécule  $\text{SO}_3^-$  facilitant ainsi la conduction des protons. La quantité de groupements ioniques dans les membranes est habituellement traduite en terme de poids équivalent (EW) de polymère. On définit le poids équivalent comme le poids de la membrane par mole de sites actifs. Il correspond à l'inverse de la capacité d'échange ionique (IEC) représentant la quantité de groupements ioniques introduite par gramme de polymère sec.

Il est à noter que la conductivité protonique de la membrane est directement liée à la répartition et à la concentration en groupe acide, à la température de fonctionnement ainsi qu'à son état d'hydratation. Par conséquent, pour accroître sa conductivité protonique (et donc diminuer la résistance du système) une bonne humidification est indispensable. Les groupements sulfonates de caractère hydrophile permettent de maintenir les molécules d'eau au sein de la membrane. Cependant, deux phénomènes tendent à réduire la quantité d'eau présente dans la membrane : d'une part le caractère hydrophobe de la matrice de PTFE

l'empêche de conserver son eau et d'autre part les forces élastiques mises en jeu s'opposent au gonflement de cette dernière [9].

Les températures de fonctionnement des membranes Nafion sont limitées à 90 °C. En effet, pour des températures supérieures la membrane ne parvient plus à retenir l'eau et le transport des protons devient dès lors impossible. De plus, les contraintes mécaniques subites par la membrane à de telles températures peuvent engendrer des dégâts irréversibles comme l'apparition de fissures.

## 2. *Théorie sur le fonctionnement d'une pile à combustible*

### 2.1. Thermodynamique et tension à vide

Une pile à combustible est un système thermochimique qui permet de transformer directement l'énergie chimique contenue dans les gaz en énergie électrique. La seconde loi de la thermodynamique implique que l'on ne peut espérer recueillir du système que la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$ .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

En effet une partie de l'énergie chimique disponible est transformée en chaleur, représentée ici par le terme  $T\Delta S$ . La variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  correspond au travail électrique  $W_{elec}$  fourni par la pile au cours de la réaction chimique. Ainsi on a :

$$W_{elec} = -\Delta G \quad (2)$$

Le travail électrique correspond au produit de la charge électrique par la tension  $E$  :

$$W_{elec} = nFE_{th} \quad (3)$$

Etant donné que pour chaque molécule d'hydrogène ayant réagi, deux électrons sont échangés ( $n=2$ ), on a :

$$E_{th} = \frac{-\Delta G}{2F} \quad (4)$$

$E_{th}$  correspond à la tension théorique réversible de la pile à l'équilibre (à courant nul). Pour une pile à combustible fonctionnant en hydrogène/oxygène, la variation d'énergie libre de Gibbs va être fonction de l'état dans lequel l'eau se trouve (liquide ou gazeux) ainsi que de

la température de fonctionnement de la pile. Pour de l'eau produite sous forme liquide dans des conditions standards (25 °C et 1 bar) l'énergie totale fournie au système est égale à [10] :

$$\Delta H = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (PCS : pouvoir calorifique supérieur ou HHV dans la littérature anglo-saxonne)} \quad (5)$$

Nous avons vu précédemment qu'une partie de l'énergie totale disponible est transformée en chaleur :

$$Q = T\Delta S = -48,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (6)$$

Ainsi l'énergie électrique disponible est égale à :

$$\Delta G = G_{H_2O} - G_{H_2} - \frac{1}{2}G_{O_2} = -237,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ (référence PCS)} \quad (7)$$

Ce qui correspond à une tension réversible maximale de  $E = 1,23 \text{ V}$  (référence PCS). Il est à noter que comme la variation de l'énergie libre est fonction de la température, la tension réversible en dépendra également comme présenté sur le tableau de la figure I-6 [10].

Form of water product	Temp °C	$\Delta \bar{g}_f$ , kJ/mole	Max EMF	Efficiency limit
Liquid	25	-237.2	1.23V	83%
Liquid	80	-228.2	1.18V	80%
Gas	100	-225.3	1.17V	79%
Gas	200	-220.4	1.14V	77%
Gas	400	-210.3	1.09V	74%
Gas	600	-199.6	1.04V	70%
Gas	800	-188.6	0.98V	66%
Gas	1000	-177.4	0.92V	62%

**Figure I - 6 : Evolution de la variation d'énergie libre de Gibbs, de la tension réversible et du rendement thermodynamique (référence PCS) en fonction de la température**

## 2.2. Rendements

**Rendement énergétique maximal** : Le rendement énergétique maximal ou rendement thermodynamique est défini comme le rapport entre le travail électrique fourni par la pile au cours de la réaction chimique et l'énergie totale apportée par les réactifs :

$$\eta_{nrj} = -\frac{W_{elec}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (8)$$

Dans les conditions standards de température et de pression le rendement énergétique maximal est de 83 % (référence PCS). Comme on peut le voir sur le tableau de la figure I-6, le rendement énergétique dépend également de la température.

**Rendement en tension** : La tension théorique de 1,23 V n'est jamais atteinte dans une pile réelle. Ainsi, afin de comparer le potentiel réel de la pile avec le potentiel théoriquement atteignable on définit le rendement en tension :

$$\eta_{tension} = \frac{E}{E_{th}} \quad (9)$$

**Rendement faradique** : Bien que le nombre d'électrons réellement obtenus par moles de combustible ou de comburant ne soient pas toujours identiques au nombre théorique, on considère dans la plupart des cas que le rendement faradique d'une pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> est proche de 1 [10].

**Rendement en matière** : Il permet de tenir compte du fait que tout le combustible ou comburant fourni à la pile ne participe pas à la réaction électrochimique. Le rendement en matière est défini comme le rapport entre la quantité de matière réellement utilisée pour générer de l'électricité et la quantité de matière totale fournie à la pile [11] :

$$\eta_{matière} = \frac{i}{nF} * \frac{1}{n_g} \quad (10)$$

Le **rendement global** de la pile à combustible est obtenu en tenant compte de tous ces rendements :

$$\eta_{global} = \eta_{nrj} * \eta_{tension} * \eta_{faradique} * \eta_{matière} \quad (11)$$

Pour une tension de fonctionnement de 0,7 V on peut estimer un rendement global aux alentours de 45 %.

## B. Gestion de l'eau dans les piles à combustible

### 1. Généralités

#### 1.1. L'assèchement

La conductivité protonique d'une membrane dépend fortement de son taux d'hydratation. On définit la teneur en eau  $\lambda$  d'une membrane comme le rapport du nombre de

molécules d'eau contenues dans la membrane sur le nombre de groupements sulfonates. Comme l'illustre la figure I-7, la conductivité est quasiment multipliée par un facteur 100 entre l'état sec ( $\lambda=2$ ) et l'état hydraté ( $\lambda=12$ ) dans le cas d'une membrane Nafion 117 avec (S-form) et sans (E-form) traitement thermique [12].

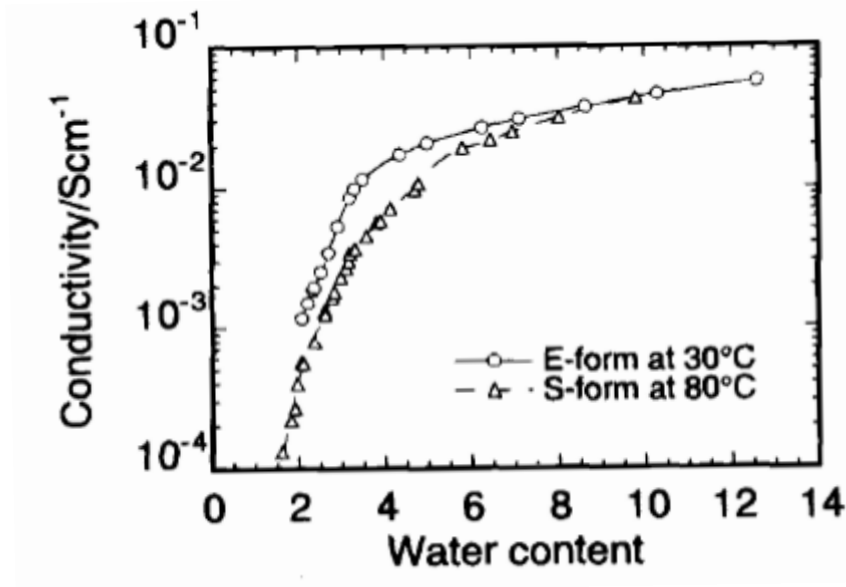


Figure I - 7 : Evolution de la conductivité du Nafion 117 en fonction de la teneur en eau  $\lambda$

On peut noter par ailleurs que le traitement thermique induit une diminution de la conductivité. Cependant, on remarque dans les deux cas une très forte corrélation entre teneur en eau et conductivité.

Une formule empirique donnant la conductivité du Nafion 117 en fonction de sa teneur en eau a été obtenue expérimentalement par Springer *et al.* [13] :

$$\sigma(T_{cell}) = \exp\left[1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{cell}}\right)\right]\sigma_{30} \quad (12)$$

avec 
$$\sigma_{30} = 0.005139\lambda - 0.00326 \quad \text{pour } \lambda > 1$$

Ainsi une humidification insuffisante de la membrane va entraîner une diminution de la conductivité se traduisant par une diminution des performances de la pile. De plus, l'assèchement de la PEMFC conduit à une augmentation des surtensions d'activation en rendant certains sites catalytiques inactifs (certains points triples deviennent indisponibles [14]).

## 1.2. Le noyage

L'excès d'eau représente également un problème majeur au bon fonctionnement d'une pile à combustible. En effet, le noyage d'une pile peut intervenir sur deux niveaux. Tout d'abord au niveau des couches actives où l'eau doit être évacuée le plus rapidement possible afin de ne pas gêner le passage des gaz vers les sites catalytiques auquel cas on observerait une accumulation d'eau conduisant à une diminution de la surface active et donc des performances électriques de la pile. Ensuite au niveau des canaux de distribution où l'eau vient alors obstruer les canaux empêchant ainsi la distribution des gaz jusqu'à la zone active.

On comprend bien ici toute la difficulté de la gestion de l'eau des piles à combustible puisqu'il faut à la fois assurer une hydratation optimale de la membrane pour permettre une conduction maximale des protons sans pour autant que l'eau produite par la pile soit présente en excès aux risques de diminuer fortement l'accessibilité des gaz jusqu'aux zones actives.

## 2. Les transferts de l'eau dans la pile

L'eau présente dans la pile peut provenir de deux sources distinctes :

- une partie de cette eau  $y$  est amenée par l'intermédiaire des flux de gaz humides qui pénètrent dans la pile en traversant la couche catalytique jusqu'à l'interface électrode/membrane. Cette eau est alors absorbée par l'électrolyte contribuant ainsi à son hydratation. La quantité d'eau apportée à la pile par ce moyen est donnée par la formule suivante [15] :

$$n_w = \frac{P_{sat}(T_{hum})}{P_t - P_{sat}(T_{hum})} n_{gaz} \quad (13)$$

avec

$$n_{gaz} = \lambda_{gaz} \frac{jA}{2F} \quad (14)$$

- une seconde partie de l'eau présente dans la pile est produite directement par celle-ci. En effet, après avoir migré à travers la membrane, les protons se recombinaient avec l'oxygène de l'air conduisant ainsi à la formation d'eau côté cathode. La quantité d'eau produite par la pile est obtenue grâce à la loi de Faraday :

$$m_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}it}{nF} \quad (15)$$

Le transport de l'eau dans la membrane s'effectue par deux voies distinctes :

- lorsque la pile débite un courant, les protons migrent de l'anode vers la cathode emportant avec eux un certain nombre de molécules d'eau. Ce phénomène est appelé électro-osmose. L'électro-osmose, comme la production d'eau issue de la réaction électrochimique conduit à une accumulation d'eau à l'interface membrane/cathode.

- lorsque la pile se trouve dans un état stationnaire, l'eau se déplace au sein des électrodes jusqu'aux interfaces avec l'air pour la cathode et l'hydrogène pour l'anode. Le flux d'eau traversant l'anode est appelé rétrodiffusion de l'eau.

Ainsi, le transport de l'eau dans la membrane peut se résumer à l'aide du schéma présenté sur la figure I-8 [16].

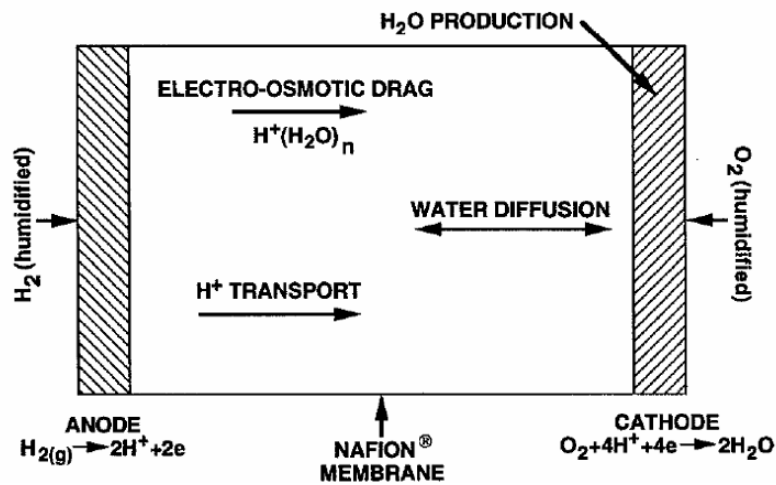


Figure I - 8 : Mécanismes de transport de l'eau dans une membrane

## 2.1. L'électro-osmose

On définit le coefficient d'électro-osmose comme étant le nombre moyen de molécules d'eau transportées par proton. Il a été montré [18] que la valeur de ce coefficient dépend fortement de la teneur en eau  $\lambda$  de la membrane. Cependant, il est à noter que les valeurs de ce coefficient fournies dans la littérature varient d'une étude à l'autre selon la méthode de mesure utilisée [16], [17], [18], [19], [20]. La valeur du coefficient d'électro-osmose est également fonction de la température [21]. En effet, comme observé sur le graphique de la figure I-9 plus la température est importante et plus ce coefficient sera élevé. Lorsque la



température passe de 20 °C à 120 °C le nombre de molécules d'eau transportées par proton est multiplié par un facteur 3.

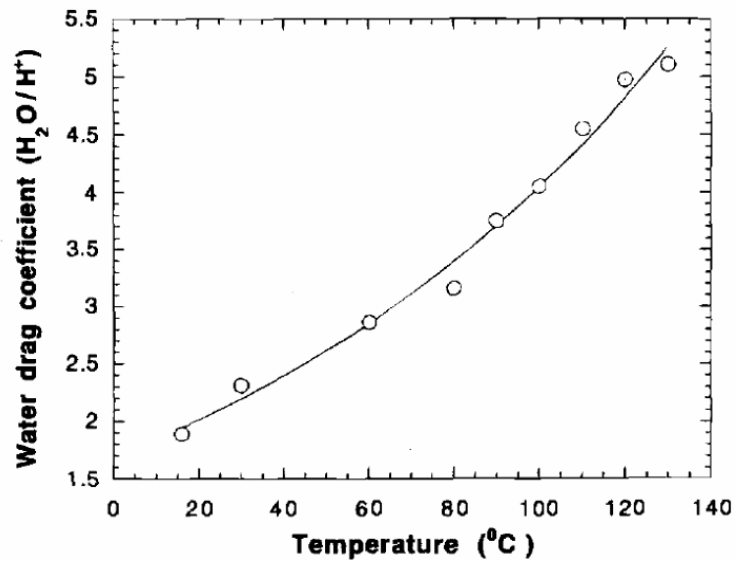


Figure I - 9 : Influence de la température sur le coefficient d'électro-osmose de l'eau au sein d'une membrane Nafion 117

## 2.2. La rétrodiffusion

Comme on l'a vu précédemment le flux électro-osmotique est proportionnel à la densité de protons H<sup>+</sup> traversant la membrane (donc à la densité de courant) et induit une différence de concentration en eau entre l'anode et la cathode. C'est cette différence de concentration qui donne naissance au phénomène de rétrodiffusion en accord avec la première loi de Fick [22] :

$$j_{H_2O} = -D_{H_2O} \frac{c^c_{H_2O} - c^a_{H_2O}}{\Delta x} \quad (16)$$

Le paramètre influençant le plus la rétrodiffusion de l'eau est la perméabilité de la membrane et l'on peut réécrire l'équation du flux de diffusion comme suit :

$$j_{H_2O} = -cK_{H_2O} \frac{p^c_{H_2O} - p^a_{H_2O}}{\Delta x} \quad (17)$$

D'après les formules (16) et (17), le flux d'eau rétrodiffusé est proportionnel au coefficient de rétrodiffusion (et donc à la perméabilité) et inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. Par conséquent la teneur en eau côté anode est d'autant plus importante que la membrane est fine et la résistance mesurée sera d'autant plus élevée que la membrane sera épaisse.

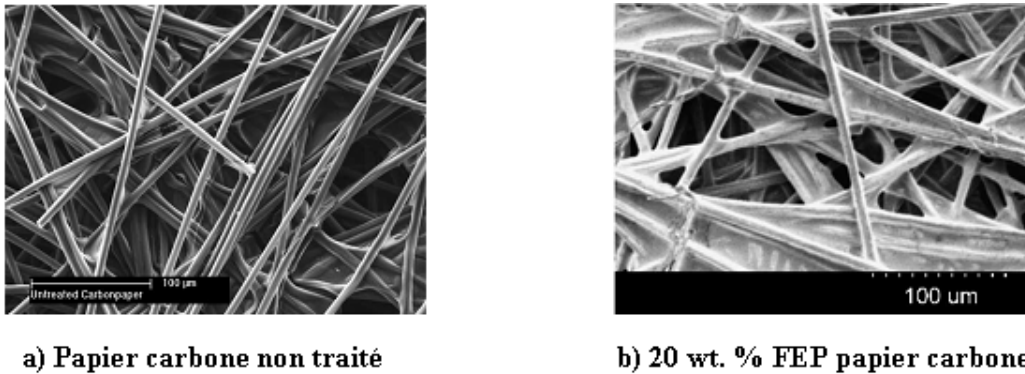
### 3. Méthodes mises en œuvre pour gérer l'eau dans la pile

#### 3.1. Gestion du noyage

Il est très difficile de maintenir une hydratation adéquate de la membrane car comme on a pu le voir précédemment de nombreux mécanismes sont étroitement liés. Le problème de noyage intervient essentiellement aux fortes densités de courant c'est à dire là où la production d'eau est maximale. Le phénomène d'électro-osmose peut alors engendrer un assèchement de l'anode et un noyage de la cathode. Le noyage de la cathode réduit la diffusion de l'oxygène vers les sites actifs et diminue la surface effective de l'électrode entraînant des chutes de performances. Il dépend aussi bien des conditions de fonctionnement de la pile (température et humidité relative) que des propriétés intrinsèques des différentes parties constituant la PEMFC (porosité et hydrophobicité) mais également de l'architecture globale de la pile. Au cours des dernières décennies de nombreux moyens ont été mis en avant pour essayer de contrôler le noyage. De plus en plus de chercheurs tentent de remédier à ce problème car il s'agit là d'un des facteurs clés de la commercialisation des PEMFC aussi bien pour des applications portables que stationnaires. Dans le paragraphe qui suit nous allons dresser une liste non exhaustive des dernières innovations en matière de gestion du noyage :

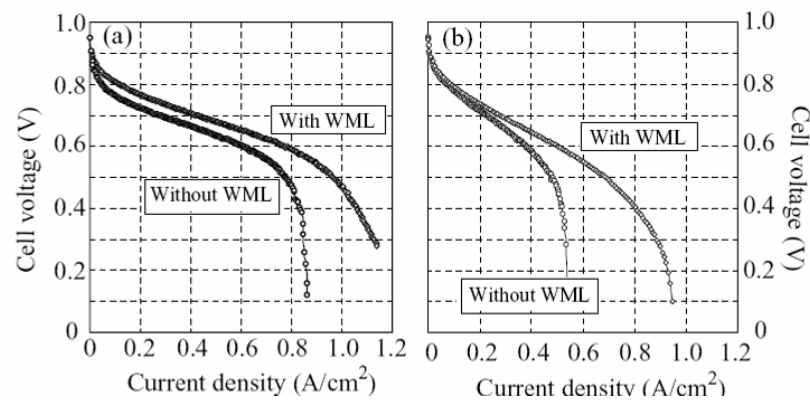
- L'architecture la plus utilisée pour la gestion du noyage consiste en l'insertion d'une couche de diffusion entre la couche catalytique et la plaque bipolaire. Généralement réalisée en papier carbone elle présente de très bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Une des caractéristiques critiques pour la gestion du noyage est la porosité de cette couche. Ainsi, des pores de faibles diamètres présentent une capillarité importante facilitant le transport de l'eau mais réduisant la perméabilité aux gaz. Afin d'accroître la capacité de cette couche à évacuer l'eau, le papier carbone est généralement recouvert d'un polymère hydrophobe (PTFE). Pour ce faire, différentes méthodes sont utilisées : soit la feuille de carbone est directement plongée dans une solution contenant du PTFE, soit un mélange de poudre de carbone et de PTFE est déposé sur la feuille de carbone. L'ajout de PTFE augmente l'hydrophobicité de la couche mais diminue la conductivité électrique. De plus, la présence d'une quantité trop importante de PTFE au sein de la couche de diffusion conduit également à une décroissance du diamètre des pores et à une importante diminution de la perméabilité aux gaz. Une quantité de PTFE optimale peut être déterminée expérimentalement et sera différente selon le type de papier carbone utilisée. De nombreuses études [23], [24], [25], [26], [27] se sont intéressées à l'influence de la charge en PTFE dans la couche de diffusion et la quantité optimale de PTFE généralement utilisée est comprise entre 10 % et 30 % de la masse de carbone. Lim *et al.* [26] se sont intéressés à un autre polymère hydrophobe le FEP (fluorinated ethylene propylene) présentant des caractéristiques similaires au PTFE. Ils ont trouvé expérimentalement une quantité optimale de FEP égale à 10 % massique et suppose qu'au-delà d'une telle proportion de nombreux pores à proximité de la surface se trouvent bloqués par le polymère et que seuls quelques larges pores restent

ouverts réduisant fortement l’approvisionnement en gaz. Sur la figure I-10 sont présentés des photos M.E.B. d’un papier carbone avec (a) et sans (b) ce polymère.



**Figure I - 10 : Comparaison au M.E.B. d’un papier carbone avant (a) et après (b) traitement**

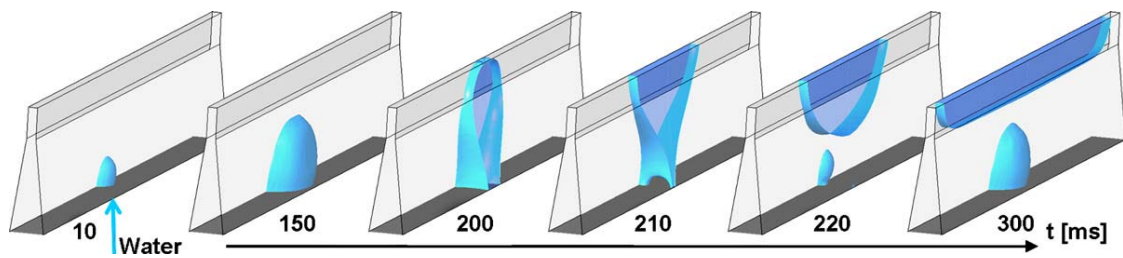
Chen *et al.* [28] ont enduit une solution constituée d’un mélange de PTFE et de carbone, sur la traditionnelle couche de diffusion. Ils ont démontré expérimentalement qu’aux fortes densités de courant les performances obtenues avec une pile comportant ce type de couche sont nettement supérieures aux performances obtenues avec une pile classique. Les résultats obtenus pour différentes conditions opératoires sont présentés sur la figure I-11. On constate que plus la température de fonctionnement de la pile est faible et plus l’efficacité de cette couche est importante.



**Figure I - 11 : Comparaison des performances d’une pile avec et sans couche de gestion de l’eau à différentes températures (a) 70 °C et (b) 40 °C**

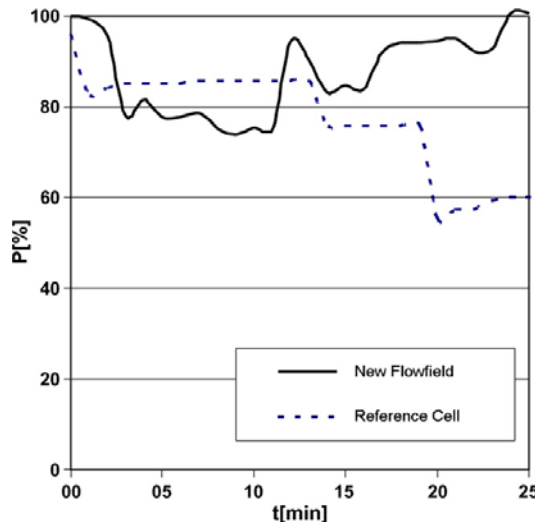
Shi *et al.* [29] ont, quant à eux, développé une nouvelle méthode de préparation d’une WML (water management layer). En effet au lieu de déposer une encre par enduction sur la traditionnelle couche de diffusion, cette WML est obtenue à l’état de film et insérée entre la couche de diffusion et la couche catalytique. Ils ont également montré que l’ajout d’une telle couche permet une diminution du noyage de la pile.

- Metz *et al.* [30] proposent également une gestion passive du noyage en utilisant les forces capillaires pour déplacer l'excédent d'eau. Cela nécessite une structuration spécifique des canaux de distribution des gaz à la cathode. En effet, ils montrent que l'utilisation de canaux de formes coniques permet un apport en gaz permanent même lorsque de grandes quantités d'eau sont produites. Les canaux sont conçus de sorte à forcer l'eau à remonter le long des parois hydrophiles puis à s'étendre dans un second canal situé au sommet de la section conique comme on peut le voir sur le dessin de la figure I-12. Pour qu'un tel système soit efficace il est cependant nécessaire d'ajouter un matériau absorbant à la fin de chaque canal supérieur de façon à évacuer l'eau grâce aux forces capillaires complexifiant le système.



**Figure I - 12 : Simulation du déplacement d'une goutte au sein d'un canal**

Ils ont confirmé expérimentalement l'efficacité de leur méthode en comparant une pile équipée de canaux coniques à une pile classique comme présenté sur la figure I-13.



**Figure I - 13 : Comparaison de piles avec différentes configurations de canaux de distribution de gaz**

En effet, on constate qu'après 20 minutes de fonctionnement les performances enregistrées avec une pile de référence (canaux rectangulaires) chutent fortement tandis que celles obtenues avec les nouveaux canaux de forme conique restent élevées.

- Buie *et al.* [31] ont quant à eux choisi une gestion de l'eau active en intégrant une pompe électro-osmotique au sein de la pile. Quand un liquide polaire entre en contact avec

une paroi solide, celle-ci acquiert spontanément une charge électrique, car les molécules situées à sa surface se dissocient et des protons quittent la paroi. La charge de la paroi va dépendre entre autres de l'ionisation de la solution et des propriétés d'adsorption (à la paroi) et de dissolution (dans le liquide) des ions à l'interface paroi/liquide [32]. Dans le cas de la pompe électro-osmotique mise au point par Buie *et al.*, la déprotonation des groupes silanol ( $SiOH \rightarrow SiO^- + H^+$ ) crée une densité de charges à la surface du verre poreux. Deux sous couches apparaissent : l'une constituée d'ions positifs adsorbés à la paroi (couche de Stern) et l'autre comprenant essentiellement des ions positifs et libres de diffuser (couche de Gouy-Chapman). On définit le plan d'Helmholtz comme le plan séparant ces deux couches. On peut remonter expérimentalement à la valeur du potentiel en ce point appelé potentiel Zêta à partir duquel le potentiel décroît exponentiellement pour devenir nul lorsqu'on se trouve à une distance infinie de la paroi solide comme définie par la théorie de Gouy et Chapman. Ceci est représenté schématiquement sur la figure I-14 [32].

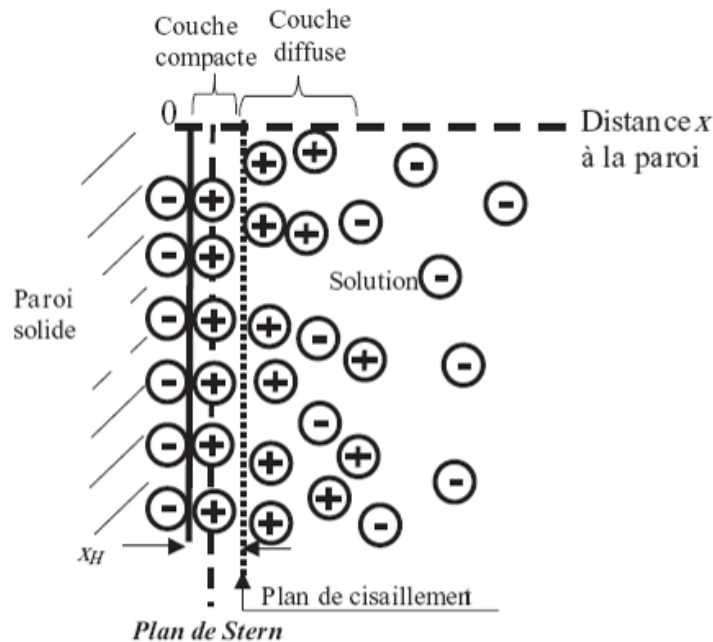


Figure I - 14 : Représentation schématique de la double couche électronique

Lorsqu'on applique un champ électrique parallèlement aux parois, la couche mobile chargée positivement se met en mouvement entraînant ainsi en bloc le reste du liquide. On peut voir sur le dessin de la figure I-15 le schéma d'une pompe électro-osmotique. En théorie, pour une pile de  $1 \text{ cm}^2$  produisant un courant de 1 A à 0,5 V ce qui correspond à une quantité d'eau générée d'environ  $5,6 \text{ }\mu\text{L}/\text{min}$ , la puissance minimale requise pour évacuer toute l'eau produite est de 19 mW soit environ 4 % de la puissance totale fournie par la pile.

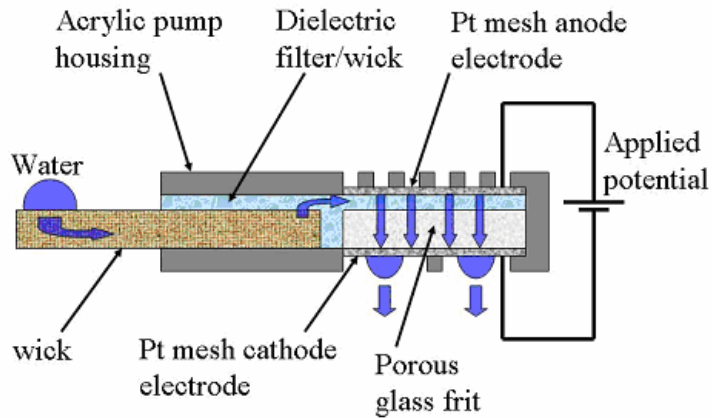


Figure I - 15 : Schéma d'une pompe électroosmotique

Buie *et al.* [31] ont cependant montré expérimentalement que la puissance nécessaire à l'évacuation d'une telle quantité d'eau est environ 3 fois plus importante. Sur la figure I-16 on peut constater l'efficacité d'un tel système.

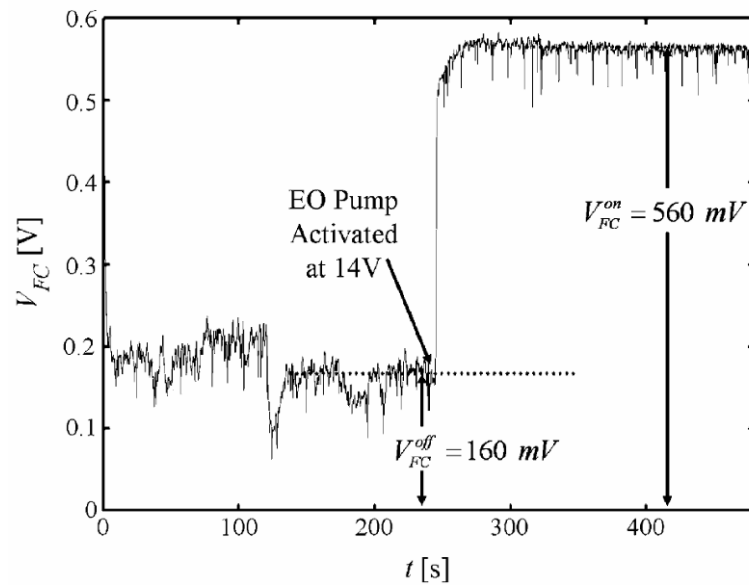


Figure I - 16 : Evolution des performances d'une pile après démarrage de la pompe électroosmotique

En effet, le fait d'activer la pile lorsque celle-ci se trouve en situation de noyage permet d'augmenter la tension de fonctionnement de près de 400 mV. Malgré la faible puissance consommée par la pompe électroosmotique la tension à laquelle cette dernière fonctionne est relativement élevée et difficilement compatible avec des applications portables faibles puissances.

### 3.2. Gestion de l'assèchement

- Un assèchement de la membrane conduit à deux problèmes distincts. D'une part, on observe la diffusion au travers de l'électrolyte d'une partie de l'hydrogène (connu sous le nom de « crossover ») qui va réagir directement avec l'oxygène entraînant la perte d'électrons. En effet, si au lieu de se dissocier à l'anode, cette molécule traverse directement la membrane cela va se traduire par une consommation de matière sans production d'électricité et une diminution de la tension de la pile. D'autre part, comme on a pu le voir dans le paragraphe B 1.1., la conductivité de l'électrolyte augmente avec son hydratation. Ainsi un assèchement trop important de la membrane va entraîner une diminution de la conductivité des protons et donc une diminution de la production de courant. Généralement, pour prévenir la déshydratation de la membrane et la conserver dans un état de conduction optimale, les gaz sont humidifiés à travers un circuit d'humidification externe avant d'être injectés dans la pile [33], [34], [35]. Cependant l'ajout d'un tel système augmente la complexité de fabrication de la pile ainsi que son coût global. C'est pourquoi en vu de simplifier le système, de nombreuses méthodes d'humidification de la membrane ont été mise au point ces dernières années.

- Comme présenté sur la figure I-17, Watanabe *et al.* [36] ont intégré des bandes absorbantes au sein de la membrane de façon à fournir directement l'eau nécessaire à la bonne hydratation de cette dernière. Pour ce faire, ils ont placé à intervalle régulier (1 mm) des bandes de polyester d'environ 60  $\mu\text{m}$  de diamètre entre deux membranes Nafion d'épaisseur différente de façon à placer les mèches préférentiellement coté anodique. L'ensemble a été pressé à chaud de façon à unifier les films de Nafion et les bandes absorbantes. La membrane ainsi obtenue à une épaisseur d'environ 220  $\mu\text{m}$ .

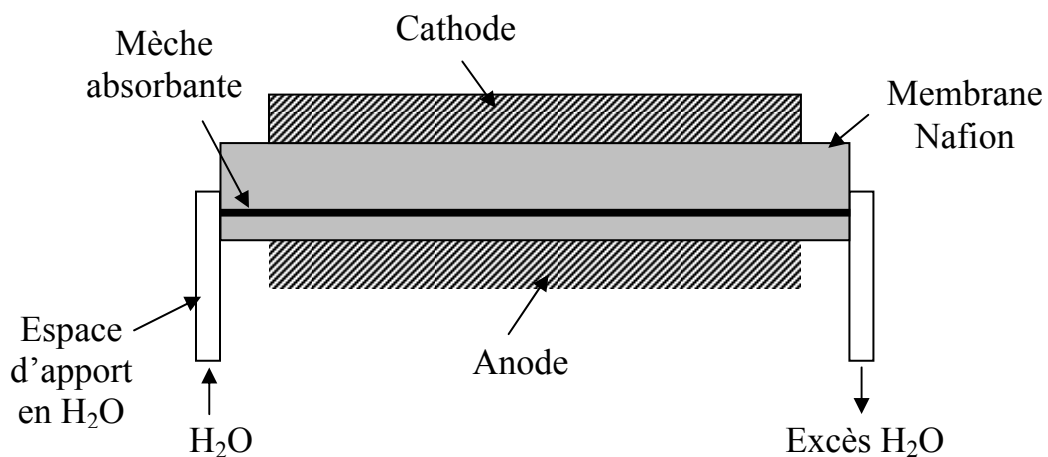
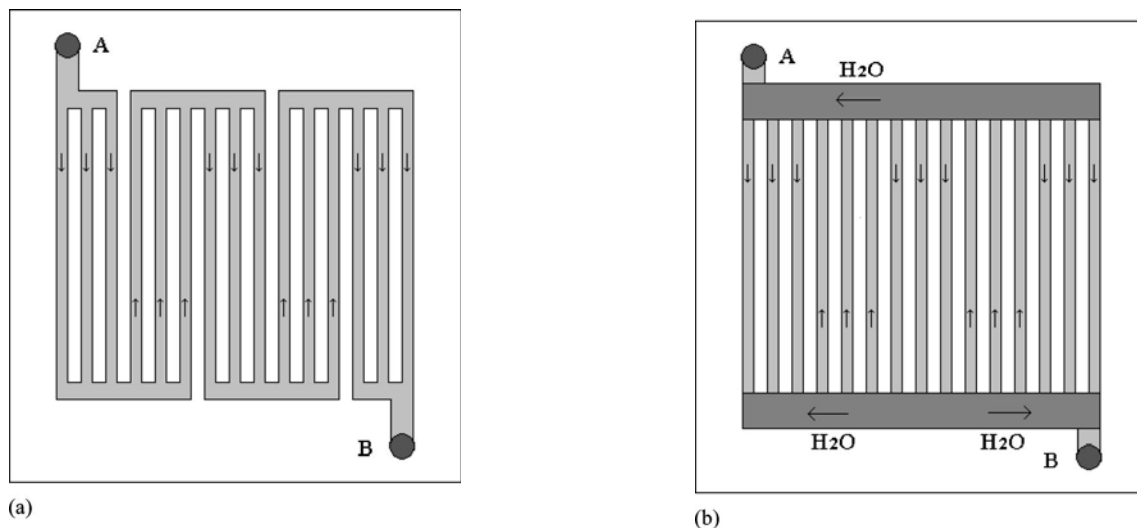


Figure I - 17 : Insertion de mèches absorbantes au sein d'une membrane Nafion

Ils ont comparé les résistances de membranes obtenues pour deux techniques d'humidification différentes. Dans un premier mode de fonctionnement l'humidification de la

membrane est assurée par la saturation de l'hydrogène en eau (en faisant buller l'hydrogène à travers un réservoir d'eau) tandis que dans un second mode de fonctionnement l'humidification de la membrane est réalisée en alimentant directement les mèches en eau. Ils ont montrés, au travers des mesures de résistivités de la membrane, que l'utilisation de mèches internes est la technique offrant les meilleurs résultats. Ceci nécessite cependant l'ajout d'un réservoir d'eau occupant un volume non négligeable. De plus les portions de la membrane en regard avec les bandes absorbantes ne permettent plus d'assurer la diffusion des protons de l'anode vers la cathode et constituent autant de surface active perdue.

- Ge *et al.* [37] ont également intégré des bandes absorbantes dans une pile à combustible, pas au sein de la membrane comme l'ont fait Watanabe *et al.* [36] mais aux extrémités des plaques distributrices de gaz comme présenté sur la figure I-18.



**Figure I - 18 : Schéma des plaques distributrices de gaz sans (a) et avec (b) mèches absorbantes**

Les bandes absorbantes en PVA (polyvinyl alcohol) acheminent par capillarité l'eau produite vers les chambres d'admission des gaz, permettant ainsi une humidification des gaz secs et l'hydratation optimale de la membrane. En effet, ils ont montrés comme on peut le voir sur la figure I-19 que les performances d'une pile fonctionnant avec de l'hydrogène saturée en eau étaient similaires à celles obtenues pour une pile avec des mèches absorbantes fonctionnant avec de l'hydrogène totalement sec. L'avantage par rapport à la structure de Watanabe *et al.* [36] est qu'elle ne nécessite pas l'ajout d'un réservoir externe. Cependant pour qu'une telle structure fonctionne il est indispensable que la pile fonctionne et produise un minimum d'eau, ce qui peut poser quelques problèmes au démarrage de la pile lorsque celle-ci se trouve dans un état d'assèchement poussé.



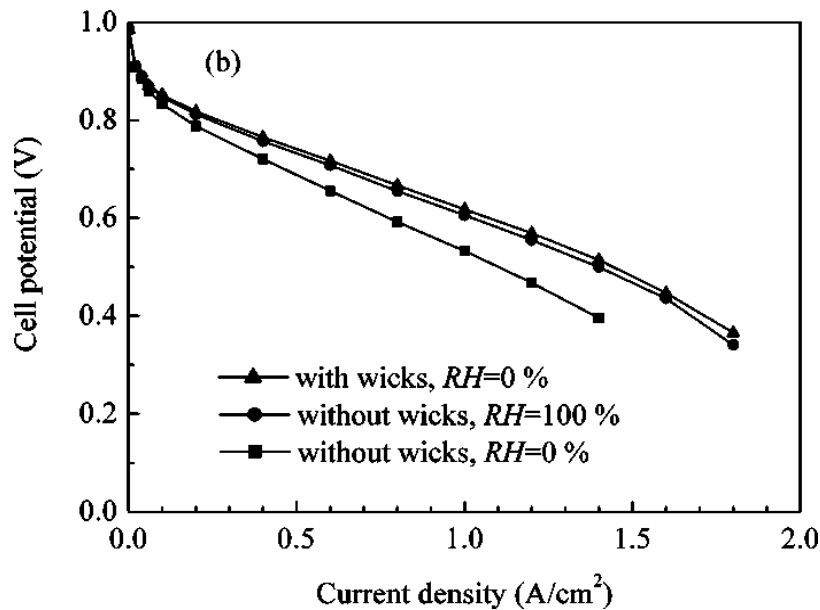


Figure I - 19 : Comparaison des performances d'une pile à combustible avec et sans mèches absorbantes

- Wang *et al.* [38] ont ajouté « une région de transfert d'eau » permettant à l'eau produite à la cathode de diffuser jusqu'à l'anode de façon à hydrater l'hydrogène sec. L'inconvénient d'une telle structure est que la surface occupée par la région de transfert d'eau est relativement élevée (28 % de la surface totale de la PEMFC) ce qui engendre une perte de surface active non négligeable.

- Watanabe *et al.* [39] proposent d'incorporer des cristallites de Pt de très faibles diamètres (entre 1 et 2 nm) au sein d'une membrane Nafion. On a vu précédemment que lorsqu'une membrane s'assèche, sa perméabilité à l'hydrogène augmente. Dans ce cas, une partie des molécules d'hydrogène traversant la membrane va réagir avec l'oxygène sur les particules de Pt pour former de l'eau, entraînant ainsi l'hydratation progressive de cette dernière. L'eau générée lors de cette réaction est suffisante pour maintenir une bonne hydratation de la membrane et par conséquent il n'est plus nécessaire d'humidifier les gaz avant de les injecter dans la pile. Zhu *et al.* [40] ont amélioré ce concept en présentant une membrane Nafion composite structurée en « sandwich » qui se compose d'une couche centrale et de deux couches latérales. La couche centrale a été préparé par imprégnation de Nafion dans un film poreux de PTFE et les couches latérales sont composées d'une encre de Pt-SiO<sub>2</sub> dispensée de chaque côté de la couche centrale. Ainsi ces particules hygroscopiques de Pt-SiO<sub>2</sub> sont supposées réguler l'humidification de la membrane en adsorbant l'eau aux faibles densités de courant et en la relâchant aux fortes densités de courant. Une représentation schématique de ce type de structure est présentée sur la figure I-20.

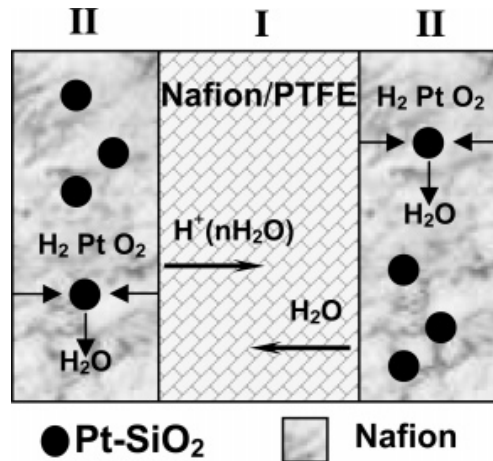


Figure I - 20 : Schéma d'une membrane Pt-SiO<sub>2</sub>/NP

### C. Miniaturisation des piles à combustible

Avec l'arrivée sur le marché d'appareils électroniques portables nécessitant de plus en plus d'énergie, l'intérêt pour les piles à combustible a augmenté de façon considérable ces dernières années. En effet, les fortes densités énergétiques des piles à combustible ont séduit de nombreux industriels qui se sont lancés dans une course à la miniaturisation. Comme on peut le voir sur le graphique de la figure I-21 les densités de puissance théoriques d'une pile au méthanol sont environ quatre fois plus importantes que celles d'une batterie lithium-ion.

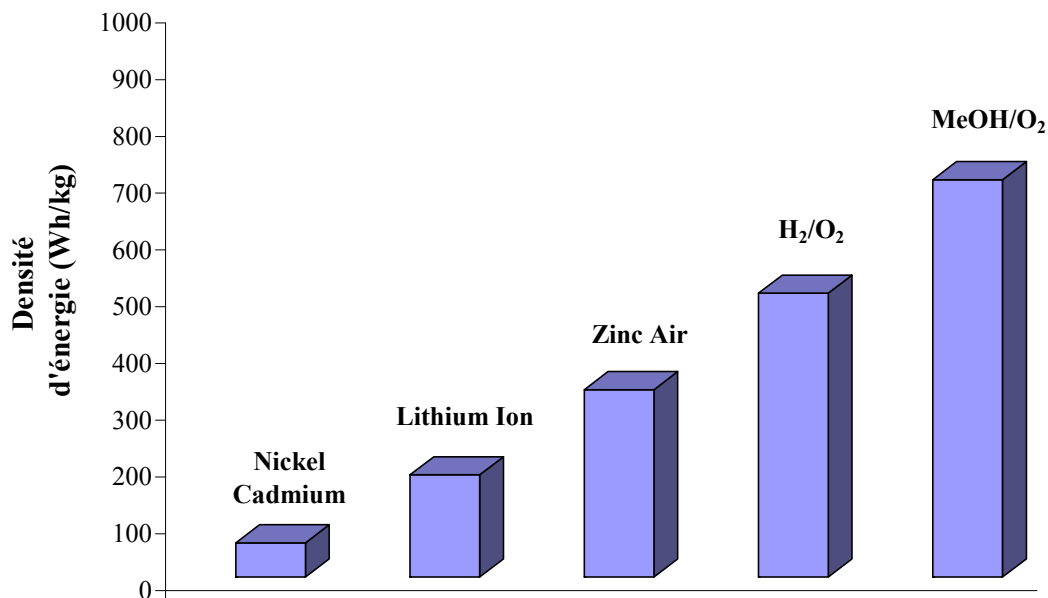


Figure I - 21 : Comparaison des densités d'énergie théoriques de différentes piles et batteries

Cependant deux problèmes majeurs doivent être préalablement résolus en vue d'une commercialisation : tout d'abord il faut réussir à miniaturiser l'ensemble des composants utilisés pour la fabrication des piles à combustible afin de pouvoir être compétitif en terme de volume avec les batteries de type lithium-ion. Ensuite, dans un souci de simplicité, de coût et de diminution des pertes énergétiques, il est indispensable de limiter le nombre d'auxiliaires nécessaires au fonctionnement de la pile à combustible tel que les compresseurs, les humidificateurs et les échangeurs thermiques. C'est pourquoi les « piles à respiration » (pile utilisant l'oxygène de l'air) sont tout particulièrement envisagées pour de telles applications. En effet, le fait d'utiliser directement l'oxygène de l'air réduit considérablement la complexité et augmente la compacité du système.

Deux approches différentes sont mises en avant dans la littérature au sujet de la miniaturisation des piles. La première approche consiste à diminuer uniquement la taille des composants de la pile tout en gardant une architecture classique de type AME que l'on retrouve dans les piles de taille plus importante tandis que la seconde approche propose une rupture technologique en employant des méthodes de dépôt de couches minces comme l'impression, l'enduction ou les dépôts sous vide sans utiliser de compression mécanique pour la réalisation du cœur de pile.

## 1. *Les micropiles à « architecture classique »*

### 1.1. Plaques bipolaires métalliques

Comme défini précédemment les micropiles à architecture dite « classique » reprennent l'architecture des piles de type AME en réduisant la taille des différents composants. Lee *et al.* [41] ont réalisé une micropile de 16 cm<sup>2</sup> de surface totale et de 2,6 mm d'épaisseur. Les plaques bipolaires ont été réalisées en acier inoxydable et les canaux d'approvisionnement en gaz ont été obtenus par la combinaison de deux procédés de microstructuration (UV-LIGA et électroformage). Ils sont ainsi parvenus à graver des canaux d'environ 250 μm de large comme présenté sur la figure I-22.

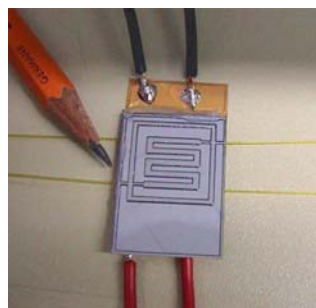


**Figure I - 22 : Plaque bipolaire métallique**

Les autres éléments de la pile proviennent de chez Fuel Cell Core, il s'agit d'une AME cinq éléments composée d'une membrane Nafion 112, de couches de diffusion en feuille de carbone et de couches actives chargées à 0,5 mg de Pt à l'anode et à la cathode. La densité de puissance maximale obtenue avec ce type de pile a été enregistré à  $173 \text{ mW.cm}^{-2}$  pour une tension de 0,5 V en utilisant de l'hydrogène et de l'oxygène purs.

## 1.2. Plaques bipolaires en matériau alternatif

Kelley *et al.* [42] ont réalisé une micropile à combustible en intégrant une AME entre deux substrats de silicium sur lesquels ils ont déposés une couche d'or permettant d'assurer la collecte du courant. Ces plaques bipolaires ont été réalisées par différentes techniques classiquement utilisées en microélectronique (photolithographie, gravure sèche et gravure humide). Yu *et al.* [43] ont utilisé le même procédé de fabrication en ajoutant une couche de cuivre entre la couche d'or et le substrat de silicium. Ils ont montré que plus l'épaisseur du collecteur de courant était importante et plus la résistance de la pile était faible, augmentant ainsi considérablement ses performances. En effet, ils ont atteint des densités de puissance d'environ  $194 \text{ mW.cm}^{-2}$  en utilisant un collecteur de courant composé d'une couche de cuivre de  $1,5 \mu\text{m}$  et d'une couche d'or de  $0,9 \mu\text{m}$  contre une puissance de  $107 \text{ mW.cm}^{-2}$  lorsque le collecteur de courant est uniquement composé d'une couche d'or de  $0,5 \mu\text{m}$ . Ces densités de puissance ont été obtenues pour une tension de 0,4 V et en utilisant de l'hydrogène et de l'oxygène purs. Gruber *et al.* [44] ont quant à eux utilisé un substrat de Pyrex sur lequel ils ont déposé du chrome et de l'or afin d'assurer la collecte du courant. A nouveau, des techniques de microstructuration ont été utilisées pour réaliser les canaux d'approvisionnement en gaz. Une pile complète présentée sur la figure I-23 permet de distinguer les canaux d'approvisionnement en gaz en forme de serpent, les capillaires permettant l'apport des gaz, ainsi que les contacts électriques de l'anode et de la cathode.



**Figure I - 23 : Micropile à combustible utilisant un wafer de pyrex comme plaque bipolaire**

## 2. Les micropiles à « architecture innovante »

Contrairement aux piles à « architecture classique » obtenues par pressage à chaud des différents composants, les piles qui vont être présentées dans ce paragraphe sont conçues à partir de couches minces réalisées par différentes méthodes de dépôt.

La première étude décrite ici a été réalisée par Meyers *et al.* [45]. Deux géométries différentes ont été évaluées : une structure « double couche » (a) utilisant deux substrats de silicium distincts pour l’anode et pour la cathode et une structure « monolithique » (b) dans laquelle l’anode et la cathode sont intégrées sur le même substrat de silicium. Les deux structures sont présentées schématiquement sur la figure I-24.

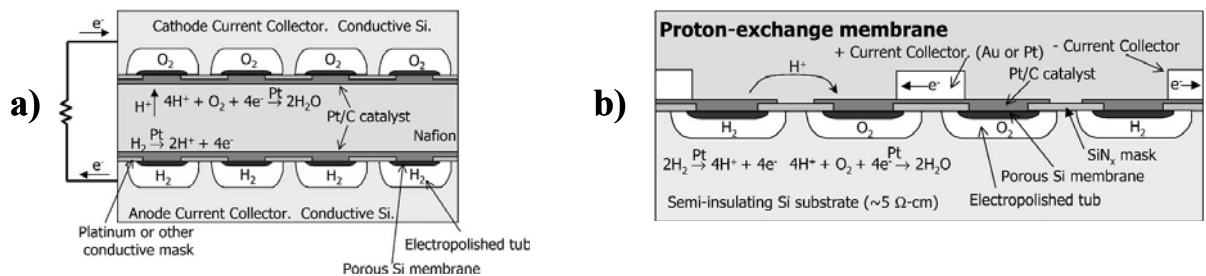


Figure I - 24 : Schéma de la micropile à combustible « double couche » (a) et monolithique (b)

Dans les deux cas l’arrivée des gaz jusqu’aux zones actives se fait par l’intermédiaire de canaux gravés [46] au sein d’un substrat de silicium. Un film catalytique est ajouté au sommet des canaux puis une membrane Nafion est déposée sous forme liquide sur l’ensemble. Pour la réalisation de la micropile « double couche » l’opération est répétée et les deux demi-piles ainsi obtenues sont serrées ensemble sans pressage à chaud (contrairement aux piles à architectures classiques) mais uniquement en exploitant l’adhésion chimique entre les différentes couches. L’originalité de la structure monolithique réside dans le fait que le canal d’apport de l’hydrogène et le canal d’apport de l’oxygène se situe côte à côte dans le même substrat. Ainsi, le principal avantage de cette configuration est la possibilité de déposer tous les composants sur la même structure facilitant grandement la fabrication et diminuant fortement le coût de la pile. Cependant Meyers *et al.* [45] ont montré grâce à de la modélisation que cette géométrie présentait des performances inférieures à celle d’une pile à « double couche ».

La seconde étude présentée ici a été menée par Wainright *et al.* [47]. La pile fabriquée par ces derniers a été totalement réalisée par des techniques d’impression. De façon à minimiser le nombre d’étapes, la couche de diffusion des gaz sert également de collecteur de courant. Le substrat utilisé pour réaliser cette micropile est un substrat céramique poreux. Du fait de pores de diamètres relativement élevés, la couche de diffusion n’est pas déposée directement dessus. En effet, l’encre risque de diffuser dans le substrat, bloquant ainsi l’accès de l’hydrogène vers les sites catalytiques. Par conséquent, la couche de diffusion est déposée sur un film nylon poreux dont le diamètre des pores est relativement faible (0,45 μm). Cette couche est réalisée par impression d’une encre composée de nanoparticules d’or. Une couche de C/Pt est ensuite déposée sur la couche de diffusion. Afin de réaliser l’électrolyte une solution modifiée (en ajoutant différents solvants) de Nafion 5 % va être imprimée sur l’anode. La cathode est réalisée en déposant successivement une couche catalytique puis une couche d’or. L’ensemble de la pile ainsi préparée est attachée sur un substrat céramique

préalablement percé de façon à assurer l'accès à l'hydrogène comme présenté sur la figure I-25.

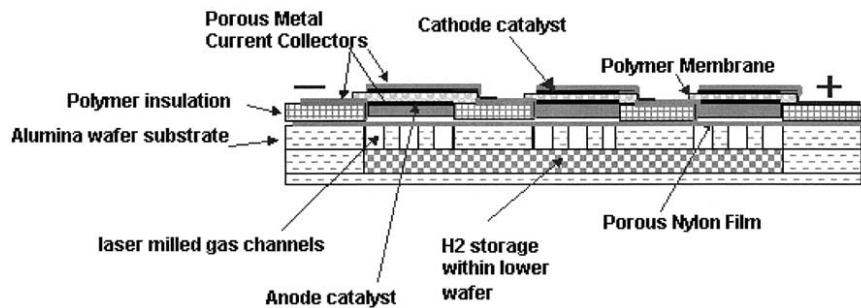


Figure I - 25 : Schéma d'une micropile à combustible (on peut voir trois cellules connectées en série)

Les résultats indiquent que la diminution simultanée de l'épaisseur à l'anode et à la cathode de la couche d'or (qui joue également le rôle de couche de diffusion) de 50  $\mu\text{m}$  à 30  $\mu\text{m}$  permet un gain en performances important. Dans les deux cas ils observent une perte non négligeable due à la diffusion des gaz au travers du collecteur de courant avec cependant une résistance de diffusion supérieure pour le film « épais ». Néanmoins, même dans cette configuration, seule une densité de puissance maximale de 10  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  a été atteinte pour une tension de 0,5 V en utilisant de l'hydrogène pur et de l'air.

Le fait que la pile ne soit pas réalisée directement sur le substrat en céramique mais reporté puis fixé à ce dernier peut engendrer différents problèmes. En effet, d'une part le support nylon sur lequel est réalisée la pile est relativement souple et fragile pouvant entraîner une microfissuration de ce dernier du fait du stress engendré lors du séchage des différentes couches. D'autre part le fait de devoir fixer l'ensemble de la pile sur le support en céramique ajoute une étape et des matériaux supplémentaires dans la fabrication de la pile à combustible ce qui en terme de coût n'est pas négligeable.

## D. Conclusion

Nous avons vu au travers de ce chapitre que de plus en plus de recherches à travers le monde sont effectuées sur la miniaturisation des piles à combustible en vue d'une commercialisation pour des appareils nomades. Cependant de nombreux obstacles restent à franchir parmi lesquels la gestion de l'eau, la miniaturisation et le coût constituent les principaux freins à cette commercialisation. En effet, nous avons vu l'importance de la présence d'eau sur le fonctionnement des piles à combustible et la nécessité d'atteindre un difficile équilibre entre hydratation optimum de la membrane et noyage de la pile afin que celle-ci fournisse des performances maximales quelles que soient les conditions de fonctionnement. Concernant la miniaturisation, nous avons vu qu'il existait deux approches différentes. Une de ces approches consiste à miniaturiser séparément les différents composants de la pile et à les assembler, reproduisant les méthodes utilisées dans le domaine des piles macroscopiques. Une autre approche consiste à s'inspirer des techniques utilisées en

microélectronique et de déposer les différents composants sous la forme de couches minces sur un substrat préalablement préparé. Des matériaux alternatifs permettant entre autres de diminuer le platine utilisé dans les électrodes ([48], [49]) et de remplacer le Nafion utilisé comme électrolyte ([50], [51]) sont étudiées pour diminuer le coût de fabrication des piles à combustible.

## E. Références bibliographiques

- [1] Mikkola M. : “Experimental Studies on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks”. Master's thesis for the degree of Master of Science in Technology 2001.
- [2] Ramousse J. : “Transferts couples masse-charge-chaleur dans une cellule de pile à combustible à membrane polymère”. Thèse de l’Institut National Polytechnique de Lorraine 2005.
- [3] Klaus Tüber, Marco Zobel, Heribert Schmidt and Christopher Hebling : “A polymer electrolyte membrane fuel cell system for powering portable computers“. *Journal of Power Sources, Volume 122, Issue 1, 15 July 2003, Pages 1-8.*
- [4] Shou-Shing Hsieh, Sheng-Huang Yang and Chih-Lun Feng : “Characterization of the operational parameters of a H<sub>2</sub>/air micro PEMFC with different flow fields by impedance spectroscopy”. *Journal of Power Sources, Volume 162, Issue 1, 8 November 2006, Pages 262-270.*
- [5] Ana M. López, Félix Barreras, Antonio Lozano, Juan A. García, Luis Valiño, Radu Mustata : “Comparison of water management between two bipolar plate flow-field geometries in proton exchange membrane fuel cells at low-density current range”. *Journal of Power Sources, In Press, Corrected Proof, Available online 27 December 2008.*
- [6] Y-G. Yoon, T-H. Yang, G-G. Park, W-Y. Lee and C-S. Kim : “A multi-layer structured cathode for the PEMFC”. *Journal of Power Sources, Volume 118, Issues 1-2, 25 May 2003, Pages 189-192.*
- [7] Gebel G. : “Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution”. *Polymer, Volume 41, Issue 15, July 2000, Pages 5829-5838.*
- [8] Carla Heitner-Wirguin : “Recent advances in perfluorinated ionomer membranes : structure, properties and applications”. *Journal of Membrane Science, Volume 120, Issue 1, 30 October 1996, Pages 1-33.*

- [9] Elfring G. and Struchtrup H. : “Thermodynamic considerations on the stability of water in Nafion”. *Journal of Membrane Science, Volume 297, Issues 1-2, 5 July 2007, Pages 190-198.*
- [10] Fuel Cell Systems Explained (Second Edition), J. Larminie, A. Dicks, J. Wiley and Sons, LTD, 2003, ISBN 047084857.
- [11] Fuel Cell Fundamentals, R. O’Hayre, S.W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, J. Wiley and Sons, 2006, ISBN 0471741485.
- [12] Sone Y., Ekdunge P. and Simonsson D. : “Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method”. *J. Electrochem. Soc., Volume 143, Issue 4, pp. 1254-1259 (April 1996).*
- [13] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld : “Polymer Electrolyte Fuel Cell Model”. *J. Electrochem. Soc., Volume 138, Issue 8, pp. 2334-2342 (August 1991).*
- [14] T. Springer, T. Zawodzinski, M. Wilson, S. Gottesfeld : “Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy”. *J. Electrochem. Soc. 143 (1996), pp. 587-599.*
- [15] G. J. M. Janssen and M. L. J. Overvelde : “Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient”. *Journal of Power Sources, Volume 101, Issue 1, 1 October 2001, Pages 117-125.*
- [16] Thomas A. Zawodzinski, Jr., Charles Derouin, Susan Radzinski, Ruth J. Sherman, Van T. Smith, Thomas E. Springer, and Shimshon Gottesfeld : “Water Uptake by and Transport Through Nafion<sup>®</sup> 117 Membranes“. *J. Electrochem. Soc. 140, 1041 (1993).*
- [17] M. Ise, K. D. Kreuer and J. Maier : “Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study”. *Solid State Ionics, Volume 125, Issues 1-4, October 1999, Pages 213-223.*
- [18] Thomas A. Zawodzinski, John Davey, Judith Valerio and Shimshon Gottesfeld : “The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes” *Electrochimica Acta, Volume 40, Issue 3, February 1995, Pages 297-302.*
- [19] Thomas F. Fuller and John Newman : "Experimental Determination of the Transport Number of Water in Nafion 117 Membrane". *J. Electrochem. Soc. 139, 1332 (1992).*
- [20] Gang Xie and Tatsuhiro Okada : "Water Transport Behavior in Nafion 117 Membranes". *J. Electrochem. Soc. 142, 3057 (1995).*



- [21] Xiaoming Ren, Wesley Henderson, and Shimshon Gottesfeld : "Electro-osmotic Drag of Water in Ionomeric Membranes". *J. Electrochem. Soc.* **144**, L267 (1997).
- [22] Felix N. Büchi and Günther G. Scherer : "Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells". *J. Electrochem. Soc.* **148**, A183 (2001).
- [23] M. Watanabe, M. Tomikawa, S. Motoo : "Preparation of a high performance gas diffusion electrode". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 182, Issue 1, 10 January 1985, Pages 193-196.
- [24] L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, E. Passalacqua : "Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells". *Electrochimica Acta*, Volume 43, Issue 24, 21 August 1998, Pages 3675-3680.
- [25] J. Moreira, A. L. Ocampo, P. J. Sebastian, Mascha A. Smit, M. D. Salazar, P. del Angel, J. A. Montoya, R. Pérez, L. Martínez : "Influence of the hydrophobic material content in the gas diffusion electrodes on the performance of a PEM fuel cell". *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 28, Issue 6, June 2003, Pages 625-627.
- [26] Chan Lim, C. Y. Wang : "Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell". *Electrochimica Acta*, Volume 49, Issue 24, 30 September 2004, Pages 4149-4156.
- [27] Chung-Jen Tseng, Shih-Kun Lou, Yi-Yie Yan, and Lung-Yu Sung : "Gas Diffusion Layer and Microporous Layer for PEMFC ". *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005 Istanbul, Turkey, 13-15 July 2005*.
- [28] Jinhua Chen, Toyooki Matsuura and Michio Hori : "Novel gas diffusion layer with water management function for PEMFC". *Journal of Power Sources*, Volume 131, Issues 1-2, 14 May 2004, Pages 155-161.
- [29] Jinsong Shi, Jianhua Tian, Can Zhang and Zhongqiang Shan : "A novel method for the preparation of a PEMFC water management layer". *Journal of Power Sources*, Volume 164, Issue 1, 10 January 2007, Pages 284-286.
- [30] Tobias Metz, Nils Paust, Claas Müller, Roland Zengerle and Peter Koltay : "Passive water removal in fuel cells by capillary droplet actuation". *Sensors and Actuators A: Physical*, In Press, Corrected Proof, 5 July 2007.

- [31] Cullen R. Buie, Jonathan D. Posner, Tibor Fabian, Suk-Won Cha, Daejoong Kim, Fritz B. Prinz, John K. Eaton and Juan G. Santiago : “Water management in proton exchange membrane fuel cells using integrated electroosmotic pumping”. *Journal of Power Sources, Volume 161, Issue 1, 20 October 2006, Pages 191-202.*
- [32] Christine Lattes, Stéphane Colin, Sandrine Geoffroy et Lucien Baldas : “Effets de la double couche électrique sur un écoulement de Poiseuille”. *La Houille Blanche, N°1 (Janvier-Février 2006), pp. 47-52.*
- [33] Becker Marc, Koenig Christian, Hannesen Uwe, Schumacher Erik, Burch Steven D “Water transfer efficiency improvement in a membrane humidifier by reducing dry air inlet temperature”. US/2008/0081238 Apr. 3, 2008.
- [34] Tsukada Akinori : “Control of the polymer humidifying membrane of a fuel cell”. WO/2006/012953 Sep. 2, 2006.
- [35] Ryan Huizing, Michael Fowler, Walter Mérida, James Dean : “Design methodology for membrane-based plate-and-frame fuel cell humidifiers”. *Journal of Power Sources, Volume 180, Issue 1, 15 May 2008, Pages 265-275.*
- [36] Masahiro Watanabe, Yasutaka Satoh, and Chiyoka Shimura : “Management of the Water Content in Polymer Electrolyte Membranes with Porous Fiber Wicks”. *J. Electrochem. Soc. 140, pp. 3190-3193 (1993).*
- [37] Shan-Hai Ge, Xu-Guang Li, and I.-Ming Hsing : “Water Management in PEMFCs Using Absorbent Wicks”. *J. Electrochem. Soc.* 151, B523 (2004).
- [38] Er-Dong Wang, Peng-Fei Shi and Chun-Yu Du : “A novel self-humidifying membrane electrode assembly with water transfer region for proton exchange membrane fuel cells”. *JPS Volume 175, Issue 1, (3 January 2008) Pages 183-188.*
- [39] Masahiro Watanabe, Hiroyuki Uchida, and Masaomi Emori : "Analyses of Self-Humidification and Suppression of Gas Crossover in Pt-Dispersed Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells". *J. Electrochem. Soc.* 145, 1137 (1998).
- [40] Zhu X.; Zhang H.; Zhang Y.; Liang Y.; Wang X.; Yi B. : “An Ultrathin Self-Humidifying Membrane for PEM Fuel Cell Application: Fabrication, Characterization, and Experimental Analysis” *J. Phys. Chem. B; 2006; 110(29); 14240-14248.*
- [41] Shuo-Jen Lee, Yu-Ming Lee, Chi-Yuan Lee, Jian-Jang Lai, Feng-Hui Kuan and Chih-Wei Chuang : “The performance of miniature metallic PEM fuel cells”. *JPS Volume 171, Issue 1, 19 September 2007 Pages 148-154.*

- [42] S. C. Kelley, G. A. Deluga, and W. H. Smyrl : “A Miniature Methanol/Air Polymer Electrolyte Fuel Cell”. *Electrochem. Solid-State Lett.* 3, 407 (2000).
- [43] Jingrong Yu, Ping Cheng, Zhiqi Ma, Baolian Yi : “Fabrication of miniature silicon wafer fuel cells with improved performance”. *Journal of Power Sources*, Volume 124, Issue 1, 1 October 2003, Pages 40-46.
- [44] D. Gruber, N. Ponath, J. Müller : “Microfabricated polymer electrolyte membrane fuel cells with low catalyst loadings”. *Electrochimica Acta*, Volume 51, Issue 4, 1 November 2005, Pages 701-705.
- [45] Jeremy P. Meyers, Helen L. Maynard : “Design considerations for miniaturized PEM fuel cells”. *Journal of Power Sources*, Volume 109, Issue 1, 15 June 2002, Pages 76-88.
- [46] R.W. Tjerkstra, et al. : “Electrochemical fabrication of multiwalled micro channels”. D.J. Harrison, A. van den Berg (Eds.), *Proceedings of the uTAS’98 Workshop*, Kluwer Publishers, London, 1998, p. 133.
- [47] Wainright J.S.; Savinell R.F.1; Liu C.C.; Litt M. : “Microfabricated fuel cells”. *Electrochimica Acta*, Volume 48, Number 20, 30 September 2003 , pp. 2869-2877.
- [48] Ping Yu, Marianne Pemberton, Paul Plasse : “PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs”. *Journal of Power Sources*, Volume 144, Issue 1, 1 June 2005, Pages 11-20.
- [49] Hexiang Zhong, Huamin Zhang, Yongmin Liang, Jianlu Zhang, Meiri Wang, Xiaoli Wang : “A novel non-noble electrocatalyst for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells”. *Journal of Power Sources*, Volume 164, Issue 2, 10 February 2007, Pages 572-577.
- [50] Won Ho Choi, Won Ho Jo : “Preparation of new proton exchange membrane based on self-assembly of Poly(styrene-co-styrene sulfonic acid)-b-poly(methyl methacrylate)/Poly(vinylidene fluoride) blend”. *Journal of Power Sources*, 13 November 2008.
- [51] Jin-Soo Park, Palanichamy Krishnan, Seok-Hee Park, Gu-Gon Park, Tae-Hyun Yang, Won-Yong Lee, Chang-Soo Kim : “A study on fabrication of sulfonated poly(ether ether ketone)-based membrane-electrode assemblies for polymer electrolyte membrane fuel cells”. *Journal of Power Sources*, Volume 178, Issue 2, 1 April 2008, Pages 642-650.

## *Chapitre II*

*Présentation des micropiles à  
combustible réalisées au  
laboratoire et d'un dispositif  
permettant leur  
caractérisation*



## II. Présentation des micropiles à combustible réalisées au laboratoire et d'un dispositif permettant leur caractérisation :

Les micropiles à combustible réalisées au sein du laboratoire CEA/LITEN s'inscrivent dans une volonté d'innovation et de rupture technologique par rapport aux piles à combustible dites « classiques » où chaque composant est fabriqué séparément avant d'être assemblé. Elles présentent une architecture innovante s'inspirant des techniques issues de la microélectronique, aussi bien pour la réalisation du support de pile que pour les différentes couches composant le cœur de pile. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il existait dans la littérature, différentes architectures de micropiles se distinguant des architectures classiques mais que celles-ci présentaient des problèmes en termes de coût de réalisation ou de tenue mécanique. C'est pourquoi, dans un souci d'industrialisation, les micropiles fabriquées au CEA sont réalisées directement sur un substrat silicium préalablement traité. Les différentes couches composant cette micropile à combustible sont présentées de façon schématique sur la figure II-1.

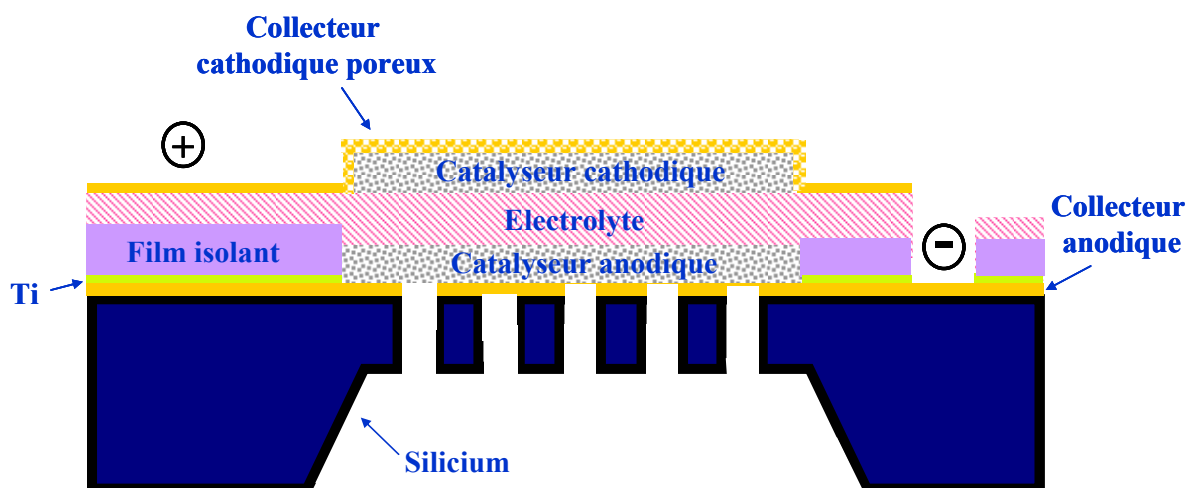


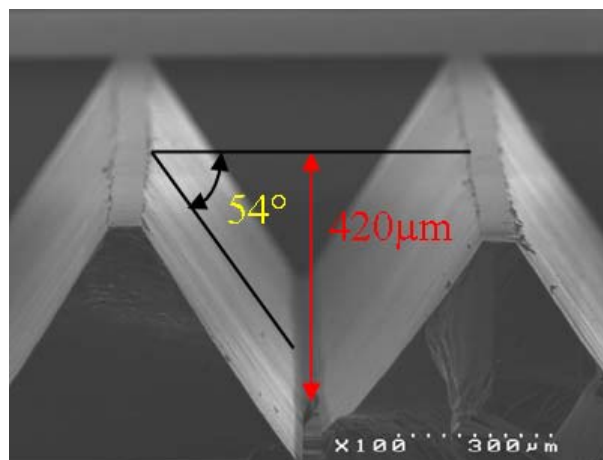
Figure II - 1 : Schéma d'une micropile à combustible

### A. Caractérisations morphologiques des différents éléments composant la micropile

#### 1. Le substrat

Le support de pile est réalisé à partir d'un substrat silicium de 150 mm de diamètre et de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Il est possible, sur un tel substrat, de réaliser 52 micropiles de 2  $\text{cm}^2$ . Cependant, seul 1  $\text{cm}^2$  de cette surface est active, le reste servant à fixer la micropile sur un boîtier permettant d'assurer l'approvisionnement de la micropile en hydrogène. L'acheminement de l'hydrogène jusqu'à la zone active se fait par des canaux gravés dans le

substrat. Pour ce faire un procédé dont nous allons décrire les principales étapes a été mis au point par STMicroelectronics. Après nettoyage, le substrat silicium subit une oxydation thermique conduisant à la formation d'une fine couche (1,5  $\mu\text{m}$ ) d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Les zones à graver sont délimitées à l'aide d'un photomasque dur obtenu par lithogravure. Une ouverture est alors réalisée dans la couche d'oxyde de silicium aux endroits voulus à l'aide d'une gravure plasma. Une couche de nitrure est ensuite déposée sur l'ensemble de la face avant du substrat et localement déposée sur la face arrière du substrat. Cette couche permet de protéger le substrat d'une gravure KOH et seules les parties non recouvertes de nitrure seront gravées. Comme présentée sur la figure III-2, cette gravure permet d'obtenir des cuvettes de 420  $\mu\text{m}$  de profondeur en face arrière du substrat correspondant sur le schéma de la figure III-1 à la large ouverture dans le substrat silicium.



**Figure II - 2 : Substrat Silicium après gravure KOH**

Ces cuvettes ont été réalisées afin d'amincir localement le silicium pour permettre la gravure de vias de très faible largeur. En effet moins l'épaisseur de silicium est importante et plus la largeur des vias peut être faible. Une fois ces cuvettes réalisées les couches de nitrure sont retirées par gravure humide ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) et une couche de verre de silice non dopée (USG) est déposée en face arrière de façon à protéger le substrat d'une gravure profonde. En face avant les zones non protégées par l'oxyde de silicium sont alors gravées par un procédé de gravure réactive plasma profonde (procédé Bosch). Ce procédé permet d'obtenir des vias traversant d'environ 12  $\mu\text{m}$  de large au pas de 25  $\mu\text{m}$  comme présentés sur la photo de la figure II-3.

Une couche d'or, d'environ 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur servant de collecteur de courant anodique est ensuite déposée par PVD sur l'ensemble du substrat. Afin d'assurer l'isolation électrique et la localisation de chacune des 52 micropiles, un film sec est laminé à la surface du substrat. Une couche de titane de très faible épaisseur est préalablement déposée sur l'or afin d'assurer l'accroche du film sec.

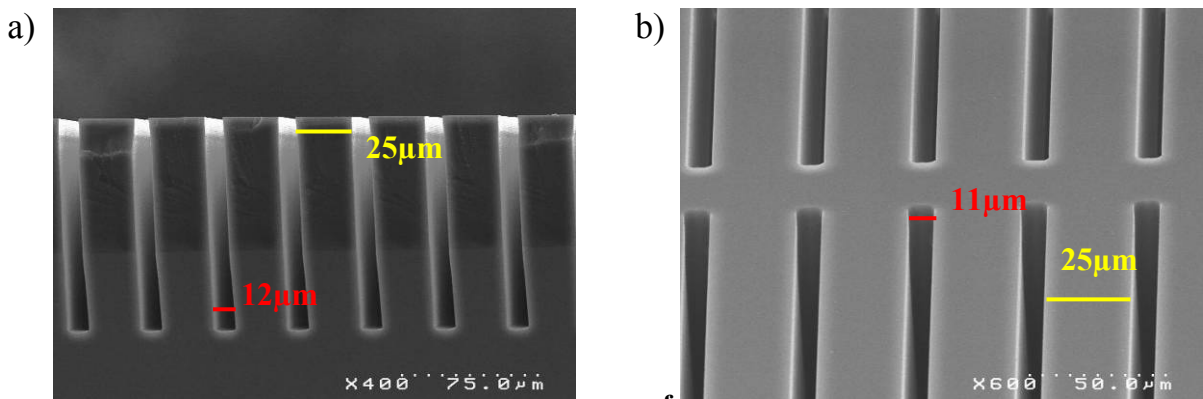


Figure II - 3 : Substrat Silicium apres gravure profonde a) vue en coupe, b) vue de dessus

## 2. Les électrodes

### 2.1. Méthodes de dépôt des couches catalytiques disponibles au CEA/LITEN

Les couches catalytiques sont obtenues à partir d'une encre composée de carbone platiné (XC72, C/Pt 40 %), d'électrolyte et de divers solvants tel que l'isopropanol, l'éthylène glycol et l'eau. Les proportions de ces différents solvants sont ajustées afin d'assurer une bonne dispersion des particules et d'obtenir une viscosité donnée, imposée par les différentes méthodes de dépôt.

Deux méthodes de dépôt des couches catalytiques sont disponibles au laboratoire :

- Le spray :

Le dispositif de dépôt par spray se compose d'un pistolet fonctionnant sous air comprimé comme présenté sur la figure II-4.

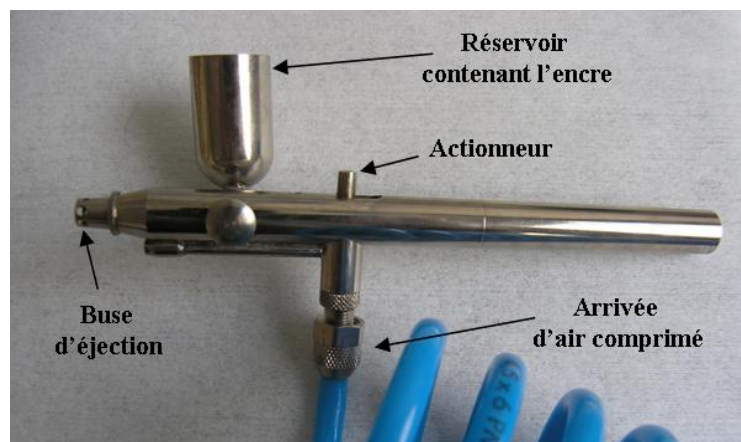


Figure II - 4 : Pistolet de dépôt spray



Les couches d'anode et de cathode sont obtenues en pulvérisant l'encre sur le substrat à travers un masque de façon à délimiter les piles. Le fait de déposer l'encre au travers d'un masque engendre une perte de matière relativement importante inévitable dans un procédé industriel. Cependant, l'encre déposée sur le masque peut alors être recyclée entraînant tout de même une complexification du procédé et une augmentation du coût du produit final. La rapidité d'exécution d'une telle technique représente tout de même un avantage non négligeable pour l'industrialisation du procédé.

- Le jet d'encre :

La méthode de dépôt par jet d'encre connaît un succès grandissant ces dernières années touchant de plus en plus de domaines. En effet, cette technique déjà utilisée dans la fabrication de diodes électroluminescentes organiques (OLED) [1], de systèmes micro-électro-mécaniques (MEMS) en trois dimensions [2], de transistors organiques [3] et de cellules solaires organiques [4], fait également son apparition dans le domaine des piles à combustible [5], [6]. Les imprimantes dites « goutte à la demande » (drop on demand) génèrent uniquement le nombre de gouttes désiré procurant ainsi une grande précision lors de l'impression. Parmi les différentes têtes d'impression (thermique, piézoélectrique, électrostatique) permettant de réaliser ce type de dépôt, seule la tête d'impression piézoélectrique est disponible au CEA. Un schéma basique ainsi qu'une photo de la tête d'impression en fonctionnement sont présentés sur la figure II-5.

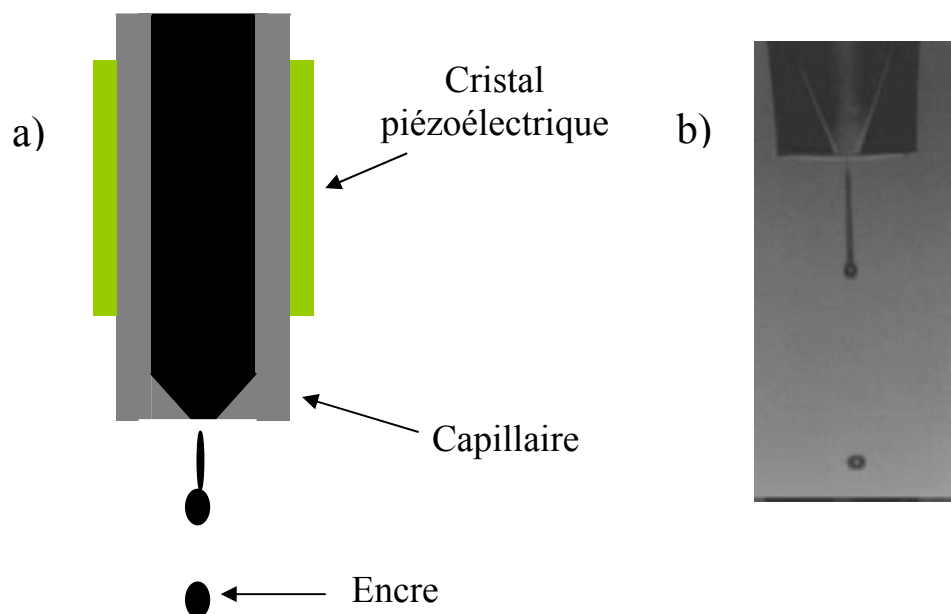


Figure II - 5 : a) Schéma de la tête d'impression, b) Photo de la tête d'impression en fonctionnement

Pour éviter que l'encre ne coule en continu, une légère dépression est appliquée en amont du capillaire permettant de contrer la force de gravité. Lorsqu'une impulsion électrique est appliquée au cristal piézoélectrique, ce dernier se déforme, déformant ainsi le capillaire. A chaque fois que le capillaire se déforme on assiste à l'éjection d'une goutte. La précision d'un

tel dispositif est de l'ordre du diamètre d'une goutte soit environ 50  $\mu\text{m}$ . De plus, comme pour une imprimante classique, l'encre est déposée localement sans pertes de matière. Cependant, la vitesse d'impression est relativement faible. En effet, afin d'obtenir une couche catalytique continue et homogène, il est nécessaire d'utiliser un pas d'impression suffisamment faible (35  $\mu\text{m}$ ) pour permettre le recouvrement des gouttes. Ainsi malgré l'éjection de dix milles gouttes par seconde le temps nécessaire pour réaliser les couches catalytiques des 52 micropiles est de plusieurs heures. Il existe cependant des têtes d'impression composées de 256 buses permettant une réduction importante du temps de dépôt compatible avec une industrialisation. C'est pourquoi cette technique de dépôt a été privilégié pour la réalisation des micropiles à combustible au sein de notre laboratoire en vu d'une industrialisation prochaine.

## 2.2. L'anode

La couche d'encre catalytique est déposée par jet d'encre directement sur le collecteur anodique. La quantité de matière sèche contenue dans l'encre étant inférieure à 5 % il est nécessaire d'en imprimer plusieurs couches. Il a été montré au sein du laboratoire qu'un nombre minimum de trois couches d'encre à l'anode est nécessaire pour obtenir les performances optimales avec nos micropiles. Chacune des couches composant la partie active de la micropile est déposée successivement sur l'ensemble des micropiles du substrat. Lors du dépôt de l'encre, la température du substrat est maintenue à 100 °C permettant un séchage rapide et la formation d'un « pont » d'encre au dessus des canaux comme observé sur la figure II-6. Malgré cette précaution, une partie de l'encre pénètre à l'intérieur des canaux et ne participe pas à l'activité catalytique de l'anode.

## 2.3. La cathode

L'encre utilisée à la cathode étant identique à celle utilisée pour l'anode il est également nécessaire de déposer plusieurs couches afin d'obtenir une épaisseur significative. Conformément à la littérature [7] il a été mis en avant que le nombre de couches nécessaires à la cathode est plus important que celui nécessaire à l'anode. Ceci provient essentiellement des faibles cinétiques de la réaction de réduction de l'oxygène. Un autre facteur également en cause est la présence dans l'air de substances pouvant s'adsorber à la surface des catalyseurs réduisant ainsi leur efficacité [8]. Concernant nos micropiles les meilleures performances ont été obtenues pour des cathodes composées de six couches et conformément au dépôt anodique, chacune des couches est déposée successivement sur l'ensemble des micropiles du substrat. Du fait de l'absence de canaux il n'y a pas de pertes de matière comme observées à l'anode. Par conséquent, l'épaisseur déposée par couche est plus importante à la cathode qu'à l'anode. Pour terminer la micropile une couche de 0,5  $\mu\text{m}$  d'or servant de collecteur de courant est déposée sur la couche catalytique et est visible sur la figure II-7.

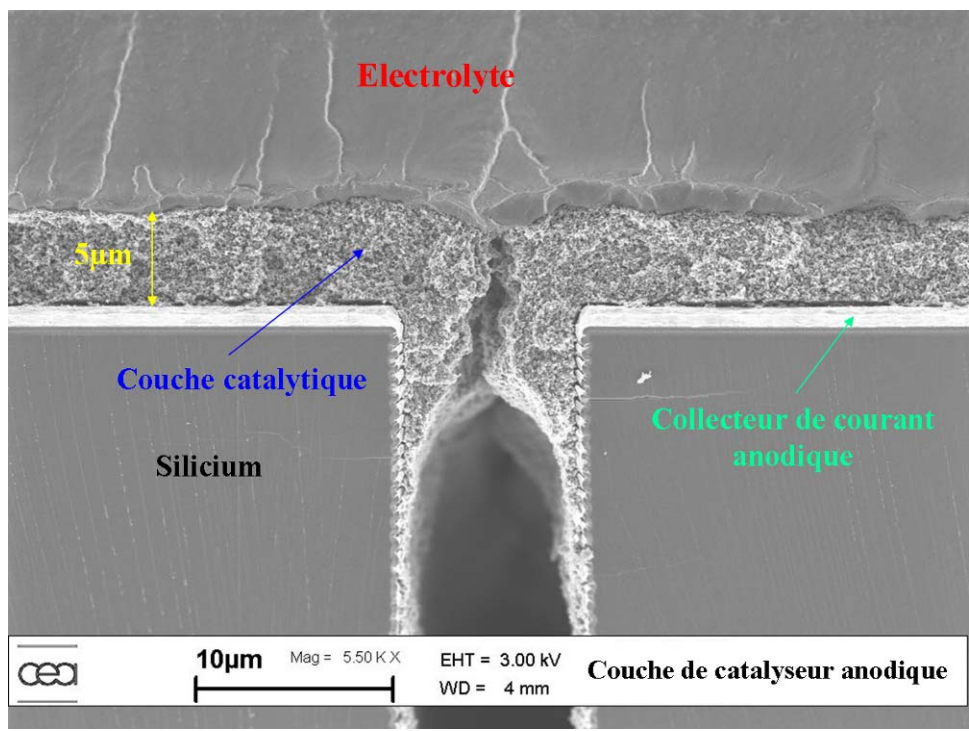


Figure II - 6 : Photo M.E.B. de la couche d'encre anodique

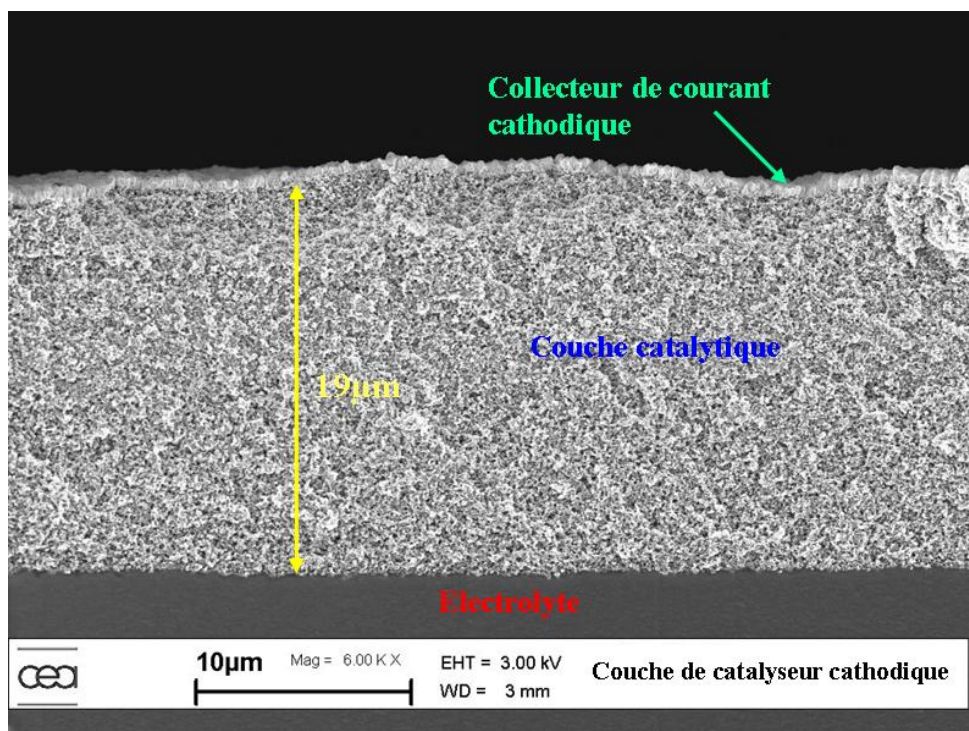


Figure II - 7 : Photo M.E.B. de la couche d'encre cathodique

### 3. L'électrolyte

L'électrolyte est obtenu par enduction d'une dispersion de Nafion (D-2021 Dupont). Lors de cette enduction le substrat est maintenu à 45 °C pendant six heures. Sur la figure II-8 on aperçoit l'électrolyte disposé entre les couches de catalyseur anodique et cathodique.

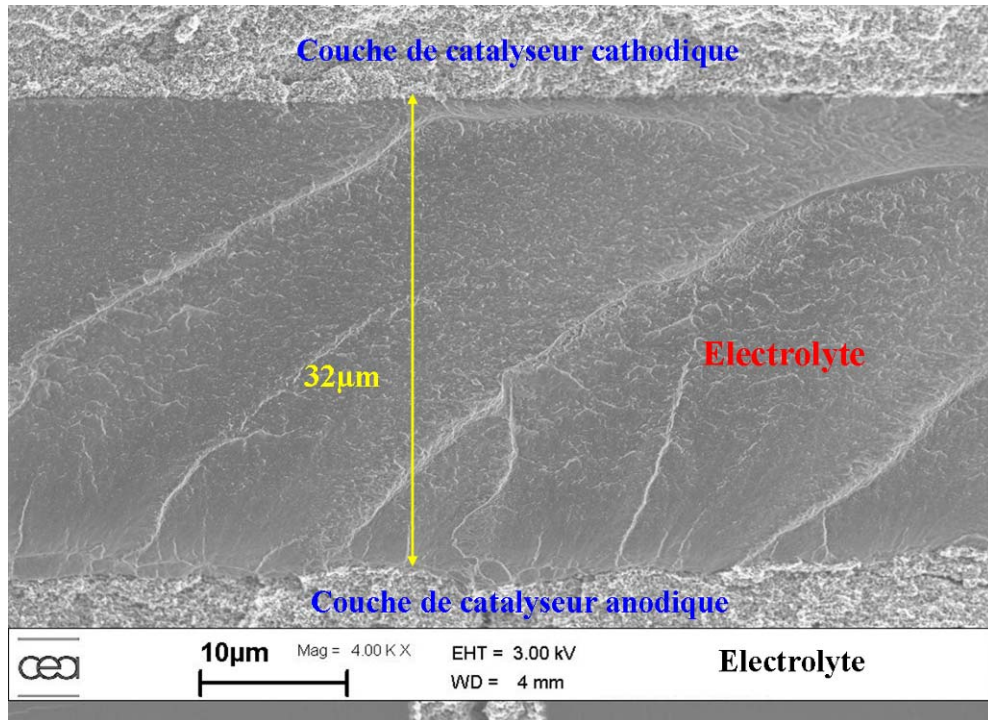


Figure II - 8 : Photo M.E.B. de l'électrolyte

### 4. Vue d'ensemble d'une micropile à combustible

Une fois ces différentes étapes réalisées, les micropiles sont découpées et assemblées sur un boîtier aluminium (figure II-9) afin d'être testées électriquement.

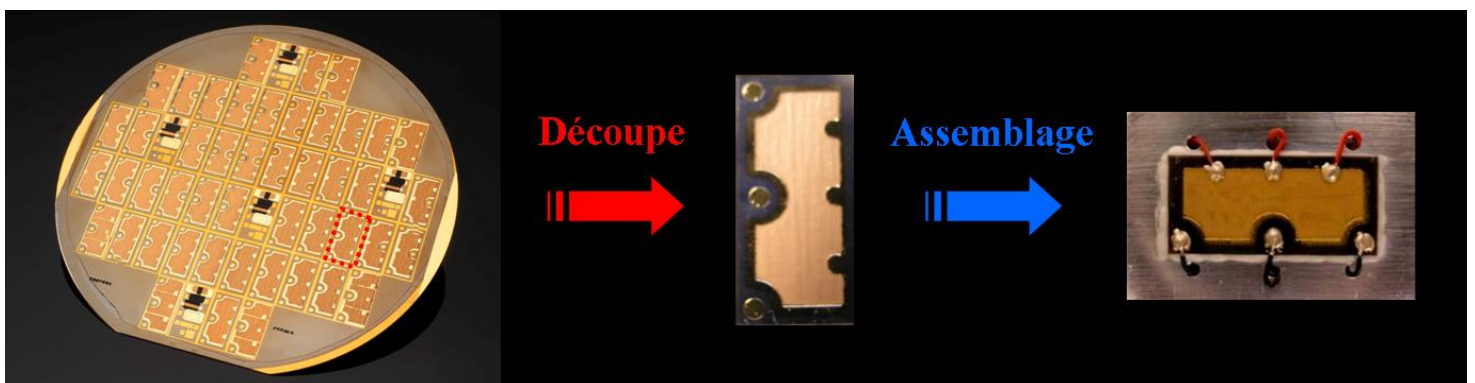


Figure II - 9 : Micropile : de la plaquette au boîtier de test

Une vue en coupe d'une micropile est présentée sur la figure II-10 :

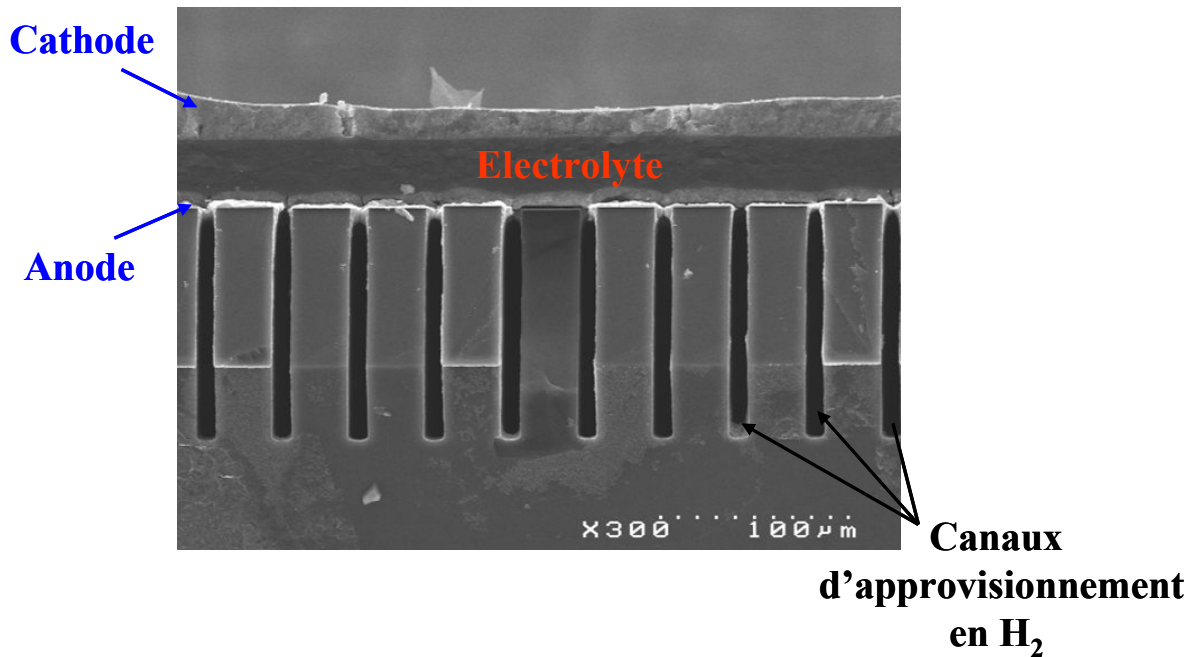


Figure II - 10 : Vue en coupe d'une micropile à combustible

A la vue de cette photo M.E.B. on comprend mieux l'appellation « micro » de nos piles à combustible. En effet, on peut voir que l'épaisseur du cœur de pile est inférieure à 60 µm ce qui représente environ un dixième de l'épaisseur totale de la micropile.

## B. Moyens mis en œuvre pour l'étude des micropiles à combustible

### 1. Mise en avant de l'influence des paramètres environnementaux sur le comportement des micropiles

Les micropiles à combustible réalisées et étudiées au sein du laboratoire sont des piles dites à respiration c'est-à-dire utilisant directement l'oxygène de l'air comme comburant. Or de nombreuses études [9], [10], [11], [12] ont montré l'influence de l'humidification des gaz et de la température ambiante sur les performances des piles. Pour une pile à respiration [13], [14], [15], les conditions atmosphériques étant subies, la variation de l'humidité relative et de la température de l'air va constituer un problème majeur dans le maintien des performances. Afin d'évaluer l'impact réel des conditions atmosphériques sur nos micropiles à combustible un test de plusieurs jours a été réalisé dans une pièce dont on ne contrôlait ni la température ni l'humidité relative. La puissance délivrée par la pile ainsi que l'humidité relative et la température enregistrées au cours du temps ont été regroupés sur le graphique de la figure II-11.

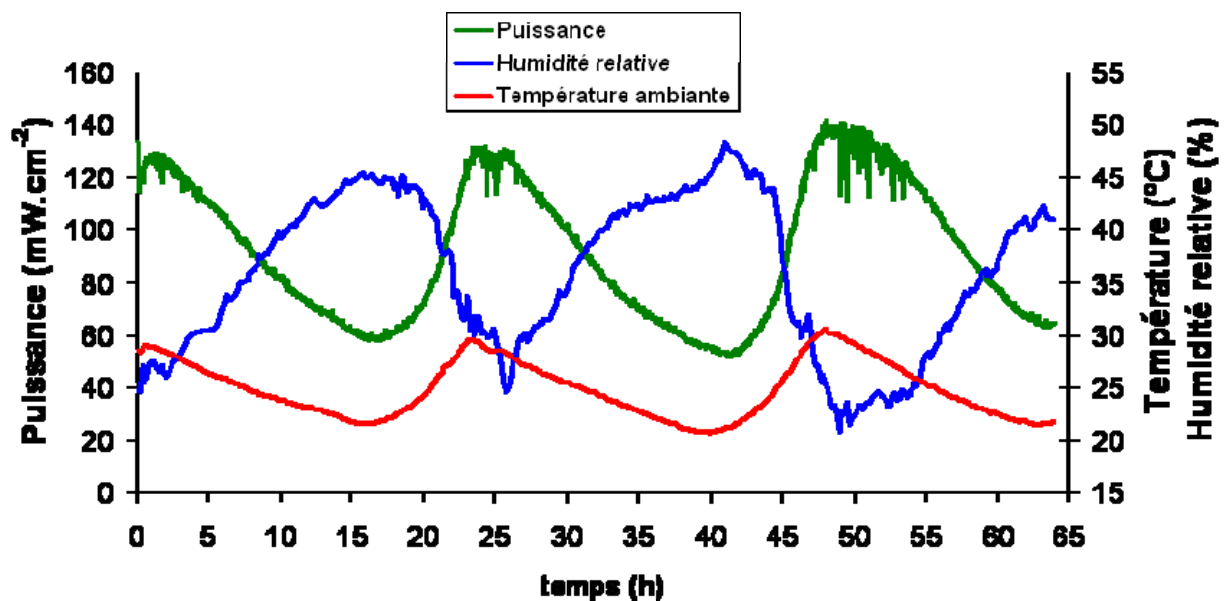


Figure II - 11 : Influence des conditions atmosphériques sur la puissance d'une micropile fonctionnant en mode stationnaire à une tension de 0,4 V

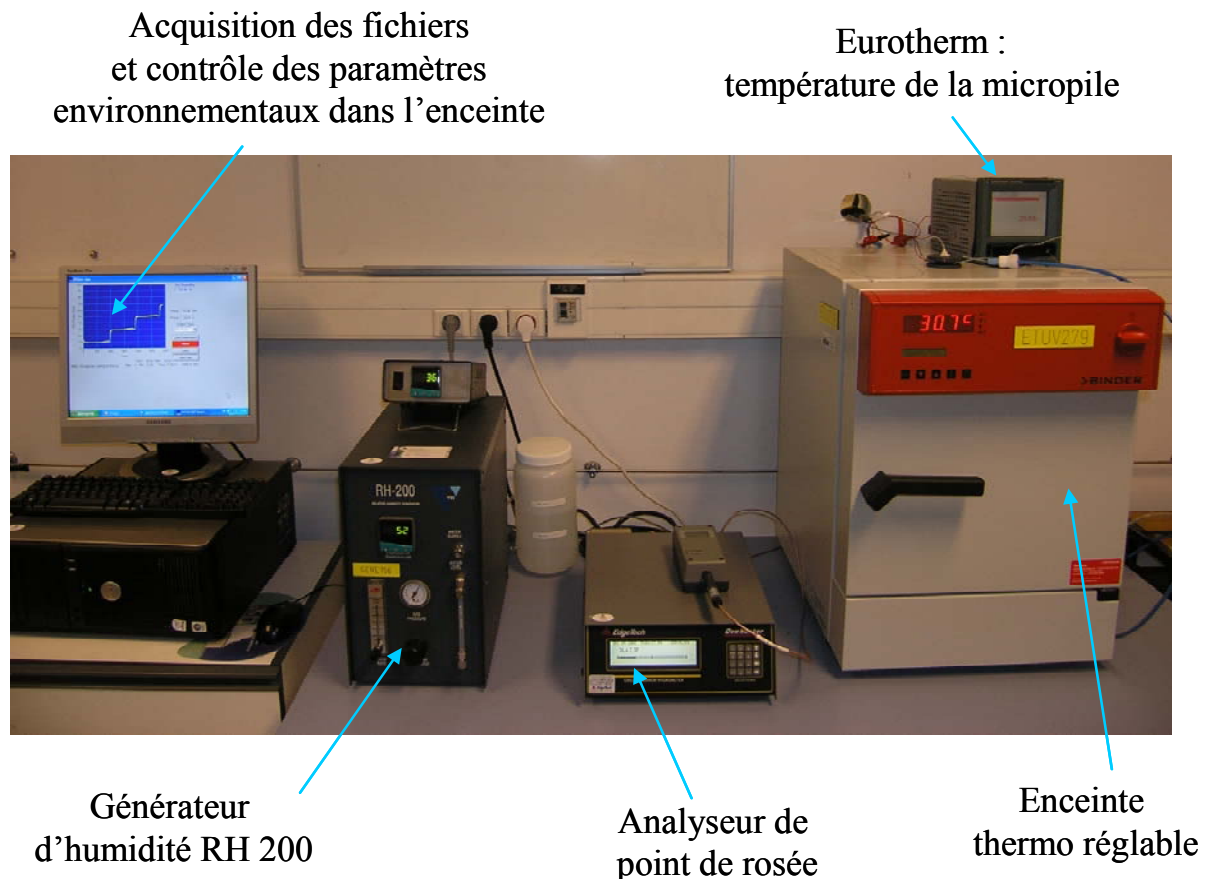
Comme montré dans la littérature, on constate sur nos micropiles une forte corrélation entre les performances obtenues et les conditions atmosphériques. Dans un souci de reproductibilité, on comprend qu'il est nécessaire de maîtriser ces paramètres. Pour ce faire un banc de test permettant un contrôle de l'humidité relative et de la température a été mis en place.

## 2. Mise en place d'un banc de test en atmosphère contrôlée

### 2.1. Présentation de l'appareillage

Une large gamme d'enceintes climatiques permettant de contrôler simultanément la température et l'humidité relative sont disponibles dans l'industrie. Le principal inconvénient de ces enceintes climatiques est qu'elles sont équipées d'un ventilateur dont la puissance va être proportionnelle au volume de la chambre. Il permet d'assurer une bonne homogénéisation de la température et de l'humidité relative, indispensable pour éviter la condensation d'eau sur les parois de l'enceinte. La plupart des enceintes climatiques disposent d'une chambre de volume important généralement supérieur à cent litres dont le ventilateur génère de fortes perturbations empêchant le fonctionnement des micropiles à respiration en régime stationnaire. Pour s'affranchir de l'important flux d'air engendré par le ventilateur, Hottinen *et al.* [13] proposent de placer leur pile à combustible à l'intérieur d'une boîte métallique dont le couvercle et le fond ont été percé de façon à obtenir à l'intérieur de cette boîte des conditions de température et d'humidité relative similaires à celles présentes dans la chambre

climatique. Il est cependant extrêmement difficile de trouver un taux d'ouverture permettant d'assurer la continuité de la température et de l'humidité relative entre la boîte et la chambre climatique tout en protégeant suffisamment la pile de l'influence du ventilateur. De manière à limiter les perturbations, tout en assurant l'homogénéisation de l'air, le dispositif que nous avons mis en place se compose d'une enceinte thermo réglable d'un volume de vingt litres équipée d'un ventilateur dont la vitesse est ajustable de zéro (correspondant à l'arrêt complet du ventilateur) à cent pour cent et d'un générateur d'humidité relative (RH 200) relié à l'enceinte par une ligne de transfert chauffée. Le débit d'air du générateur d'humidité est également réglable dans la gamme  $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}/5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . La température de la micropile est enregistrée via un Eurotherm Chessel 5100e. Les courbes I-V et les spectres d'impédance sont obtenus en utilisant un VMP3 de chez Biologic (non visible sur la photo de la figure II-12). Le banc de test ainsi réalisé est présenté sur la photo de la figure II-12.



**Figure II - 12 : Présentation du banc de test en atmosphère contrôlée**

Afin de mieux comprendre le fonctionnement du générateur d'humidité un schéma est présenté sur la figure II-13. Un gaz sec (dans notre cas de l'air) alimente le générateur d'humidité RH 200 à l'intérieur duquel, il est séparé en deux voies distinctes V1 et V2. La quantité de chacun des gaz est réglée par deux débitmètres massiques. L'air présent dans la voie 1 pénètre dans l'évaporateur où il est saturé en eau avant de se recombiner avec l'air sec issue de la voie 2.

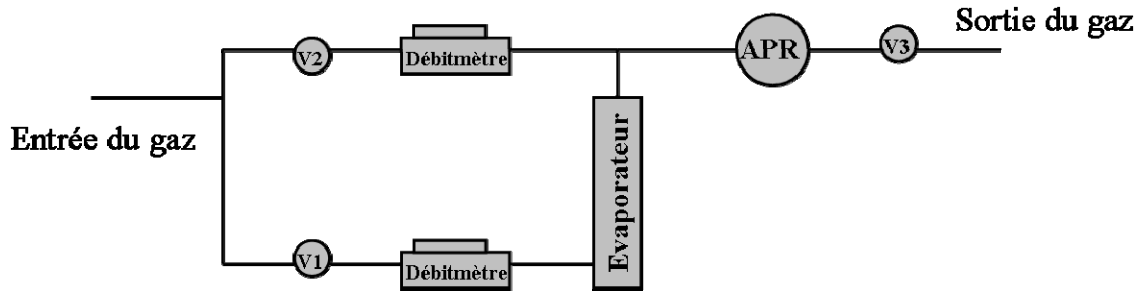


Figure II - 13 : Schéma basique de fonctionnement du générateur d'humidité

Le mélange dont l'humidité relative est analysée grâce à l'analyseur de point de rosée (APR) est dirigé vers l'intérieur de l'étuve thermo régulée via une ligne de transfert chauffée. Au départ, le gaz obtenu après mélange du gaz sec et du gaz humide contient une quantité de vapeur d'eau indéterminée. Il est envoyé sur un miroir à l'intérieur de l'APR dont la température est précisément contrôlée. La surface du miroir est refroidie jusqu'à une température  $T$  appelée "température de rosée" à partir de laquelle de l'eau se condense sur le miroir. Pour atteindre l'humidité relative souhaitée avec le RH 200 plusieurs mesures successives du point de rosée pour différents débits de gaz sec et de gaz humide sont nécessaires avant d'atteindre l'équilibre. Un tel système permet d'obtenir une très grande précision sur l'humidité relative du gaz. En effet, en connaissant la température de rosée il est possible d'en déduire la pression de vapeur saturante et donc la quantité de vapeur d'eau contenu dans le gaz. La formule de Clapeyron permet un calcul de la pression de vapeur saturante en fonction de la température en supposant entre autres que la vapeur se comporte comme un gaz parfait et que l'enthalpie de vaporisation ne varie pas avec la température dans la plage considérée :

$$\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right) = \frac{ML_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_v}\right) \quad (1)$$

D'autres formules plus simples peuvent être utilisées pour calculer la pression de vapeur saturante comme par exemple la formule de Rankine :

$$\ln P_{sat} = 13.7 - \frac{5120}{T} \quad (P_{sat} \text{ en atm}) \quad (2)$$

Il est à noter pour l'utilisation de cette formule un écart allant de 0,39 % à 4,1 % par rapport aux tables thermodynamiques sur une plage de température allant de 5 °C à 140 °C. Selon la plage de température à laquelle on veut calculer la pression de vapeur saturante on peut également utiliser la formule de Duperray.



L'humidité absolue  $h_a$  peut ensuite être approximée en utilisant la relation 3 :

$$h_a = 0.622 * \left( \frac{P_{sat}}{P_0 - P_{sat}} \right) \quad (3)$$

L'humidité relative  $h_r$  est obtenue en effectuant le rapport entre la pression partielle de vapeur et la pression de vapeur saturante à la température T :

$$h_r = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} * 100\% \quad (4)$$

Sur la figure II-14 est présenté le diagramme de l'air humide [16].

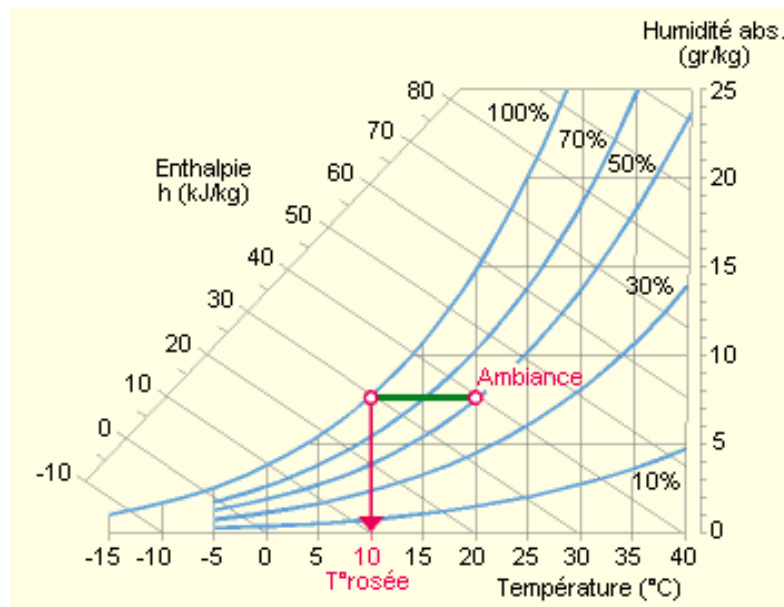


Figure II - 14 : Diagramme de l'air humide

Sur le diagramme de l'air humide, la température de rosée pour une condition atmosphérique donnée (point ambiance sur le graphique) correspond à l'intersection entre l'horizontale du point et la courbe de saturation (100 % d'humidité relative). Ainsi pour de l'air à 20 °C et 50 % d'humidité relative la température de rosée sera approximativement de 10 °C.

## 2.2. Protocole de test

Dans un premier temps, nous avons décidé de réaliser nos expériences dans une gamme d'humidité relative allant de 10 % à 70 % à une température de 30 °C. Afin d'obtenir la

meilleure corrélation entre l'humidité relative de l'air envoyé par le générateur d'humidité et l'humidité relative enregistrée à l'intérieur de l'enceinte, différents débits d'air ainsi que différentes vitesses de ventilateur ont été testé. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un débit de gaz de  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  et une vitesse de ventilateur réglée à 50 % de sa capacité de fonctionnement maximale.

En effet, comme observé sur la figure II-15, après une période transitoire d'environ 30 minutes, une différence inférieure ou égale à 1 % est observée entre l'humidité relative du gaz fournie par le RH 200 et l'humidité relative enregistrée au sein de l'enceinte dans une gamme d'humidité relative allant de 5 % à 70 %. Néanmoins, même si ces conditions permettent d'obtenir exactement la température et l'humidité relative souhaitée il se peut que le débit d'air ait un impact sur le comportement et les performances électriques des micropiles. Cependant l'important est la reproductibilité des mesures électriques pour un débit donné.

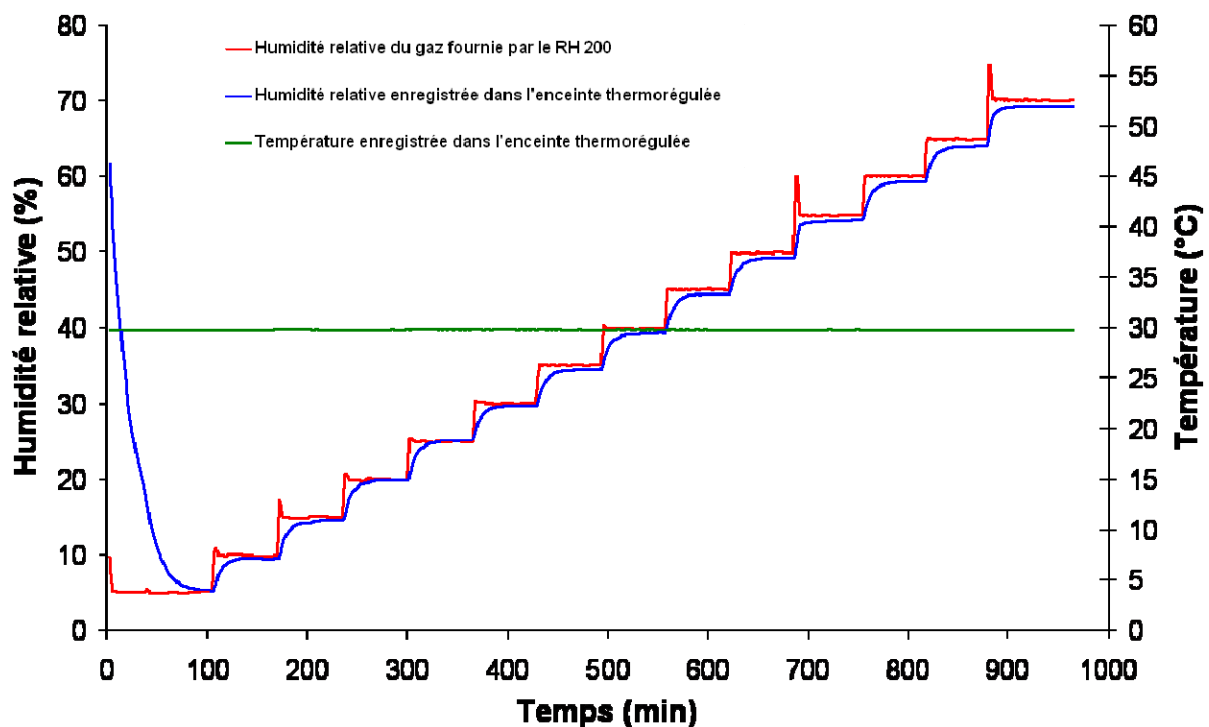
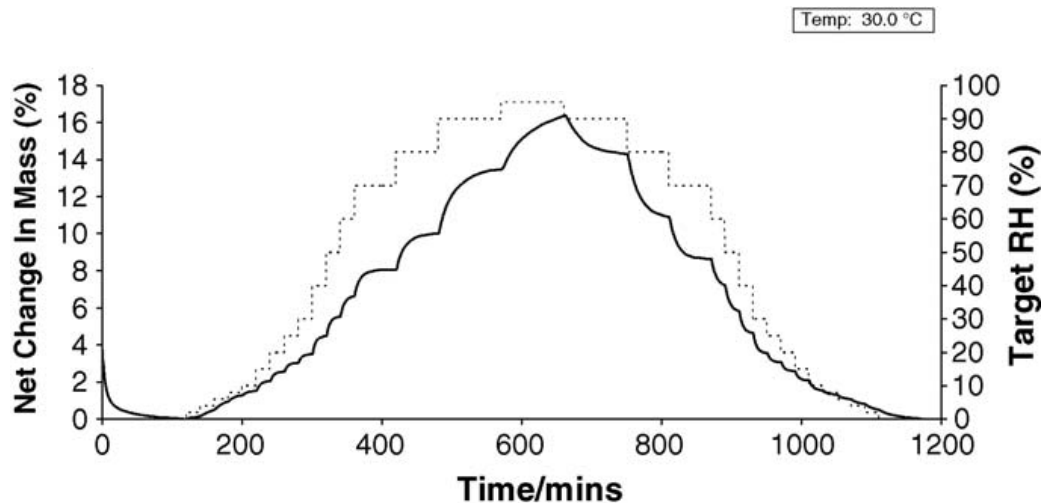


Figure II - 15 : Comparaison entre l'humidité relative fournie par le RH 200 et l'humidité relative enregistrée au sein de l'enceinte à 30 °C

C'est pourquoi, des mesures de reproductibilité ont été réalisées sur une micropile. Avant de présenter ces mesures il est nécessaire d'expliquer les méthodes mises en œuvre pour les obtenir. Comme défini précédemment les humidités relatives étudiées sont comprises entre 10 % et 70 %. Cependant pour des raisons de durée d'expérience seule quatre humidités feront l'objet d'études : 10 %-30 %-50 %-70 %. Une fois l'humidité relative stabilisée, la pile est laissée à l'OCP (potentiel en circuit ouvert) pendant trois heures afin d'équilibrer la membrane avec le milieu ambiant. Sone *et al.* [17] ont montré que la conductivité maximale

d'une membrane Nafion 117 placée dans un flux de gaz à une humidité relative donnée est atteinte après environ une demi-heure. Plus récemment, comme présentée sur la figure II-16, Burnett *et al.* [18] ont montré que la teneur en eau (et donc la conductivité [19],[20]) d'une membrane Nafion 117 se stabilise rapidement mais que ce temps de stabilisation dépend de l'humidité relative.

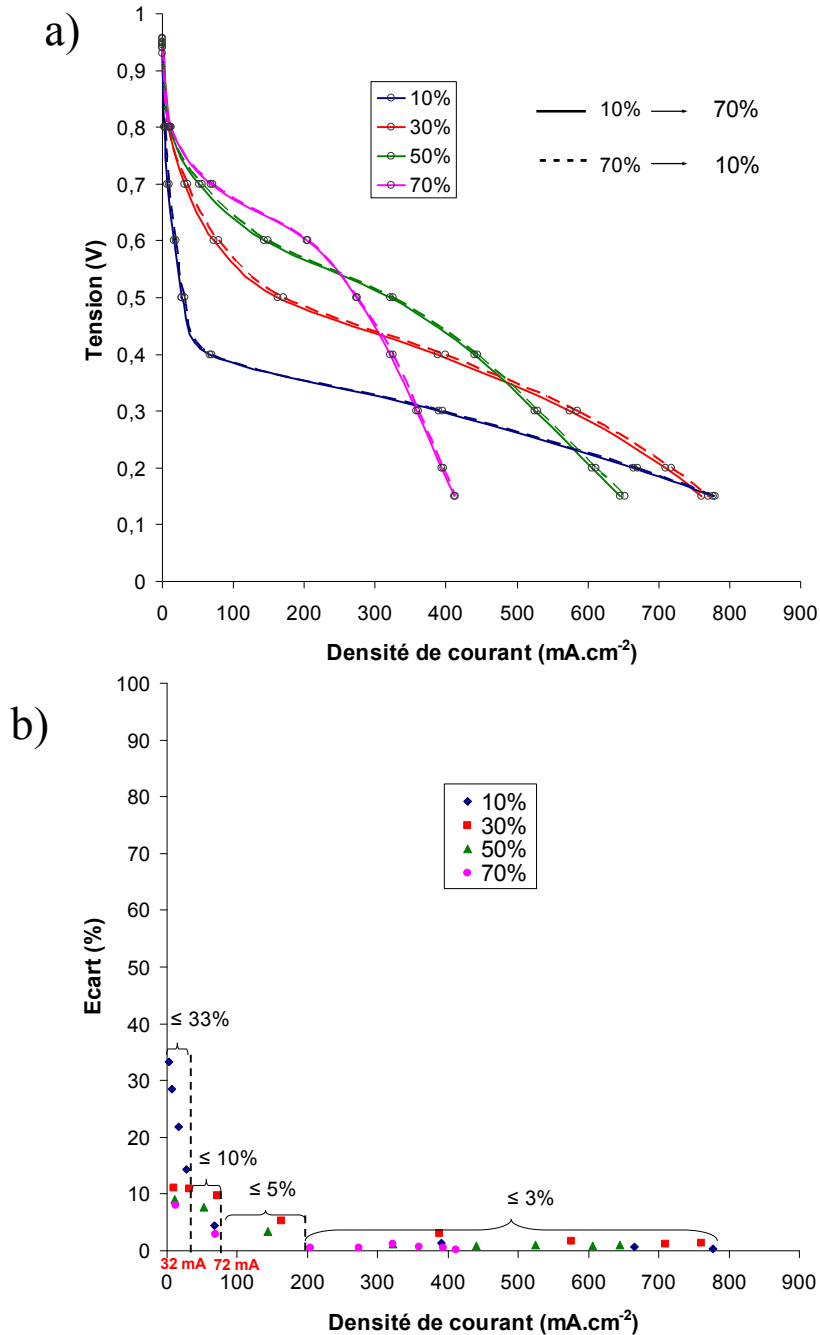


**Figure II - 16 : Cinétique d'adsorption et de désorption de l'eau pour une membrane Nafion 117 à 30 °C**

Sur la figure II-16 on peut voir les cinétiques de sorption et de désorption à 30 °C d'une membrane Nafion 117 enregistrées par Burnett *et al.* [18]. La courbe en trait plein représente le changement de masse (par rapport à la masse sèche) de la membrane en fonction du temps pour différentes humidités relatives. La courbe en pointillée correspond à l'humidité relative de la chambre de mesure en fonction du temps. On observe effectivement qu'aux très fortes humidités relatives le temps de stabilisation est nettement plus important qu'aux faibles humidités relatives. Cependant, dans la gamme d'humidité relative visée pour nos études on constate que le temps de stabilisation est d'environ une demi-heure. Néanmoins, les isothermes de sorption étant différentes selon le type de Nafion étudié [21], [22], nous avons décidé de fixer à trois heures le temps de stabilisation de la micropile. L'OCP est relevée au bout des trois heures et constitue le premier point de la courbe. Il correspond au point de densité de courant nulle. Différentes tensions (de 800 mV à 150 mV) sont ensuite imposées à la micropile et l'intensité fournie par celle-ci est relevée au bout de 30 minutes de fonctionnement pour chacune de ces tensions. Il est à noter qu'entre chaque cycle de 30 minutes la pile reste à l'OCP pendant 15 minutes. Les tensions ont été balayées des hautes vers les basses valeurs.

### 2.3. Validation expérimentale

Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats électriques obtenus sur une micropile à l'aide de notre banc de test en atmosphère contrôlée deux expériences successives ont été menées sur une même micropile.



**Figure II - 17 : Test de reproductibilité des mesures en atmosphère contrôlée pour différentes humidités relative à une température de 30 °C**

Sur le graphique de la figure II-17a la courbe en trait plein est obtenue pour des humidités relatives balayées dans le sens des humidités croissantes tandis que la courbe en

pointillée est obtenue pour des humidités relatives balayées dans le sens des humidités décroissantes. En plus de s'assurer de la reproductibilité des mesures, cette expérience nous permet de vérifier l'influence du sens du balayage des humidités relatives sur les mesures.

On constate que quel que soit le sens de balayage des humidités relatives, les densités de courant atteintes pour les différentes tensions sont relativement proches et ce quelle que soit l'humidité relative. Ainsi les mesures semblent reproductibles. Le fait que le sens de balayage de l'humidité relative n'ait pas d'influence sur les mesures enregistrées confirme un retour à l'équilibre de la pile entre chaque humidité relative. Afin d'évaluer de façon plus précise la reproductibilité des mesures on a tracé sur la figure II-17b les écarts de mesures pour chacune des tensions en fonction de la densité de courant pour les différentes humidités. On remarque que le pourcentage d'erreur est fonction de la densité de courant ainsi que de l'humidité relative à laquelle la pile fonctionne. Ainsi, les erreurs de mesures sont relativement élevées aux faibles densités de courant. En effet, dans la gamme de densité de courant de 0-32 mA.cm<sup>-2</sup> l'écart est compris entre 8 % et 33 % selon l'humidité relative à laquelle la micropile fonctionne. Cependant, seuls les résultats obtenus pour une humidité relative de 10 % présentent un écart de mesures important dans cette gamme de densité de courant puisque pour des humidités relatives allant de 30 % à 70 % les écarts de mesures enregistrées sont de l'ordre de 10 %. Avec l'augmentation de la densité de courant, l'écart chute rapidement pour devenir inférieur à 5 % dans la gamme 72-200 mA.cm<sup>-2</sup> et inférieur à 3 % dans la gamme 200-800 mA.cm<sup>-2</sup>. Ainsi, pour des densités de courant supérieures à 32 mA.cm<sup>-2</sup> on estimera que les résultats sont reproductibles. La pertinence d'un résultat pour des densités de courant inférieures à cette valeur sera discutée au cas par cas en s'appuyant sur les données du graphique de la figure II-17.

### *3. Outil de diagnostic de l'état d'hydratation d'une pile et d'extraction de paramètres : La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)*

#### *3.1. Définition et principe*

Du fait de la non linéarité des phénomènes mis en jeu dans tout système électrochimique, on ne peut mesurer la fonction de transfert d'une pile à combustible qu'autour d'un point de fonctionnement que l'on supposera stationnaire pour la durée des mesures. Afin de garantir un comportement linéaire du système étudié, il est nécessaire que l'amplitude de l'excitation générée autour du point de fonctionnement soit la plus faible possible. Le principe de la spectroscopie d'impédance consiste à superposer une composante sinusoïdale de faible amplitude à une tension continue (ou un courant continu) imposée à la pile à combustible et ce sur une large gamme de fréquences et à analyser l'amplitude et le

déphasage du courant (respectivement de la tension) obtenu en réponse à cette perturbation. Ainsi dans le cas d'une perturbation en tension on peut écrire :

$$E(t) = E + \Delta E(t) \quad (5)$$

Et la réponse en courant sera de la forme :

$$I(t) = I + \Delta I(t) \quad (6)$$

Par la suite on en déduit l'impédance complexe de la pile à combustible sur l'ensemble de la gamme de fréquence balayée. En électrochimie, un spectre d'impédance est le plus souvent représenté dans le plan de Nyquist en traçant l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle. Afin d'obtenir une information la plus précise possible sur l'impédance de la pile à combustible il est nécessaire de réaliser des spectres d'impédance tout au long de la courbe tension-courant. Ainsi, un spectre d'impédance sera effectué pour chaque tension étudiée. Ces spectres d'impédance seront réalisés après une demi-heure de fonctionnement à une tension donnée. L'amplitude de la perturbation utilisée pour l'obtention de nos spectres d'impédance est fixée à 10 mV [23], [24], [25], [26], [27]. En ce qui concerne le choix de la gamme de fréquences, cela va dépendre essentiellement des phénomènes que l'on cherche à caractériser. En effet, la résistance ohmique totale  $R_{\Omega}$  (également appelée résistance interne) de la pile à combustible est obtenue à très hautes fréquences comme on peut le voir sur la figure II-18 [26], [28]. Cette résistance peut être exprimée comme la somme des contributions des résistances de contact  $R_c$  et des résistances ohmiques  $R_s$  des différents composants de la pile à combustible. On inclut dans  $R_s$  la résistance de membrane  $R_m$ , la résistance des couches catalytiques  $R_{cat}$  ainsi que la résistance des collecteurs de courant  $R_{cc}$  :

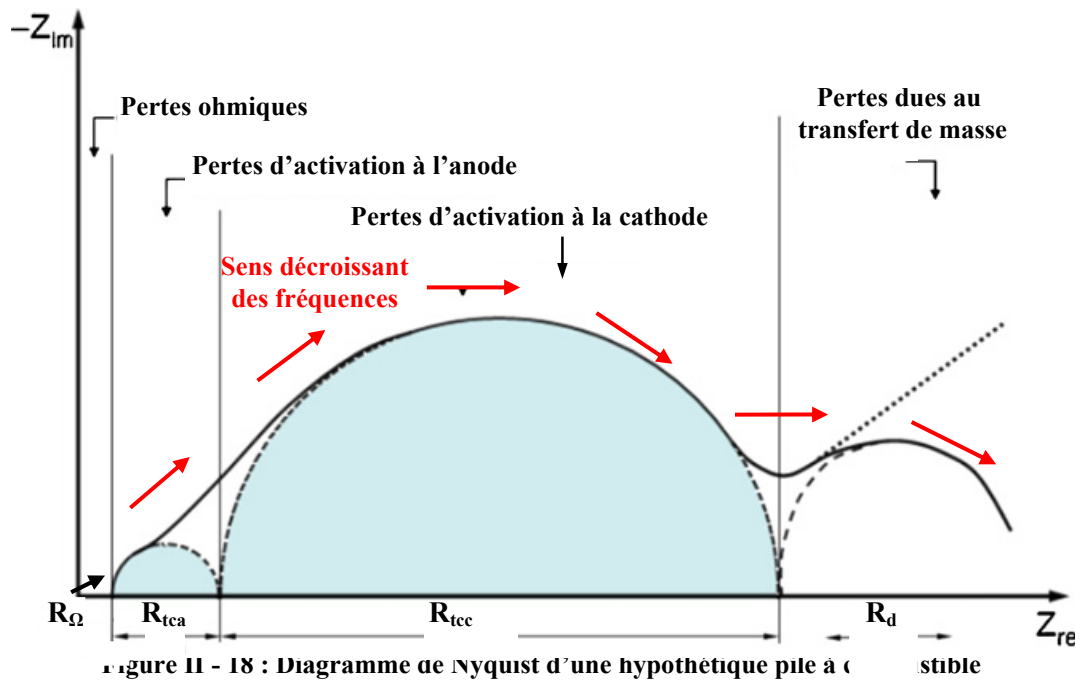
$$R_{\Omega} = R_c + R_m + R_{cat} + R_{cc} = R_c + R_s \quad (7)$$

Il est relativement difficile de déterminer la contribution exacte de chacun des composants de la résistance ohmique totale  $R_{\Omega}$ . En général, les matériaux constituant les électrodes étant de très bons conducteurs électriques (comparés à la membrane) la résistance de ces derniers est négligeable devant celle de la membrane. De plus la plupart des piles étant constituées de MEA obtenues par pressage à chaud, les résistances d'interfaces sont également négligeables. Ainsi il est commode d'assimiler la résistance interne de la pile à la résistance de la membrane [29,30]. Cependant, notre architecture diffère fortement des piles classiques et les parties composant nos micropiles sont déposées les unes sur les autres sans pressage à chaud. Du fait que les couches de catalyseur et d'électrolyte soient déposées sous forme liquide on peut espérer une bonne cohésion entre ces dernières (légère dissolution de la couche inférieure) et donc de faibles résistances d'interfaces. Concernant les contacts entre les couches catalytiques et les collecteurs de courant il est difficile de juger de la qualité de ces

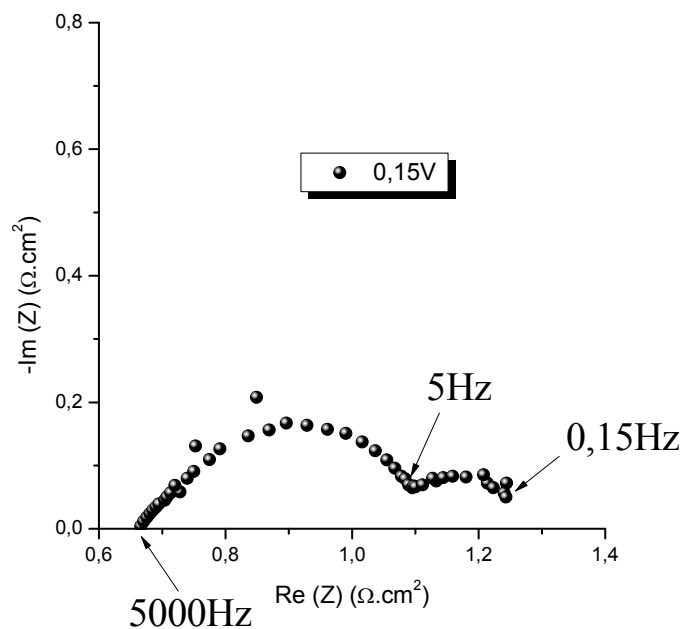
derniers et donc de la résistance engendrée par ces interfaces. Cependant nous avons observé que lorsque l'on augmentait le nombre de points de collecte du courant aussi bien à l'anode qu'à la cathode la résistance interne de la pile s'en voyait diminuée. En effet l'ancienne génération de micropiles fabriquée au sein du laboratoire ne comportait qu'un point de collecte à l'anode et à la cathode contre trois pour la nouvelle génération de micropiles (cf. figure II-9). En augmentant ainsi le nombre de points de collecte on a observé une diminution de la résistance interne d'un facteur 2, passant d'une résistance interne proche de  $0,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  à une résistance interne d'environ  $0,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Malgré l'augmentation du nombre de point de collecte, les résistances provenant de la collecte du courant représente certainement encore une partie relativement importante de la résistance interne. Des mesures de conductivité ont été réalisées par spectroscopie d'impédance sur des membranes Nafion seules afin de déterminer la contribution de cette dernière sur la résistance interne de la micropile. Une conductivité de  $0,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  a été mesurée à  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  pour une membrane équilibrée dans une atmosphère saturée en eau. L'épaisseur de cette membrane sèche a été mesurée au M.E.B. et a été trouvée égale à environ  $30 \mu\text{m}$ . Entre l'état sec et l'état gonflé (saturé en eau) l'épaisseur de la membrane augmente entre 15 % et 37 % selon la nature de la membrane Nafion étudiée [30], [31], [32], [33]. Comme nous le verrons au cours du troisième chapitre, le taux de gonflement observé pour nos membranes est l'ordre de 30 %. Ainsi on trouve une résistance de membrane  $R_m = 0,039 \Omega \cdot \text{cm}^2$  soit environ 10 % de la résistance interne de la pile. Contrairement aux piles classiques la résistance de la membrane ne constitue pas la plus grande fraction de la résistance interne. On peut cependant considérer que pour une micropile donnée les variations de la résistance interne pour différentes conditions opératoires (température, humidité relative) correspondent en majeure partie aux variations de la résistance de la membrane (les autres résistances variant peu avec les conditions opératoires).

La somme des résistances de transferts de charge anodique  $R_{tca}$  et cathodique  $R_{tcc}$  est notée  $R_{tc}$  et correspond à l'ensemble des pertes d'activation au sein de la pile à combustible. Cette résistance permet de caractériser les cinétiques de réaction aux électrodes et est observée pour des basses fréquences (figure II-18). Les pertes d'activation à l'anode sont généralement négligeables devant celles observées à la cathode surtout pour une PEMFC fonctionnant à l'air [26].

La résistance de diffusion ou résistance de transfert de masse permet de caractériser les problèmes de diffusion des espèces gazeuses au sein de la pile et est observée pour de très basses fréquences (figure II-18).



Afin d'avoir une idée des gammes de fréquences auxquelles on observe ces différents phénomènes, un exemple de spectre d'impédance obtenu expérimentalement sur une de nos micropile fonctionnant à une tension de 0,15 V est présenté sur la figure II-19.



Sur le spectre d'impédance de la figure II-19 on peut voir que la résistance ohmique totale est obtenue pour des fréquences de l'ordre de plusieurs kHz, la résistance de transferts



de charges est observée pour des fréquences de l'ordre de quelques Hz et la résistance de diffusion pour des fréquences de l'ordre de la centaine de mHz. C'est pourquoi, de façon à obtenir un maximum d'informations nous choisissons de travailler sur une large gamme de fréquences allant de 100 kHz à 100 mHz (avec 10 points par décade) même si cela implique des temps de mesure long (notamment pour les basses fréquences).

Si seul un cercle est présent sur le spectre d'impédance on appellera résistance de polarisation  $R_p$  l'intersection avec l'axe des réels du spectre d'impédance aux très basses fréquences corrigée de la valeur de la résistance interne. Cette résistance contiendra tous les types de contributions évoquées précédemment et selon la tension à laquelle on se situera on pourra négliger plus ou moins certaines de ces contributions [30]. Comme on peut le voir sur la figure II-20 la courbe I-V peut être décomposée en trois zones distinctes.

La brusque chute de tension observée dans la première partie (zone 1) est attribuée à la cinétique des catalyseurs aux électrodes. Dans cette partie, les pertes d'activation sont prépondérantes. Ceci se traduit comme on peut l'observer sur la figure II-20 par une importante résistance de transferts de charge. Avec la diminution de la tension, on assiste à une diminution de la résistance de transfert de charge.

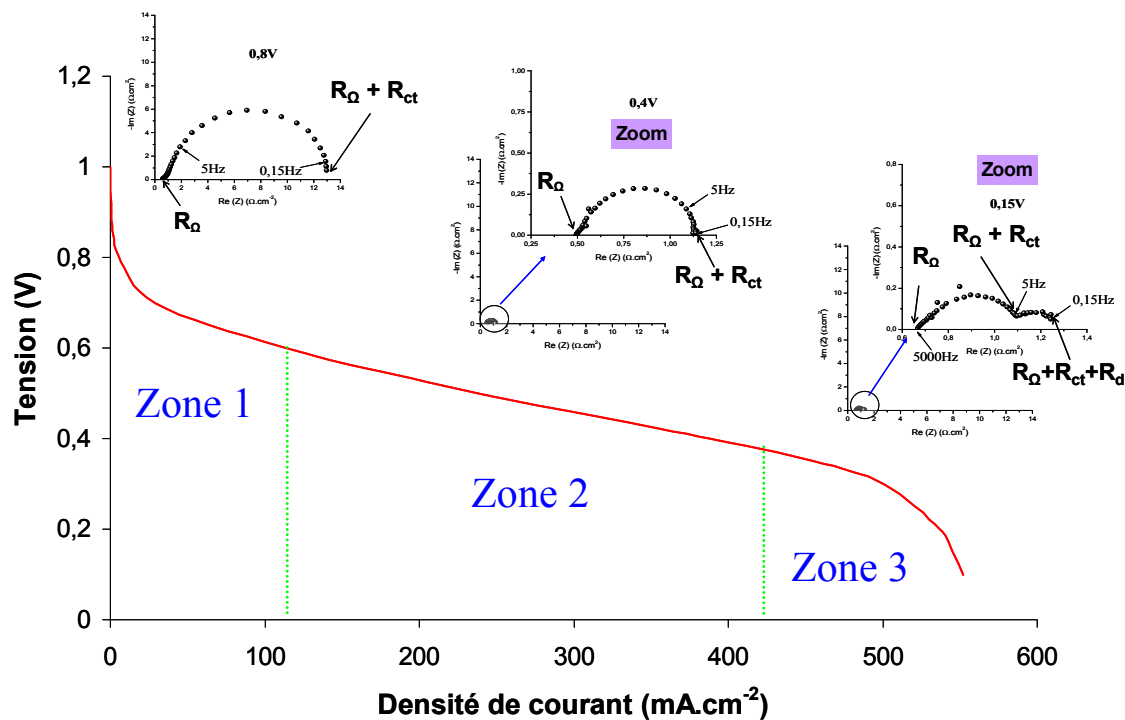


Figure II - 20 : Courbe de polarisation présentant trois zones caractéristiques ainsi que des spectres d'impédance enregistrés pour chacune des zones

Dans la seconde partie (zone 2), la tension chute de façon quasi linéaire. Avec la diminution de la tension (et donc l'augmentation du courant) l'hydratation de la membrane va

s'améliorer se traduisant par une diminution progressive de la résistance ohmique totale jusqu'à atteindre un minimum correspondant à une hydratation optimale de la membrane. De même, la valeur de la résistance de transfert de charge semble être à son minimum. Comme on peut le voir sur le graphique de la figure II-20 la résistance de transferts de charge est relativement faible mais pas négligeable puisqu'elle est du même ordre de grandeur que la résistance interne.

Dans la troisième partie (zone 3) les limitations dues à la diffusion d'espèces apparaissent clairement et s'ajoutent bien entendu aux deux autres phénomènes toujours présents. Ces phénomènes de diffusion vont dépendre d'une part de la quantité d'eau présente au sein de l'électrode (noyage) et d'autre part de la facilité d'accès des gaz jusqu'aux sites actifs. Ceci va se traduire par l'apparition d'un second demi-cercle aux très basses fréquences sur le spectre d'impédance dont le diamètre va augmenter avec le courant. Comme évoqué précédemment, ce second cercle n'est pas toujours visible. En effet, il arrive que du fait d'une importante dispersion des points enregistrés aux très faibles fréquences ce cercle ne soit pas présent. Roy *et al.* [34] attribue cette dispersion à très basses fréquences et à fortes densités de courants au déplacement de l'eau condensée. Ils ont observé que plus le courant auquel la pile fonctionne est important et plus cette dispersion est prononcée. Ainsi plus le noyage de la pile sera important et plus il sera difficile d'obtenir un spectre d'impédance qui soit lisse aux très basses fréquences. Cette dispersion peut également être observée lorsque la pile se trouve en état d'assèchement poussé [35]. La stabilité de la pile est également un point critique pour éviter l'apparition de cette dispersion. De plus, il arrive que du fait d'une capacité de double couche élevée les deux différents phénomènes soient indissociables et apparaissent sous la forme d'un unique arc de cercle [23,36]. Le phénomène de double couche correspond à l'accumulation de charges à l'interface électrode/électrolyte. Un équilibre a lieu entre les charges positives à la surface de l'électrolyte et les charges négatives à la surface de l'électrode. La capacité de double couche est une notion très importante dans la compréhension du comportement électrique dynamique d'une PEMFC. Contrairement aux pertes de types ohmiques qui varient immédiatement avec le changement du courant aux bornes de la pile ( $U=RI$ ), les pertes d'activation provenant de la mise en place de cette double couche de charges se font plus lentement. C'est pourquoi lors d'un changement de courant, la tension évolue progressivement vers sa valeur d'équilibre. Un tel comportement est caractéristique d'un condensateur. Plusieurs modèles ont été publiés pour décrire ce phénomène de double couche parmi lesquels on trouve le modèle d'Helmholtz, de Gouy et Chapman ou encore le modèle de Stern [37]. Plus le courant délivré par la pile sera important et plus la quantité de charges nécessaire sera importante. Ainsi les surtensions dues au phénomène de double couche seront d'autant plus importantes que la densité de courant le sera. C'est pourquoi il arrive qu'aux fortes densités de courant les pertes de diffusion soient masquées par les pertes engendrées par la capacité de double couche.

### 3.2. Caractérisation de l'état d'hydratation d'une micropile à combustible grâce à la spectroscopie d'impédance

#### 3.2.1. *Caractérisation de l'assèchement*

La résistance de la membrane va dépendre de son taux d'hydratation [38]. Ainsi, le degré d'hydratation de la membrane va avoir un effet direct sur la résistance ohmique totale et plus la membrane sera sèche, plus la résistance sera importante. Les effets de l'hydratation de la micropile sur la résistance ohmique sont présentés sur la figure II-21. Ces spectres d'impédance ont été obtenus pour une tension de 0,6 V pour différentes humidités relatives à une température de 30 °C.

Conformément à la littérature [27], on constate une diminution de la résistance ohmique totale lorsque l'humidité relative (et donc l'hydratation de la pile) augmente. Il est à noter que dans ce cas l'humidité relative ne contribue pas seule à l'hydratation de la pile puisque plus l'humidité relative est élevée et plus la densité de courant enregistrée pour une même tension est importante. Une très forte diminution de la résistance ohmique est observée lorsqu'on passe de 30 % d'humidité relative à 70 % d'humidité relative. Un autre point important à mettre en avant sur ces spectres est l'évolution de la résistance de polarisation. En effet, on constate une importante diminution de la résistance de polarisation lorsque l'humidité relative augmente. Plusieurs études [35], [39], [40] ont montré l'influence de l'humidité relative sur la cinétique de réduction de l'oxygène à la cathode. Ils ont montré entre autres que la cinétique de réduction de l'oxygène est directement liée à l'activité protonique, elle-même dépendante de la teneur en eau de la membrane. En effet, il existe une teneur en eau limite en dessous de laquelle la disponibilité ou l'activité des protons  $H^+$  pour des groupes acides perfluorosulfoniques est nettement réduite. Cette valeur est relativement discutée dans la littérature ([41], [42]) et peut varier de  $\lambda = 2$  à  $\lambda = 4$  correspondant à une humidité relative allant d'environ 20 % d'humidité relative à 60 % d'humidité relative. Cette valeur va bien entendu dépendre du type de Nafion utilisé et de son poids équivalent (EW) (masse de la membrane par nombre de moles de  $SO_3H$ ) ; l'utilisation d'une membrane Nafion de faible poids équivalent améliorera l'activité protonique.

L'augmentation de l'humidité relative permet également de rendre actif certains sites (points triples) rendus inactifs du fait de l'assèchement de la pile [43].

Cependant, le fait de fonctionner à forte humidité relative peut avoir des conséquences négatives sur la cinétique de la réaction à la cathode. En effet, il semblerait que l'augmentation de l'humidité relative facilite l'oxydation du platine en surface et donc l'absorption d'espèces oxygénées empêchant les molécules d'oxygène d'atteindre la surface du platine [39].

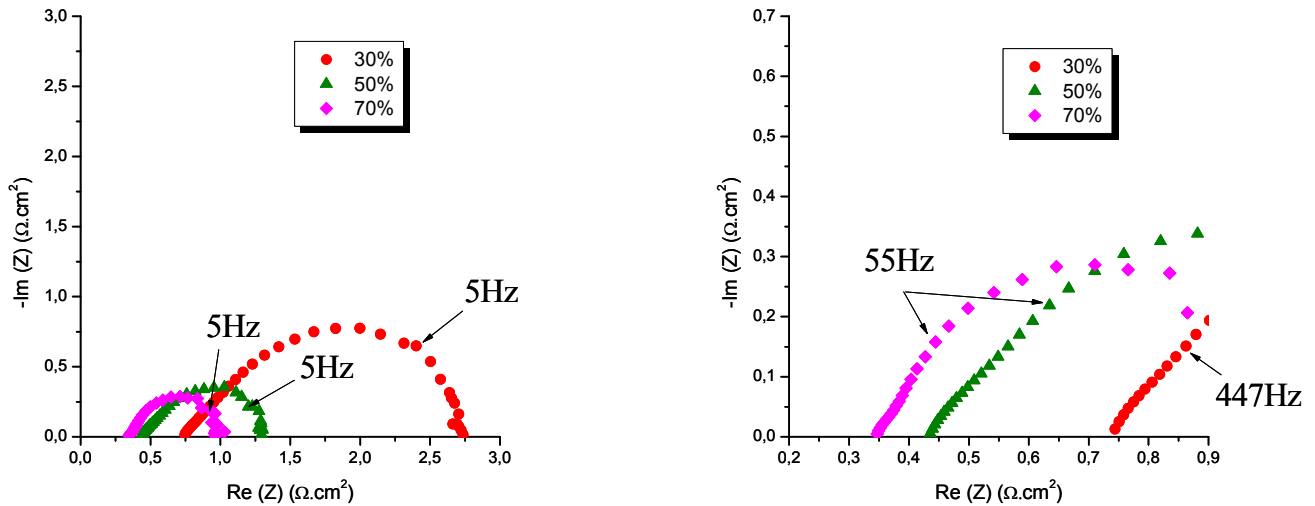


Figure II - 21 : Influence de l'humidité relative sur les spectres d'impédance à 0,6 V et 30 °C

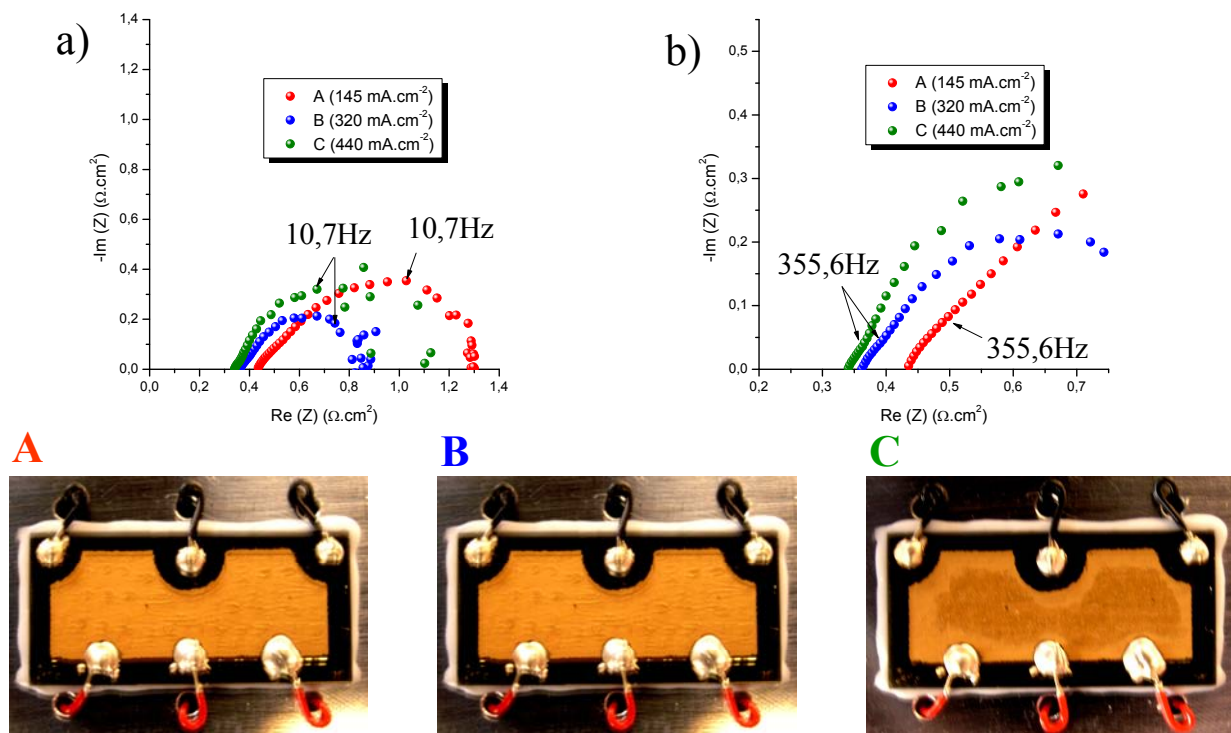
A travers nos résultats expérimentaux et les informations présentes dans la littérature nous sommes en mesure de fournir un moyen de diagnostic de l'assèchement de nos micropiles à combustible. Pour ce faire, une simple mesure de résistance interne à hautes fréquences est nécessaire et suffisante. En effet comme nous avons pu le constater, l'augmentation de la résistance interne traduira un assèchement de la micropile (plus ou moins prononcé selon la valeur de cette dernière) alors qu'au contraire sa diminution traduira une hydratation de la pile.

### 3.2.2. Caractérisation du noyage

Il arrive que dans certaines conditions opératoires l'eau produite à la cathode se condense limitant ainsi l'accès à l'oxygène et plaçant la pile dans une situation dite de noyage. Il se peut que le noyage apparaisse également du côté anodique du fait de la rétrodiffusion de l'eau. Nous supposons dans le cas de nos micropiles que le noyage n'a lieu qu'à la cathode, les dimensions relativement élevées (par rapport à la porosité de la cathode) des canaux à l'anode devrait assurer une bonne évacuation de l'eau. Cha et al. [44] ont montré que le fait de diminuer la dimension des canaux de 100  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$  permettait de repousser la limite de diffusion des gaz. Une des explications avancées pour comprendre cette amélioration de la diffusion est l'augmentation de la vitesse des gaz pour des canaux de faibles dimensions. Ainsi, une importante vitesse des gaz faciliterait l'évacuation de l'eau dans les canaux et empêcherait le noyage de la pile côté anodique. La spectroscopie d'impédance électrochimique apparaît dans la littérature comme un bon moyen de diagnostic du noyage de la pile. Contrairement au diagnostic de l'assèchement de la micropile, la résistance ohmique totale n'est plus suffisante pour différencier une micropile bien hydratée d'une micropile en situation de noyage. En effet dans les deux cas la membrane va être saturée en eau et sa résistance interne sera identique [27]. Dans le cas idéal, on définira une

micropile bien hydratée comme étant une micropile dont l'électrolyte (aussi bien la membrane que l'électrolyte présent au sein de l'électrode) se trouve saturée en eau sans que de l'eau liquide soit présente dans les pores de l'électrode.

Afin de constater l'influence du noyage sur l'évolution des spectres d'impédance différentes tensions correspondants à différentes densités de courant ont été imposés à une même micropile. Après une période de stabilisation, des spectres d'impédance ainsi que des photos ont été réalisées. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure II-22.



**Figure II - 22 : Influence du noyage d'une micropile sur l'évolution des spectres d'impédance**

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux spectres d'impédance A et B. Comme observé précédemment l'hydratation de la micropile se traduit à la fois par une diminution de la résistance interne et une diminution de la résistance de polarisation. Aucune trace d'eau traduisant un état de noyage de la micropile n'est visible sur les photos A et B.

Lorsqu'on augmente encore le courant (spectre et photo C) l'apparition d'eau (tache sombre) est visible à la surface du collecteur cathodique. Cette apparition d'eau se traduit sur le spectre d'impédance par une légère diminution de la résistance interne et une forte augmentation de la résistance de polarisation. A nouveau, la diminution de la résistance interne entre l'état B et l'état C traduit une hydratation de la micropile. Cependant l'hydratation (sans noyage) d'une micropile s'accompagne comme nous l'avons vu précédemment d'une diminution de la résistance de polarisation et non d'une augmentation de

celle-ci comme observée sur les spectres d'impédance de la figure II-22. A la vue de la photo C nous pouvons attribuer cette augmentation de la résistance de polarisation au noyage de la micropile. En effet, du fait de l'apparition d'eau liquide sur le collecteur cathodique et au sein de la couche active certains sites actifs de la cathode deviennent inaccessibles à l'oxygène résultant en une perte significative de la surface électrochimiquement active et donc en une augmentation simultanée de la résistance de diffusion et de la résistance de transfert de charge pour la réaction de réduction de l'oxygène [35, 45]. Lorsqu'on augmente encore le courant le phénomène de noyage s'amplifie et la valeur de la résistance de polarisation continue d'augmenter. Il existe un état entre l'état B et l'état C pour lequel à la fois la résistance de polarisation et la résistance interne sont minimales correspondant à une micropile dans un état bien hydratée.

Ainsi, à l'aide de la spectroscopie d'impédance, nous sommes non seulement capables de savoir si la micropile se trouve en état de noyage mais également de quantifier de façon relative ce noyage.

### C. Conclusions

Après avoir présenté l'architecture que nous avons choisie pour la réalisation de nos micropiles à combustible nous avons mis en avant l'influence des conditions atmosphériques sur les résultats électriques et la nécessité de les étudier en atmosphère contrôlée. Pour ce faire un banc d'étude permettant le contrôle de la température et de l'humidité relative a été mis en place. Nous avons démontré la reproductibilité des mesures effectuées à l'aide de ce banc de test, reproductibilité indispensable si l'on veut comparer l'influence de différents paramètres sur les performances et le comportement de nos micropiles. Afin d'étudier de façon précise les phénomènes de noyage et d'assèchement rencontrés sur nos micropiles un outil de diagnostic a été mis en place. En effet, grâce à la spectroscopie d'impédance électrochimique nous sommes capables de définir l'état d'hydratation dans laquelle une micropile se trouve. Il s'agit là d'une technique de laboratoire très intéressante mais difficilement transposable aux applications portables du fait de l'important encombrement d'un tel appareillage. Dans cet optique il est cependant possible de simplifier le système en se limitant uniquement à la mesure de la partie réelle de l'impédance pour deux fréquences données, une à hautes fréquences (permettant d'obtenir la résistance interne) et une à très basse fréquences (permettant d'obtenir la résistance de polarisation) que l'on compare à des valeurs standards caractéristiques d'une architecture de pile donnée pour une pile se trouvant dans un état bien hydratée [46].

## D. Références bibliographiques

- [1] T. R. Hebner, C. C. Wu, D. Marcy, M. H. Lu, and J. C. : “SturmInk-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices” *Appl. Phys. Lett.* 72 519 (1998).
- [2] Fuller S.B., Wilhelm E.J., Jacobson J.M. : “Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems”. *Journal of Microelectromechanical Systems, Volume 11 Issue 1, Feb. 2002 Pages: 54 – 60.*
- [3] Photovoltaics Bulletin, Volume 2003, Number 11, October 2003 , pp. 7-7(1). Publisher : Elsevier
- [4] S. P. Li, C. J. Newsome, T. Kugler, M. Ishida, and S. Inoue : “Polymer thin film transistors with self-aligned gates fabricated using ink-jet printing”. *Appl. Phys. Lett.* 90 172103 (2007).
- [5] Silas Towne, Vish Viswanathan, James Holbery, Peter Rieke : “Fabrication of polymer electrolyte membrane fuel cell MEAs utilizing inkjet print technology”. *Journal of Power Sources, Volume 171, Issue 2, 27 September 2007, Pages 575-584.*
- [6] André D. Taylor, Edward Y. Kim, Virgil P. Humes, Jeremy Kizuka, Levi T. Thompson : “Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells”. *Journal of Power Sources, Volume 171, Issue 1, 19 September 2007, Pages 101-106*  
André D. Taylor, Edward Y. Kim, Virgil P. Humes, Jeremy Kizuka, Levi T. Thompson
- [7] Xingwen Yu, Siyu Ye : “Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst”. *Journal of Power Sources, Volume 172, Issue 1, 11 October 2007, Pages 133-144.*
- [8] Francisco A. Uribe and Thomas A. Zawodzinski : “A study of polymer electrolyte fuel cell performance at high voltages. Dependence on cathode catalyst layer composition and on voltage conditioning”. *Electrochimica Acta, Volume 47, Issues 22-23, 30 August 2002, Pages 3799-3806.*
- [9] Felix N. Büchi and Supramaniam Srinivasan : “Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases” . *J. Electrochem. Soc.* 144 2767 (1997).

- [10] Duksu Hyun, Junbom Kim : “Study of external humidification method in proton exchange membrane fuel cell”. *Journal of Power Sources, Volume 126, Issues 1-2, 16 February 2004, Pages 98-103.*
- [11] Mehdi Amirinejad, Soosan Rowshanzamir, Mohammad H. Eikani : “Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell”. *Journal of Power Sources, Volume 161, Issue 2, 27 October 2006, Pages 872-875.*
- [12] Mahmoud M. Saleh, Takeoshi Okajima, Masahiko Hayase, Fusao Kitamura and Takeo Ohsaka : “Exploring the effects of symmetrical and asymmetrical relative humidity on the performance of H<sub>2</sub>/air PEM fuel cell at different temperatures”. *Journal of Power Sources, Volume 164, Issue 2, 10 February 2007, Pages 503-509.*
- [13] T. Hottinen, M. Noponen, T. Mennola, O. Himanen, M. Mikkola and P. Lund : “Effect of ambient conditions on performance and current distribution of a polymer electrolyte membrane fuel cell”. *Journal of Applied Electrochemistry, Volume 33, Numbers 3-4 / March, 2003, Pages 265-271.*
- [14] Seong Uk Jeong, Eun Ae Cho, Hyoung-Jhun Kim, Tae-Hoon Lim, In-Hwan Oh, Sung Hyun Kim : “Effects of cathode open area and relative humidity on the performance of air-breathing polymer electrolyte membrane fuel cells”. *Journal of Power Sources, Volume 158, Issue 1, 14 July 2006, Pages 348-353.*
- [15] Tibor Fabian, Jonathan D. Posner, Ryan O’Hayre, Suk-Won Cha, John K. Eaton, Fritz B. Prinz and Juan G. Santiago : “The role of ambient conditions on the performance of a planar, air-breathing hydrogen PEM fuel cell”. *Journal of Power Sources, Volume 161, Issue 1, 20 October 2006, Pages 168-182.*
- [16] <http://energie.wallonie.be/energieplus/CDRom/Climatisation/theorie/cligrandhygrometrieque.htm#relationsgrandeurs>.
- [17] Sone Y., Ekdunge P. and Simonsson D. : “Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method”. *J. Electrochem. Soc., Volume 143, Issue 4, pp. 1254-1259 (April 1996).*
- [18] Daniel J. Burnett, Armando R. Garcia, Frank Thielmann : “Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus”. *Journal of Power Sources, Volume 160, Issue 1, 29 September 2006, Pages 426-430.*



- [19] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld : “Polymer Electrolyte Fuel Cell Model”. *J. Electrochem. Soc.*, Volume 138, Issue 8, pp. 2334-2342 (August 1991).
- [20] Chris Yang, S. Srinivasan, A. B. Bocarsly, S. Tulyani, J. B. Benziger : “A comparison of physical properties and fuel cell performance of Nafion and zirconium phosphate/Nafion composite membranes”. *Journal of Membrane Science*, Volume 237, Issues 1-2, 1 July 2004, Pages 145-161.
- [21] James T. Hinatsu, Minoru Mizuhata, and Hiroyasu Takenaka : “Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor” *J. Electrochem. Soc.* 141, 1493 (1994).
- [22] Pyoungcho Choi, Nikhil H. Jalani, and Ravindra Datta : “Thermodynamics and Proton Transport in Nafion : I. Membrane Swelling, Sorption, and Ion-Exchange Equilibrium”. *J. Electrochem. Soc.* 152 E84 (2005).
- [23] V. A. Paganin, C. L. F. Oliveira, E. A. Ticianelli, T. E. Springer, E. R. Gonzalez : “Modelistic interpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell” *Electrochimica Acta*, Volume 43, Issue 24, 21 August 1998, Pages 3761-3766.
- [24] S. W. Cha, R. O'Hayre, F. B. Prinz : “AC Impedance Investigation of Transport Phenomena in Micro Flow Channels in Fuel Cells”. Proceedings of 2nd International Conference on Fuel Cell Science Engineering and Technology, American Society of Mechanical Engineers, Rochester, NY, Jun, 2004.
- [25] Suk-Won Cha, Ryan O'Hayre, Sang Joon Lee, Yuji Saito, and Fritz B. Prinz : “Geometric Scale Effect of Flow Channels on Performance of Fuel Cells”. *J. Electrochem. Soc.* 151 A1856 (2004).
- [26] Shou-Shing Hsieh, Sheng-Huang Yang and Chih-Lun Feng : “Characterization of the operational parameters of a H<sub>2</sub>/air micro PEMFC with different flow fields by impedance spectroscopy”. *Journal of Power Sources*, Volume 162, Issue 1, 8 November 2006, Pages 262-270.
- [27] W. Mérida, D.A. Harrington, J.M. Le Canut and G. McLean : “Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy”. *Journal of Power Sources*, Volume 161, Issue 1, 20 October 2006, Pages 264-274.
- [28] Wenhua H. Zhu, Robert U. Payne and Bruce J. Tatarchuk : “PEM stack test and analysis in a power system at operational load via ac impedance”. *Journal of Power Sources*, Volume 168, Issue 1, 25 May 2007, Pages 211-217.

- [29] Ciureanu, Mariana : “Electrochemical Impedance Study of PEM Fuel Cells. Experimental Diagnostics and Modeling of Air Cathodes No. 105 (May 3, 2001), pp. 3531 – 3539.
- [30] S. Miachon and P. Aldebert : “Internal hydration H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 100 cm<sup>2</sup> polymer electrolyte membrane fuel cell”. *Journal of Power Sources* 5 (1995), p. 31-36.
- [31] V. Saarinen, K.D. Kreuer, M. Schuster, R. Merkle, J. Maier : “ On the swelling properties of proton conducting membranes for direct methanol fuel cells”. *Solid State Ionics, Volume 178, Issues 7-10, April 2007, Pages 533-537.*
- [32] Solution-cast Nafion<sup>®</sup> ionomer membranes: preparation and characterization  
*Electrochimica Acta, Volume 49, Issue 19, 15 August 2004, Pages 3211-3219*  
R. F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio
- [33] Jun Lin, Pin-Han Wu, Ryszard Wycisk, Peter N. Pintauro, Zhiqing Shi : “Properties of Water in Prestretched Recast Nafion”. *Macromolecules*, 2008, 41 (12), May 17, 2008, pp 4284–4289.
- [34] Sunil K. Roy, Mark E. Orazem : “Analysis of flooding as a stochastic process in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells by impedance techniques”. *Journal of Power Sources, Volume 184, Issue 1, 15 September 2008, Pages 212-219.*
- [35] I.A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer : “Spatially resolved characterization of PEFCs using simultaneously neutron radiography and locally resolved impedance spectroscopy”. *Electrochemistry Communications, Volume 7, Issue 12, December 2005, Pages 1393-1397.*
- [36] M. Usman Iftikhar, D. Riu, F. Druart, S. Rosini, Y. Bultel, N. Retière : “Dynamic modeling of proton exchange membrane fuel cell using non-integer derivatives”. *Journal of Power Sources, Volume 160, Issue 2, 6 October 2006, Pages 1170-1182*
- [37] J-P. Diard, B. Gorrec et C. Montella, Cinétique électrochimique. Hermann, 1996
- [38] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld : “Polymer Electrolyte Fuel Cell Model”. *J. Electrochem. Soc., Volume 138, Issue 8, pp. 2334-2342 (August 1991).*
- [39] K. C. Neyerlin, Hubert A. Gasteiger, Cortney K. Mittelsteadt, Jacob Jorne, and Wenbin Gu : “Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC”. *J. Electrochem. Soc.* 152 A1073 (2005).

- [40] Hui Xu, Ying Song, H. Russell Kunz, and James M. Fenton : “Effect of Elevated Temperature and Reduced Relative Humidity on ORR Kinetics for PEM Fuel Cells” . *J. Electrochem. Soc.* 152 A1828 (2005).
- [41] S. J. Paddison, G. Bender, K. D. Kreuer, N. Nicoloso, and Th. Zawodzinski : “The microwave region of the dielectric spectrum of hydrated Nafion<sup>®</sup> and other sulfonated membranes” *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 3, 291–300 (2000).
- [42] K. D. Kreuer, in *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, and Applications*, Vol. 3, W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gasteiger, Editors, p. 421, Wiley, New York (2003).
- [43] T. Springer, T. Zawodzinski, M. Wilson, S. Gottesfeld : “Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy”. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), pp. 587-599.
- [44] S. W. Cha, S.J. Lee, Y. I. Park, F. B. Prinz, 2003, “Investigation of transport phenomena in micro flow channels for miniature fuel cells”, *Proc. of 1st Int. Conference on Fuel Cell Science Engineering and Technology, American Society of Mechanical Engineers, Rochester, NY, pp. 143-148.*
- [45] I. A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, and G. G. Scherer : “Study of Water Balance in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by Locally Resolved Impedance Spectroscopy”. *J. Electrochem. Soc.* 152 A2383 (2005).
- [46] Martinent A., Karst N., Faucheux V., Salvi C. : Dispositif et procédé de contrôle de l’humidification de piles à combustibles comportant plusieurs piles à combustible. FR0856917, 13 Oct. 2008.

## *Chapitre III*

### *Etudes des micropiles à combustible développées au laboratoire*



### III. Etude des micropiles à combustible développées au laboratoire

#### A. Influence de différents paramètres extérieurs sur le comportement des micropiles à combustible

Les micropiles fabriquées au laboratoire sont des micropiles à respiration utilisant directement l'oxygène de l'air comme comburant. Du fait d'une application portable, les conditions atmosphériques vont être amenées à évoluer au cours de son fonctionnement. Afin de pouvoir assurer des performances optimales pour différentes conditions de fonctionnement il est nécessaire de comprendre l'influence de différents paramètres extérieurs sur l'hydratation de la micropile tels que l'humidification de l'air et de l'hydrogène, la température de fonctionnement de la micropile ou encore le packaging.

##### 1. *Dispositif expérimental*

Afin de maintenir la micropile à une température proche de celle de l'enceinte, cette dernière est positionnée sur une plaque d'acier d'environ 150 cm<sup>2</sup>. Un bon contact thermique entre la plaque et le boîtier de la micropile est assuré grâce à de la pâte thermique de résistance relativement faible ( $\leq 0,1$  °C/W). Ce système permet d'évacuer en grande partie la chaleur produite par la micropile lors de son fonctionnement et d'éviter ainsi une augmentation trop importante de sa température. La puissance thermique produite par la micropile va être fonction de la tension et du courant délivrés comme nous le verrons un peu plus loin dans ce chapitre (équation (3)). Ce dispositif a été mis en place afin de s'affranchir du facteur « température de pile » en le maintenant constant et d'observer ainsi l'influence d'un seul paramètre à la fois. La température de la micropile est relevée pour chacun des points de fonctionnement à l'aide d'un thermocouple placé entre le boîtier aluminium et la pâte thermique.

Un capot de protection dont le taux d'ouverture est de 40 % est placé sur cette micropile comme présenté sur la figure III-1 :

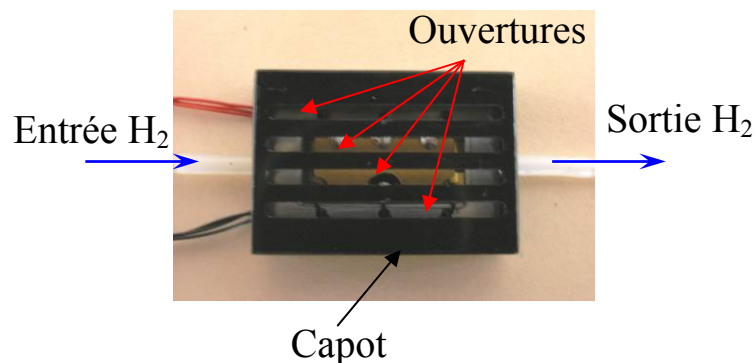


Figure III - 1 : Photo d'une micropile à combustible en conditions de tests

De l'hydrogène à la pression atmosphérique ayant une pureté supérieure à 99.999 % alimente la micropile. Dans un premier temps l'hydrogène utilisé est préalablement humidifié par l'intermédiaire d'un bulleur placé entre la source d'hydrogène et la chambre anodique. L'humidité relative de l'hydrogène après passage au travers du bulleur a été mesurée par titrage Karl Fischer coulométrique. Une humidité relative de 50 % pour une température de 30 °C a été trouvée. Le flux d'hydrogène traversant la chambre anodique est maintenu constant et égal à 8,5 cc/min quel que soit le point de fonctionnement de la micropile. En théorie avec un tel débit le courant maximal qu'une pile peut atteindre est de 1110 mA (cf. loi de Faraday équation (15) chapitre I). Or, le courant maximal généralement obtenu avec nos micropiles se situe aux alentours de 800 mA. Cependant, des fuites d'hydrogène microscopiques sont toujours présentes. On considérera deux types de fuites différentes, les fuites présentes sur l'ensemble du banc de test (tuyauterie, raccord, collage) et les fuites intrinsèques à la micropile (crossover). Afin de limiter au maximum les fuites sur le système complet, la micropile ainsi que les tuyaux d'entrée et de sortie sont collés sur la chambre d'approvisionnement en hydrogène à l'aide d'une colle (Torr Seal) pour ultra vide ( $\leq 10^{-9}$  mbar). Concernant l'étanchéité à l'hydrogène de l'électrolyte, Yu et al. [1] ont montrés que le crossover de l'hydrogène au travers d'une membrane Nafion 112 pour une pile ayant fonctionnée pendant environ 2000 heures était inférieur à  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

## 2. *Influence de l'humidification de l'air*

Une micropile est placée en atmosphère contrôlée à une température de 30 °C. Comme décrit dans le précédent chapitre, quatre courbes de polarisation sont réalisées pour quatre humidités relatives de l'air différentes allant de 10 % à 70 %. Les résultats obtenus dans ces conditions sont réunis sur le graphique de la figure III-2. On constate que les performances de la micropile sont fortement dépendantes de l'humidité relative ambiante.

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, nous allons nous intéresser dans un premier temps à l'évolution de la résistance interne en fonction de la densité de courant délivrée par la micropile à une humidité donnée avant de s'intéresser à la résistance de polarisation. Les résistances internes enregistrées pour les différentes humidités relatives étudiées sont représentées sur la figure III-3a et du fait d'une importante différence d'échelle entre les valeurs enregistrées à 10 % d'humidité relative et les valeurs enregistrées à plus fortes humidité relative, un zoom est réalisé sur la figure III-3b. On observe selon l'humidité relative à laquelle la micropile fonctionne une diminution plus ou moins importante de la résistance interne avec l'augmentation du courant. Cette diminution est attribuée à une hydratation de la membrane du fait de l'augmentation de la quantité d'eau produite proportionnellement à la densité de courant.

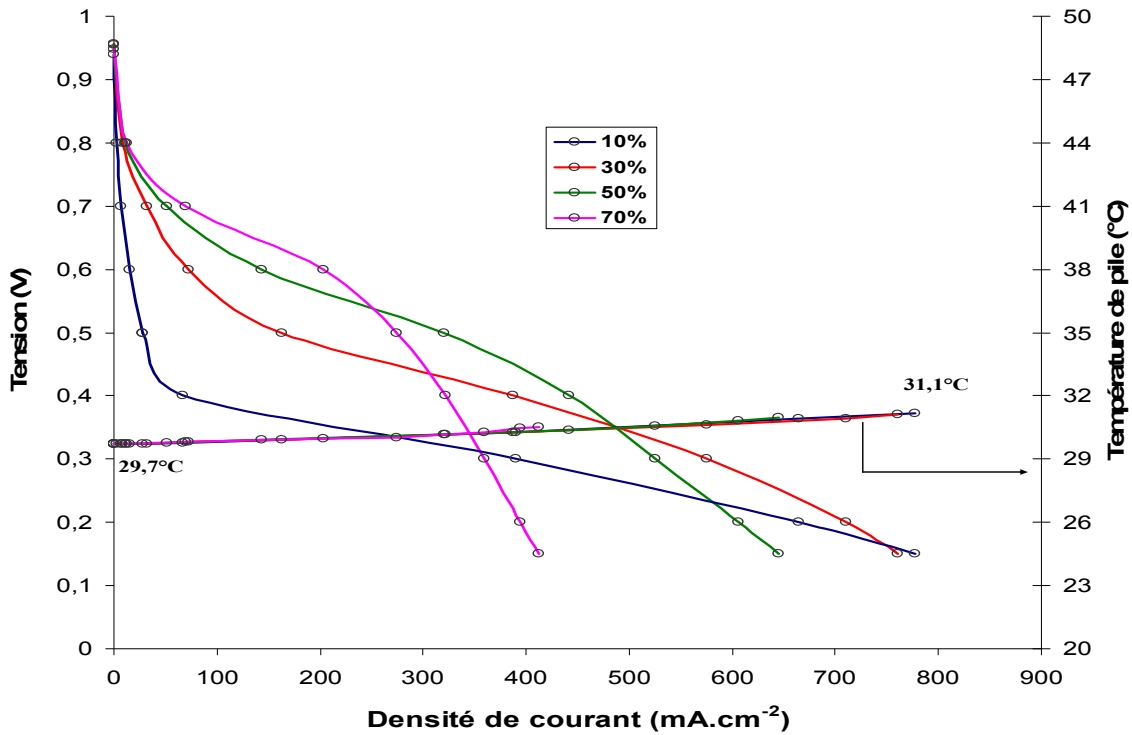


Figure III - 2 : Influence de l'humidité relative sur les performances de la micropile à 30 °C

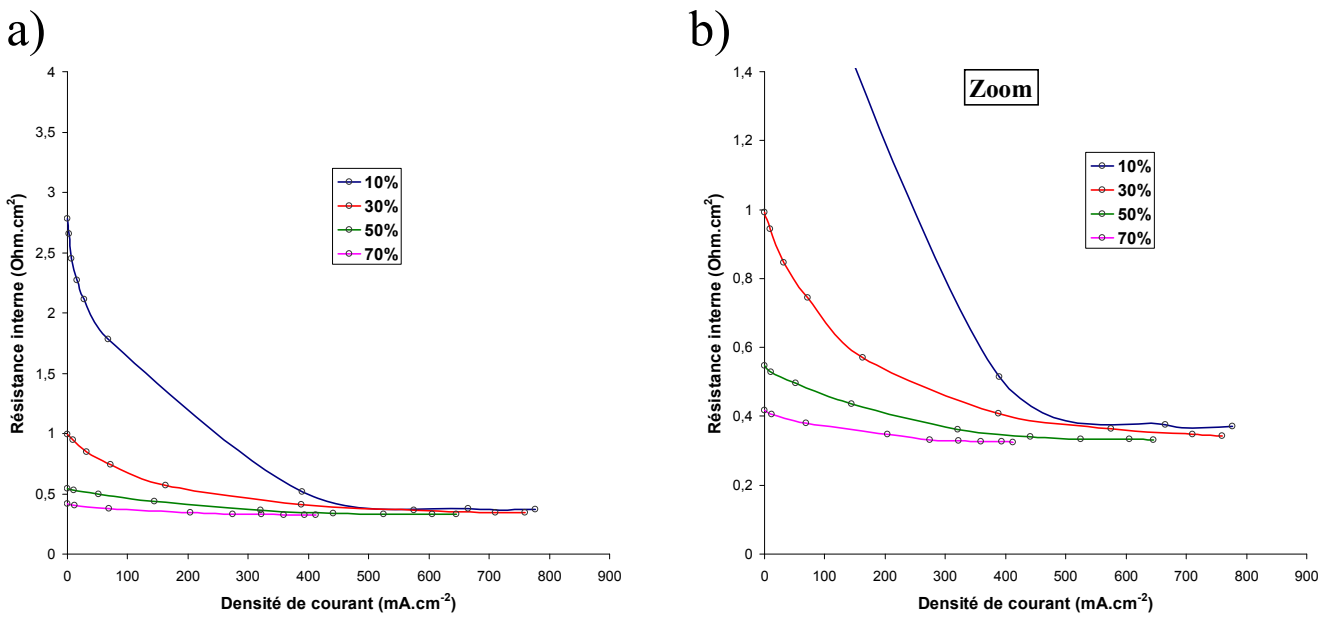


Figure III - 3 : Evolution de la résistance interne pour différentes humidités relatives à 30 °C

On peut également voir que plus l'humidité relative ambiante est faible et plus la décroissance de la résistance interne est importante. En effet, on constate qu'à 10 % d'humidité relative la résistance interne diminue de plus de 80 % lorsque la densité de courant fournie par la micropile passe de 0 à 400 mA.cm<sup>-2</sup> alors qu'elle ne diminue que de 20 % dans



la même gamme de densité de courant pour une atmosphère à 70 % d'humidité relative. Ceci provient du fait qu'à 10 % d'humidité relative la quantité d'eau présente dans l'atmosphère est relativement faible (cf. tableau de la figure III-4) et qu'ainsi, à l'OCP, la micropile se trouve dans un état d'assèchement important. En effet, on observe sur la figure III-3a, qu'à l'OCP, la résistance interne de la micropile diminue fortement avec l'augmentation de l'humidité relative. Ainsi, seule l'augmentation du courant et donc de la production d'eau permet une diminution significative de la résistance dans ce cas. Au contraire du fait de l'importante quantité d'eau présente dans l'air à 70 % d'humidité relative la membrane se trouve dans un état hydraté avant même que la micropile ne produise de l'eau. Par ailleurs, Sone *et al.* [2] ont montré que la conductivité d'une membrane Nafion augmentait d'un facteur 100 lorsque l'humidité relative passait de 10 % à 70 % à 30 °C confirmant le caractère secondaire de l'augmentation de la densité de courant dans l'hydratation de la micropile lorsque celle-ci fonctionne à 70 % d'humidité relative. Un autre point important à relever sur la figure III-3 est la convergence de la résistance interne de la micropile vers une valeur seuil dépendant de l'humidité relative de l'air. En effet, comme constaté par Saleh *et al.* [3], on peut voir sur le graphique de la figure III-5 que cette valeur seuil va légèrement diminuer lorsque l'humidité relative à laquelle la micropile fonctionne augmente.

H.R. (%) \ T(°C)	10	30	50	70
30	3 g/m <sup>3</sup>	9,1 g/m <sup>3</sup>	15,2 g/m <sup>3</sup>	21,2 g/m <sup>3</sup>
45	6,5 g/m <sup>3</sup>	19,6 g/m <sup>3</sup>	32,6 g/m <sup>3</sup>	45,7 g/m <sup>3</sup>

**Figure III - 4 : Evolution de la quantité d'eau présente dans l'air en fonction de la température et de l'humidité relative**

D'après la figure III-3b, on constate que malgré une densité de courant et donc une quantité d'eau produite supérieure, la résistance interne minimale de la micropile est plus importante aux faibles humidités relatives. Cependant, l'augmentation de la densité de courant avec la diminution de l'humidité relative lorsque la micropile fonctionne à 0,15V entraîne également une légère augmentation de sa température conduisant à une évaporation plus importante dans ce cas et à un équilibre différent. De plus, l'augmentation de l'évaporation avec la diminution de l'humidité relative peut également être à l'origine de ce phénomène. Enfin, aux fortes densités de courant, une diminution de la rétrodiffusion de l'eau et une augmentation du flux électro-osmotique peut également conduire à une augmentation de la résistance interne [4], [5], [6], [7].

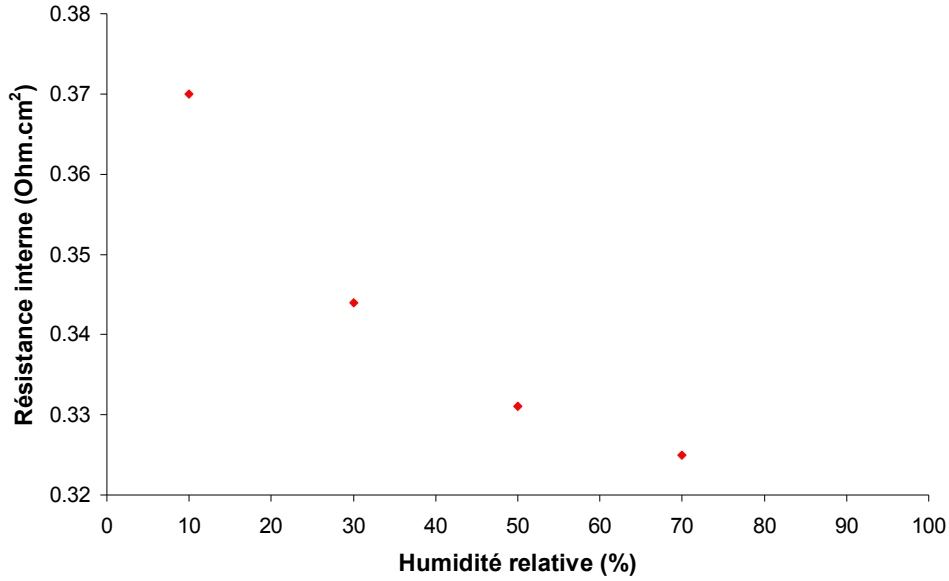


Figure III - 5 : Evolution de la valeur minimale de la résistance interne enregistrée pour différentes humidités relatives à une température de 30 °C

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le noyage de la micropile se traduisait par une stabilisation de la résistance interne et une augmentation de la résistance de polarisation. Pour connaître l'évolution de l'état d'hydratation de la micropile en fonction de l'intensité nous allons reporter sur un même graphique la courbe de polarisation, les résistances internes et les résistances de polarisation extraites des spectres d'impédance. Les courbes obtenues pour 30 % et 70 % d'humidité relative sont respectivement présentées sur la figure III-6a et III-6b.

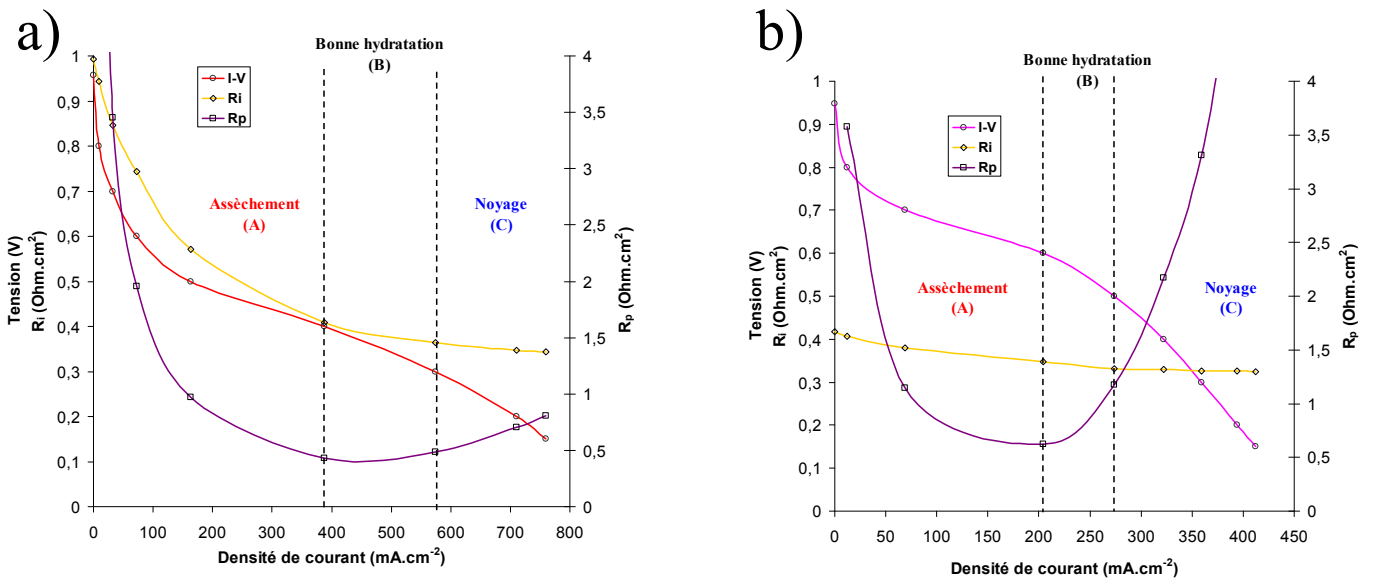


Figure III - 6 : Evolution de l'état de la micropile en fonction de la densité de courant pour deux humidités relatives à une température de 30 °C : a) 30 % h.r., b) 70 % h.r

On constate sur la figure III-6 qu'en fonction de l'humidité relative à laquelle la micropile fonctionne les zones d'assèchement, de noyage et de bonne hydratation apparaissent pour des densités de courant différentes. Sur la figure III-6a on peut voir que la micropile se trouve en état d'assèchement jusqu'à environ  $400 \text{ mA.cm}^{-2}$  (zone A). En effet, avec la diminution de la tension et l'augmentation de la densité de courant, on assiste à une amélioration de l'hydratation se traduisant par une diminution de la résistance interne [8] et de la résistance de polarisation [9], [10]. Un comportement similaire est observé sur la figure III-6b. Concernant la zone C, que l'on a définie comme étant la zone de noyage de la micropile, on remarque une stabilisation de la résistance interne traduisant une bonne hydratation de la membrane. En parallèle, on constate une augmentation de la résistance de polarisation. La présence d'eau liquide au sein de la cathode est responsable de l'augmentation de la résistance de transfert de charge et de la résistance de diffusion en rendant certains sites catalytiques inaccessibles à l'oxygène de l'air [11], [12]. On constate que l'augmentation de la résistance de polarisation est nettement plus importante à 70 % qu'à 30 % d'humidité relative. Ainsi le noyage observé à 70 % d'humidité relative est plus prononcé que celui à 30 % d'humidité relative alors que les densités de courant et donc la quantité d'eau produite est inférieure dans ce cas. Concernant la zone B correspondant à une bonne hydratation de la micropile, la résistance interne diminue tandis que la résistance de polarisation augmente. Ceci signifie qu'il existe une densité de courant comprise dans cette zone pour laquelle la micropile se trouve dans un état bien hydraté correspondant à une résistance interne et une résistance de polarisation minimum pour une humidité relative donnée. On considérera que la résistance interne caractéristique d'une micropile se trouvant dans un état bien hydraté a une valeur d'environ  $0,35 \Omega.\text{cm}^2 \pm 0,02$ .

### 3. *Influence de l'humidification de l'hydrogène*

Afin d'estimer l'influence de l'hydratation de l'hydrogène sur le comportement de la micropile nous allons comparer les résultats obtenus lorsque celle-ci est alimentée en hydrogène humide (environ 50 % d'humidité relative) à ceux obtenus lorsque cette même micropile est alimentée en hydrogène totalement sec, les conditions opératoires étant identiques. Les courbes de polarisation enregistrées pour chacune des expériences sont réunies sur le graphique de la figure III-7. Des différences entre les courbes de polarisation sont observées selon que l'hydrogène alimentant la micropile à combustible est sec ou humide. Cependant, seules de faibles différences sont constatées lorsque la micropile fonctionne à des humidités relatives supérieures ou égales à 30 % d'humidité relative. En effet, les différences les plus marquées concernent les courbes de polarisation obtenues à 10 % d'humidité relative.

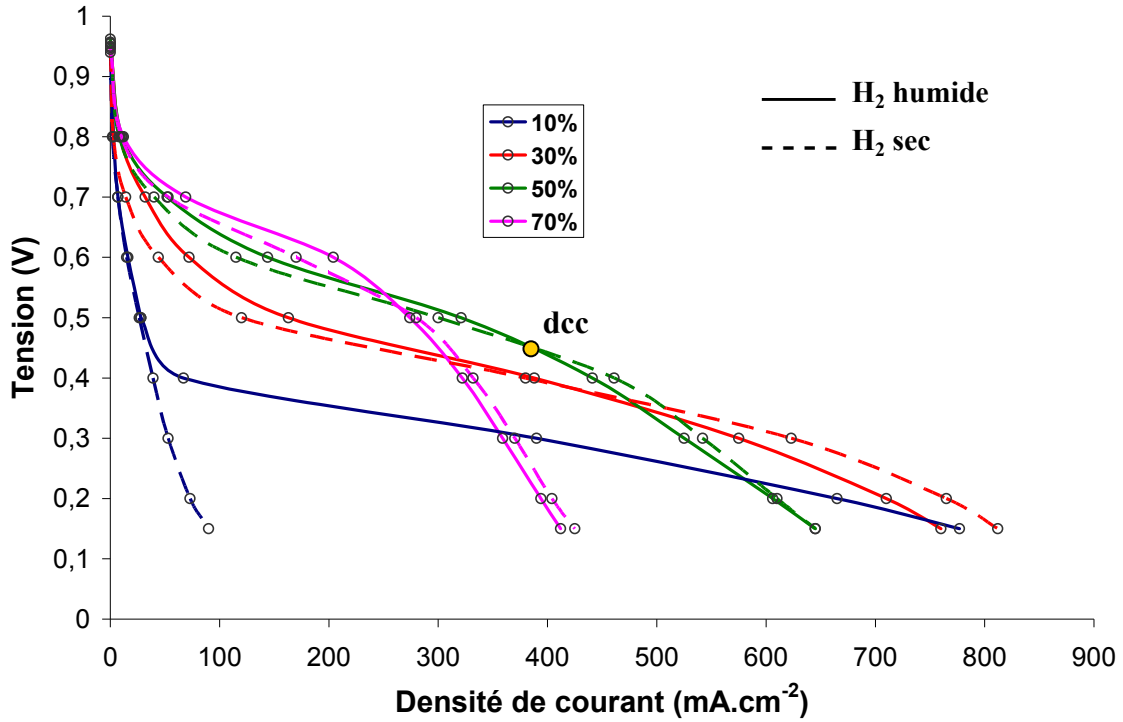


Figure III - 7 : Evolution des performances en fonction de l'état d'hydratation de l'hydrogène à une température de 30 °C pour différentes humidités relatives de l'air

De façon à pouvoir expliquer les phénomènes mis en jeu nous allons comparer les résistances internes enregistrées dans les deux cas de figure. Sur la figure III-8 nous avons représenté les résistances internes obtenues dans une atmosphère à 10 % d'humidité relative.

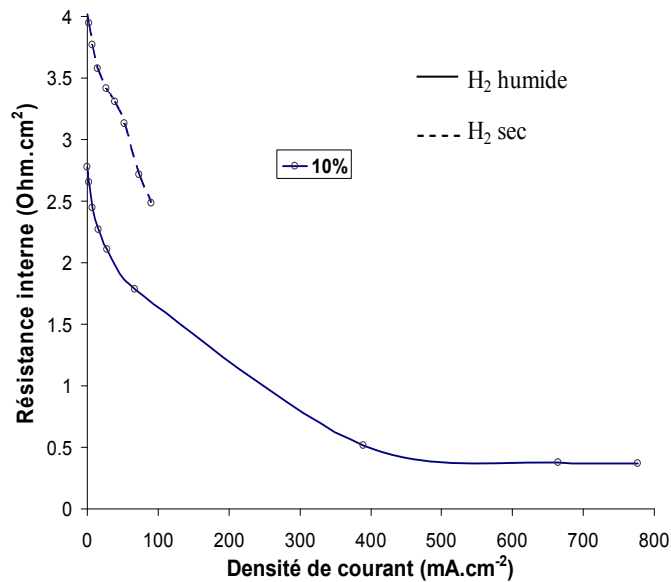
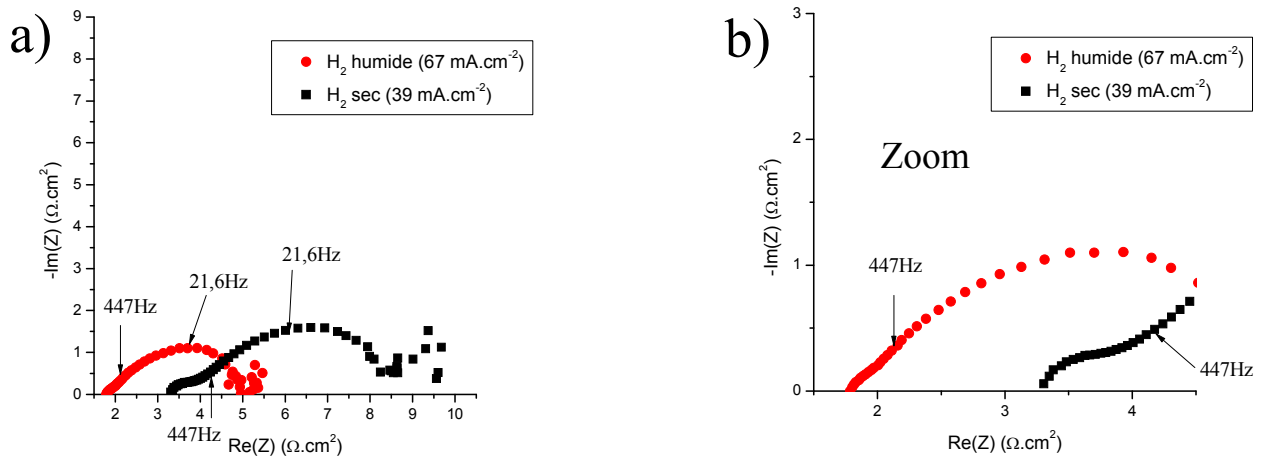


Figure III - 8 : Evolution de la résistance interne pour une pile alimentée avec de l'hydrogène sec (---) et de l'hydrogène humide (—), air : 10 % d'h.r. et 30 °C

On constate que pour une densité de courant donnée, la résistance interne d'une micropile alimentée avec de l'hydrogène sec est toujours supérieure à celle enregistrée lorsque de l'hydrogène humide est utilisé, traduisant un assèchement plus important dans le premier cas. Nous avons représenté sur la figure III-9 les spectres d'impédance obtenus lorsque la micropile fonctionne à 0,4 V dans une atmosphère à 10 % d'humidité relative et 30 °C avec de l'hydrogène sec et de l'hydrogène humide. On remarque que la forme des spectres d'impédance aux hautes fréquences pour les deux expériences diffère.



**Figure III - 9 : Comparaison des spectres d'impédance lorsque la micropile fonctionne avec de l'H<sub>2</sub> humide et de l'H<sub>2</sub> sec à une tension de 0,4V**

En effet, on constate aux hautes fréquences, la présence d'un arc de cercle plus prononcé sur le spectre enregistré lorsque la micropile fonctionne avec de l'hydrogène sec. Comme on peut le voir sur la figure III-10a on constate une augmentation de la taille de cette arc de cercle avec l'augmentation de l'intensité lorsque la micropile est alimentée avec de l'hydrogène sec. En revanche, lorsque la micropile fonctionne avec de l'hydrogène humide l'évolution de cette arc de cercle avec la densité de courant est quasi inexistante (pour des raisons d'échelle seuls les spectres obtenus pour des tensions allant de 0,8 V à 0,4 V sont représentés sur le graphique de la figure III-10b, il est cependant à noter que le comportement aux hautes fréquences pour les spectres obtenus pour des tensions inférieures à 0,4 V est similaire). Puisque tous les autres paramètres (température, humidité relative,...) sont maintenus constants, nous attribuons ces différences à l'humidification de l'hydrogène. Plusieurs études ont montré que plus le courant délivré par une pile est élevé et plus le nombre de molécules d'eau emporté au travers de la membrane par électroosmose est important [4], [5], [6], [7]. Lorsque la rétrodiffusion de l'eau ne parvient plus à compenser cette perte, on assiste alors à un assèchement de la membrane côté anodique. Or, l'eau apportée par le flux d'hydrogène humide permet de compenser en partie cet assèchement. Malgré une probable augmentation de l'assèchement coté anodique lorsque la micropile fonctionne avec de l'hydrogène sec, on observe tout de même une diminution de la résistance interne synonyme d'hydratation. Il est difficile de distinguer l'hydratation de l'anode de

l'hydratation de la cathode et l'on retiendra simplement que l'utilisation d'hydrogène humide permet une meilleure hydratation de la micropile lorsque celle-ci fonctionne dans une atmosphère à 10 % d'humidité relative et une température de 30 °C.

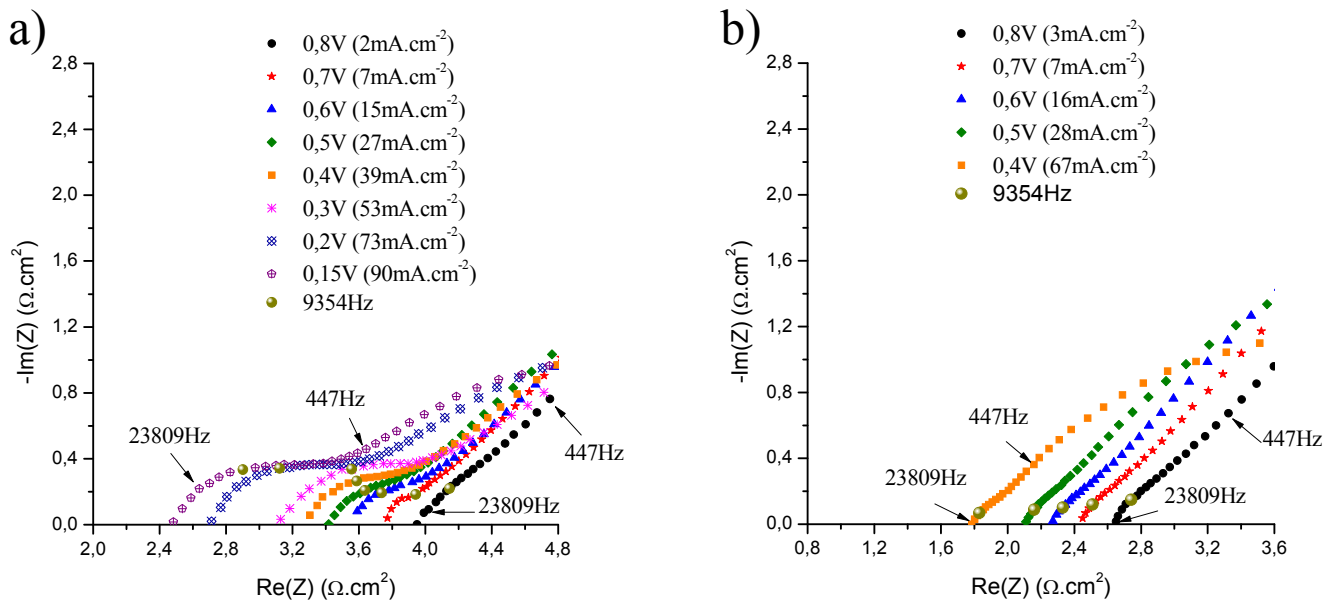


Figure III - 10 : Evolution des spectres d'impédance à 10 % d'humidité relative à 30 °C: a) H<sub>2</sub> sec, b) H<sub>2</sub> humide. Sphère dorée : isofréquence 9354 Hz

Nous allons nous intéresser maintenant aux courbes de polarisation obtenues pour des atmosphères à 30 %, 50 % et 70 % d'humidité relative à une température de 30°C avec et sans humidification de l'hydrogène présentées précédemment sur le graphique de la figure III-7. Un phénomène identique est observé pour chacune des trois humidités relatives. En effet, on constate que pour des faibles densités de courant les performances obtenues sont inférieures lorsque de l'hydrogène sec est utilisé comme combustible. Au contraire aux fortes densités de courant les performances enregistrées avec de l'hydrogène sec deviennent supérieures. La densité de courant pour laquelle on observe cette inversion sera notée densité de courant critique (dcc) et sa valeur sera fonction de l'humidité relative à laquelle la micropile fonctionne (un exemple de dcc lorsque la micropile fonctionne à 50 % d'humidité relative est présenté sur la figure III-7). On constate, sur le graphique de la figure III-11 que pour des densités de courant inférieures à la dcc, les résistances internes de la micropile sont toujours supérieures lorsque celle-ci est alimentée avec de l'hydrogène sec traduisant ainsi un assèchement plus important dans ce cas.

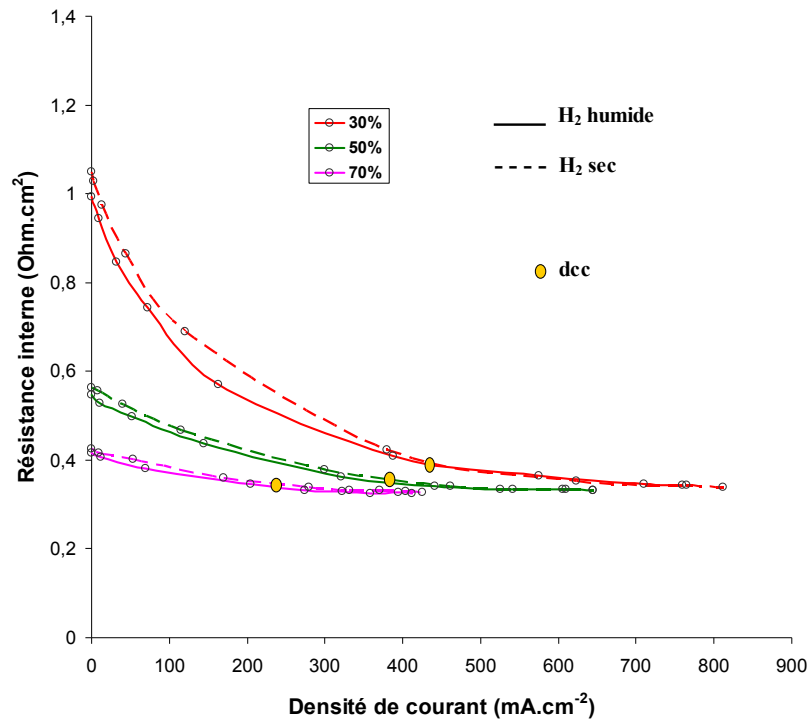


Figure III - 11 : Evolution de la résistance interne pour une micropile alimentée avec de l'hydrogène sec (- -) et de l'hydrogène humide (—) dans une atmosphère à 30 °C et 30 % ; 50 % ; 70 % h.r.

Deux spectres complets obtenus pour une micropile fonctionnant à 0,6 V dans une atmosphère à 30 % d'humidité relative (donc pour des densités de courant inférieures à la dcc) avec et sans humidification de l'hydrogène sont reportés sur le graphique de la figure III-12. On constate que la résistance interne et la résistance de polarisation de la micropile sont plus importantes lorsque celle-ci fonctionne avec de l'hydrogène sec traduisant un assèchement plus important dans ce cas. Ceci est observée quelque soit l'humidité relative à laquelle la micropile fonctionne pour des densités de courant inférieures aux dcc.

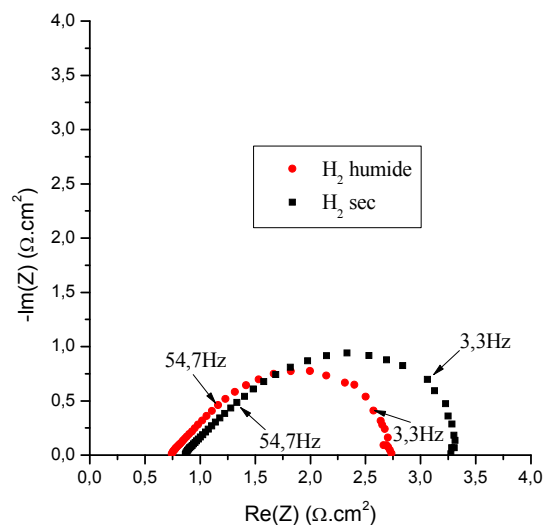


Figure III - 12 : Comparaison des spectres obtenus à 0,6 V, dans une atmosphère à 30 % d'h.r., 30 °C, pour de l'H<sub>2</sub> sec et humide

Au contraire, on constate sur le graphique de la figure III-11 que pour des densités de courant supérieures à la dcc les résistances internes sont identiques que l'hydrogène soit humidifié ou non. Lorsqu'on reprend les données du graphique de la figure III-7 on s'aperçoit que la dcc se situe dans la zone de bonne hydratation définie sur la figure III-6 (zone de bonne hydratation qui comme la dcc est fonction de l'humidité relative à laquelle la micropile fonctionne). On constate que dans la zone de noyage, les densités de courant obtenues pour de l'hydrogène sec sont supérieures à celles obtenues pour de l'hydrogène humide signifiant que l'utilisation d'hydrogène sec permet de diminuer le noyage de la micropile aux fortes densités de courant.

En résumé l'utilisation d'hydrogène humide permet une meilleure hydratation de la micropile aux faibles densités de courant mais conduit à un noyage plus important aux fortes densités de courant. Dans la suite des expériences les micropiles fonctionneront en utilisant de l'hydrogène humidifié sauf si cela est mentionné et ce pour se rapprocher au plus près de l'application finale. En effet, dans l'application finale, l'hydrogène issu de la réaction entre le borohydrure de sodium et l'eau sera humide. Des expériences menées au laboratoire ont montrés que l'hydrogène sortant de la cartouche est humidifié à environ 55 % pour une température de 30 °C. Ainsi les caractéristiques de l'hydrogène alimentant les micropiles dans nos expériences sont relativement proches de celles de l'application finale.

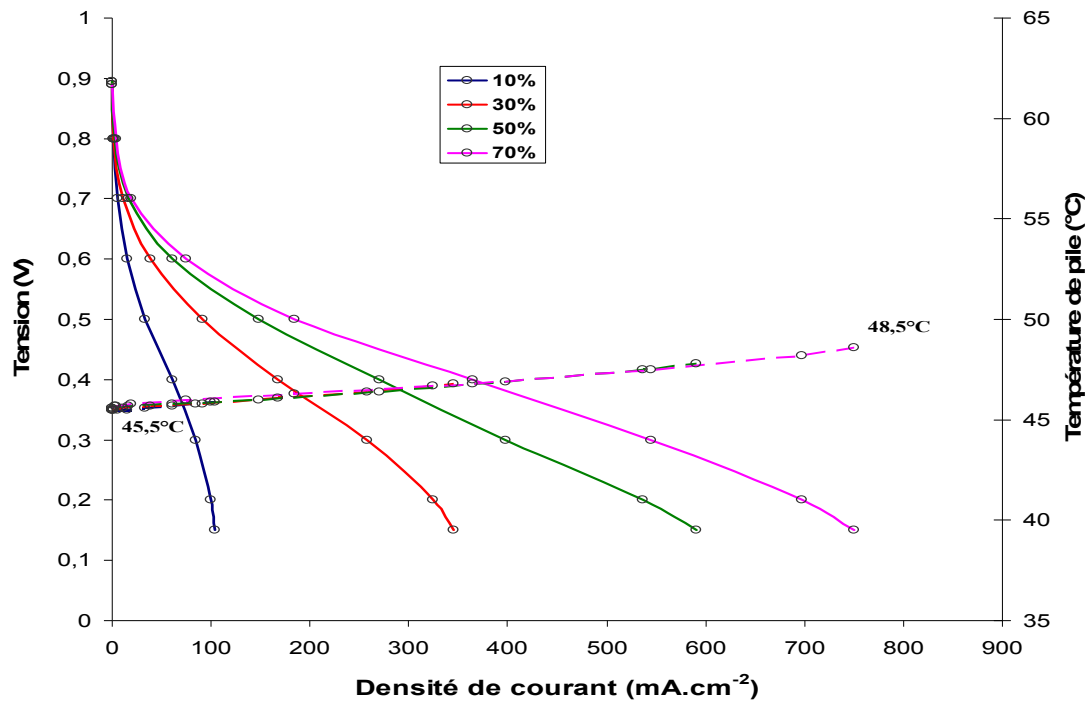
#### 4. *Influence de la température*

Dans le cadre de l'application finale, nos micropiles à combustible devront fonctionner sur une large gamme de température (-20 °C, +60 °C) et d'humidité relative. Nous avons vu précédemment l'influence de l'humidité relative pour une température donnée sur les performances et le comportement de nos micropiles. Nous allons nous intéresser maintenant à l'influence de la température. Saleh *et al.* [3] ont observé d'importantes différences dans le comportement d'une pile lorsque sa température de fonctionnement variait. Ils ont montré entre autres qu'à une température de 70 °C, de faibles humidités relatives (30 %) sont suffisantes pour atteindre des performances maximales alors qu'à plus forte température (90 °C) il est nécessaire d'humidifier fortement les gaz pour atteindre les mêmes performances. Ainsi, à forte température, plus l'humidité relative des gaz est importante et plus les performances enregistrées sont élevées. Hottinen *et al.* [13] se sont également intéressés à l'influence de la température sur les performances des piles. La gamme de température explorée est nettement plus faible et comprise entre 10 °C et 40 °C. Ils ont montré que la température ambiante n'avait que très peu d'influence sur la résistance interne et sur les pertes d'activation. Ils ont cependant observé que l'augmentation simultanée de la température et de l'humidité absolue conduisait à une diminution des performances.

Comme précédemment la même micropile est disposée sur une plaque en acier de façon à évacuer au maximum la chaleur produite par celle-ci et à nouveau un capot de protection



avec un taux d'ouverture de 40 % est disposé sur la micropile. L'ensemble est placé dans une atmosphère à 45 °C. Comme présenté dans le tableau de la figure III-4, pour des humidités relatives identiques la quantité d'eau présente dans l'atmosphère est plus importante à 45 °C qu'à 30 °C. Les résultats obtenus pour les quatre humidités relatives explorées sont regroupés sur la figure III-13.

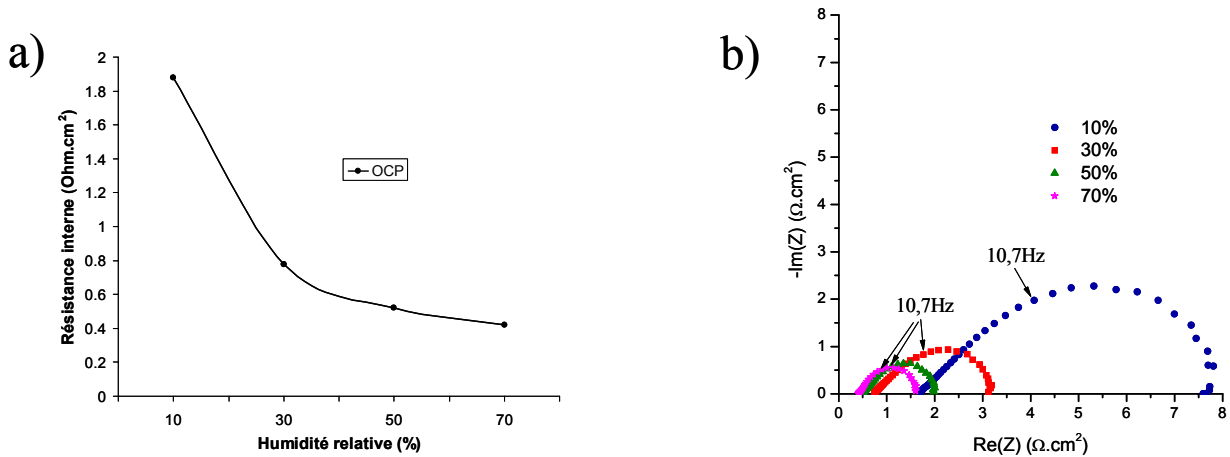


**Figure III - 13 : Influence de l'humidité relative sur les performances pour une micropile fonctionnant à 45 °C**

Pour des densités de courant inférieures ou égales à 200 mA.cm<sup>-2</sup> on constate un comportement identique à celui observé précédemment lorsque la micropile fonctionne à 30 °C. En effet, on peut voir une augmentation de la densité de courant avec l'humidité relative attribuée à une amélioration de l'hydratation de la micropile. Ceci est confirmé par la figure III-14 sur laquelle sont représentés les résistances internes extraites des spectres d'impédance (figure III-14a) lorsque la micropile se trouve à l'OCP ainsi que les spectres d'impédance obtenus à 0,6V pour les différentes humidités relatives (figure III-14b).

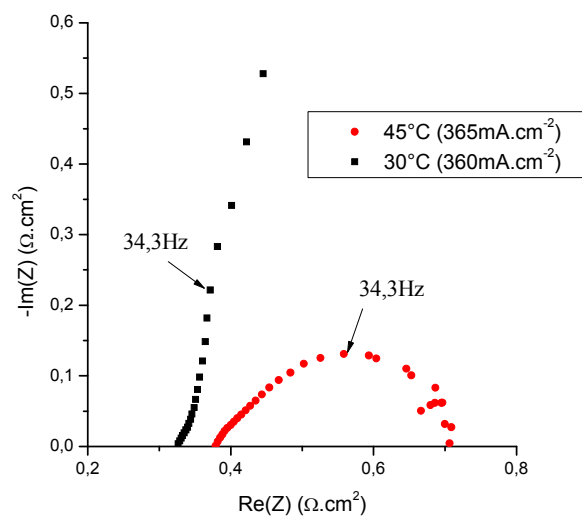
Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'évolution de la résistance interne de la micropile à l'OCP. Puisque la micropile ne fonctionne pas, elle ne produit pas d'eau et son hydratation ne sera fonction que de la quantité d'eau présente dans l'air. Ainsi, la résistance interne sera caractéristique de l'hydratation due uniquement à l'absorption par l'électrolyte de la vapeur d'eau présente dans l'air. On constate sur la figure III-14a une diminution importante de la résistance interne à l'OCP lorsque l'humidité relative augmente. Ainsi, on plus l'humidité relative à laquelle la micropile fonctionne est importante et meilleure sera son hydratation. On observe sur le graphique de la figure III-14b une diminution simultanée de la

résistance de polarisation et de la résistance interne traduisant à nouveau une augmentation de l'hydratation de la micropile lorsque l'humidité relative augmente due à la fois à l'augmentation de l'humidité relative mais également à l'augmentation de la production d'eau par la micropile.



**Figure III - 14 : Evolution des résistances internes à l'OCP (a) et des spectres d'impédance à 0,6 V (b) en fonction de l'humidité relative à une température de 45 °C**

Pour les fortes densités de courant, nous avons vu que lorsque la micropile fonctionne à 30 °C, la densité de courant maximale délivrée par celle-ci augmente lorsque l'humidité relative diminue. Comme on peut le voir sur la figure III-13, à 45 °C le phénomène s'inverse et la densité de courant maximale délivrée par la pile augmente avec l'humidité relative. Ceci est lié à un phénomène d'évaporation de l'eau produite par la micropile avec l'augmentation de la température et donc à une diminution du noyage aux fortes densités de courant.



**Figure III - 15 : Comparaison des spectres d'impédance enregistrés pour une micropile fonctionnant à 70 % d'humidité relative pour une température de 45 °C (0,4 V) et de 30 °C (0,3 V)**

En fait, comme observé sur la figure III-15 sur laquelle sont représentés les spectres d'impédance obtenus lorsque la micropile fonctionne à 70 % d'humidité relative pour les deux températures, la micropile se trouve dans un état d'assèchement à 45 °C tandis qu'elle se trouve dans un état de noyage à 30 °C et ce pour des densités de courant similaires. Pour des raisons d'échelle le spectre obtenu lorsque la micropile fonctionne à 30 °C n'est pas représenté complètement sur le graphique de la figure III-15. On peut cependant voir sur la figure III-6b que la valeur de la résistance de polarisation dans ce cas est environ égale à 3,3 Ohm.cm<sup>2</sup> et donc nettement supérieure à celle obtenue à 45 °C (0,37 Ohm.cm<sup>2</sup>).

Nous allons maintenant nous intéresser à l'ensemble des résistances internes enregistrées pour les quatre humidités relatives à 45 °C.

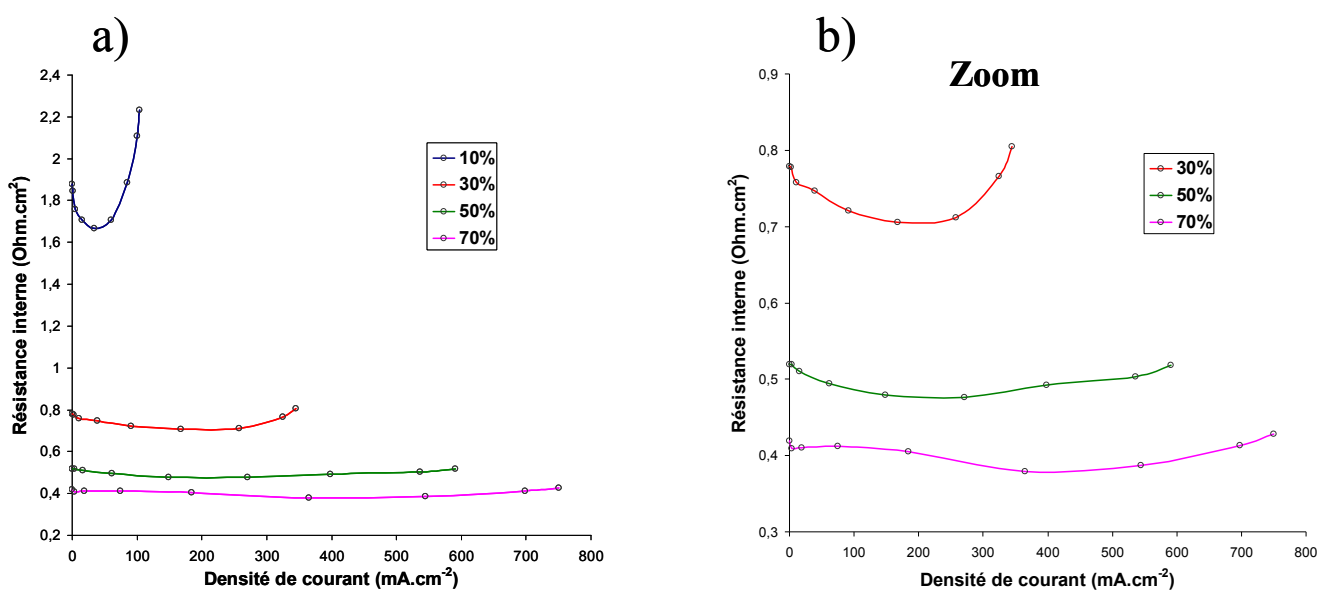
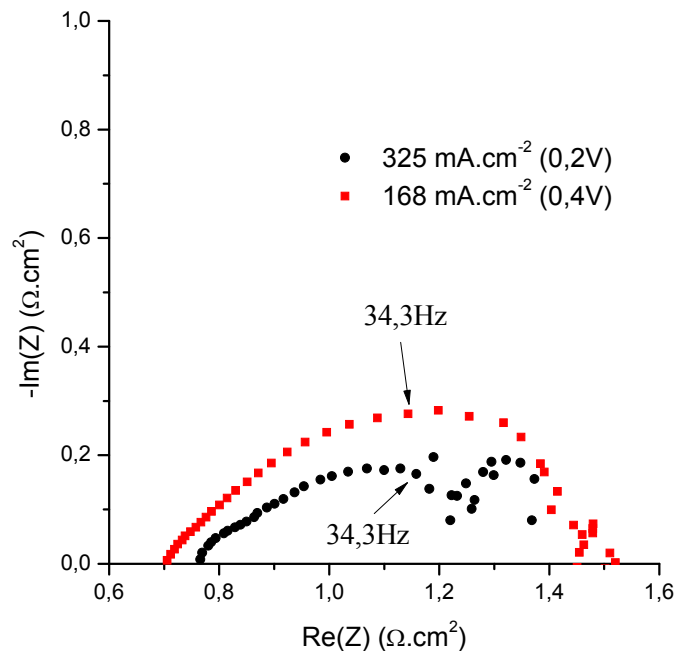


Figure III - 16 : Evolution de la résistance interne pour différentes humidités relatives à 45 °C

On constate sur les graphiques de la figure III-16 que la résistance interne décroît avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à une valeur donnée dépendante de l'humidité relative à laquelle la micropile fonctionne avant de croître avec l'augmentation de la densité de courant. Plus l'humidité relative est élevée et plus la valeur minimale de la résistance interne sera faible. Par ailleurs, on observe sur la figure III-16, que quelle que soit l'humidité relative, la valeur minimale de la résistance interne n'est jamais aussi faible que celle observée à 30 °C. Ainsi, à 45 °C quelle que soit la densité de courant et l'humidité relative, la micropile se trouve toujours en état d'assèchement. Le fait que pour une humidité relative donnée on observe une augmentation de la résistance interne avec la densité de courant, peut être attribué à un manque de rétrodiffusion de l'eau [4], [14]. On constate de plus, que l'augmentation de la résistance interne avec la densité de courant s'atténue lorsque l'humidité relative augmente du fait d'une amélioration de l'hydratation de la micropile [15]. Fabian et al. [15] ont montré que plus la température de fonctionnement de la micropile est importante et plus ce phénomène apparaît pour des densités de courant faibles.

Nous avons représenté simultanément sur la figure III-17 un spectre obtenu pour une densité de courant de  $168 \text{ mA.cm}^{-2}$  correspondant à la valeur minimale de la résistance interne et un spectre obtenu pour une densité de courant de  $325 \text{ mA.cm}^{-2}$ , tous deux enregistrés lorsque la micropile fonctionne dans une atmosphère à  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $30 \%$  d'humidité relative. Comme déjà observé sur le graphique de la figure III-16 nous pouvons voir sur la figure III-17 une augmentation de la résistance interne avec la densité de courant. De plus, on constate l'apparition d'un troisième arc de cercle généralement attribué à des problèmes de diffusion des espèces gazeuses au sein de la micropile comme nous avons pu le présenter au cours du chapitre II. Cependant ce problème de diffusion ne peut pas être du dans ce cas à un noyage de la micropile puisque des densités de courant plus importantes ont été obtenues pour des humidités relatives supérieures (cf. figure III-13).



**Figure III - 17 : Evolution des spectres d'impédance avec la densité de courant pour une température de  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  et une humidité relative de  $30 \%$**

Il ressort de cette étude que la gestion de l'eau va être différente selon la température de fonctionnement de la micropile. En effet, nous avons mis en avant que pour des températures de fonctionnement trop importantes la micropile se trouve en état d'assèchement même aux fortes densités de courant et ce quelle que soit l'humidité relative.

## 5. Influence du packaging

### 5.1. Influence de la résistance thermique du boîtier

Dans l'étude que nous venons de présenter nous avons essayé de maintenir la température de la micropile la plus proche possible de la température ambiante en utilisant une plaque en acier conductrice thermique de surface relativement élevée de façon à augmenter la surface en contact avec l'environnement et d'évacuer ainsi au maximum la chaleur produite par la réaction électrochimique. Afin d'analyser l'influence du packaging sur le comportement de notre micropile nous allons disposer celle-ci sur différents supports de résistances thermiques différentes. La résistance thermique sera augmentée en utilisant un matériau de faible conductivité thermique empêchant la micropile d'évacuer la chaleur produite et au contraire, diminuée en utilisant un matériau conducteur thermique avec une grande surface comme réalisé dans l'étude précédente. On définira par la suite la résistance du packaging comme étant égale à la somme des résistances thermiques du boîtier et du support. Ce système nous permettra ainsi de simuler l'influence de la résistance thermique du packaging sur les performances de la micropile.

La résistance thermique équivalente de la micropile ( $R_T$ ) est définie comme étant le rapport de la différence de température entre la micropile et l'environnement ( $\Delta T$ ) sur la puissance thermique dissipée par la micropile ( $P_{th}$ ) moyennée sur tous les points de fonctionnement :

$$R_T = \frac{\Delta T}{P_{th}} \quad (1)$$

Ainsi un système dont la résistance thermique est élevée aura, pour une même quantité de chaleur générée, une température plus importante.

La puissance thermique dissipée par la micropile peut être définie de la façon suivante [16] :

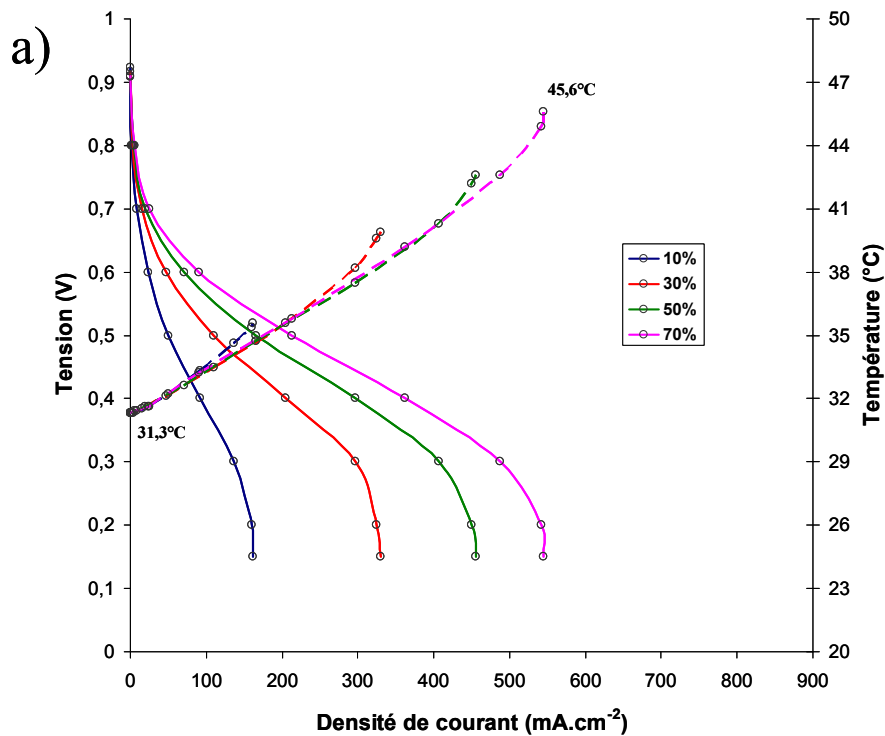
$$P_{th} = jA(E_{th} - E + \frac{H_{fg} x_{cH_2Oliq}}{2F}) \quad (2)$$

Paquin et al. [16] supposent que l'eau se trouve sous forme vapeur et utilise le PCI de la variation d'énergie libre de Gibbs pour calculer la tension à vide théorique. Le dernier terme de l'équation (2) représente la quantité de chaleur communiquée à la micropile lors de la condensation de l'eau. Ils ont montré que la puissance thermique dissipée par la condensation de l'eau était inférieure à 0,25 % de la puissance thermique totale et que l'on pouvait ainsi négliger ce terme, permettant de simplifier l'équation (2) de la façon suivante :

$$P_{th} = jA(E_{th} - E) \quad (3)$$

De plus ils ont montré que la puissance thermique dissipée du fait du réchauffement de l'hydrogène délivré à l'anode n'avait qu'un impact modéré sur l'équilibre thermique et ne représentait que 1 % de la perte totale du système permettant ainsi de la négliger. En supposant que l'eau est produite sous forme liquide, la tension à vide théorique sera égale à 1,23 V (PCS). A partir de l'équation (3) et des températures relevées pour chacun des points de fonctionnement de la micropile sur le graphique de la figure III-2 nous avons calculé la résistance thermique du packaging de la micropile lorsque celle-ci est en contact avec une plaque en acier de 150 cm<sup>2</sup>. La résistance thermique de la micropile placée dans cette configuration est égale à 1,7 K/W±0,2 et constituera notre référence.

Deux configurations différentes permettant d'augmenter la résistance thermique du packaging sont proposées : dans un cas la micropile est posée sur un bloc de mousse (a) relativement poreux pouvant être assimilée à une micropile suspendue dans l'air et dans un autre cas la micropile est mise en contact par l'intermédiaire d'une pâte thermique avec une plaque en verre (b) d'environ 100 cm<sup>2</sup> de surface. Dans les deux cas il s'agit de la même micropile que celle utilisée précédemment placée à nouveau dans une atmosphère à 30 °C. Les courbes obtenues pour les différentes humidités relatives sont présentées sur la figure III-18.



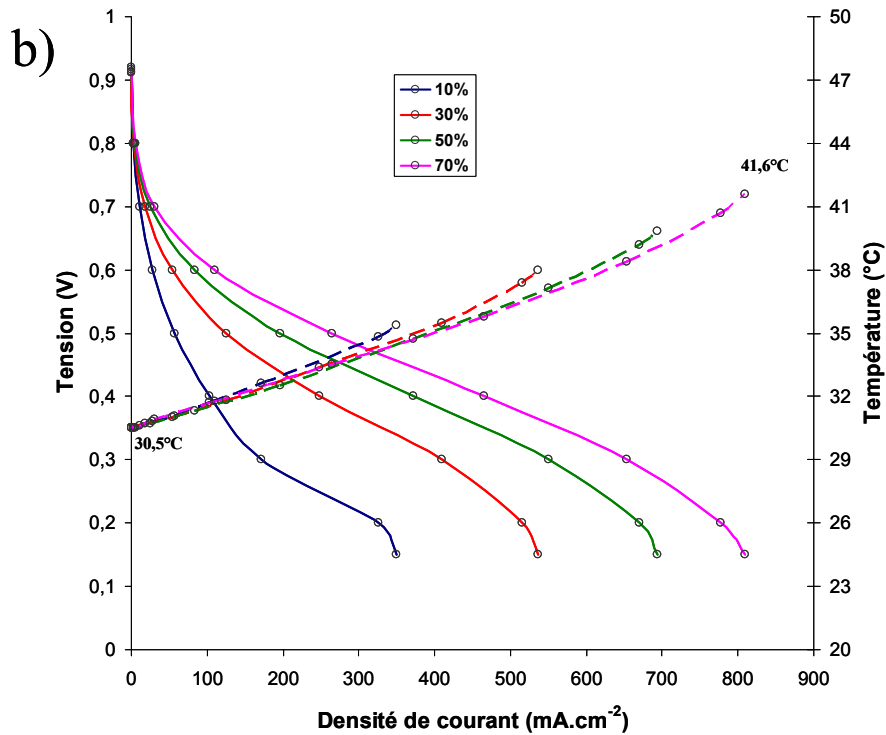


Figure III - 18 : Evolution des performances pour différentes résistances thermiques de packaging à une température de 30 °C, a) mousse, b) verre

Les résistances thermiques du packaging calculées lorsque la micropile est posée sur le support en mousse et le support en verre sont respectivement égales à  $24,4 \text{ K/W} \pm 0,2$  et  $12,9 \text{ K/W} \pm 1,9$ . Afin d'étudier l'état d'hydratation de la micropile dans chacun des deux cas nous allons dans un premier temps représenter sur la figure III-19 l'évolution de la résistance interne en fonction de la densité de courant pour chacune des humidités relatives.

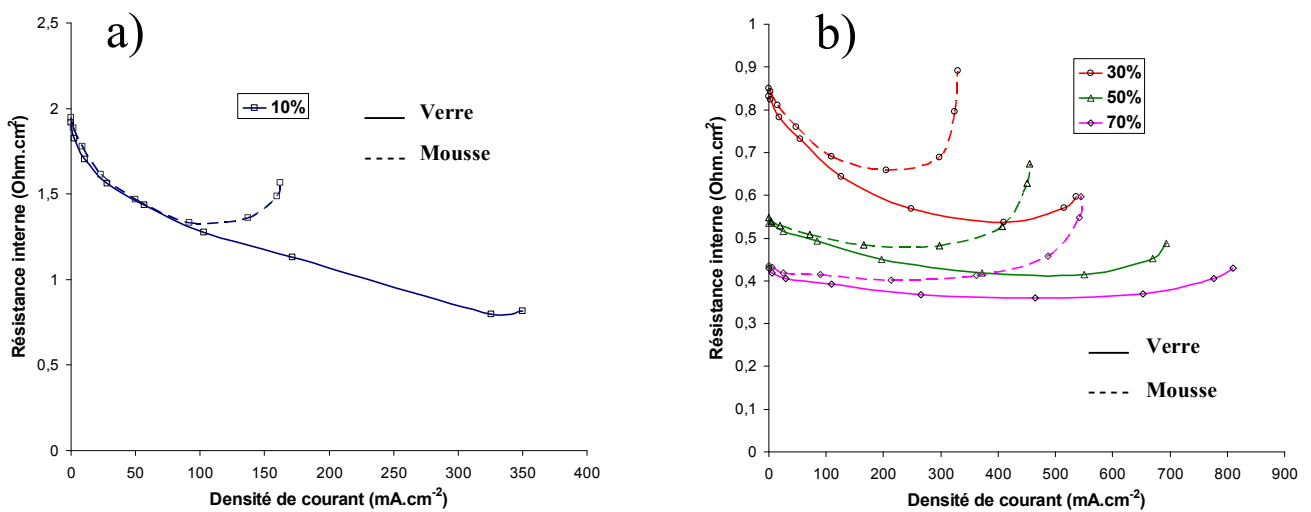


Figure III - 19 : Evolution de la résistance interne avec la densité de courant pour différentes humidités relatives à une température de 30 °C et différents supports de micropile

On constate sur la figure III-19 que plus la résistance thermique du packaging est importante et plus l'augmentation de la résistance interne avec la densité de courant l'est également. De plus, il apparaît que la densité de courant à partir de laquelle la résistance interne croît est d'autant plus faible que la résistance thermique du packaging est importante. On peut attribuer cette augmentation de la résistance interne à l'augmentation de l'assèchement de la micropile du fait d'un échauffement important de celle-ci [17] qui sera fonction de la résistance thermique du packaging. En effet, on peut voir sur la figure III-18 que pour une densité de courant donnée plus la résistance thermique est importante et plus la température de la micropile l'est également conduisant, aux faibles tensions, à une brusque chute des performances électriques. Ce que l'on peut également observer sur la figure III-19 c'est que quelle que soit la densité de courant et l'humidité relative à laquelle la micropile fonctionne celle-ci se trouve en état d'assèchement car la valeur de la résistance interne est toujours supérieures à celles enregistrées lors de l'expérience avec la plaque en acier dans la même configuration de température et d'humidité relative.

Nous allons reporter sur la figure III-20 les spectres obtenus pour des densités de courant inférieures (figure III-20a), supérieures (figure III-20b) et égales à la densité de courant pour laquelle la valeur de la résistance interne est minimale et ce pour une micropile fonctionnant à 30 % d'humidité relative sur un support en mousse.

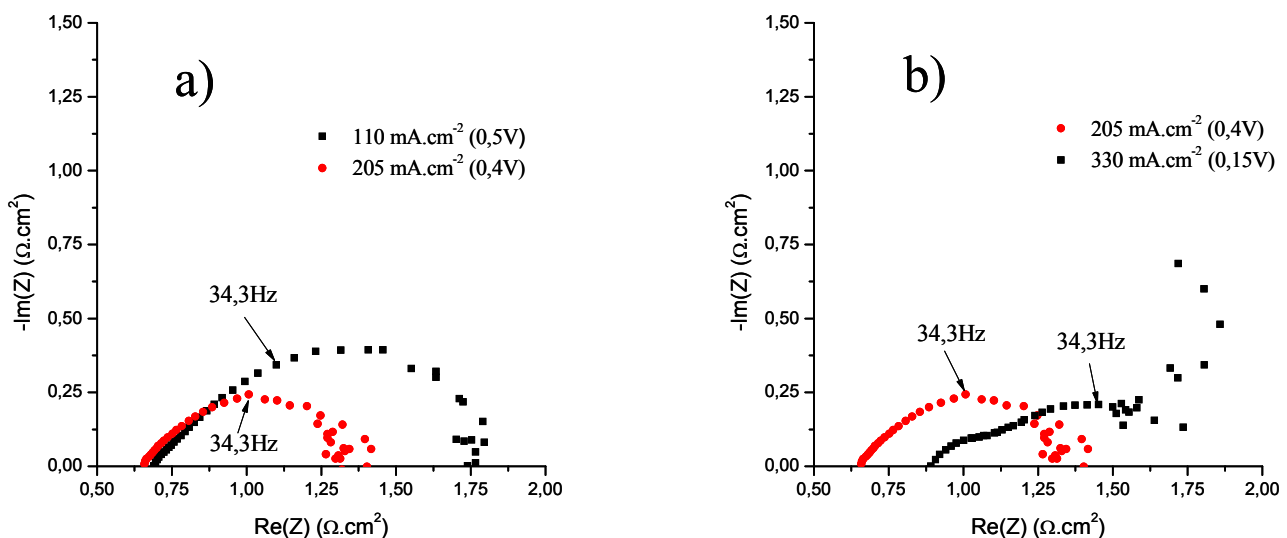


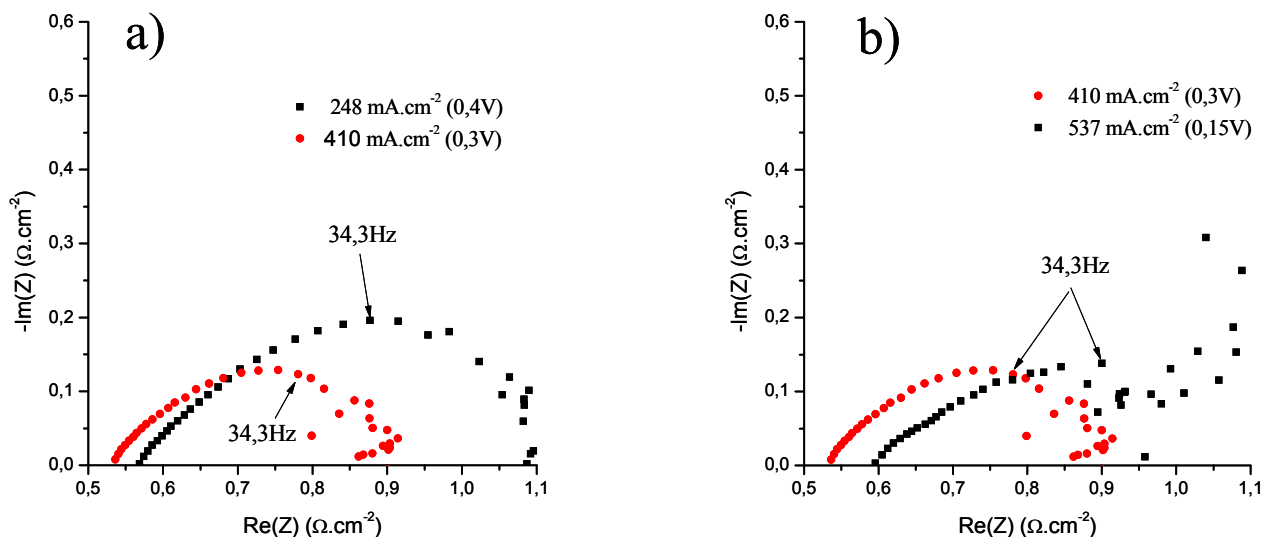
Figure III - 20 : Spectres d'impédance d'une micropile en contact avec un support en mousse fonctionnant dans une atmosphère à 30 % d'humidité relative et 30 °C

Sur la figure III-20a on observe une diminution de l'assèchement de la micropile lorsque la densité de courant augmente et ce malgré l'augmentation de la température de celle-ci (cf figure III-18a). Cette hydratation se traduit par la diminution simultanée de la résistance interne et de la résistance de polarisation. Au contraire sur la figure III-20b on



constate une augmentation de l'assèchement de la micropile avec l'augmentation du courant que l'on attribue à la fois à l'augmentation de l'évaporation de l'eau due à l'augmentation de la température de la pile et à l'augmentation de l'électro-osmose avec la densité de courant. Comme déjà évoqué précédemment, l'apparition d'un troisième arc de cercle caractéristique des problèmes de diffusion des espèces gazeuses au sein de la micropile ne peut être attribuée à un noyage de la micropile puisque à nouveau des densités de courant supérieures ont été enregistrées pour des humidités relatives plus élevées. Les phénomènes observés pour les autres humidités relatives explorées sont similaires à ceux observés à 30 % et ne seront pas présentés ici.

Comme on peut le voir sur la figure III-21 le comportement général observé lorsque la micropile est en contact avec le support en verre est similaire à celui observé lorsque celle-ci est en contact avec le support en mousse.



**Figure III - 21 : Spectres d'impédance d'une micropile en contact avec un support en verre fonctionnant dans une atmosphère à 30 % d'humidité relative et 30 °C**

Comme précédemment les phénomènes observés pour les autres humidités relatives étudiées sont similaires à ceux observés à 30 % d'humidité relative et ne seront pas présentés ici.

A la vue de ces résultats on comprend bien qu'il est nécessaire de trouver un compromis entre évacuation et conservation de la chaleur issue de la réaction électrochimique. En effet, à travers ces exemples on a vu qu'une résistance thermique de packaging trop élevée conduisait à un échauffement et à une élévation de la température de micropile trop importante pour assurer une hydratation optimale de la membrane et qu'au contraire une résistance thermique trop faible conduisait au noyage de la micropile aux fortes densités de courant. Ces conclusions vont bien entendu dépendre de la température et de l'humidité ambiante à

laquelle la micropile fonctionne. Ainsi, l'idéal serait qu'en fonction des conditions ambiantes la quantité de chaleur évacuée soit plus ou moins importante. Le fait que la régulation de la quantité de chaleur évacuée améliore fortement les performances suggère qu'il pourrait être intéressant même dans le cadre d'une application portable faible puissance (inférieure à 10 W) d'utiliser un ventilateur. Même si l'ajout d'un ventilateur ne nécessite pas forcément l'utilisation d'une puissance élevée cela complexifie grandement le système. En effet, cela implique non seulement l'ajout d'un auxiliaire permettant le diagnostic de l'état d'hydratation de la micropile [18] mais également l'ajout d'un auxiliaire capable de piloter le ventilateur en fonction de l'état d'hydratation de la micropile.

## 5.2. Influence du taux d'ouverture du capot

Plusieurs études ([19], [20]) se sont intéressées à l'influence du taux d'ouverture de la cathode sur les performances des piles à respiration. Jeong *et al.* [20] ont par exemple observé une augmentation de la résistance ohmique et des pertes d'activation avec l'augmentation du taux d'ouverture de la cathode, due à la fois à une plus faible conductivité ionique résultant d'un accroissement de l'évaporation de l'eau produite et à une résistance électrique plus importante résultant d'un allongement du chemin des électrons au travers de la couche de diffusion jusqu'au collecteur de courant cathodique. Il est cependant difficile dans ce cas de différencier les deux phénomènes ainsi que leurs contributions aux chutes de performances observées. Dans notre structure, le capot étant indépendant de la micropile, le fait de faire varier son taux d'ouverture n'influencera pas de façon directe la résistance des collecteurs comme c'est le cas dans les études précédemment citées. Ceci nous permettra de mettre en avant l'influence du taux d'ouverture uniquement sur la gestion de l'eau et des gaz. Trois différents taux d'ouverture ont été étudiés : 40 % (nous servant de référence cf. figure III-2), 5 % et 100 % (sans capot). Pour chacune des humidités relatives examinées nous avons réuni sur un même graphique les courbes obtenues dans les trois configurations. Chacune de ces études a été réalisées pour une micropile fonctionnant dans une atmosphère à 30 °C et avec un packaging de résistance thermique de 1,5 K/W (plaque en acier).

Sur la figure III-22 nous avons représenté les courbes de polarisation (a) ainsi que les résistances internes (b) obtenues lorsque la micropile fonctionne à 10 % d'humidité relative. On constate que selon le taux d'ouverture du capot le comportement de la micropile est différent. En effet, on peut voir sur la figure III-22a qu'à 100 % de taux d'ouverture les densités de courant enregistrées sont relativement faibles et correspondent à des résistances internes élevées (figure III-22b) traduisant un assèchement important de la micropile dans cette configuration. Effectivement, plus le taux d'ouverture sera élevé et plus la quantité d'eau évaporée sera importante conduisant dans ce cas à un assèchement de la membrane. Au contraire pour un taux d'ouverture de 5 % on observe sur la courbe de polarisation un problème de diffusion pour des densités de courant supérieures à 300 mA.cm<sup>-2</sup>. Lorsqu'on s'intéresse aux valeurs des résistances internes enregistrées dans cette configuration pour ces densités de courant on constate qu'elles sont stables et relativement faibles traduisant une bonne hydratation de la membrane. Concernant les problèmes d'accessibilité de l'oxygène

observés sur la courbe de polarisation enregistrée avec un capot à 5 % de taux d'ouverture, plusieurs possibilités sont à envisager : la diffusion des gaz est soit limitée par le faible taux d'ouverture du capot soit par la présence d'eau liquide au sein de la cathode. Afin de discriminer l'une ou l'autre des hypothèses nous allons faire fonctionner la micropile à une température de 45 °C et une humidité relative de 10 % tout en gardant le même taux d'ouverture du capot.

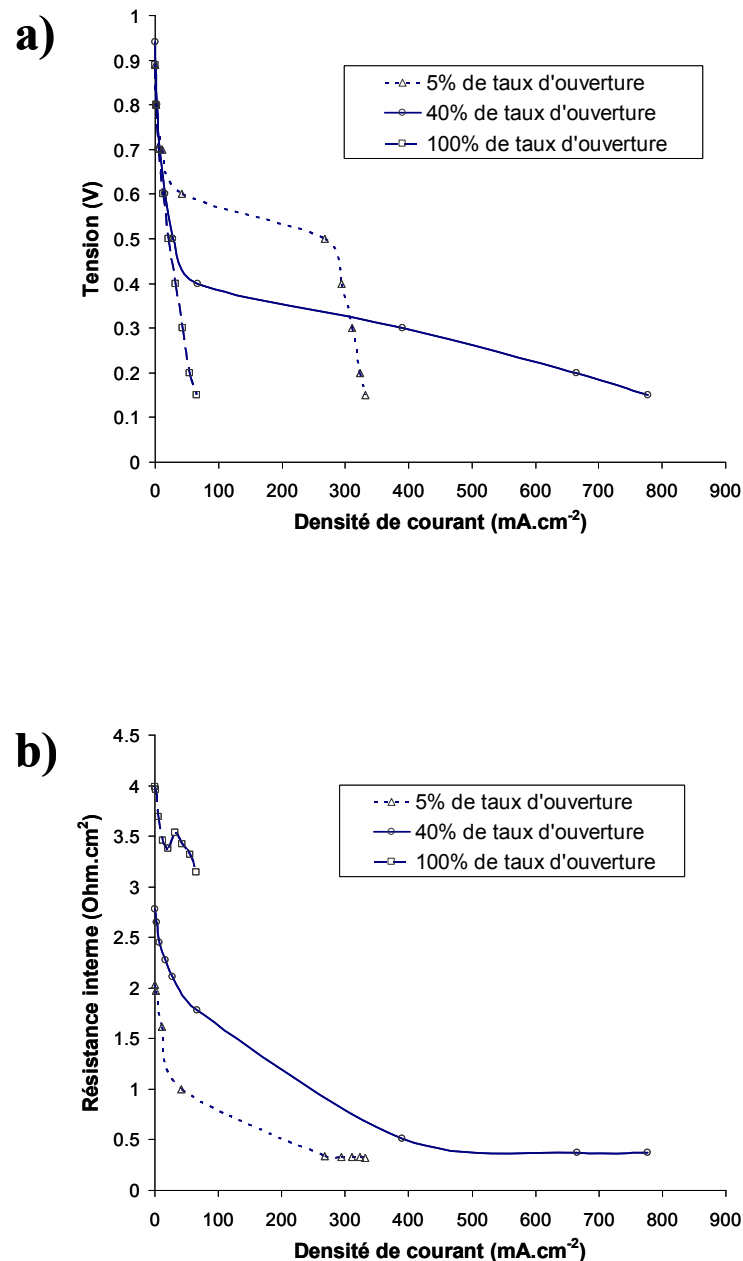
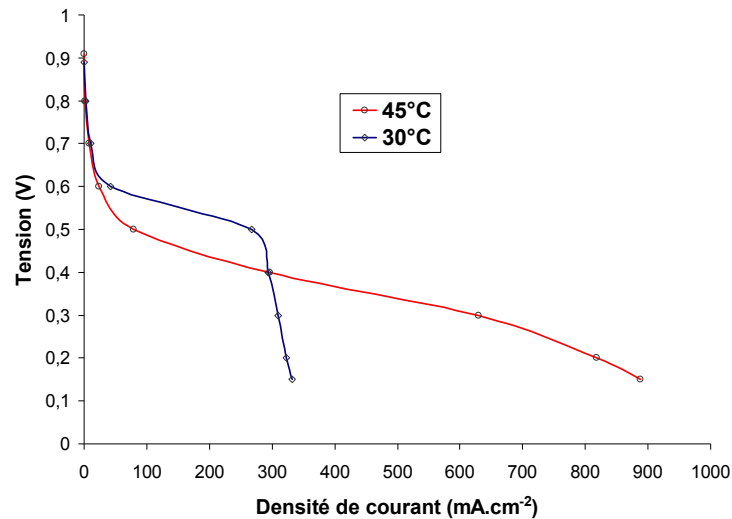


Figure III - 22 : Influence du taux d'ouverture sur le comportement d'une micropile fonctionnant à 10 % d'humidité relative et à 30 °C, a) I-V, b) résistance interne

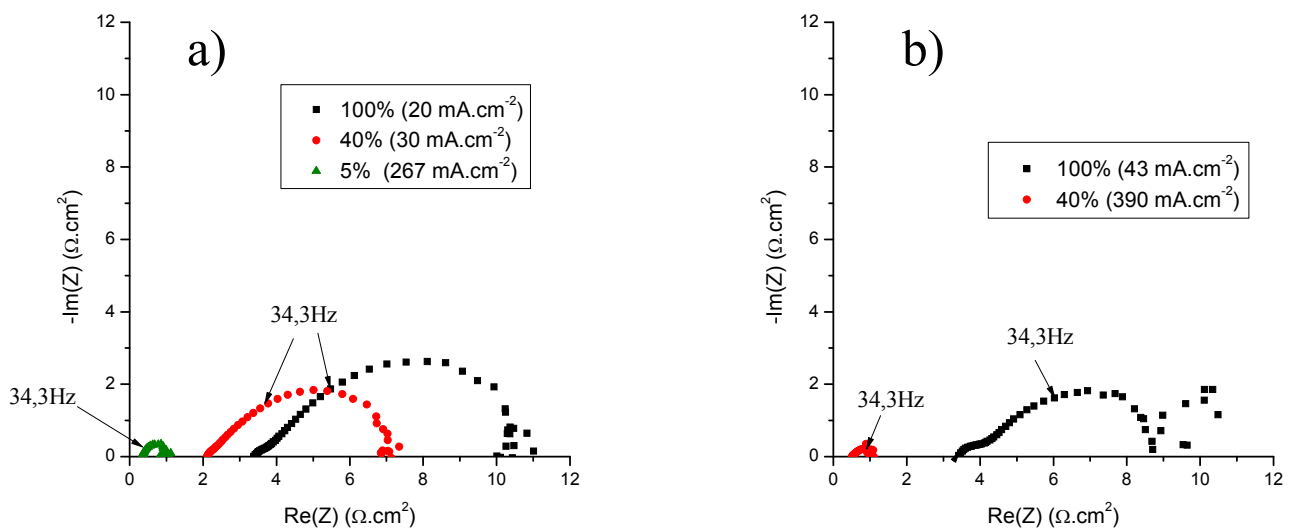
En augmentant la température de fonctionnement de la micropile l'évaporation de l'eau va augmenter et s'il s'agit d'un problème de noyage le courant limite à partir duquel on observera l'inflexion de la courbe de polarisation caractéristique d'un problème de diffusion

augmentera. Comme on peut l'observer sur la figure III-23 la densité de courant maximale obtenue lorsque la micropile fonctionne à 45 °C est supérieure à celle obtenue lorsque celle-ci fonctionne à 30 °C confirmant le fait que le problème de diffusion observé provient effectivement du noyage de la micropile.



**Figure III - 23 : Comparaison des courbes de polarisation obtenues à 30 °C et à 45 °C pour un taux d'ouverture de 5 % et une humidité relative de 10 %**

Afin de mieux visualiser l'évolution de l'hydratation de la micropile en fonction du taux d'ouverture du capot nous allons représenter sur la figure III-24 les spectres d'impédance obtenues pour une tension de 0,5 V et de 0,3 V lorsque la micropile fonctionne dans une atmosphère à 10 % d'humidité relative et à une température de 30 °C. On peut voir sur le graphique de la figure III-24a une diminution simultanée de la résistance interne et de la résistance de polarisation avec la diminution du taux d'ouverture reflétant une amélioration de l'hydratation de la micropile. Sur la figure III-24b seuls les spectres correspondant à 100 % et 40 % de taux d'ouverture sont représentés car une forte dispersion est observée sur les points basses fréquences (à partir de 8Hz) du spectre obtenu pour 5 % de taux d'ouverture que l'on attribue à un noyage prononcé de la micropile (non stationnarité du point de fonctionnement) [21]. La forte valeur de résistance interne observée sur le spectre d'impédance obtenu pour un taux d'ouverture de 100 % indique un assèchement important de la micropile dans ce cas. Comme observé sur la figure III-24a on constate une amélioration de l'hydratation de la pile avec la diminution du taux d'ouverture du capot. Ainsi selon le taux d'ouverture du capot, pour une même température et humidité relative, l'état d'hydratation de la micropile peut varier.



**Figure III - 24 : Evolution des spectres d'impédance en fonction du taux d'ouverture du capot pour une humidité relative de 10 % et une température de 30 °C : a) 0,5V, b) 0,3V**

Sur la figure III-25 nous avons réuni les différents graphiques obtenus pour chacune des humidités relatives. On constate, pour un taux d'ouverture de 5 %, qu'avec l'augmentation de l'humidité relative le noyage de la micropile apparaît pour des densités de courant de plus en plus faibles. En effet du fait d'une diminution de l'évaporation avec l'augmentation de l'humidité relative la quantité d'eau liquide présente dans le volume et en surface de la cathode est plus importante pour une même densité de courant. Un phénomène similaire est observé pour un taux d'ouverture de 40 % (cf. figure III-6). Concernant le taux d'ouverture de 100 % nous avons représenté sur la figure III-26 les spectres d'impédance enregistrés pour une tension de 0,5 V (a) et de 0,3 V (b) afin de suivre l'évolution de l'état d'hydratation de la micropile avec l'humidité relative. On constate sur la figure III-26a une diminution conjointe de la résistance interne et de la résistance de polarisation avec l'augmentation de l'humidité relative, caractérisant l'hydratation de la micropile lorsque celle-ci fonctionne à une tension de 0,5 V. Pour des raisons d'échelle le spectre obtenu à 10 % d'humidité relative pour une tension de 0,3V n'est pas représenté sur la figure III-26b (on le retrouve cependant sur la figure III-24b). A nouveau on constate une amélioration de l'hydratation de la micropile avec l'augmentation de l'humidité relative (diminution de la valeur de la résistance interne). Cependant on observe sur le spectre d'impédance une augmentation de la dispersion des points très basses fréquences suggérant un noyage de la micropile.

Au travers de ces différents exemples nous avons pu voir l'importance du taux d'ouverture du capot sur la gestion de l'eau. Il ressort de cette étude qu'un faible taux d'ouverture est bénéfique lorsque la micropile fonctionne dans un environnement dont l'humidité relative est faible ou dont la température est trop importante et qu'au contraire l'augmentation du taux d'ouverture permet de diminuer fortement le noyage aux fortes humidités relatives.

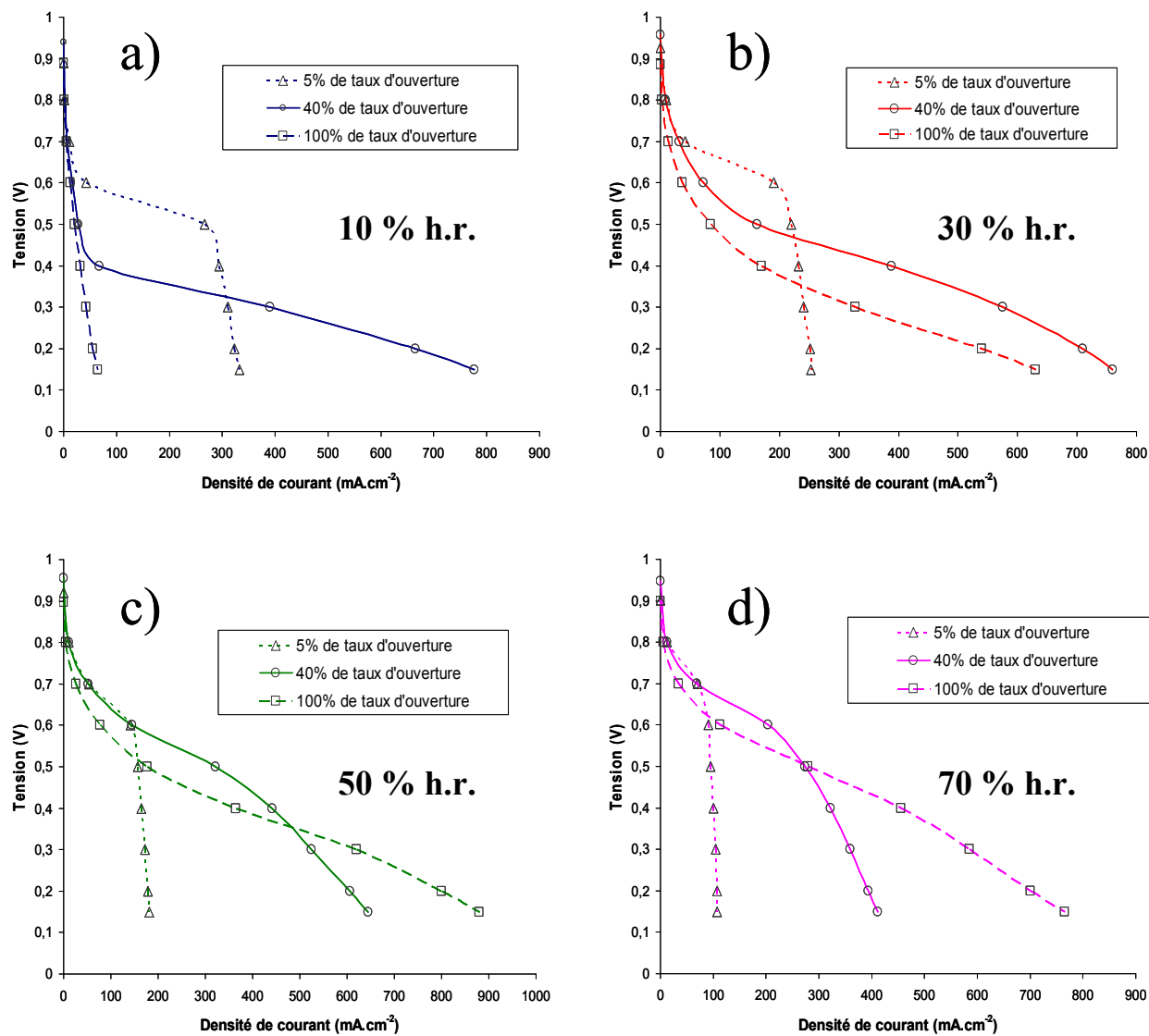


Figure III - 25 : Evolution des courbes de polarisation en fonction de l'humidité relative pour différentes configurations de capot à 30 °C : a) 10 % h.r., b) 30 % h.r., c) 50 % h.r., d) 70 % h.r

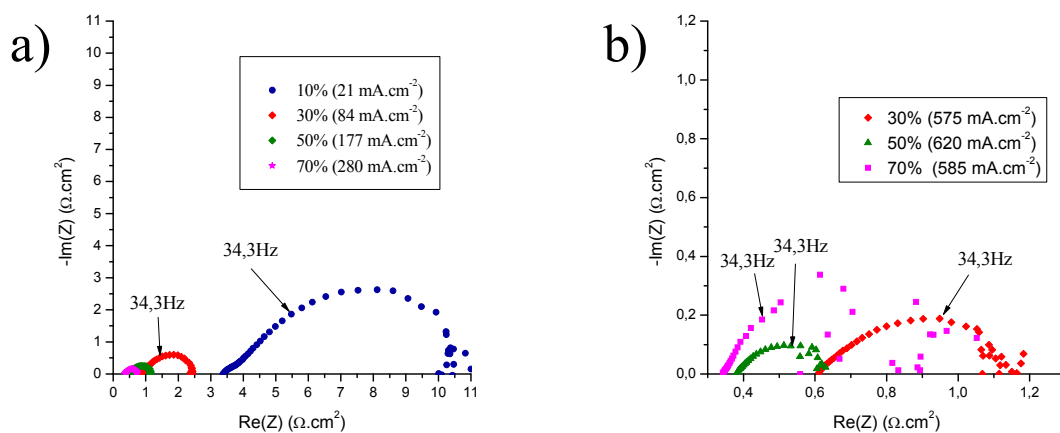


Figure III - 26 : Evolution des spectres d'impédance avec l'humidité relative lorsque la micropile fonctionne avec un taux d'ouverture de 100 % à une température de 30 °C : a) 0,5 V, b) 0,3 V

Nous avons vu au cours du chapitre I que différents systèmes ont été mis au point pour gérer l'eau au sein d'une pile à combustible. Nous proposons à l'issue de l'étude réalisée sur l'influence du taux d'ouverture sur le comportement des micropiles, un système de capot à taux d'ouverture variable [22] permettant de gérer aussi bien le noyage que l'assèchement de la micropile. En effet, à la vue de ces résultats on comprend bien qu'en faisant varier le taux d'ouverture du capot nous sommes capables de maintenir une hydratation adéquate de la micropile pour différentes conditions atmosphériques. Une étude complémentaire a été réalisée sur le démarrage d'une micropile en état d'assèchement et est présentée ici.

Afin que la micropile se trouve dans un état d'assèchement poussé elle est placée sur une plaque chauffante à une température de 60 °C pendant trois heures. De plus la micropile est alimentée avec de l'hydrogène sec. Deux expériences différentes ont été réalisées sur une même micropile fonctionnant sur une plaque chauffante maintenue à 60 °C : dans une première expérience la micropile fonctionne avec un capot à 40 % d'ouverture et dans une seconde expérience ce capot est fermé à l'aide d'un morceau de scotch. De façon à s'assurer de l'état d'assèchement de la micropile, des mesures de résistance interne à l'OCP sont effectuées avant chaque expérience (résistance interne mesurée à environ 8  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  dans les deux cas). Une tension de 0,15 V est appliquée pour les deux expériences. Les courbes de l'évolution de la densité de courant en fonction du temps enregistrées pour chacune des expériences sont réunies sur le graphique de la figure III-27. On peut voir dans les deux cas que du fait d'un assèchement important de la micropile la densité de courant au démarrage est extrêmement faible (0,015  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Par ailleurs cette valeur de densité de courant est conservée tout au long de l'expérience pour la micropile dont le capot est ouvert. Ceci est dû au fait que la micropile ne parvient pas à s'hydrater. Concernant la micropile dont le capot est fermé on constate que durant les deux premières minutes la densité de courant évolue très peu. Puis, on constate une augmentation progressive de la densité de courant due à l'augmentation de l'humidité relative au sein du capot provenant de l'eau produite par la micropile. Ainsi, l'eau produite par la micropile permet en la maintenant dans un espace clos son auto-hydratation. Après huit minutes de fonctionnement on observe une légère diminution de la densité de courant traduisant un manque d'apport en oxygène. C'est à ce moment que l'ouverture du capot est réalisée et on peut voir une brusque augmentation de la densité de courant (important apport d'oxygène lors de l'ouverture du capot) suivi d'une stabilisation progressive jusqu'à environ 800  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Ainsi grâce à un tel système même lorsque la micropile se situe dans un état d'assèchement prononcé il est possible de la démarrer. On voit cependant que le temps de démarrage est relativement lent (environ huit minutes) et difficilement compatible avec le temps de démarrage actuel d'un téléphone. Cependant on se situe dans la limite haute de température de fonctionnement décrit par le cahier des charges de la micropile (la micropile devant être capable de fonctionner entre -20 °C et +60 °C). De plus le fait de fonctionner avec de l'hydrogène humide devrait encore diminuer le temps de démarrage.

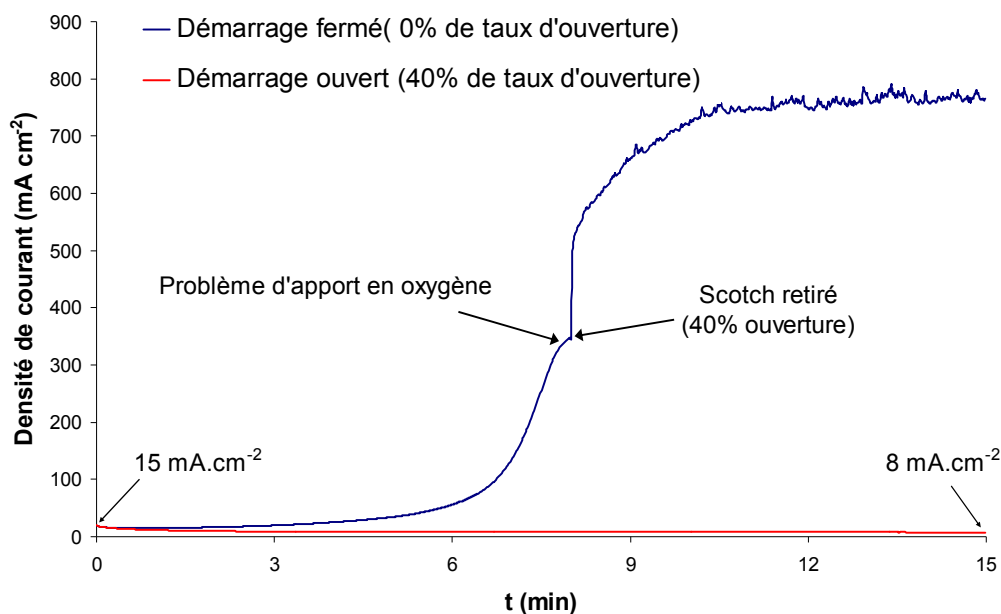


Figure III - 27 : Démarrage d'une pile dans un état d'assèchement à une tension de 0,15 V à 60 °C.

## 6. Conclusion

Du fait d'une application nomade la micropile sera amenée à fonctionner dans diverses conditions atmosphériques. Or, nous avons vu que l'humidité relative et la température ambiante constituent deux paramètres clé de la gestion de l'eau au sein des micropiles. En effet, une température de fonctionnement trop importante ou une humidité relative trop faible conduisent à un assèchement de la micropile et à une diminution de ses performances. Nous avons également mis en avant que l'utilisation d'hydrogène humide permet de compenser en partie et dans certaines conditions uniquement l'assèchement de la micropile. Nous avons vu au contraire que pour des températures de fonctionnement plus faibles et des humidités relatives plus élevées la micropile se trouvait en situation de noyage. La spectroscopie d'impédance nous a permis de diagnostiquer l'état d'hydratation de la micropile et de mettre en avant l'influence des différents paramètres sur les transferts d'eau au sein de la micropile. Il a également été montré l'influence de la résistance thermique sur la gestion de l'eau et le fait que malgré la complexification du système il serait utile d'ajouter certains auxiliaires à la micropile permettant de réguler la température de celle-ci. En effet, vu les importantes chutes de performances observées dans certaines conditions de fonctionnement il n'est pas inenvisageable de perdre une faible partie de la puissance fournie par la micropile pour l'alimentation d'auxiliaires. Un autre point important qui a été mis en avant ici est l'importance du taux d'ouverture du capot sur la gestion de l'eau et la possibilité de prévenir, pour certaines conditions atmosphériques, le noyage ou l'assèchement de la micropile en faisant varier le taux d'ouverture du capot. Grâce à ce système le démarrage d'une micropile dans un état d'assèchement poussé a été réalisé.



Ainsi au travers de ces différentes expériences nous avons pu prendre conscience de la difficulté à maintenir le fragile équilibre entre noyage et assèchement de la pile.

## B. Influence de la structure de la cathode sur la gestion de l'eau et de l'air au sein des micropiles à combustible

### 1. Caractérisation morphologique de la cathode

#### 1.1. Le collecteur cathodique

##### 1.1.1. Microscopies

Le microscope optique est une méthode simple à mettre en œuvre pour visualiser des objets de taille réduite. Bien que limité en résolution par rapport aux méthodes électroniques, il constitue une première approche dans la caractérisation d'un matériau. Sur la figure III-28 est présentée une photo de la surface du collecteur cathodique prise à l'aide d'un microscope optique.

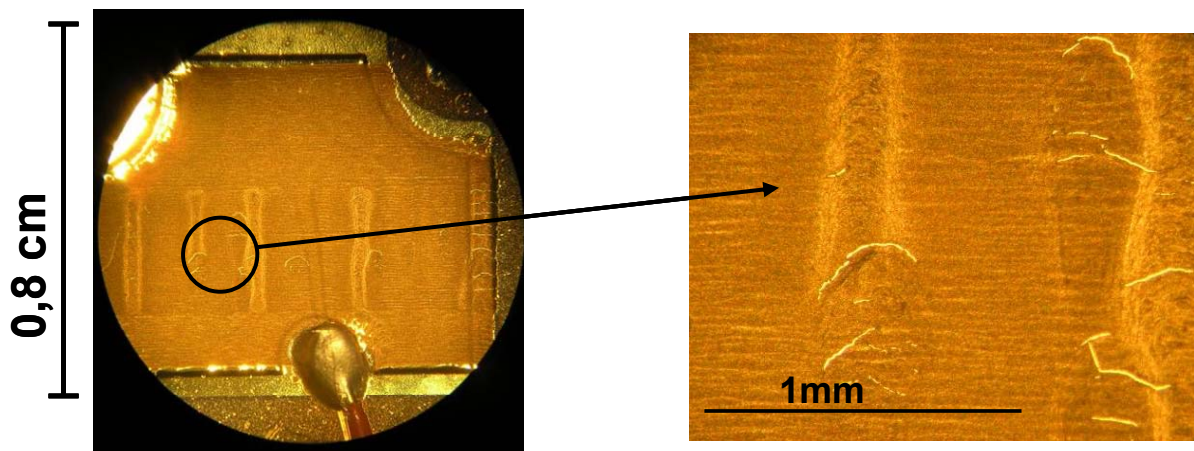


Figure III - 28 : Photos du collecteur cathodique prise à l'aide d'un microscope optique

On peut voir sur le collecteur cathodique l'existence de microfissures localisées. Ces microfissures sont réparties de façon aléatoire sur la surface et sont relativement peu nombreuses. De façon à visualiser plus en détails la surface du collecteur cathodique, nous allons réaliser des photos à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Une première zone sans craquelures va tout d'abord être étudiée. On peut voir sur la figure III-29 que la couche d'or se compose d'agglomérats d'environ  $0,25 \mu\text{m}$  de diamètre. De plus on constate que la couche est relativement dense et ne présente qu'une très faible porosité ouverte estimée (par comptage) à moins de 5 % de la surface totale. Malgré une si faible porosité l'oxygène parvient tout de même à diffuser jusqu'à la couche active. Cependant, si l'on compare la taille

des pores du collecteur cathodique à la dimension des canaux d'approvisionnements en hydrogène on comprend que les problèmes de diffusion apparaissent préférentiellement à la cathode. Une vue en coupe du collecteur cathodique est présentée sur la figure III-29b. On peut voir que l'épaisseur de la couche d'or est d'environ 0,5  $\mu\text{m}$  et que les dendrites qui la composent sont relativement denses. Ainsi le passage de l'oxygène ne peut se faire qu'entre les dendrites. L'influence de l'épaisseur du collecteur cathodique sur les performances sera étudiée au cours du prochain chapitre.

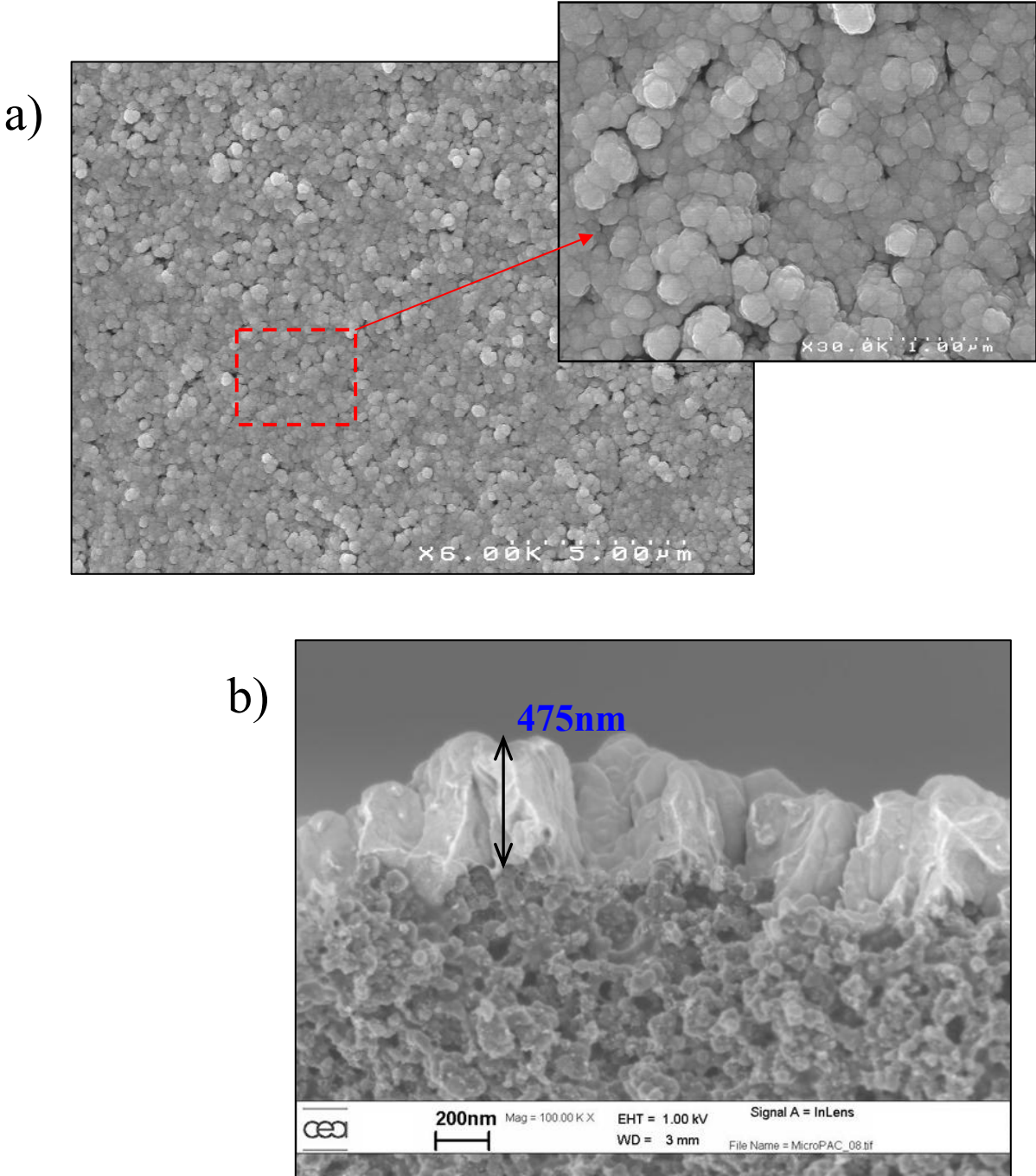
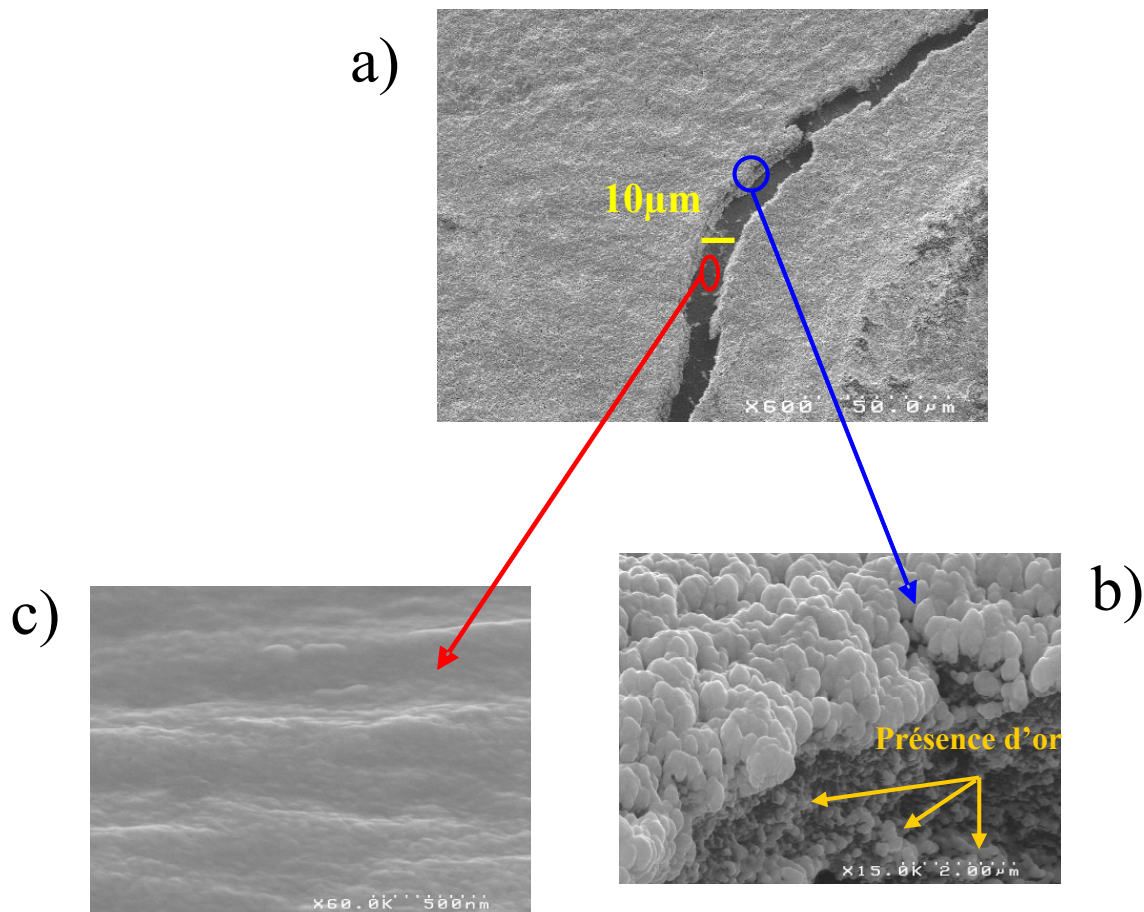


Figure III - 29 : Photos M.E.B. du collecteur cathodique

Une seconde zone comportant des craquelures est présentée sur la figure III-30a. On constate que la largeur des craquelures est d'environ 10  $\mu\text{m}$ . La présence d'or (tâches blanches) sur le flanc des craquelures est visible sur la figure III-30b. La figure III-30c représente une photo M.E.B. prise au fond d'une craquelure. Des micros analyses chimiques ont été réalisées par spectroscopie dispersive des rayons X (EDX) et il est apparu que la couche formant le fond de la craquelure était composée d'or.



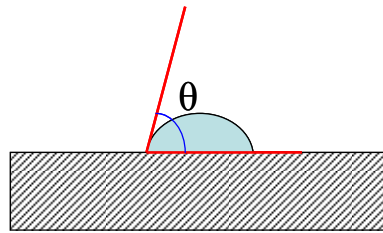
**Figure III - 30 : Photos M.E.B. d'une craquelure dans la cathode**

Il a été observé, que les craquelures apparaissent lors du séchage de l'encre expliquant la présence d'or au sein des craquelures. Contrairement à la couche d'or déposée sur l'encre catalytique la couche d'or présente au fond de la craquelure est relativement lisse. Ceci provient du fait que lors de la formation des craquelures, la couche d'encre cathodique se fissure sur toute l'épaisseur laissant apparaître la membrane Nafion. Ces craquelures ont une profondeur d'environ 20  $\mu\text{m}$ .

### 1.1.2. Mesure d'angle de contact

La mesure d'angle de contact permet d'évaluer l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Une goutte est déposée sur le matériau à caractériser et on appelle

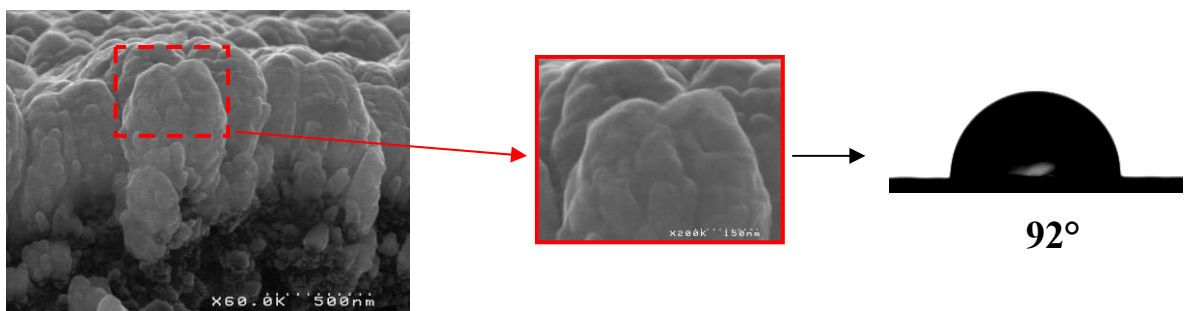
angle de contact ( $\theta$ ), l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide comme présenté sur la figure III-31.



**Figure III - 31 : Principe de la mesure d'angle de goutte**

Ainsi, en utilisant de l'eau comme liquide on est capable de déterminer le caractère hydrophobe ou hydrophile d'un matériau. Cependant ce genre de mesure s'effectue généralement sur des matériaux denses et plats et peut poser des problèmes lorsque le matériau à caractériser est poreux [23]. En effet, si le matériau poreux est sec et hydrophile, le fluide mouillant risque d'envahir les pores et l'équilibre ne sera atteint que lorsque les pores seront saturés. Ainsi, il est nécessaire d'effectuer les mesures sur un matériau poreux saturé. Il est cependant difficile de juger de la saturation d'un matériau, c'est pourquoi les mesures d'angle de contact sur milieu poreux ne permettront de ne donner qu'un ordre de grandeur et non une valeur exacte. Il est à noter que sur des matériaux hydrophobes l'exactitude des résultats est meilleure étant donné que l'eau ne pénètre pas à l'intérieur du milieu poreux.

Afin de réaliser les mesures, une goutte d'eau désionisée de volume 1,5  $\mu\text{L}$  est déposée sur le collecteur cathodique d'une pile à l'aide d'une microseringue.



**Figure III - 32 : Mesure d'angle de contact sur le collecteur cathodique d'une micropile à combustible**

Trois mesures d'angles de contact sont ainsi réalisées à différents endroits sur le collecteur cathodique. Les valeurs d'angles de contact mesurées sont : 91°, 94° et 92°, soit une moyenne d'environ 92°. Gupta *et al.* [24] ont effectué des mesures d'angle de contact sur un échantillon d'or ultralisse et ont trouvé que celui-ci était hydrophile avec un angle de contact de 71°. Cependant, l'effet de la rugosité de la surface rend délicat les comparaisons entre les mesures. En effet, on peut voir sur la photo de la figure III-32 que notre couche d'or est relativement rugueuse. Or, pour une surface chimiquement homogène avec un facteur de

rugosité  $r$  l'angle de contact  $\theta$  mesuré est relié à l'angle de contact réel  $\theta_{réel}$  sur une surface lisse par [24] :

$$\cos \theta = r \cos \theta_{réel} \quad (4)$$

Ainsi la rugosité doit augmenter les angles de contact supérieurs à  $90^\circ$  et diminuer les angles de contact inférieurs à  $90^\circ$  [24], [25]. Cependant l'angle de contact que l'on a mesuré pour le collecteur cathodique de notre micropile est supérieur à l'angle de contact observé par Gupta *et al.* [24] pour une surface d'or ultraslisée. Cela implique que l'eau pénètre à travers la couche d'or jusqu'à la couche active et que l'on ne mesure pas que l'angle de contact du collecteur cathodique mais celui du matériau composite Or/encre. On voit à travers cet exemple la difficulté de mesurer l'angle de contact sur des couches poreuses, difficulté d'autant plus accrue que cette couche poreuse fait partie d'un empilement de différentes couches poreuses.

## 1.2. La couche d'encre cathodique

### 1.2.1. Microscopies

Nous allons nous intéresser à la structure de la couche d'encre cathodique en effectuant des observations par M.E.B.. Un zoom a été réalisé sur la couche d'encre cathodique et est présenté sur la figure III-33. On peut voir l'existence de deux réseaux de pores distincts avec des pores de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre (cercle rouge) et des pores de diamètres plus faibles de l'ordre d'une dizaine de nanomètres (cercle bleu). Lorsqu'on augmente encore le grossissement on voit apparaître les grains de platine (points blancs) présents sur les agrégats de carbone (figure III-34a).

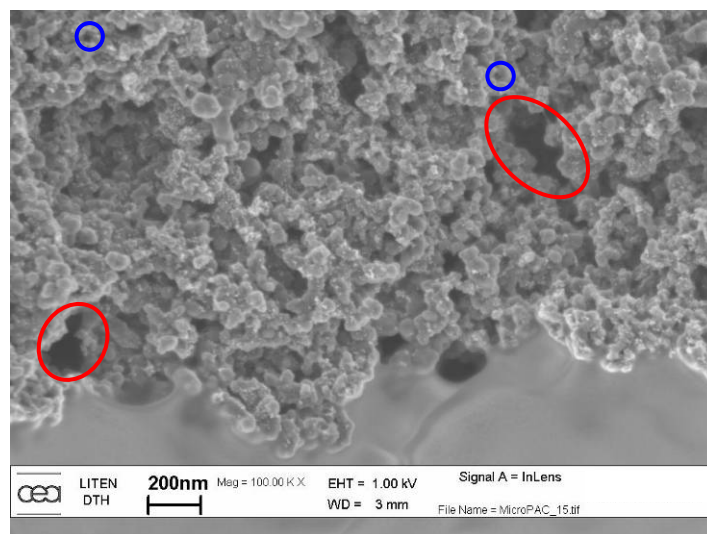
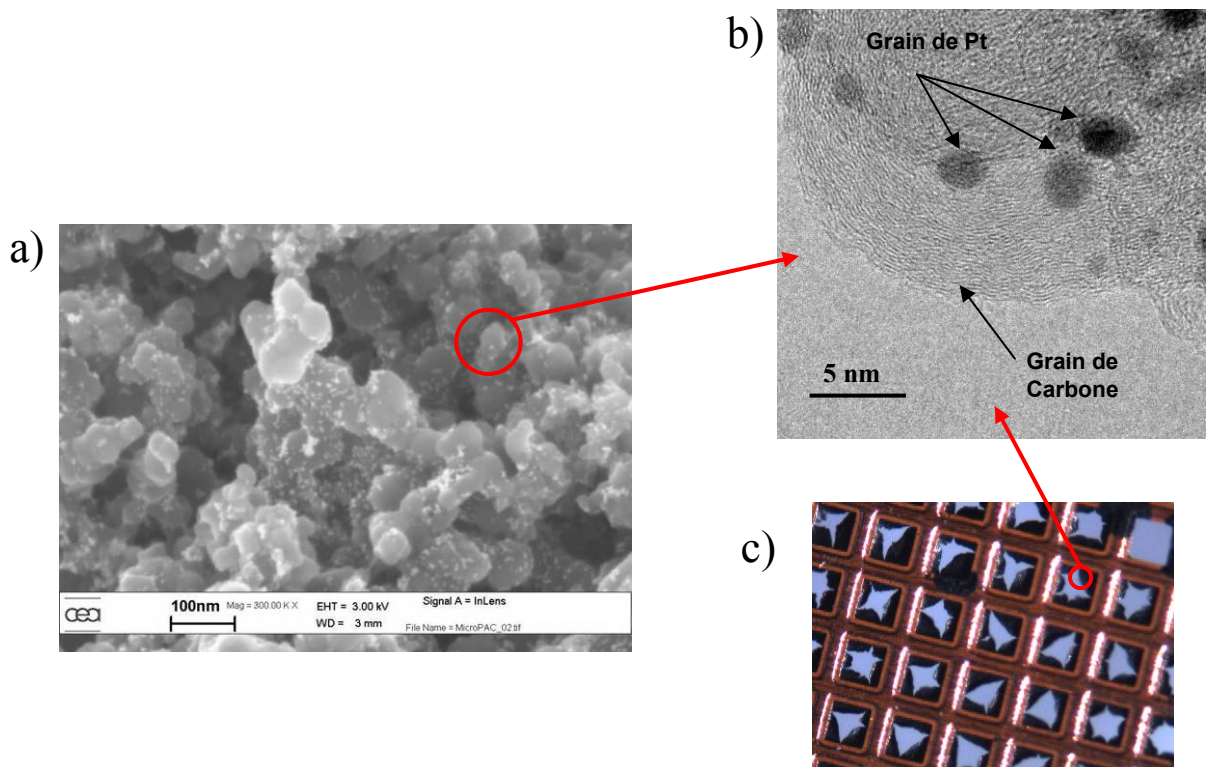


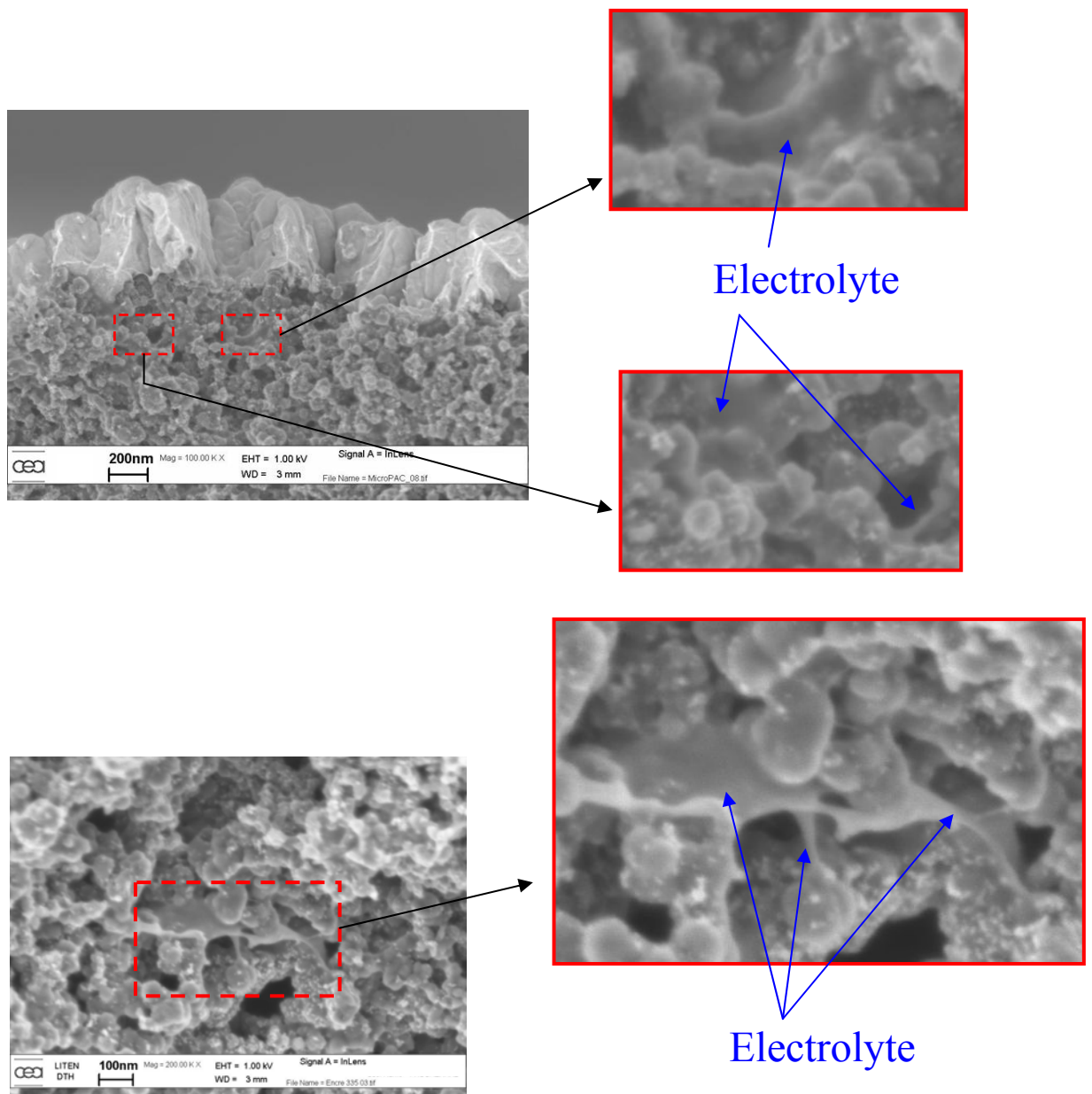
Figure III - 33 : Structure de la couche d'encre cathodique



**Figure III - 34 : Zoom sur la couche d'encre cathodique, a) photo M.E.B., b) photo T.E.M., c) grille de cuivre pour visualisation T.E.M.**

Le T.E.M. (microscopie à transmission) ayant une meilleure résolution que le M.E.B., des clichés ont été réalisés afin de visualiser plus en détail ces grains de platine (figure III-34b). L'inconvénient du T.E.M. est qu'il nécessite l'utilisation d'échantillons d'épaisseurs relativement faibles (environ 100 nm) pour permettre la transmission du faisceau d'électrons. Pour ce faire nous avons déposé par impression de l'encre sur une grille de cuivre et comme on peut le voir sur la figure III-34c la couche d'encre n'étant pas continue, les extrémités de cette couche sont suffisamment fines pour pouvoir être observées au T.E.M.. Sur l'image T.E.M. on aperçoit les grains de carbone caractérisés par une structure en « pelure d'oignon » [26] et les grains de platine correspondant aux tâches noires dont le diamètre est d'environ 3 nm. On constate cependant sur la figure III-34a l'existence d'agglomérats de platine dont le diamètre peut aller jusqu'à une dizaine de nanomètres.

Nous avons vu au cours du premier chapitre que la couche active est réalisée à partir d'un mélange de carbone platiné et d'électrolyte. En effet, l'ajout d'électrolyte dans la couche active permet d'une part de rendre l'électrode active dans tout son volume et non pas seulement à proximité de la membrane (augmentation du nombre de points triples) et d'autre part d'assurer une certaine cohésion mécanique entre les agrégats de carbone. Il est cependant difficile d'observer cet électrolyte au sein de la couche active par des méthodes de microscopie du fait de son instabilité sous le faisceau d'électrons [27], c'est pourquoi nous avons diminué la puissance du faisceau d'électrons à 1kV.



**Figure III - 35 : Visualisation de l'électrolyte au sein de la couche active**

On peut voir sur la figure III-35 que l'électrolyte enrobe certains agrégats de carbone/platine permettant effectivement d'augmenter le nombre de points triples. Cependant, on constate également que certains pores sont obstrués par l'électrolyte entraînant une diminution de la diffusion des gaz au travers de la couche active. Ainsi comme présenté au cours du premier chapitre, la quantité d'électrolyte présente dans la couche active doit être suffisante pour assurer une bonne conductivité protonique mais pas trop importante afin de conserver à la fois une bonne conductivité électrique et une bonne diffusion des gaz.

### 1.2.2. Porosimétrie mercure

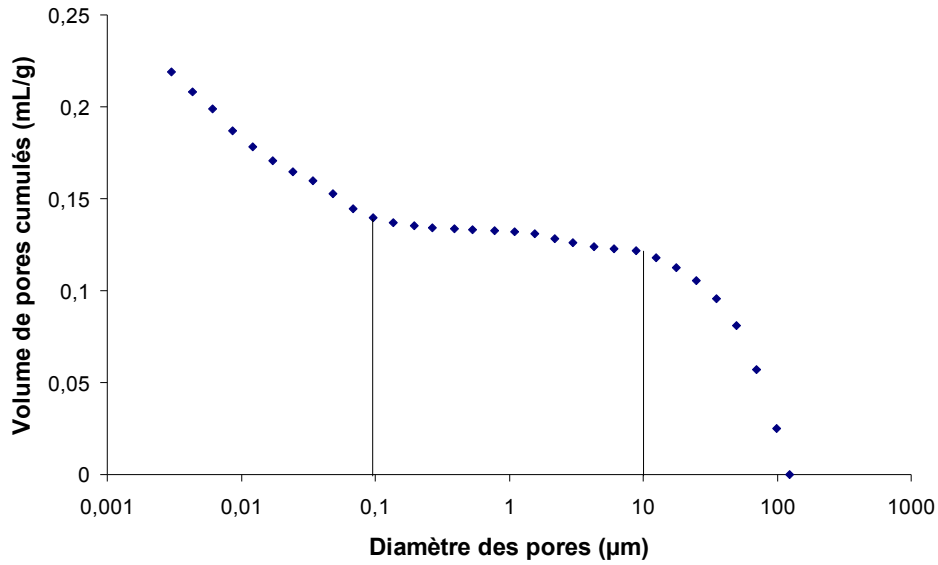
Afin de confirmer les observations M.E.B. des mesures de porosité sont réalisées à l'aide d'un porosimètre mercure. Cette technique repose sur le fait qu'un liquide non mouillant ne peut pénétrer au sein d'un pore que sous l'effet d'une force extérieure (pression appliquée). La pression  $P$  à appliquer est inversement proportionnelle au rayon du pore  $r_{\text{pore}}$  que l'on souhaite déterminer et est donnée par l'équation de Washburn [28].

$$P = -\frac{2\gamma \cos \theta}{r_{\text{pore}}} \quad (5)$$

Le liquide généralement choisi pour réaliser l'intrusion à l'intérieur du matériau est du mercure. Il est communément admis de prendre  $\gamma = 485 \text{ dyn.cm}^{-1}$  (tension de surface) et  $\theta = 140^\circ$  (angle de contact). A l'exception de certains métaux (ex : or) formant des amalgames avec le mercure, la plupart des matériaux peut être étudiée et ce sous différentes formes (poudres non compactées, billes,...). Cette méthode permet des mesures rapides sur une large gamme de diamètre de pores dépendant de l'appareil utilisé. Il s'agit cependant d'une méthode destructive. De plus, l'équation proposée par Washburn ne s'applique que pour des pores cylindriques ce qui est peu représentatif de la réalité. (cf. figure III-33).

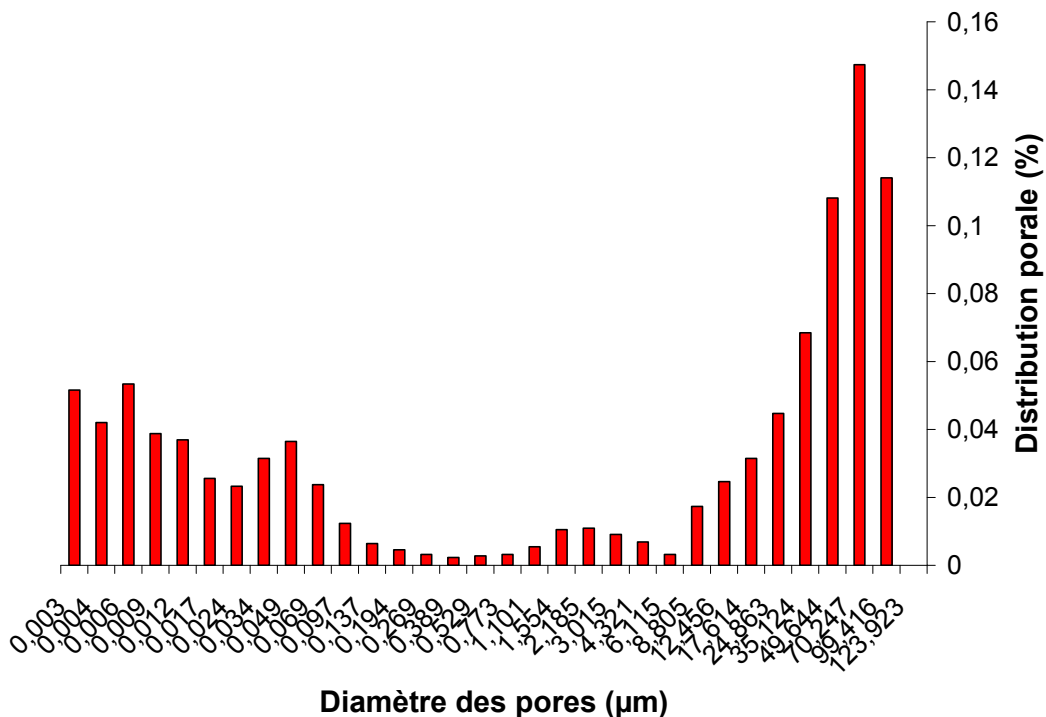
Contrairement aux piles classiques (AME), les différentes couches composant nos micropiles ne sont pas autosupportées, c'est pourquoi il a été nécessaire de déposer l'encre catalytique sur un support. Pour ce faire nous avons choisi une membrane Nafion. Ce support présente entre autres avantages d'être un matériau dense (ou du moins avec une porosité limitée), inerte au mercure et représentatif de l'empilement de nos micropiles. Les pores doivent être vidés de l'eau qu'ils contiennent afin que le mercure puisse y pénétrer. Pour ce faire les échantillons sont placés dans une étuve à  $85^\circ\text{C}$  pendant 6 heures sous vide primaire. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et en Environnement. La gamme de pression appliquée s'étend de 0,01 MPa à 410 MPa. La distribution des pores obtenue est présentée sur la figure III-36. On observe trois parties distinctes sur la courbe. La partie de droite semble indiquer des pores d'une taille supérieure à  $10 \mu\text{m}$ . Or, nous avons vu précédemment que de tels pores n'étaient pas présents au sein de la couche catalytique. On attribue ceci à l'insertion du mercure entre les interstices de l'échantillon. En effet, il a été nécessaire d'enrouler l'échantillon autour de lui-même lors de sa mise en place au sein du porte échantillon. Ceci peut également être dû à l'apparition de craquelures au sein de la couche active de largeurs supérieures à  $10 \mu\text{m}$  lors de l'enroulement de l'échantillon. On observe ensuite l'apparition d'un palier indiquant qu'il existe peu voire pas du tout de pores compris entre  $0,1 \mu\text{m}$  et  $10 \mu\text{m}$ . En effet, malgré l'augmentation de la pression très peu d'espaces se trouvent envahis par le mercure. La partie de gauche est caractéristique de la couche d'encre et nous indique la présence de pores de diamètre allant de  $0,1 \mu\text{m}$  à  $0,003 \mu\text{m}$ .





**Figure III - 36 : Distribution de la taille des pores au sein de la couche active**

A partir des points de la courbe de la figure III-36 nous pouvons tracer la répartition des pores en fonction de leur diamètre comme présenté sur la figure III-37. Il apparait ainsi que la majorité des pores ont des diamètres inférieurs à 0,1 μm confirmant les observations réalisées au M.E.B.. Cependant, à la vue des différentes incertitudes sur l'existence ou non des différentes tailles de pores il est difficile d'exploiter avec exactitude ce graphique et de donner la porosité de la couche d'encre.



**Figure III - 37 : Distribution porale au sein de la couche active**

### 1.2.3. Mesure d'angle de contact

Comme pour le collecteur cathodique, des mesures d'angles de contact ont été réalisées sur la couche active. Pour ce faire, nous avons réalisé une micropile sans collecteur cathodique et mesurer l'angle de contact en différents points de la surface. Les valeurs d'angle de contact obtenues sont :  $136^\circ$ ,  $138^\circ$ ,  $130^\circ$ , soit un angle de contact moyen de  $135^\circ$  traduisant une importante hydrophobicité de la couche active comme on peut l'observer sur la figure III-38. A nouveau, il est difficile de juger de la pertinence de cette valeur puisqu'il ne s'agit pas d'une couche autosupportée mais d'un empilement de couches. Cependant, du fait de son hydrophobicité la mesure devrait être indépendante de l'empilement présent sous cette couche. De plus, il est communément admis que la couche active est hydrophobe [29], [30], [31].

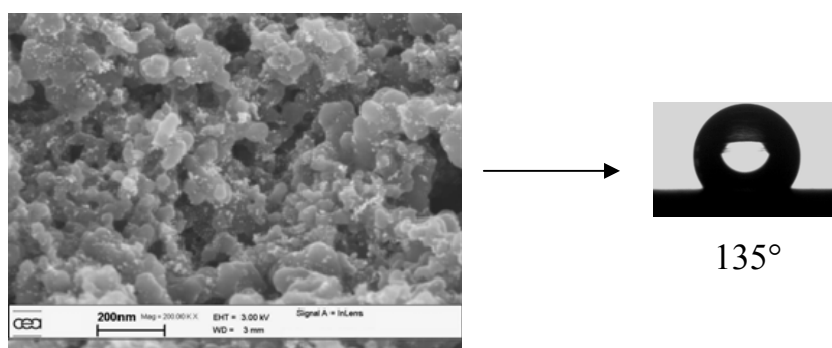


Figure III - 38 : Mesure d'angle de contact sur la couche active cathodique d'une micropile à combustible

## 2. Influence de la structure de la cathode sur les performances électriques et sur la gestion de l'eau dans les micropiles à combustible

### 2.1. Microscopies

Une nouvelle procédure de dépôt a été mise en œuvre de façon à vérifier l'influence du séchage de l'encre sur la morphologie de la cathode. En effet, dans la précédente configuration chacune des six couches composant la cathode était déposée successivement sur l'ensemble des micropiles du substrat. Dans la nouvelle configuration, les six couches sont réalisées successivement sur chacune des micropiles diminuant ainsi fortement le temps de séchage entre deux couches. Cette procédure de dépôt conduit comme on peut le voir sur les photos effectuées au microscope optique et présentées sur la figure III-39 à la formation d'un réseau de craquelures. A l'aide de ces photos nous avons estimé que les craquelures occupaient environ 8 % de la surface totale active. Afin de mieux caractériser ces craquelures des photos M.E.B ont été réalisées et sont présentées sur la figure III-40. L'ouverture des craquelures dans la couche active varie de  $10\ \mu\text{m}$  à  $60\ \mu\text{m}$  et l'épaisseur de la cathode est d'environ  $20\ \mu\text{m}$ . Comme pour les craquelures de la précédente pile, de l'or est observé à la

fois sur le fond et sur le flanc de celles-ci. Du fait de l'absence d'encre dans les craquelures environ 8 % de la surface totale de la pile est inactive.

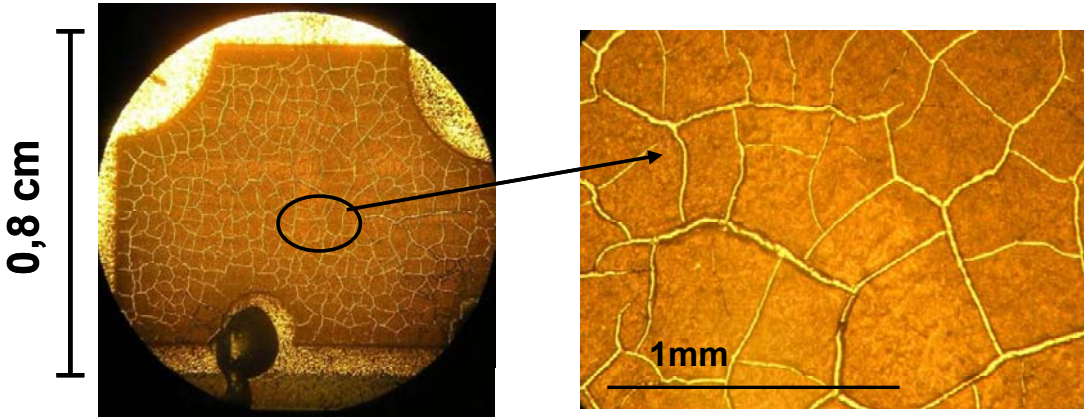


Figure III - 39 : Photos du collecteur cathodique d'une micropile craquelée

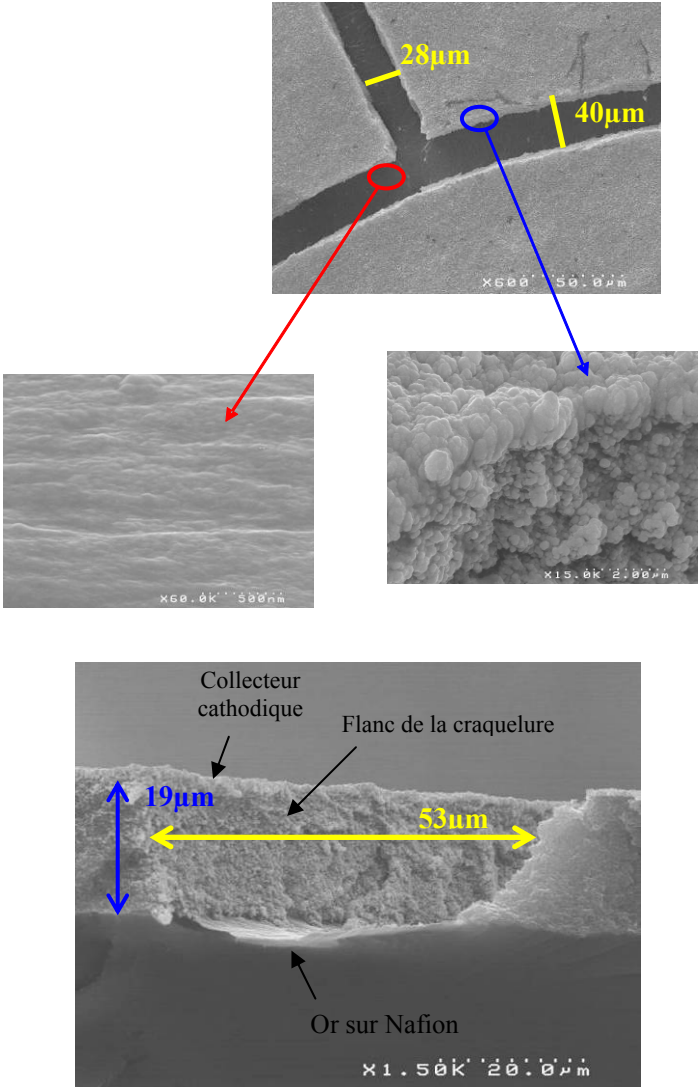


Figure III - 40 : Photos M.E.B. de la cathode d'une micropile craquelée

## 2.2. Comparaisons des performances électriques d'une micropile « standard » et d'une micropile présentant un réseau de craquelures

Afin d'évaluer l'influence de cette structuration de la cathode sur les performances électriques des micropiles, des courbes de polarisation de la micropile présentant un réseau de craquelures que l'on appellera micropile C (craquelée) sont réalisées en atmosphère contrôlée à 30 °C et comparées aux courbes de polarisation de la micropile étudiée au cours du paragraphe A que l'on appellera micropile S (standard). Dans les deux cas de l'hydrogène humide est utilisé comme combustible.

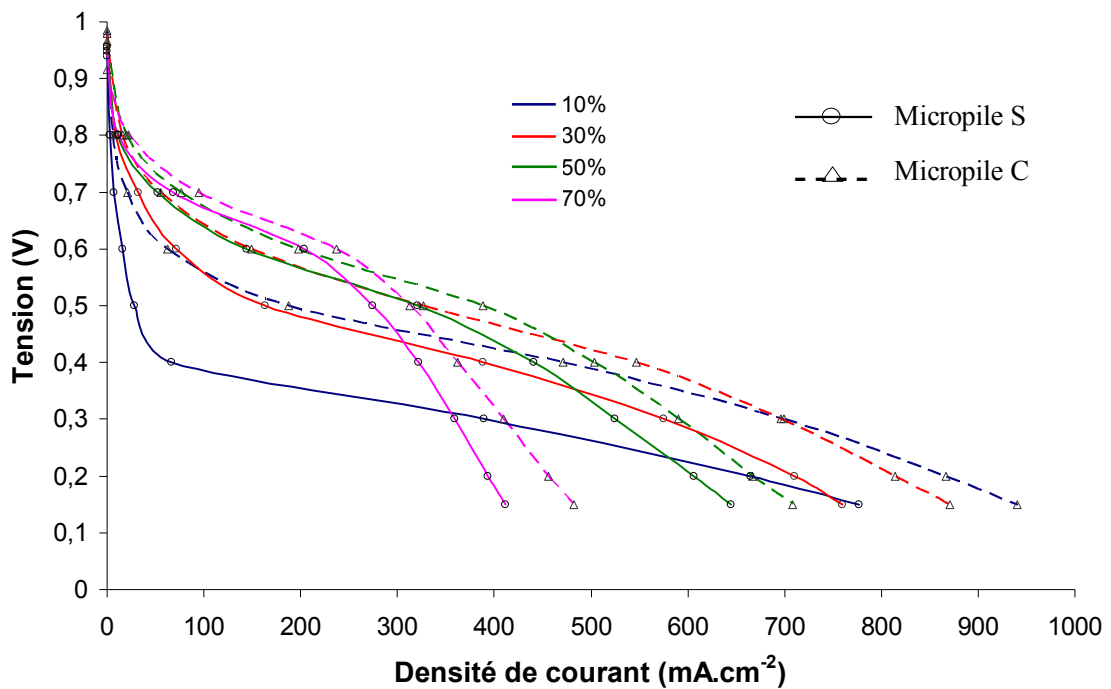


Figure III - 41 : Comparaison des performances électriques entre une micropile standard et une micropile craquelée pour différentes humidités relatives à 30 °C

On peut voir sur la figure III-41, que les performances électriques enregistrées pour la micropile C sont plus importantes que celles obtenues avec la micropile S et ce quelle que soit l'humidité relative et la gamme de densité de courant à laquelle celles-ci fonctionnent. On remarque de plus, que l'écart entre les performances est d'autant plus important que l'humidité relative est faible. De façon à observer l'influence des craquelures sur la résistance interne il est nécessaire de minimiser au maximum les pertes ohmiques dues à l'assèchement de la membrane c'est pourquoi seules les valeurs obtenues lorsque celle-ci se trouve hydratée, c'est-à-dire lorsque la micropile fonctionne à une humidité relative de 70 % pour des densités de courant supérieures à 250 mA.cm<sup>-2</sup> (stabilisation de la résistance interne) seront comparées. On constate sur la figure III-42 que la résistance interne minimale de la micropile C est inférieure à celle de la micropile S.

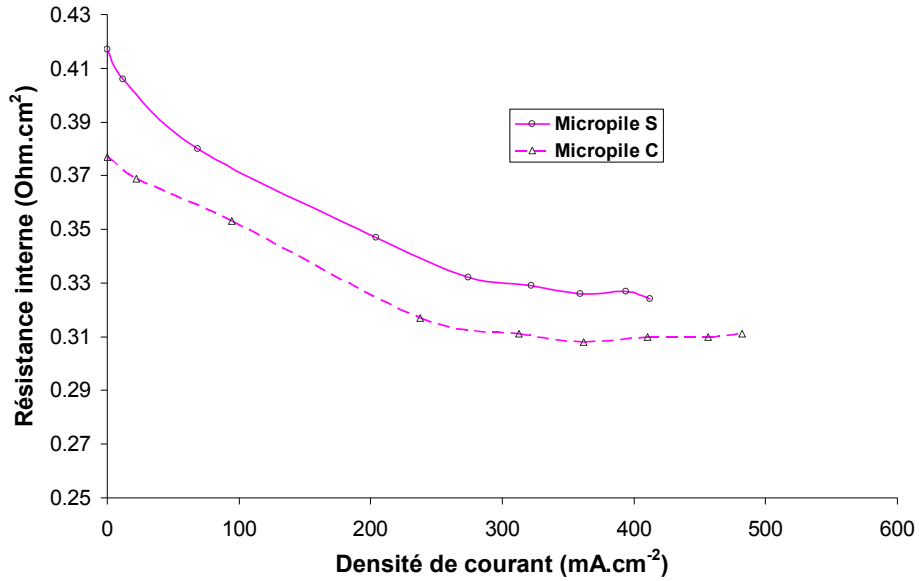


Figure III - 42 : Influence des craquelures sur les valeurs de résistance interne à 70 % d'h.r. et 30 °C

Cependant les différences observées ne sont pas significatives ( $< 0,02 \text{ Ohm.cm}^2$ ) puisqu'elles sont identiques à celles que l'on peut observer entre deux micropiles distinctes réalisées sur un même substrat. Afin d'expliquer les différences de comportements observées entre ces deux piles nous allons nous intéresser aux résistances internes enregistrées lorsque les micropiles fonctionnent dans une atmosphère à 30 °C et 10 % d'humidité relative.

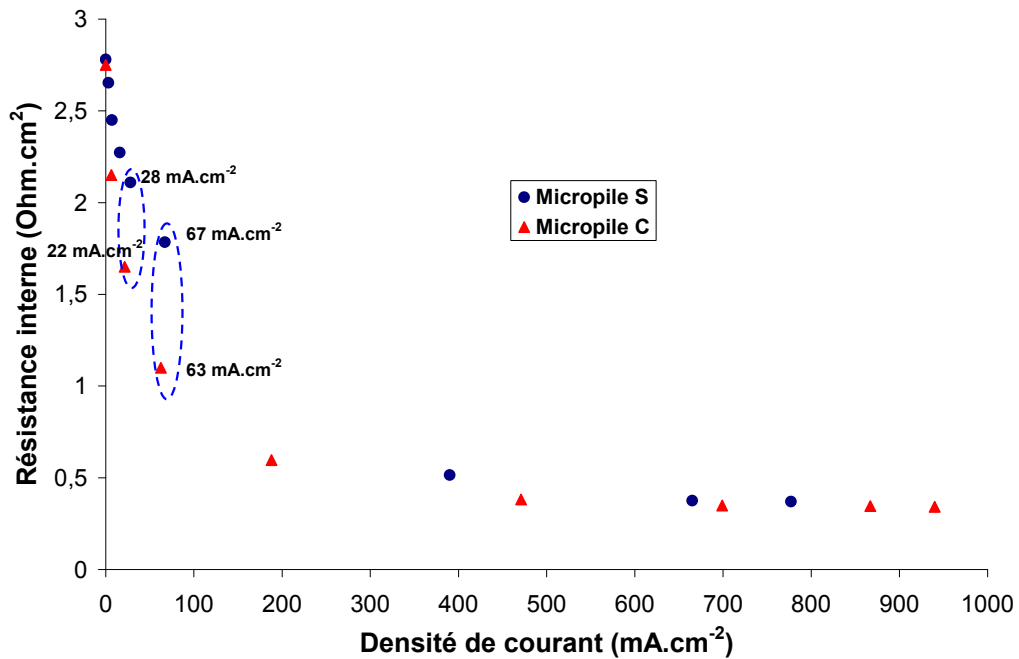


Figure III - 43 : Evolution de la résistance interne en fonction de la densité de courant pour les deux micropiles fonctionnant à 10 % d'humidité relative et 30 °C

On constate sur la figure III-43 que pour des densités de courant inférieures à 300 mA.cm<sup>-2</sup> les valeurs des résistances internes sont plus élevées pour une micropile S. Si l'on

s'intéresse à certains points de fonctionnement particuliers (entouré en bleu sur le graphique de la figure III-43), on constate que lorsque les deux micropiles fonctionnent à des densités de courant quasi identique la résistance interne de la micropile S est supérieure à celle de la micropile C alors qu'elle devrait se trouver dans un état d'hydratation identique. Pour expliquer ce phénomène plusieurs hypothèses vont être discutées. Afin d'illustrer ces hypothèses, un schéma d'une craquelure de la cathode est représentée sur la figure III-44.

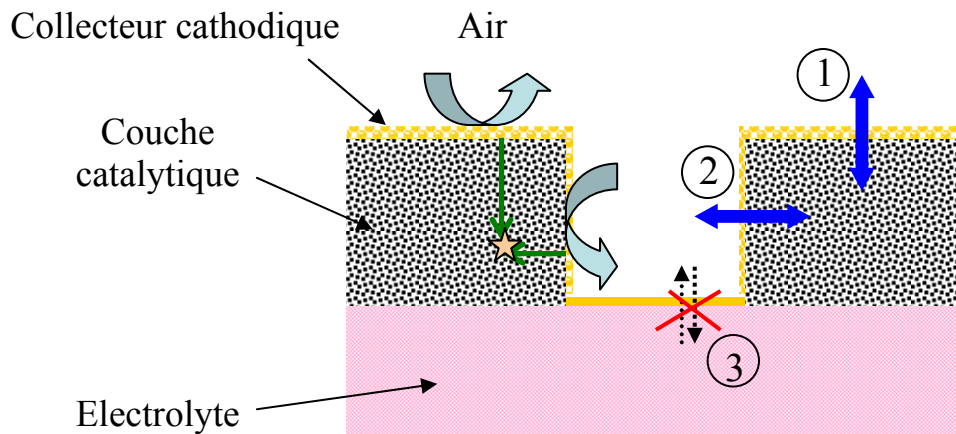
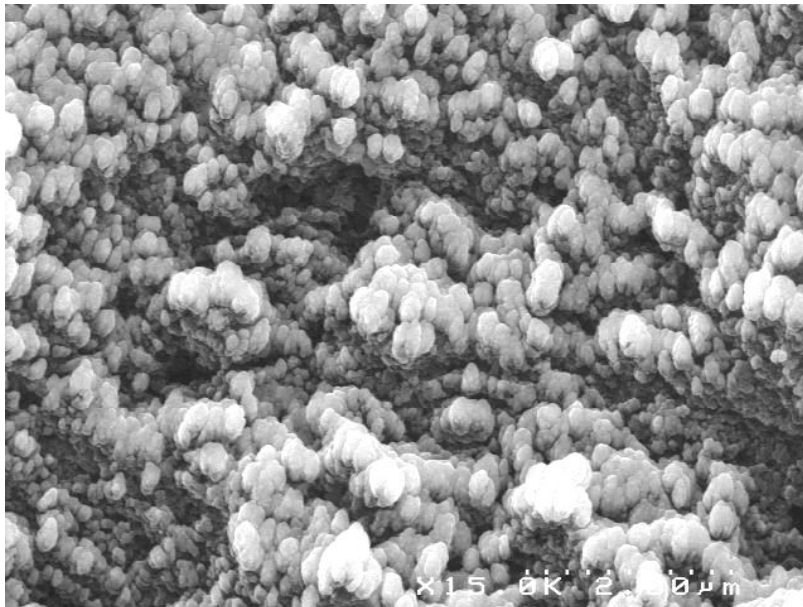


Figure III - 44 : Schéma en coupe d'une craquelure

Une première hypothèse porte sur l'augmentation, pour une micropile C, de l'absorption par le Nafion de la vapeur d'eau ambiante du fait d'une ouverture de cathode plus importante comparée à une micropile S. En effet, sur une micropile S la diffusion de la vapeur d'eau ambiante jusqu'à la membrane ne peut avoir lieu que par la voie 1 alors qu'elle peut se faire simultanément par la voie 1 et la voie 2 lorsque la micropile est composée de craquelures. Cependant si l'absorption peut se faire par deux voies sur une micropile C cela signifie également que l'évaporation peut s'effectuer par ces deux voies. Ainsi cette hypothèse ne permet pas d'expliquer les différences observées entre les états d'hydratation des deux micropiles.

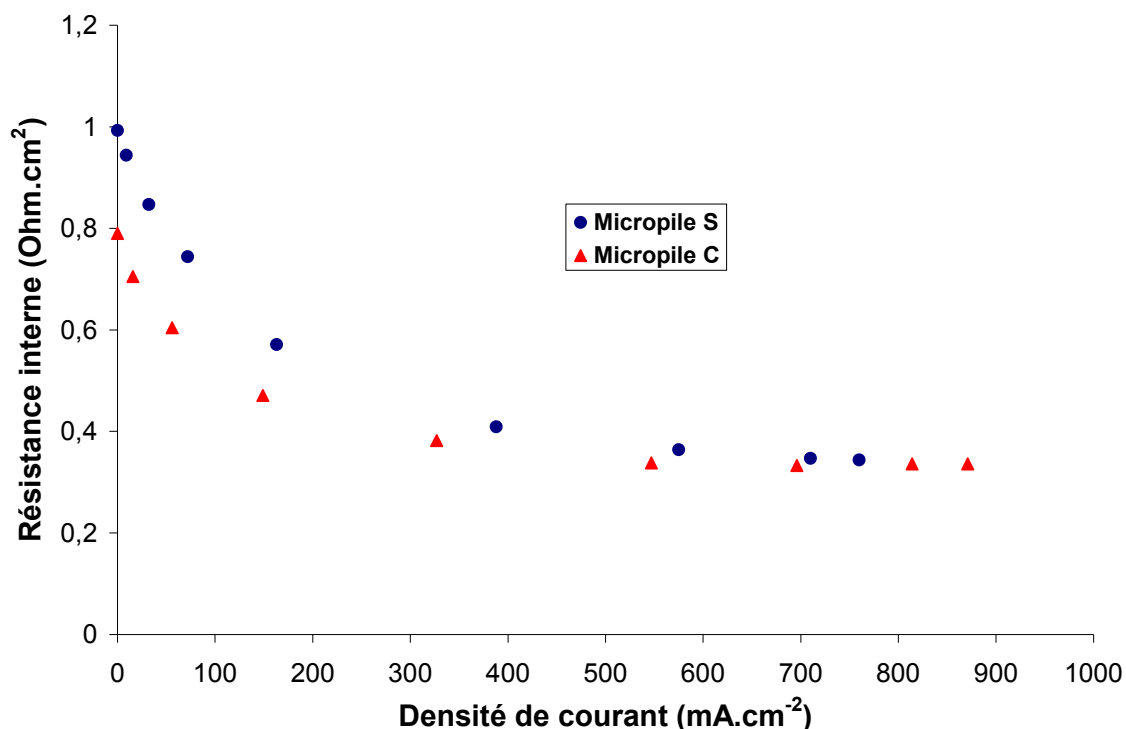
Nous avons vu au travers des images M.E.B. (figure III-40) que le fond des craquelures est recouvert d'une couche d'or relativement plane et dense directement en contact avec la membrane. Le fait que cette couche soit dense indique que l'eau ne peut migrer au travers (voie 3). La seconde hypothèse se base sur ces observations et suggère le maintien de l'eau au sein de l'électrolyte du fait de la présence de bandes d'or sur celui-ci. Ainsi pour une même production d'eau, l'évaporation de l'eau au sein de la membrane serait diminuée par la présence de ces bandes d'or. Vu la faible surface (moins de 10 % de la surface totale de micropile) recouverte par ces bandes, la quantité d'eau retenue par celles-ci est certainement limitée, cependant nous avons vu au cours du premier chapitre que la conductivité de la membrane variait exponentiellement avec sa teneur en eau. Ainsi, même une faible quantité d'eau supplémentaire au sein de la membrane peut expliquer les importantes différences observées au niveau des résistances internes des deux micropiles.

Par conséquent cette hypothèse peut expliquer les différences de performances électriques observées lorsque les deux micropiles se trouvent en état d'assèchement. Cependant, comme on peut le voir sur le graphique de la figure III-43, pour des densités de courant supérieures à  $650 \text{ mA.cm}^{-2}$  les valeurs des résistances internes des deux micropiles sont minimales traduisant dans les deux cas une hydratation optimale de la membrane. Dans ce cas, la seconde hypothèse est insuffisante pour expliquer les différences de performances électriques obtenues. Une hypothèse complémentaire suggérant une augmentation de la diffusion de l'air dans la couche active du fait de la présence des craquelures est nécessaire pour renforcer ces explications. En effet, la couche d'or présente sur le flanc des craquelures a une épaisseur plus faible que celle présente sur la surface de la cathode. De plus, comme on peut le voir sur la photo M.E.B. de la figure III-45 (qui correspond à la voie 2 représentée sur le schéma de la figure III-44), certaines zones de plusieurs micromètres de larges sur les flancs des craquelures sont dépourvues d'or laissant la couche catalytique en contact direct avec l'oxygène de l'air. Ainsi non seulement les barrières à la diffusion sont plus faibles mais en plus comme présenté sur la partie de gauche du schéma de la figure III-44, la distance à parcourir pour atteindre un même point triple au sein de la zone active est également plus faible.



**Figure III - 45 : Photo M.E.B. du flanc d'une craquelure**

Les valeurs des résistances internes obtenues pour les deux micropiles fonctionnant à 30 % d'humidité relative sont réunies sur le graphique de la figure III-46. A nouveau malgré des densités de courant légèrement inférieures, la micropile C se trouve dans un état mieux hydraté que la micropile S.



**Figure III - 46 : Evolution de la résistance interne en fonction de la densité de courant pour les deux micropiles fonctionnant à 30 % d'humidité relative et 30 °C**

Des phénomènes similaires ont été observés pour des humidités relatives supérieures mais ne seront pas présentés ici. Le fait que les écarts de performances électriques (et de résistance interne) observés s'atténuent avec l'augmentation de l'humidité relative tend à confirmer la seconde hypothèse évoquée précédemment. En effet, même hors fonctionnement l'hydratation de la membrane aux fortes humidités relatives est élevée et le fait de retenir un peu plus d'eau grâce aux bandes d'or localisées sur la membrane n'influence alors que très peu son hydratation. Ainsi aux fortes humidités relatives, l'amélioration de la diffusion de l'oxygène dans la couche active constitue le facteur principal d'augmentation des performances électriques.

### 3. Influence de la structure de la cathode sur le noyage de la micropile à combustible

De nombreuses études [32], [33], [34], [35], [36] se sont intéressées à visualiser la formation et le déplacement de l'eau à l'intérieur des canaux d'approvisionnements en gaz et sur la surface des couches de diffusion en utilisant des PEMFC transparentes. Au cours de ces études, l'influence de différents paramètres (température, humidité relative, stœchiométrie,...) sur la formation de l'eau a été étudié. Cependant toutes ces études ont été réalisées sur des piles à architecture classique de type AME.

Afin d'étudier la formation d'eau à la cathode, des micropiles en fonctionnement sont placées directement sous l'objectif d'un microscope. De façon à éviter la condensation de



l'eau sur l'objectif du fait de l'évaporation de l'eau produite par la micropile, un anti-buée est appliqué sur celui-ci. La température de fonctionnement des micropiles est d'environ 25 °C et l'humidité relative ambiante avoisine les 50 %. Dans les deux cas les micropiles fonctionnent à 250 mA et se trouvent en conditions de noyage. Les photos présentées sur la figure III-47 ont été prises après 5 minutes de fonctionnement. On constate une évacuation de l'eau à la cathode totalement différente entre les deux micropiles étudiées.

En effet, on peut voir sur la micropile S, que d'une part, l'eau sort sous la forme de gouttelettes de faibles diamètres réparties sur l'ensemble de la surface du collecteur cathodique et que d'autre part, à proximité des microfissures, l'eau sort sous la forme de gouttelettes de diamètres plus importants. Les nombreuses gouttelettes réparties sur l'ensemble de la surface vont réduire fortement l'accès de l'oxygène jusqu'à la couche active entraînant un noyage important de la micropile.

Au contraire, sur la micropile C on constate que l'eau sort préférentiellement à proximité des craquelures et sous la forme de gouttes de diamètres relativement importants. Ainsi seules quelques zones localisées deviennent imperméables à l'oxygène du fait de la présence d'eau, laissant libre d'accès une surface plus importante que pour la micropile S.

Ainsi, en condition de noyage, pour une même quantité d'eau fabriquée la surface effectivement active d'une micropile C est supérieure à celle d'une micropile S pouvant expliquer les différences de performances électriques observées précédemment sur la figure III-41.

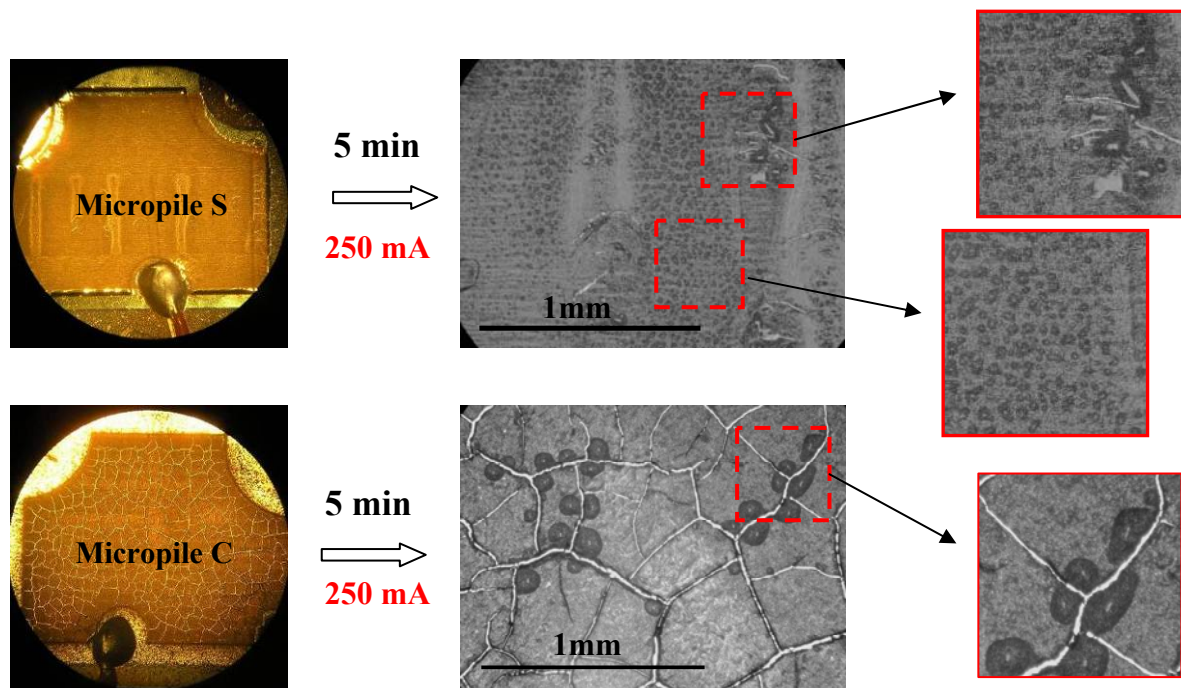


Figure III - 47 : Visualisation de l'eau à la surface du collecteur cathodique

Pour mieux comprendre les mécanismes de formation de l'eau pour une micropile C des observations micrométriques sont réalisées sur celle-ci au cours de son fonctionnement et sont présentées sur la figure III-48. On constate qu'après 5s de fonctionnement, (photo b) de l'eau (tâches sombres) apparaît au sein des craquelures. La quantité d'eau présente dans les craquelures continue d'augmenter conduisant à la formation de bouchons d'eau (photo c) avant d'émerger à la surface du collecteur cathodique à proximité des craquelures sous la forme de gouttes de diamètre important. Ainsi, contrairement à une micropile S l'eau sort d'abord au sein des craquelures avant d'émerger à la surface du collecteur cathodique.

En visualisant la formation de l'eau au sein de deux craquelures (figure III-49), on constate que les mécanismes de croissance des gouttes d'eau sont toujours identiques. En effet, on observe tout d'abord l'apparition de gouttes d'eau sur le flanc des craquelures, puis l'augmentation du volume de ces gouttes. Une fois atteinte une taille critique, ces gouttes rentrent en contact avec la paroi opposée ou avec des gouttes sortant de la paroi opposée conduisant à la formation de micro-bouchons d'eau finissant par coalescer entre eux pour aboutir à la formation d'un bouchon de taille plus importante.

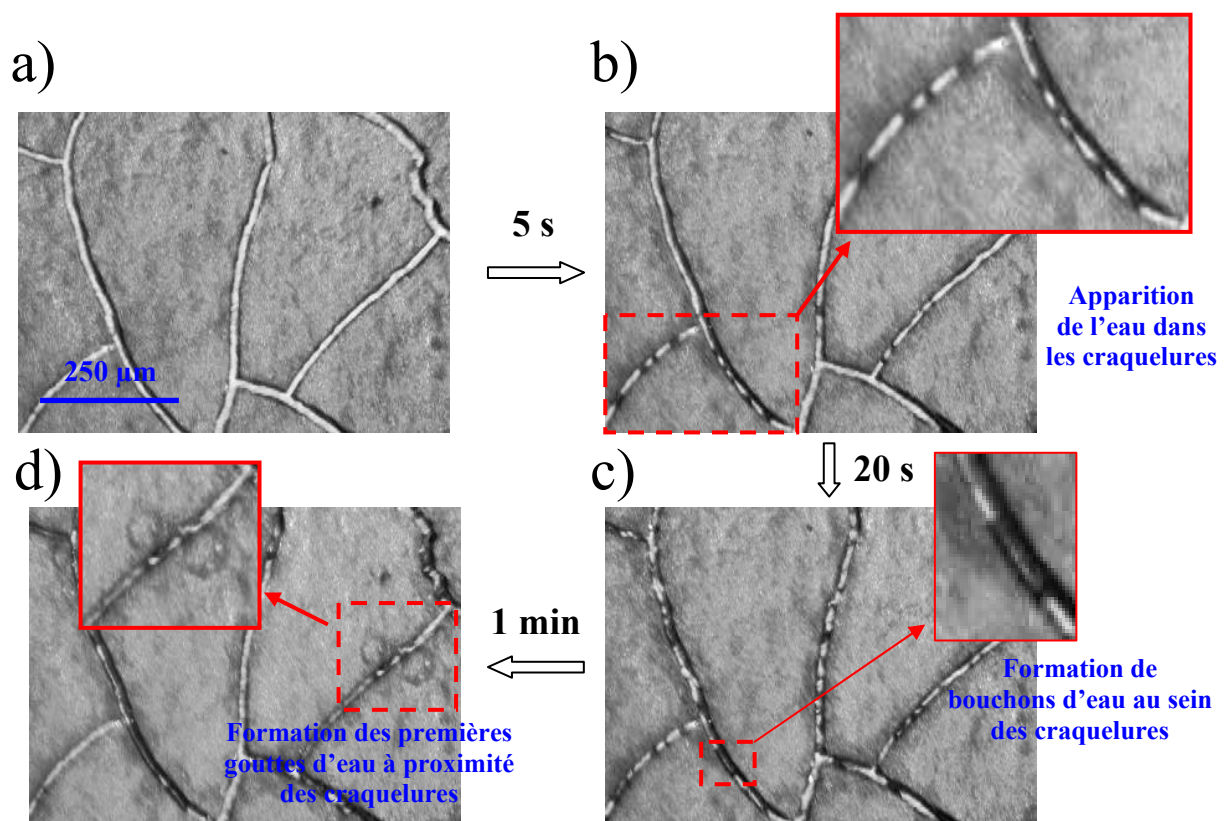


Figure III - 48 : Zoom sur la surface active d'une micropile en fonctionnement

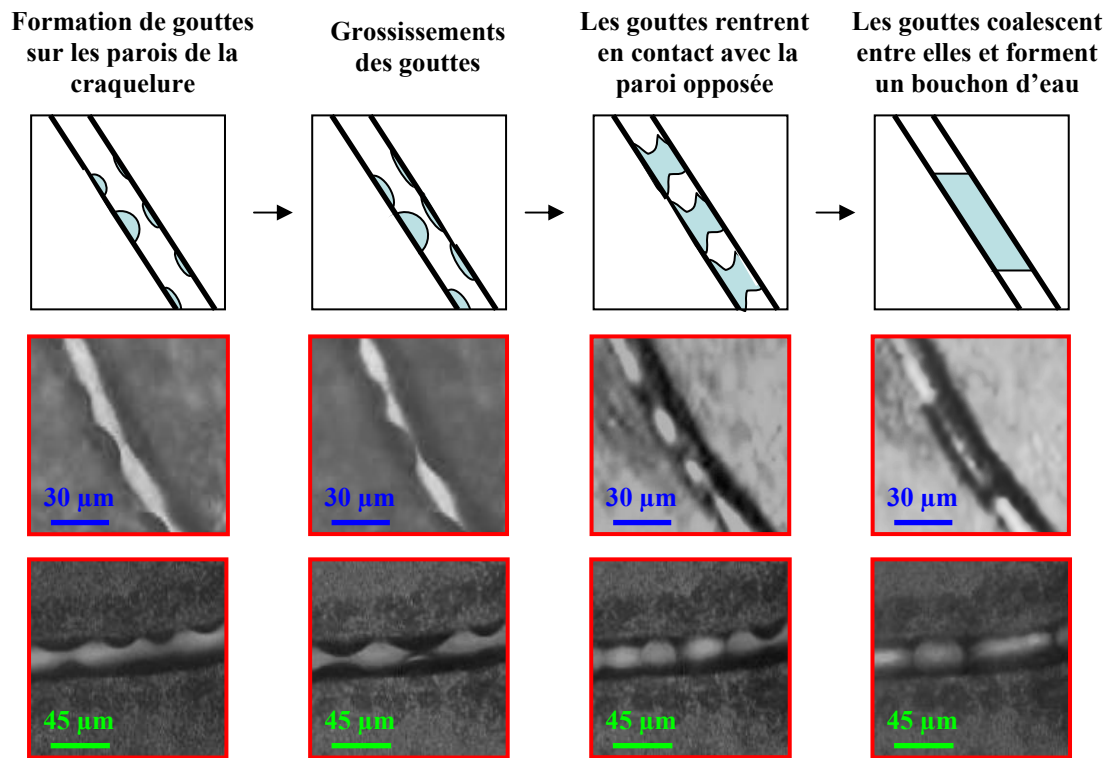


Figure III - 49 : Formation d'eau au sein des craquelures

En effectuant un zoom sur les photos de la figure III-49 on est capable d'estimer l'angle de contact entre une goutte d'eau et le flanc de la paroi.

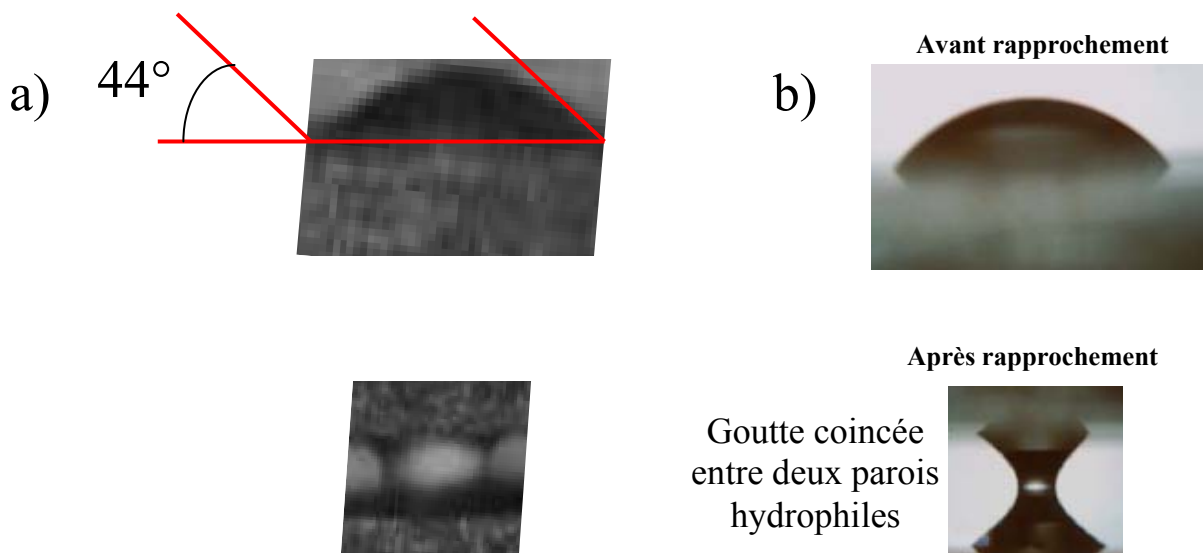


Figure III - 50 : a) Angle de contact d'une goutte d'eau sortant de la paroi d'une craquelure, b) goutte d'eau coincée entre deux parois hydrophiles [37]

En effet, on peut voir sur la figure III-50a que l'angle de contact est d'environ  $44^\circ$  et que le flanc de la craquelure est hydrophile (présence d'or rugueux). Ainsi dans ce cas l'on s'acquiesce à priori de l'hydrophobicité de la couche active présente sous l'or contrairement à ce que l'on a pu observer pour une goutte d'eau posée sur la surface du collecteur cathodique. De plus, on remarque que la forme des micros bouchons d'eau obtenus après rencontre d'une goutte d'eau avec la paroi opposée (ou de la coalescence de deux gouttes d'eau) (figure III-50a) est similaire à la forme observée par Csapo *et al.* [37] lors d'essais effectués sur une goutte d'eau coincée entre deux solides hydrophiles (figure III-50b).

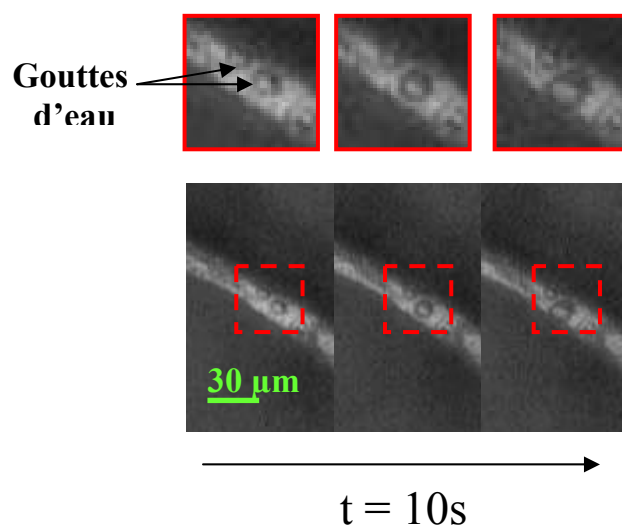
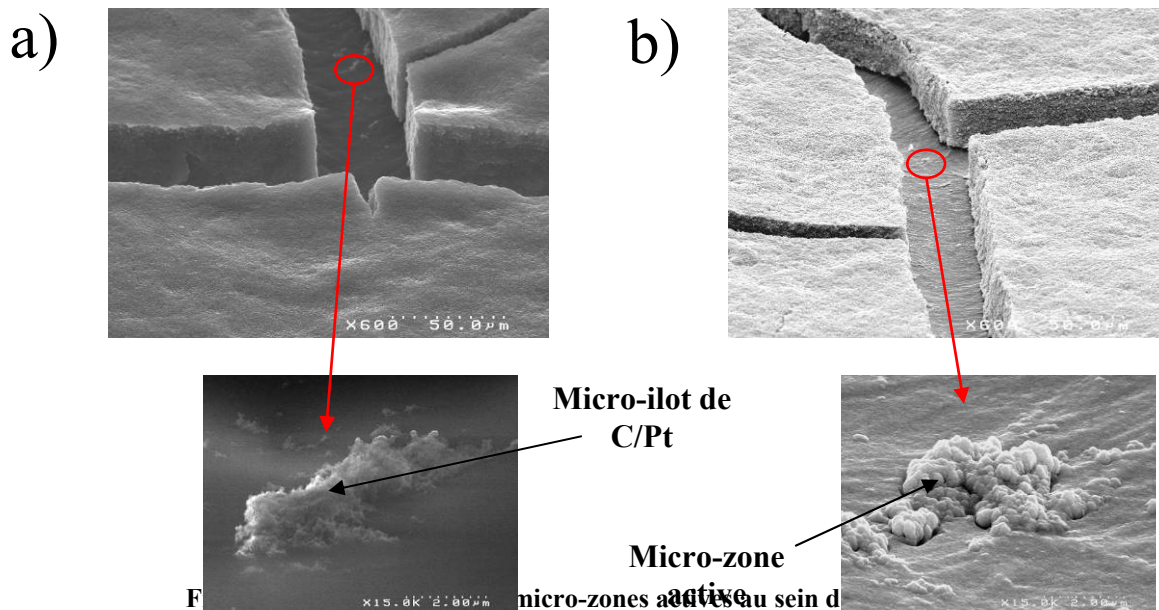


Figure III - 51 : Apparition de gouttes d'eau au centre d'une craquelure

Un autre phénomène a été mis en avant lors des observations de formation d'eau au sein des craquelures. En effet, comme présenté sur les photos de la figure III-51 on remarque la formation de gouttes d'eau au centre d'une craquelure. Or, nous avons présenté précédemment les craquelures comme étant des zones non actives. En réalité, lors du craquellement de la couche active une infime fraction de cette dernière reste accrochée à l'électrolyte constituant dès lors des micro-zones actives au sein des craquelures comme présentées sur les photos M.E.B. de la figure III-52. En effet, on constate qu'il existe avant dépôt de la couche d'or (figure III-52a) des micro-ilôts de C/Pt en contact avec le Nafion au sein des craquelures qui deviendront après dépôt d'or (figure III-52b) des micro-zones actives. Cependant la quantité d'eau générée par ces micro-zones est négligeable par rapport à la quantité d'eau totale générée par la micropile d'autant plus que ces zones sont très peu nombreuses.



Ainsi nous avons vu au travers de ce paragraphe le gain apporté par la structuration de la cathode d'une micropile à combustible (dépôt d'un brevet sur la structuration de la cathode [38]) aussi bien sur la gestion de l'eau (amélioration de l'hydratation de la membrane et diminution du noyage) que sur la gestion de l'air (amélioration de la diffusion de l'oxygène). De plus nous avons été en mesure de visualiser l'eau en surface du collecteur cathodique mais également au sein même des craquelures.

#### 4. Visualisation de l'eau sortant directement de la couche active

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent la plupart des études sur la visualisation de l'eau au sein d'une pile à combustible [32], [33], [34], [35], [36] s'est concentrée sur la formation d'eau à la surface des couches de diffusion et au sein des canaux d'approvisionnement en gaz. En effet, la couche active étant généralement recouverte d'une couche de diffusion il est extrêmement difficile d'observer la formation d'eau à sa surface. Afin de s'affranchir de ce problème certaines études [29], [31] se sont attachées à visualiser, à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnementale (M.E.B.E.), la formation de l'eau à la surface de la couche active en la faisant condenser de façon artificielle. En effet, grâce à l'utilisation d'une platine Peltier, il est possible de contrôler la température de l'échantillon ce qui, en faisant varier la pression au sein de la chambre d'observation, permet l'étude d'échantillon sous hygrométrie contrôlée pouvant aller jusqu'à 100 % d'humidité relative. L'inconvénient avec ces mesures est que l'eau ne sort pas de la couche comme si elle y était produite mais s'y condense. Il existe également des méthodes de visualisation indirecte comme l'imagerie neutron [39], [40] avec laquelle il est possible d'obtenir un profil en épaisseur de l'eau au sein de la pile. Cependant cette technique est relativement complexe à

mettre en œuvre et il est souvent difficile d'observer distinctement les quantités d'eau présentes dans chacune des couches. Zhang *et al.* [30] ont quant à eux réalisé des trous de 0,5 mm de diamètre dans la couche de diffusion afin d'observer visuellement l'eau sortant de la couche active.

Dans notre cas il n'y a pas de couche de diffusion mais une couche d'or qui empêche de visualiser l'eau sortant de la couche active. Nous avons donc retiré localement le collecteur de courant cathodique par ablation laser à travers un masque de façon à accéder directement à la couche active. A l'aide de ce procédé des carrés de 400  $\mu\text{m}$  de côté au pas de 200  $\mu\text{m}$  ont été ablatés laissant place à une grille d'or permettant d'assurer la collecte du courant tout en permettant une observation directe de la couche active comme présentée sur la photo de la figure III-53.

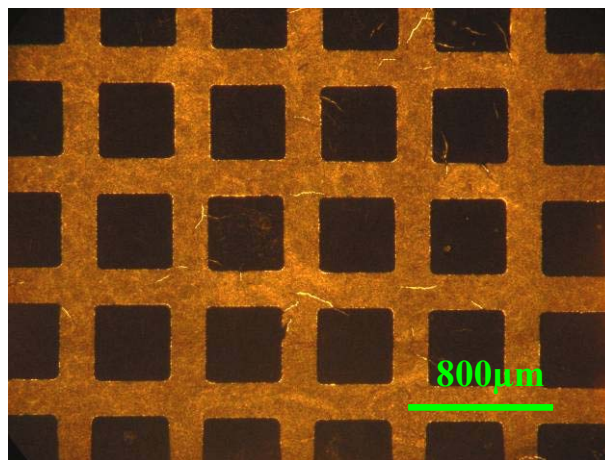
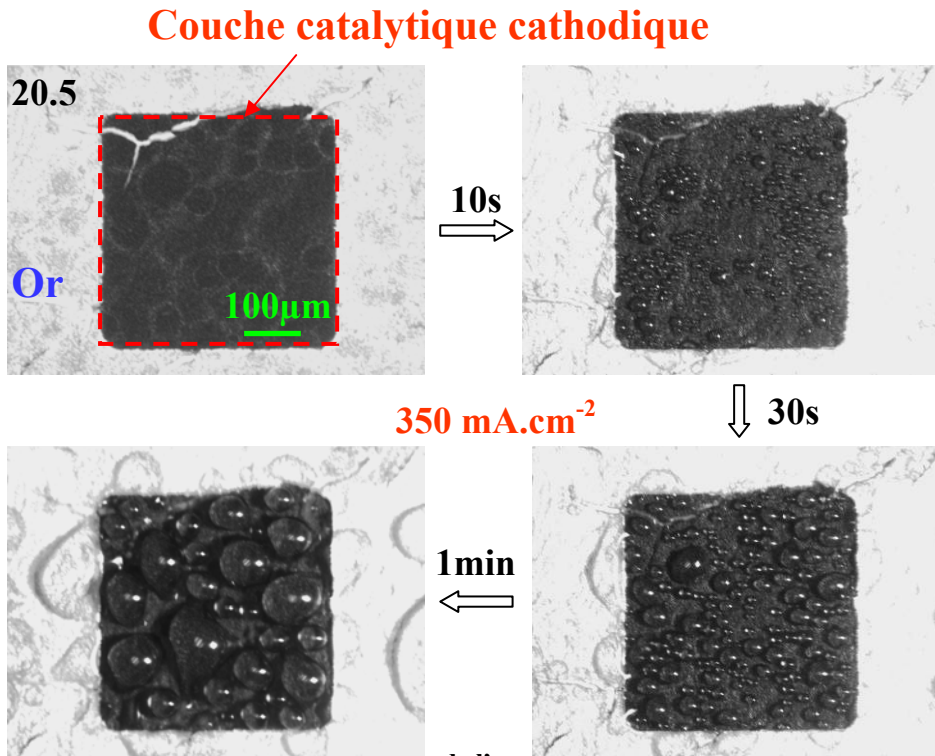


Figure III - 53 : Collecteur cathodique après ablation laser

Afin de visualiser l'eau sortant de la couche active pendant le fonctionnement de la micropile, celle-ci est placée sous l'objectif du microscope et une densité de courant de 350  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  est appliquée. Des photos d'une zone ablatée sont prises à différents moments de fonctionnement et sont réunies sur la figure III-54. On constate une très forte production d'eau sur les zones ablatées laissant penser que les zones actives n'ont pas été endommagées lors de l'ablation laser. Les gouttes apparaissent initialement avec un diamètre très faible entre 2  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  avant de grossir progressivement et de coalescer entre elles formant des gouttes de diamètre plus important. Au bout de 30 secondes le diamètre moyen des gouttes se situe entre 30  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ . On constate à la fois l'apparition de nouvelles gouttes de faibles diamètres sur les zones qui étaient précédemment dépourvues d'eau et la croissance du diamètre des gouttes déjà présente à la surface de la couche active. Le fait que ces gouttes coalescent ou non va dépendre de la tension de surface qui les lie au support. De même, leur géométrie est directement liée aux tensions de surface. On utilise généralement le nombre de Bond pour caractériser la déformation d'une goutte. Il représente le rapport entre les forces gravitationnelles et la tension de surface [30], [41].



**Figure III - 54 : Visualisation de l'eau sortant de la couche active**

Sur nos images on peut voir que certaines gouttes sont relativement sphériques alors que d'autres ont des formes plus allongées. Cependant, il apparaît clairement que la couche catalytique est fortement hydrophobe. Zhang *et al.* [30] ont défini un modèle décrivant le transport de l'eau au sein de la couche active selon la mouillabilité des pores. L'hydrophilicité des pores provient essentiellement de l'électrolyte présent dans la couche active. La pression de vapeur saturante au sein d'un pore de rayon  $r_{\text{pore}}$  dépend entre autre de l'angle de contact le long de la paroi de ce pore comme décrit par l'équation de Kelvin [42], [43]:

$$\ln\left(\frac{P_{r0}}{P_s}\right) = -\frac{2\gamma M_w \cos \theta_{\text{pore}}}{r_{\text{pore}} \rho_w RT} \quad (6)$$

De plus la pression capillaire au sein d'un pore cylindrique de rayon  $r$  est également fonction de l'angle de contact [43] :

$$P_C = P_{nw} - P_w = -\frac{2\gamma \cos \theta_{\text{pore}}}{r_{\text{pore}}} \quad (7)$$

On peut ainsi montrer que pour des surfaces hydrophobes la pression de vapeur saturante et la pression capillaire augmente avec l'angle de contact. Au contraire pour des surfaces hydrophiles la pression de vapeur saturante ainsi que la pression capillaire diminue

lorsque l'angle de contact diminue. Ceci implique que la pression de vapeur saturante nécessaire à la condensation de l'eau dans un pore hydrophobe est supérieure à celle nécessaire à la condensation de l'eau dans un pore hydrophile signifiant que l'eau va se condenser tout d'abord dans les pores hydrophiles. Une fois les pores hydrophiles totalement noyés, Zhang *et al.* [30] proposent que l'eau commence à pénétrer dans les pores hydrophobes de diamètre important (en effet plus le diamètre est important et plus la pression de vapeur saturante nécessaire à la condensation de l'eau est faible, cf. eq. (6)) avant d'inonder progressivement les pores de plus faibles diamètres. Sur les photos de la figure III-54, ceci pourrait expliquer le fait que l'apparition de gouttes d'eau ait lieu à des moments différents. En effet, les premières gouttes d'eau sortiraient de zones composées de pores hydrophobes de diamètres importants tandis que les gouttes qui n'apparaissent qu'après 30 secondes de fonctionnement sortiraient de pores de plus faibles diamètres. On peut supposer ainsi que les zones restant vides de gouttes après une minute de fonctionnement sont constituées de pores de très faible diamètre jamais inondés et donc toujours accessibles à l'oxygène. Il se peut également que ces zones soient tout simplement inactives.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'évolution de quelques gouttes au cours du temps. Pour ce faire un zoom est effectué et une zone de  $190 \times 140 \mu\text{m}$  est étudiée. Les photos présentées sur la figure III-55 ont été prises à 5 secondes d'intervalle. Nous nous sommes intéressés à trois zones en particulier A, B et C sur ces images. On constate sur la photo prise à  $t_0$  que la zone A est dépourvue de goutte contrairement aux zones B et C. Après cinq secondes, on remarque l'apparition d'une goutte sur la zone A de diamètre équivalent à la goutte située sur la zone B et C. Ceci signifie que la goutte de la zone A a crû nettement plus vite que les autres gouttes illustrant les différences dans la formation de l'eau à la surface de la couche catalytique évoquées précédemment. Il faut cependant être prudent avec le modèle décrit par Zhang *et al.* [30] puisqu'il ne tient pas compte des variations locales de température et d'évaporation à la surface de la couche active.

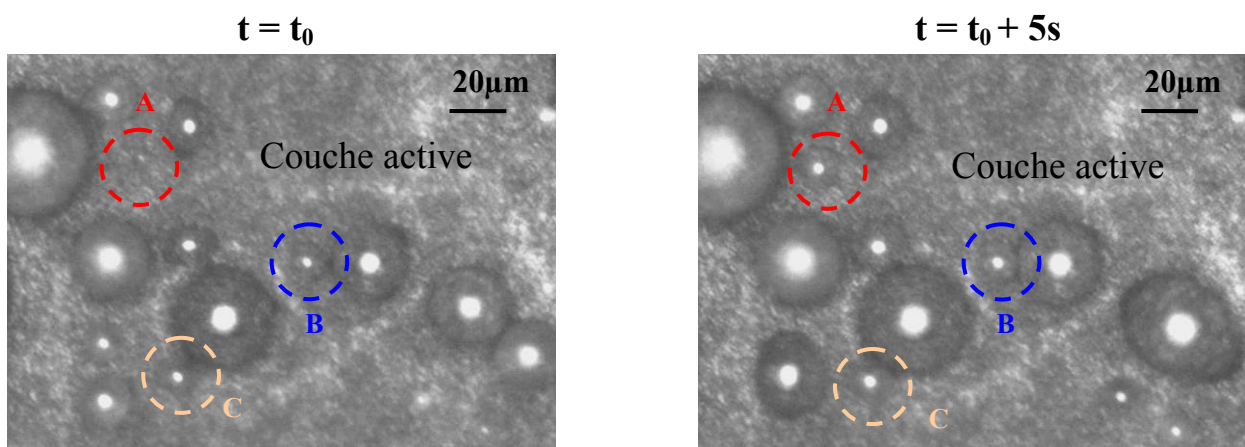
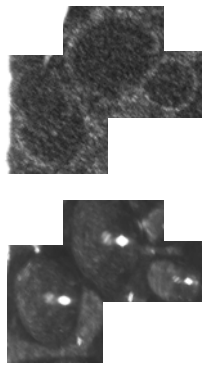


Figure III - 55 : Evolution des gouttes d'eau à la surface de la couche active au cours du temps



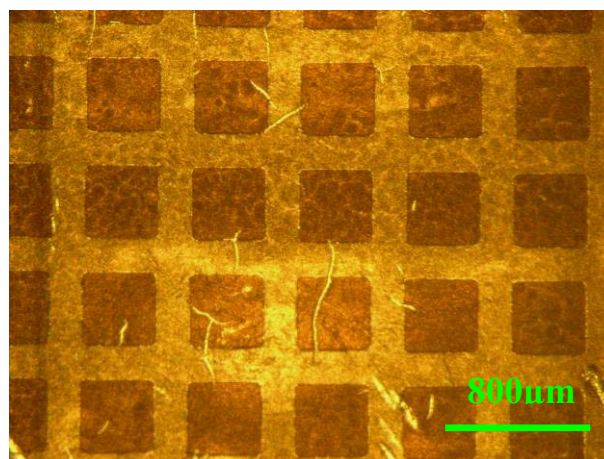
La distribution en courant n'étant certainement pas homogène à la surface de la pile [44], la distribution en température ne sera pas isotherme. Ainsi selon la zone sur laquelle on se situe l'évaporation ne sera pas homogène et les gouttes évolueront différemment.

On peut voir sur la figure III-56 que le périmètre des gouttes coïncident avec celui de cercles blancs présents à la surface de la couche active. Ces cercles blancs sont attribués à des restes de solvant présents dans la couche catalytique après le séchage de l'encre et entraînés par l'eau jusqu'à la surface lors du fonctionnement de la pile.



**Figure III - 56 : Trace de solvant à la surface de la couche active**

Afin de visualiser l'influence de l'ajout du collecteur cathodique sur la formation d'eau à la surface de la micropile, une couche d'or de  $0,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur a été déposée sur l'ensemble de celle-ci et une photo de la micropile prise après le dépôt d'or est présentée sur la figure III-57. Ainsi les carrés précédemment ablatés se trouvent dans une configuration standard et les croisillons ont une épaisseur d'or double par rapport à l'épaisseur standard soit une épaisseur de  $1 \mu\text{m}$ .



**Figure III - 57 : Ajout d'une couche d'or de 500 nm sur la micropile précédemment étudiée**

Afin d'étudier l'influence de l'ajout de la couche d'or sur la formation de l'eau à la surface de la micropile, le même carré que précédemment est étudié. A nouveau, la densité de courant à laquelle la micropile fonctionne est de  $350 \text{ mA.cm}^{-2}$  et des photos sont prises à différents moments de fonctionnement.

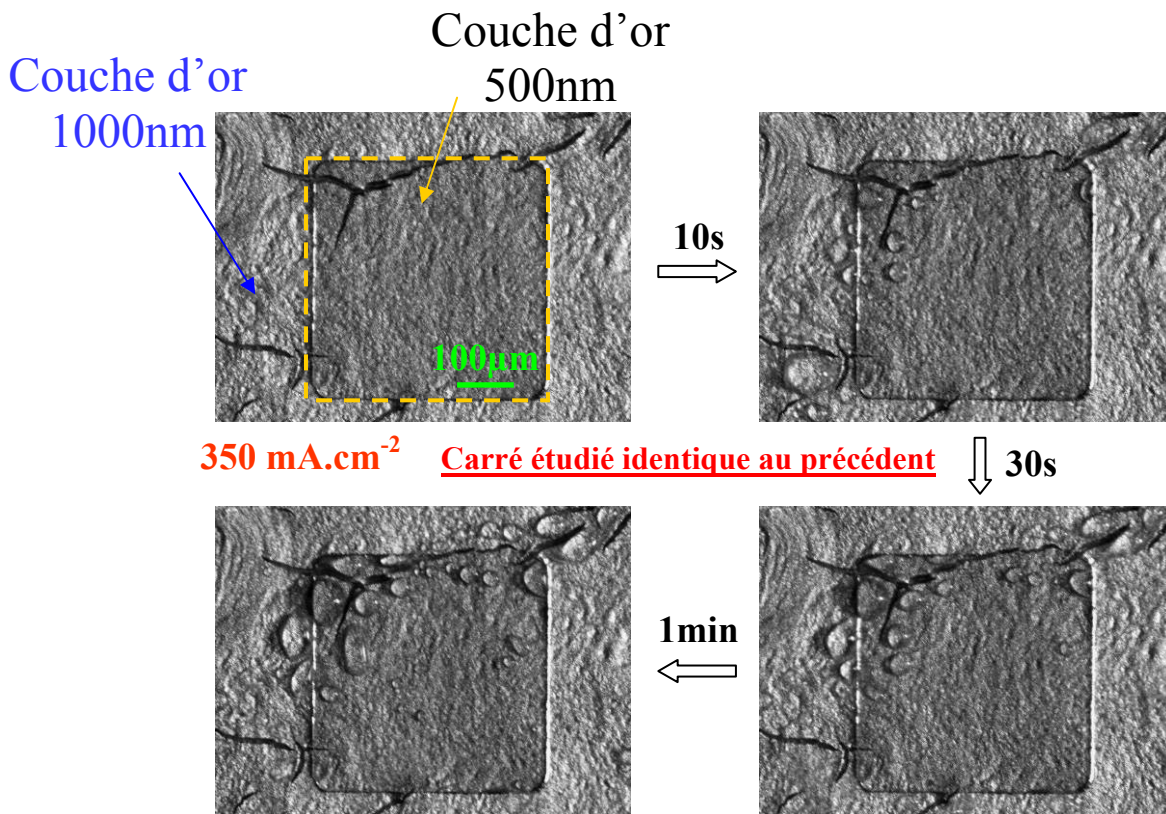


Figure III - 58 : Visualisation de l'eau sortant du collecteur cathodique

On constate sur la figure III-58 que la formation d'eau à la surface du collecteur cathodique est totalement différente de celle observée à la surface de la couche catalytique. En effet l'eau sort préférentiellement à proximité des craquelures alors que précédemment les gouttes d'eau occupaient une très grande partie de la surface active. L'ajout d'une couche d'or de  $0,5 \mu\text{m}$  sur la surface active a fortement réduit la taille des pores. Ainsi, comme nous l'avons vu précédemment, il se peut que l'eau sorte d'abord des pores de diamètres importants c'est-à-dire des pores situés sur le flanc des craquelures avant de coalescer et d'émerger à la surface du collecteur cathodique à proximité des craquelures sous la forme de gouttes de diamètre important. Cependant la quantité d'eau présente à la surface est moins importante que précédemment alors que le courant et donc la quantité d'eau fabriquée est identique. Plusieurs hypothèses sont mises en avant pour expliquer cela. Tout d'abord les conditions atmosphériques dans lesquelles ont été réalisées ces deux tests sont légèrement différentes ainsi il se peut que l'évaporation soit supérieure dans le second cas. On observe d'ailleurs l'évaporation d'une goutte d'eau dans le coin à gauche après 30 secondes de fonctionnement (il se peut que cela ne soit pas de l'évaporation mais de l'absorption). L'autre

explication possible à la diminution de la quantité d'eau présente à la surface concerne directement l'ajout de cette couche d'or. En effet, dans la première configuration, la couche active est en contact direct avec l'air alors que dans la seconde configuration on réduit fortement l'ouverture de celle-ci sur l'atmosphère du fait de l'ajout de la couche d'or. Ainsi on peut assimiler l'ajout de cette couche d'or et la réduction du taux d'ouverture à l'ajout d'un capot. On verra dans le prochain chapitre que le taux d'ouverture du capot influence fortement les transferts d'eau au sein de la micropile et tout particulièrement la rétrodiffusion de l'eau.

## 5. Conclusion

Au cours de la première partie de ce paragraphe, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées pour préciser la morphologie de la cathode de nos micropiles. Des visualisations optiques et électroniques ont permis de caractériser l'épaisseur et la porosité de la couche active et du collecteur cathodique. En réalisant des images M.E.B. à très faibles tensions d'accélération nous avons été capables d'observer l'électrolyte au sein de la couche active. Des mesures de porosimétrie mercure ont permis de confirmer les observations M.E.B. malgré quelques incertitudes sur les mesures du fait de la préparation de l'échantillon. De plus, il a été mis en avant la difficulté des mesures d'angle de contact sur des empilements de matériaux poreux. En effet, il a été montré que du fait de l'hydrophilicité et de la porosité de la couche d'or, l'angle de contact mesuré sur le collecteur cathodique est influencé par la couche active située en dessous. Il a également été montré que conformément à la littérature la couche active composant notre micropile est hydrophobe.

Au cours de la seconde partie de ce paragraphe il a été mis en avant l'influence de la structuration de la cathode aussi bien sur les performances que sur la gestion de l'eau et de l'air au sein de la micropile. Des explications basées sur les mesures de spectroscopies d'impédance ont été proposées afin d'expliquer les améliorations observées pour une micropile dont la cathode est structurée.

Dans la troisième partie de ce paragraphe des visualisations de l'eau à la surface du collecteur cathodique et au sein des craquelures ainsi que des visualisations de l'eau sortant directement de la couche catalytique ont été réalisées. Il a également été montré l'influence de l'ajout d'une couche d'or (sur la couche catalytique) sur la formation de l'eau à la cathode.

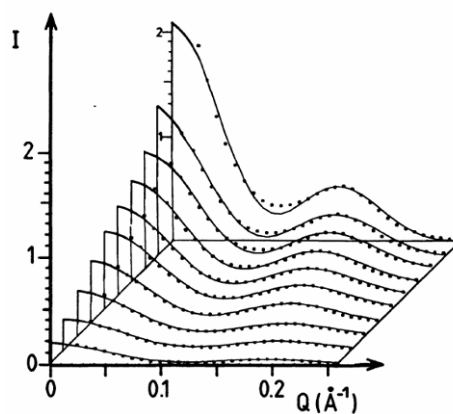
## C. Etude de l'électrolyte

### 1. Structure de l'électrolyte

#### 1.1. Etat de l'art

Il existe peu de caractérisations directes de la microstructure du Nafion par des techniques d'imagerie type microscopie électronique [27] du fait de dégradations engendrées

par un faisceau d'électrons sur le polymère. C'est pourquoi la majorité des études structurales sont basées sur des expériences de diffusion de rayonnement (RX, neutrons). De nombreux modèles ont été mis en avant grâce à ce type d'étude depuis le début des années 80 et toutes s'entendent sur le fait que dans les membranes ionomères, les groupes ioniques s'agrègent pour former un réseau de groupements ioniques (« cluster ») induisant une séparation de phase à l'échelle nanométrique entre les domaines ioniques et la matrice polymère [45]. Ceci se traduit par l'apparition d'un pic sur le spectre de diffusion de neutron aux petits angles du Nafion appelé « pic ionomère ». Ce pic se situe à un vecteur de diffusion nominal  $q = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . L'effet du gonflement de la membrane sur le spectre se traduit par une augmentation de l'intensité du pic ionomère et un décalage de sa position vers les petits angles comme on peut l'observer sur la figure III-59 [46].



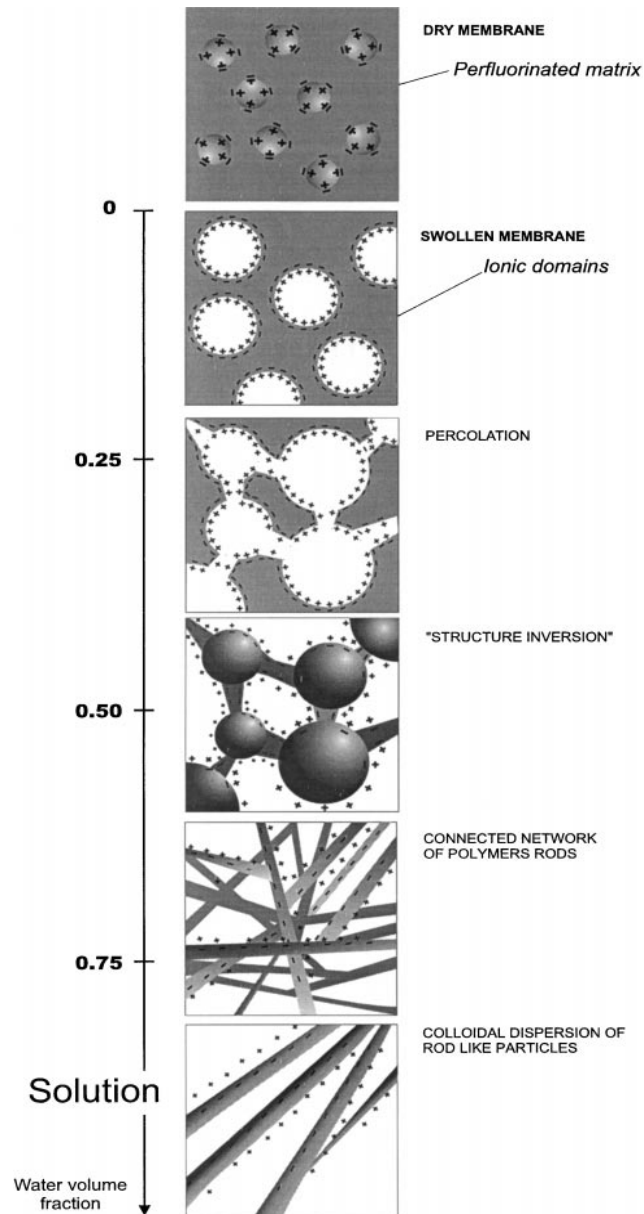
**Figure III - 59 : Evolution du pic ionomère lors de l'hydratation de la membrane Nafion**

Un des premiers modèle structural du Nafion avait été proposé par Yeager *et al.* [47] et décrit l'existence de trois régions distinctes au sein de la membrane. D'après leurs travaux, la première région serait composée d'une matrice fluorocarbonée, la seconde région contiendrait les groupements ioniques ainsi que la majorité de l'eau absorbée par la membrane et la troisième région représenterait l'interface entre les deux premières régions.

Un peu plus tard Gierke *et al.* proposèrent un modèle plus précis [48]. En s'appuyant sur les travaux théoriques d'Eisenberg [49] traitant des groupements ioniques dans les polymères organiques, ils ont mis en évidence grâce à leurs observations expérimentales l'existence dans le Nafion de groupements ioniques sphériques de diamètre d'environ 4 nm connectés entre eux par des canaux de rayon de 1 à 2 nm.

Litt [50] quant à lui a proposé un modèle lamellaire dans lequel les domaines ioniques sont définis comme des couches hydrophiles séparées par de fins cristallites lamellaires de PTFE. L'eau adsorbée dans le matériau va progressivement séparer les lamelles et en théorie, l'espacement est alors proportionnel à la quantité d'eau présente dans les couches hydrophiles et le gonflement est totalement réversible.

Plus récemment, Gebel [51] propose une évolution de la structure du Nafion en fonction de la teneur en eau de la membrane et souligne qu'aux faibles taux d'hydratation les « clusters » sont comparables à des micelles inverses qui percolent entre elles avec l'augmentation du taux d'humidité conduisant à un renversement de structure. Ainsi aux forts taux d'hydratation on considère la membrane Nafion non plus comme de l'eau dans un polymère mais plutôt comme un polymère dans l'eau et on le modélise comme un réseau connecté de bâtonnets de polymère. L'évolution structurale de la membrane Nafion au cours de son hydratation décrit précédemment est représentée schématiquement sur la figure III-60.



**Figure III - 60 : Evolution de la structure du Nafion en fonction de la teneur en eau**

On voit bien au travers de ces différents modèles à quel point la morphologie du Nafion est complexe.

## 1.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Différentes études [52], [53] sont parvenues à mesurer indirectement la connectivité des domaines aqueux au sein d'une membrane Nafion en utilisant des méthodes de gravure électrochimique. Gargas *et al.* [52] ont réalisé une nanolitographie d'un substrat de silicium en se servant d'une membrane Nafion comme masque. En effet, seules les espèces gravantes passant au travers des canaux hydrophiles vont parvenir jusqu'au substrat de silicium laissant une empreinte témoignant de la présence d'un canal. Une fois la gravure terminée, une cartographie du silicium est réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) et une analyse statistique permet de donner le pourcentage de canaux hydrophiles connectés au travers de la membrane Nafion.

Bussian *et al.* [54] ont cherché à caractériser directement les canaux hydrophiles en se servant d'une pointe AFM comme d'une nanocathode. Pour ce faire, ils ont fabriqué une demi-pile à combustible composée d'une membrane Nafion pressée sur une feuille de carbone sur laquelle ils ont préalablement déposée des catalyseurs de platine. Une pointe AFM conductrice recouverte de platine servant de nanocathode est alors mise en contact avec la surface de la membrane exposée à l'air comme présentée sur le schéma de la figure III-61. Si la pointe est en contact avec un domaine hydrophile un courant sera enregistré. En effet, les protons issus de la réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode, vont migrer au travers de la membrane par l'intermédiaire des canaux hydrophiles avant d'être réduits à la (nano) cathode en présence de l'oxygène de l'air. En réalisant des mesures en différents points de la surface de la membrane, Bussian *et al.* [54] ont mis en évidence l'existence de trois groupes de courbes de polarisation correspondant à trois types de canaux de conduction des protons au sein du Nafion que l'on spécifiera un peu plus loin dans ce paragraphe.

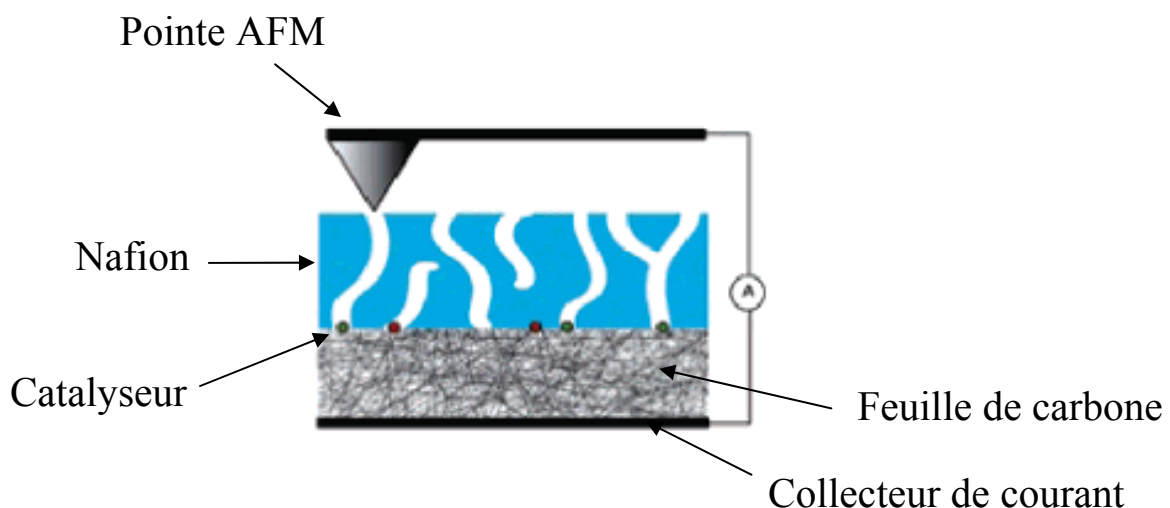
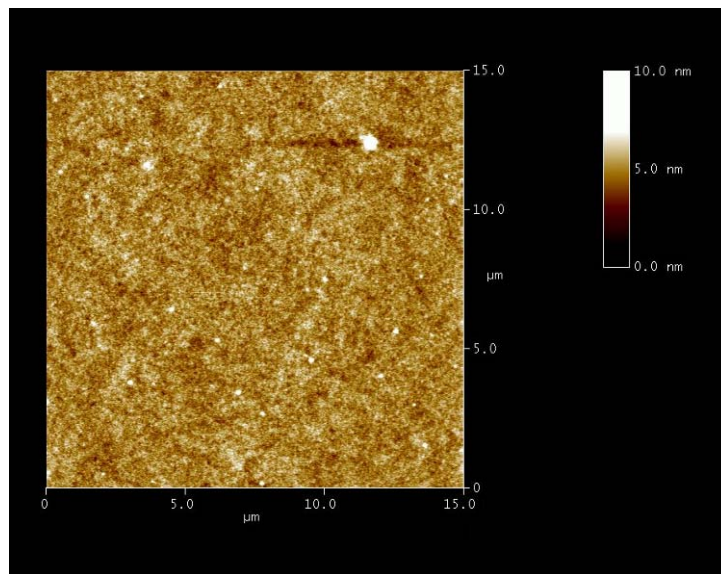


Figure III - 61 : Présentation du dispositif « nanocathode »

Une expérience identique a été menée sur nos micropiles afin de vérifier si un phénomène similaire est observé. Pour ce faire, une micropile est réalisée jusqu'à l'électrolyte et une pointe AFM conductrice est utilisée comme nanocathode. Il s'agit d'une pointe Pt/Ir (de chez Nanoworld), souple à faible constante de raideur (comprise entre 0,07 et 0,4 N/m) de façon à ne pas endommager l'électrolyte lors des mesures. Une fois terminée, la demi-micropile est placée sur l'AFM (Veeco Multimode, Nanoscope IIIa) et des images topographiques sont préalablement réalisées de façon à caractériser la morphologie de la surface de l'électrolyte. Une image de 15  $\mu\text{m}$ \*15  $\mu\text{m}$  est obtenue en mode tapping (oscillation de la pointe à proximité de l'échantillon sans contact avec celui-ci) et est présentée sur la figure III-62.



**Figure III - 62 : Image AFM d'une région de 15  $\mu\text{m}$ \*15  $\mu\text{m}$  de la surface de l'électrolyte**

On constate que la surface de l'électrolyte est localement (15  $\mu\text{m}$ \*15  $\mu\text{m}$ ) plane avec des différences entre pic et vallée inférieures à 10 nm (échelle 10 nm, barre de couleur avec noir à 0 nm et blanc à 10 nm).

Afin de réaliser les courbes I-V en différents points de la surface du Nafion, nous alimentons notre demi-micropile avec un débit d'hydrogène de 1,5 cc/min. Le courant produit par la réaction d'oxydo-réduction est collecté à travers la pointe AFM avant de passer au travers d'une série de préamplificateurs de courant (Veeco, Tunneling AFM (TUNA)). Les courbes I-V sont obtenues en faisant varier la polarisation pointe/échantillon entre 0 mV et -400 mV en maintenant une force constante entre la pointe et l'échantillon (12,5 nN  $\pm$  1 nN). Dix-huit courbes I-V ont été réalisées en différents points de la membrane choisis de façon aléatoire et sont réunies sur le graphique de la figure III-63. Il est à noter, qu'afin de vérifier si les courbes enregistrées ne sont pas dues à des artefacts, plusieurs courbes I-V ont été réalisées en différents points de l'électrolyte sans alimenter la pile en hydrogène et aucune réponse en courant n'a été enregistrée dans cette configuration.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux tensions de polarisation comprises entre 0 mV et -160 mV. Comme observé par Buissan *et al.* [54], on peut voir sur la figure III-63a qu'il existe trois groupes de courbes I-V se distinguant clairement en fonction de leur réponse à la polarisation. On peut voir un premier groupe de courbes bleues (groupe 1) pour lequel l'augmentation du courant avec la diminution de la tension est relativement limitée, un second groupe de courbes rouges (groupe 2) pour lequel le courant augmente fortement avec la diminution de la tension et un troisième groupe composé uniquement de quelques courbes vertes (groupe 3) pour lequel l'ampleur de l'augmentation est supérieure aussi bien aux courbes rouges qu'aux courbes bleues.

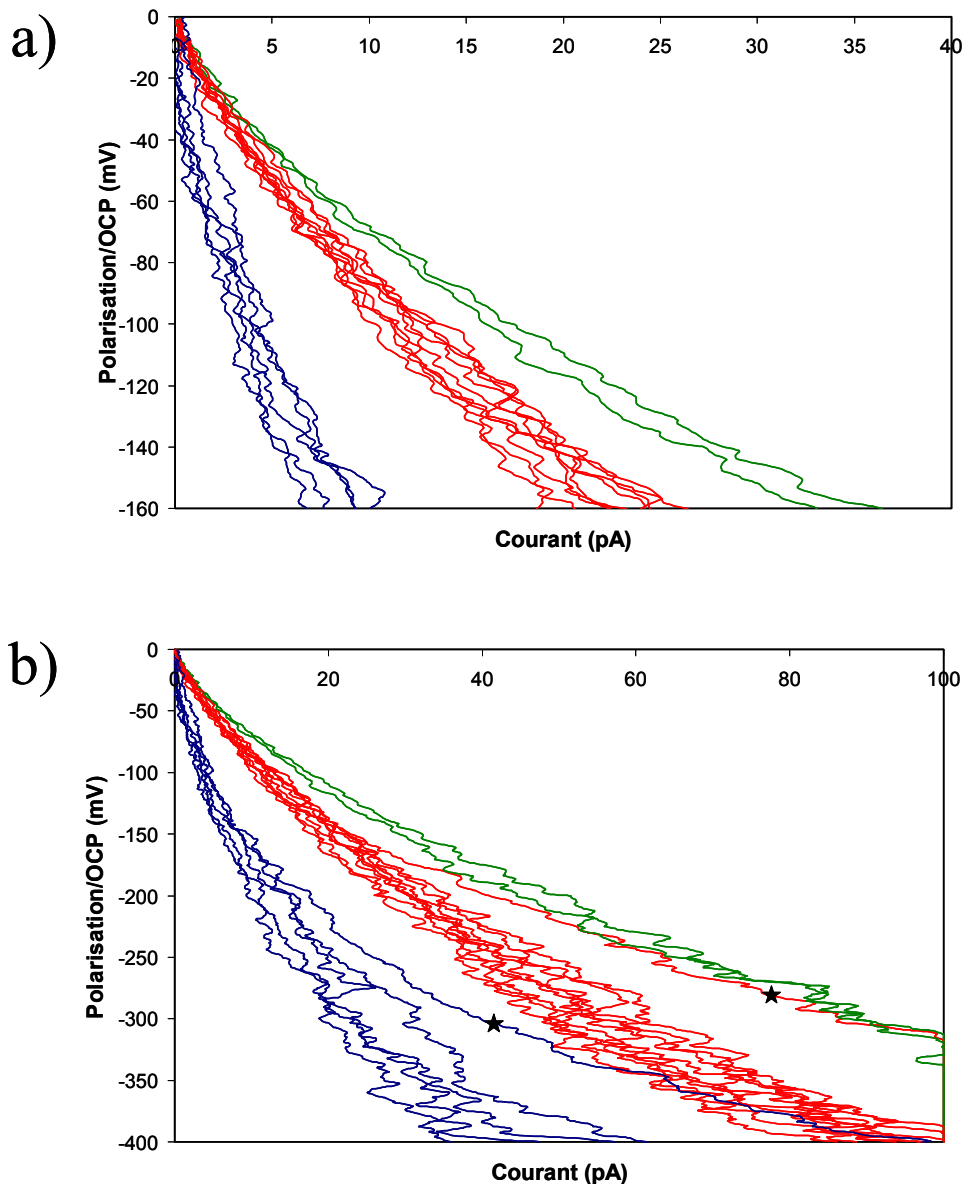


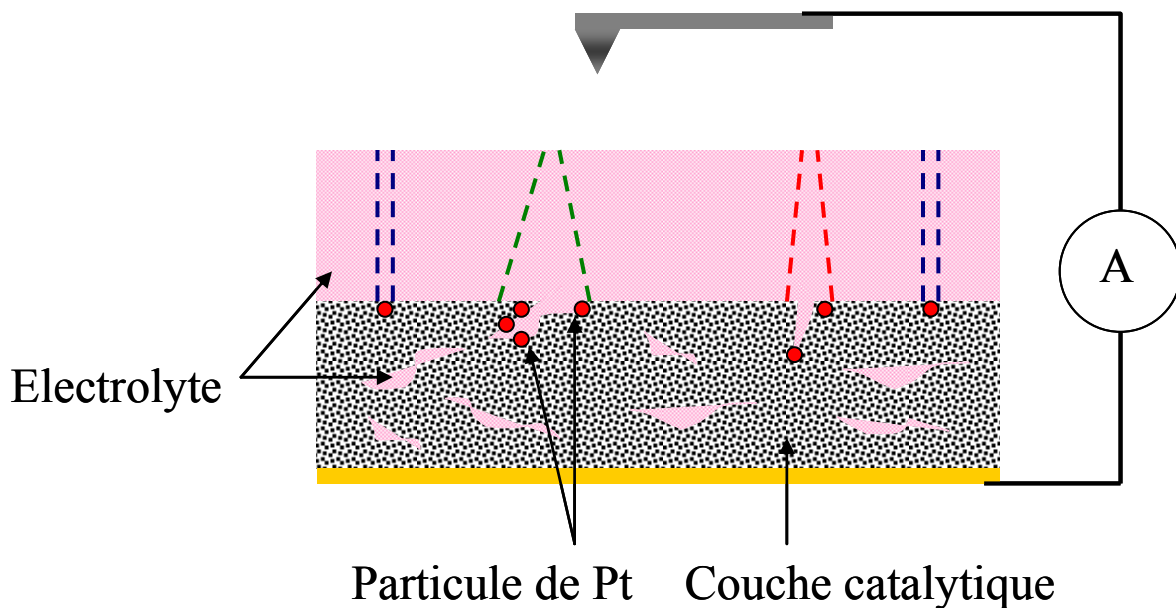
Figure III - 63 : Courbes I-V mesurées point par point à la surface de l'électrolyte

Buissan *et al.* [54] attribuent ces différences à trois types de canaux de conduction des protons. Les faibles intensités observées sur les courbes bleues sont attribuées à une faible conduction des protons du fait de la présence d'une fine couche aqueuse présente sur une



large surface de la membrane. Les intensités plus élevées observées sur les courbes rouges sont attribuées à une conduction des protons au travers de canaux de faibles diamètres. Les intensités les plus élevées observées sur les courbes vertes sont attribuées à la conduction de protons au travers de canaux de tailles supérieures assurant une conduction plus rapide.

Nous pensons cependant que les différences observées sont plutôt dues à des disparités d'accessibilité des catalyseurs comme présenté sur la figure III-64. En effet, les électrodes étant actives dans l'ensemble du volume du fait de la présence d'électrolyte au sein de la couche catalytique, il se peut que pour une même superficie de cathode le nombre de points triples disponibles est différent selon l'endroit où l'on se situe sur la membrane.



**Figure III - 64 : Schéma illustrant les différences d'accessibilités catalytiques**

On peut voir sur le graphique de la figure III-63b que lorsqu'on augmente la tension de polarisation, il devient plus difficile de distinguer précisément ces trois groupes de courbes. Il y a notamment deux courbes (marquées d'une étoile) dont le comportement aux faibles tensions diffère de celui des autres courbes enregistrées. En effet bien qu'aux fortes tensions chacune des courbes appartiennent soit au groupe 1 soit au groupe 2, elles atteignent aux faibles tensions des intensités plus élevées que celles observées pour les courbes de leur groupe d'origine. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'avec l'augmentation du courant l'hydratation de la zone active s'améliore et certains points triples préalablement isolés deviennent accessibles [55], ce qui confirmerait le fait que les différences observées entre les courbes proviennent effectivement de l'accessibilité des catalyseurs.

## 2. *Etude du gonflement de la membrane*

Le gonflement de la membrane est étudié dans la littérature aussi bien de façon macroscopique que de façon microscopique.

Le gonflement macroscopique correspond aux mesures effectuées sur des échantillons de plusieurs millimètres carrés et est généralement obtenu par pesée [56], [57], [58]. Il est nécessaire pour cela de connaître la masse de la membrane sèche et de la membrane humide. Cependant, les variations dans les méthodes de conditionnement permettant d'obtenir ces données rendent difficile les comparaisons d'une étude à l'autre. De plus, pour obtenir la masse de la membrane humide celle-ci est équilibrée dans de l'eau liquide et il est donc nécessaire d'enlever de façon reproductible l'excédent présent à la surface. Enfin, ce genre de mesure ne permet pas d'avoir une information sur la variation en épaisseur de la membrane mais uniquement sur sa teneur en eau. Une autre étude [59] propose de mesurer les variations d'épaisseurs d'une membrane entre l'état sec et l'état humide à l'aide d'un micromètre digital. Cependant cette technique présente également certains des inconvénients évoqués précédemment : excédent d'eau sur la membrane, évaporation de l'eau pendant la mesure, conditionnements de la membrane sèche et humide.

Le gonflement microscopique est mesuré à l'aide des expériences de diffusion de rayonnement (RX, neutrons) [46], [51] et se traduit par une augmentation de l'intensité du pic ionomère et un décalage de sa position vers les petits angles (figure III-59). Il s'agit là de techniques relativement complexes à mettre en œuvre et les résultats obtenus expérimentalement par Fujimura *et al.* [60] montre que le degré de gonflement microscopique observé par SAXS (small-angle X-ray scattering) est nettement supérieur au degré de gonflement macroscopique.

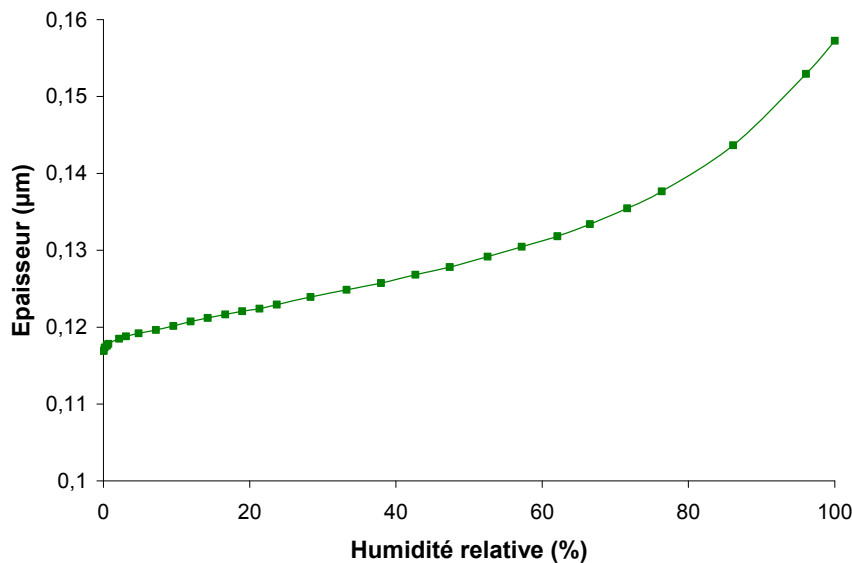
## 2.1. Ellipsométrie-porosimétrie visible

Une nouvelle technique pour étudier le gonflement d'une membrane Nafion a été testé : l'ellipsométrie-porosimétrie visible. Il s'agit d'une technique non destructive très utilisée dans la caractérisation de couches minces en microélectronique. Le principe de fonctionnement est basé sur la déformation élastique du matériau lors de l'absorption de solvant [61]. Le volume de solvant introduit dans les pores ouverts est calculé à partir de la variation d'indice de réfraction de la couche poreuse durant l'adsorption et la désorption de vapeur de solvant. Grâce à cette méthode il est possible d'obtenir simultanément l'épaisseur du film et l'indice de réfraction (Annexe 1).

Les mesures effectuées sur nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un ellipsomètre-porosimètre utilisant une source de lumière visible limitant ainsi l'épaisseur maximale des échantillons à l'ordre du micromètre. Ainsi il a été nécessaire de réaliser des membranes Nafion de très faible épaisseur. Elles ont été obtenues par dip-coating (ou trempage) : un substrat silicium est immergé dans un récipient contenant une solution de Nafion avant d'être tiré hors de la solution à une vitesse contrôlée. Si la vitesse de tirage est suffisamment élevée pour que le cisaillement au niveau du ménisque entre la surface de la solution et le support se déroule sans comportement viscoélastique, l'épaisseur du dépôt  $h$  peut être décrite par l'équation de Landau-Levitch [62] :

$$h = \frac{0.94 (\eta V)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (8)$$

Ainsi, plus la vitesse de tirage est lente et plus l'épaisseur déposée sera faible. Des échantillons d'environ 110 nm (d'après observations M.E.B.) ont ainsi pu être réalisés. La variation de l'épaisseur en fonction de l'humidité relative d'un des échantillons est présentée sur la figure III-65.



**Figure III - 65 : Variation de l'épaisseur d'une membrane Nafion en fonction de l'humidité relative mesurée par ellipsométrie-porosimétrie**

On constate une variation d'épaisseur de la membrane d'environ 35 % entre l'état sec et l'état hydraté. Il est cependant difficile de reporter ce chiffre à nos membranes épaisses (30 µm) car nous ne sommes pas certains que le comportement d'une membrane ultrafine comme celle utilisée au cours de l'expérience soit similaire au comportement d'une membrane épaisse. Il est à noter que cette expérience a été réalisée sur trois membranes distinctes et que le taux de gonflement variait de 32 % à 35 % selon la membrane étudiée. Il est également à noter que sur le graphique de la figure III-65, seule la courbe d'adsorption est représentée car la courbe de désorption ne présentait qu'une légère hystérésis (inférieure à 3 %).

## 2.2. Microscopie à balayage électronique environnemental (M.E.B.E.)

Plusieurs études ont montré qu'il était possible de visualiser la condensation de l'eau au sein des couches de diffusion [31], [63], [64] mais également au sein de la couche active [29], [31] à l'aide d'un M.E.B.E.. Yu *et al.* [29] se sont également intéressés à la visualisation de la condensation de l'eau à la surface d'une membrane Nafion et à l'étude du gonflement de

membranes composites. De plus, ils ont observé le comportement en atmosphère saturée (en eau) d'un AME complet composé d'une membrane Nafion enduite de chaque côté d'une couche catalytique. Cependant, il n'est pas certain que le gonflement de la membrane observé sur un A.M.E. seul soit identique au gonflement de celle-ci une fois assemblé en pile complète (ajout de couches de diffusion, de plaques bipolaires). L'avantage avec notre structure de micropile est qu'il est possible de visualiser l'empilement complet au sein du M.E.B.E. et donc que le gonflement de la membrane observé sera caractéristique de celui d'une pile en fonctionnement.

Les images M.E.B.E. ont été réalisées à l'Ecole Française de Papeterie de Grenoble à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental QUANTA 200 de la société FEI équipé d'une platine Peltier et d'un détecteur solide basse tension pour électrons rétrodiffusés en milieu gazeux permettant d'obtenir des images d'échantillon dans une atmosphère saturée en eau.

Une première image (figure III-66a) est réalisée en mode haut vide de façon à connaître l'épaisseur de la membrane lorsque celle-ci se trouve dans un état totalement sec et une seconde image (figure III-66b) est réalisée dans une atmosphère à 100 % d'humidité relative (2,1 °C ; 70 Torr). Les deux images ont été réalisées exactement au même endroit sur la pile de façon à être le plus précis possible.

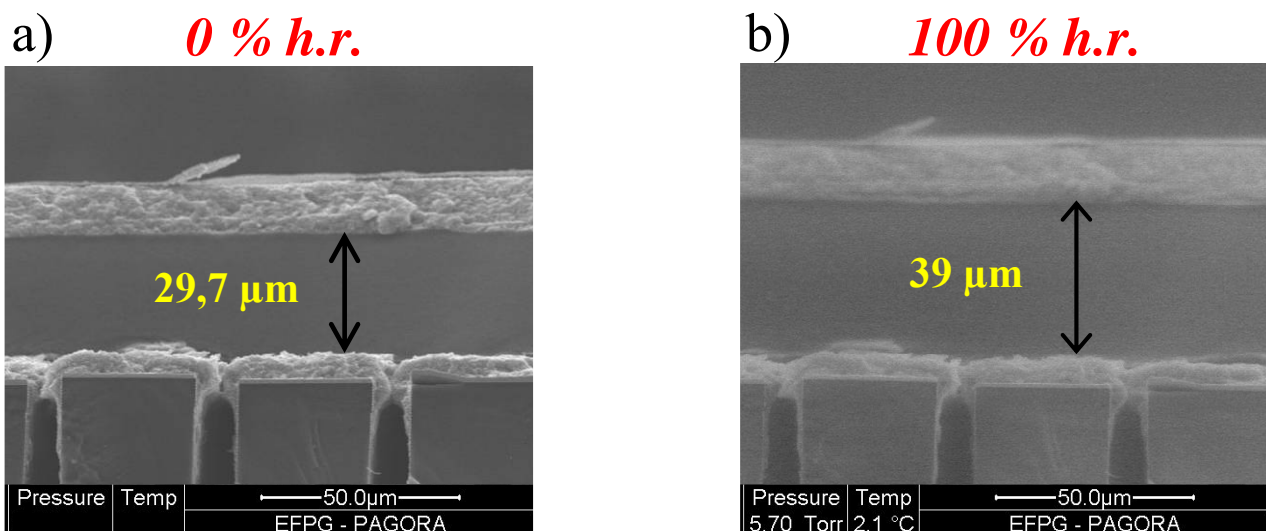


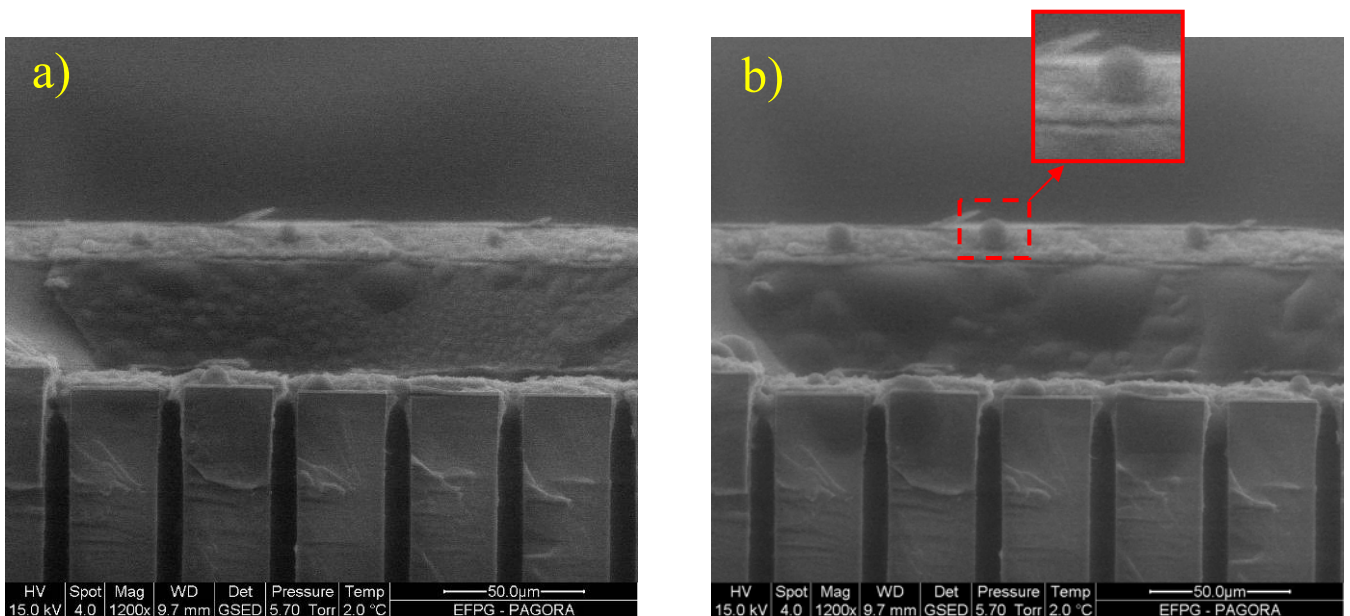
Figure III - 66 : Micropile à combustible en mode sec et humide

On constate sur la figure III-66 un gonflement de la membrane d'environ 31 % entre l'état sec et l'état hydraté. Cette valeur est en adéquation avec les précédentes valeurs obtenues sur des membranes ultrafines par ellipsométrie-porosimétrie. Ainsi le gonflement de la membrane semble être indépendant de l'épaisseur de celle-ci (pour une membrane ayant le même poids équivalent, cf. chapitre I). Les faibles différences observées peuvent provenir du

fait que la configuration de la membrane n'est pas identique dans les deux cas. En effet, le fait que la membrane soit comprise entre deux couches peut limiter son gonflement. On ne remarque aucune variation d'épaisseur sur les couches catalytiques confirmant leur caractère hydrophobe.

Ces images nous permettent d'envisager les contraintes subies par les couches lors des variations d'épaisseur de la membrane au cours du fonctionnement de la micropile et nous posent la question de l'influence de cette variation d'épaisseur sur son vieillissement.

Sur la figure III-67, nous allons nous intéresser à la formation des gouttes d'eau à la surface du Nafion.



**Figure III - 67 : Formation de gouttes d'eau à la surface du Nafion dans une ambiance à 100 % d'humidité relative**

Comme déjà observé par Yu *et al.* [29] l'hydrophilicité du Nafion est facilement visible sur les images de la figure III-67. Bien que la taille des gouttes croisse avec le temps, l'angle de contact de celle-ci ne varie pas.

On peut également remarquer la formation de gouttes relativement sphériques à la surface de la couche catalytique traduisant à nouveau son hydrophobicité.

### 3. Conclusion

Afin de caractériser l'électrolyte, différentes études ont été menées. La première étude avait pour but de rendre compte de la présence de différents types de canaux de conduction de protons au travers du Nafion. Pour ce faire la pointe d'un A.F.M. a été utilisée comme une nanocathode et des courbes I-V ont été réalisées en différents points de la membrane Nafion. Il

ressort de cette étude que les différences d'amplitudes observées sur les courbes I-V proviendraient plus d'une disparité d'accessibilité des catalyseurs que de l'existence de différents types de canaux de conduction de protons. La seconde étude visait à déterminer les variations d'épaisseur de la membrane entre l'état sec et l'état humide. Pour réaliser cela, deux caractérisations ont été mis en place. Aussi bien l'ellipsométrie porosimétrie que le M.E.B.E. nous ont permis de déterminer le gonflement de la membrane que l'on peut estimer entre 30 % et 35 %. Il est à noter que le taux de gonflement déterminé par ces deux méthodes est conforme à ce que l'on peut trouver dans la littérature (entre 15 % et 37 % selon la nature de la membrane Nafion étudiée, [66], [67], [68], [69]).

## D. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons pu voir à quel point les conditions environnementales influençaient la gestion de l'eau au sein des micropiles. Il a également été mis en avant l'importance du packaging sur les échanges thermiques entre la micropile et l'air ambiant ainsi que l'importance du taux d'ouverture du capot sur les échanges d'eau entre la cathode et l'air. A partir des observations effectuées sur ce dernier point, un dispositif permettant le démarrage d'une micropile se trouvant dans un état d'assèchement poussé a été mis au point [22]. La spectroscopie d'impédance nous a permis de diagnostiquer l'état d'hydratation dans lequel la micropile se trouve et d'expliquer en partie les différents phénomènes observés. Il a également été évoqué la possibilité d'ajouter certains auxiliaires afin d'éviter des chutes de performances trop importantes.

Différentes caractérisations ont permis d'étudier la morphologie de la cathode et il a été mis en avant l'influence de la structuration de celle-ci sur la gestion de l'eau et de l'air dans les micropiles. De plus des observations microscopiques de l'eau fabriquée par la micropile ont été réalisés à la fois sur le collecteur de courant et au sein des craquelures mais également en surface de la couche active. Grâce à ces observations, nous avons pu mettre en avant l'influence de l'ajout d'une couche d'or sur les transferts d'eau dans la cathode.

La disparité d'accessibilité des catalyseurs a pu être mise en avant à l'aide d'une pointe A.F.M. utilisée comme nanocathode. Des mesures de variation d'épaisseur d'une membrane entre l'état sec et l'état humide ont été réalisées à la fois par ellipsométrie-porosimétrie et par M.E.B.E. et ont abouti à des résultats quasi-identiques démontrant un gonflement de la membrane d'environ 30 % à 35 %.

## E. Références bibliographiques

[1] Jingrong Yu, Toyooki Matsuura, Yusuke Yoshikawa, Md Nazrul Islam, and Michio Hori : "In Situ Analysis of Performance Degradation of a PEMFC under Nonsaturated Humidification". *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 A156 (2005).

- [2] Sone Y., Ekdunge P. and Simonsson D. : “Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method”. *J. Electrochem. Soc.*, Volume 143, Issue 4, pp. 1254-1259 (April 1996).
- [3] Mahmoud M. Saleh, Takeoshi Okajima, Masahiko Hayase, Fusao Kitamura and Takeo Ohsaka : “Exploring the effects of symmetrical and asymmetrical relative humidity on the performance of H<sub>2</sub>/air PEM fuel cell at different temperatures”. *Journal of Power Sources*, Volume 164, Issue 2, 10 February 2007, Pages 503-509.
- [4] Felix N. Büchi and Günther G. Scherer : “Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells”. *J. Electrochem. Soc.* 148, A183 (2001).
- [5] W. Mérida, D.A. Harrington, J.M. Le Canut and G. McLean : “Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy”. *Journal of Power Sources*, Volume 161, Issue 1, 20 October 2006, Pages 264-274.
- [6] T. Springer, T. Zawodzinski, M. Wilson, S. Gottesfeld : “Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy”. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), pp. 587-599
- [7] K. C. Neyerlin, Hubert A. Gasteiger, Cortney K. Mittelsteadt, Jacob Jorne, and Wenbin Gu : “Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC”. *J. Electrochem. Soc.* 152 A1073 (2005).
- [8] I.A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G.G. Scherer : “Spatially resolved characterization of PEFCs using simultaneously neutron radiography and locally resolved impedance spectroscopy”. *Electrochemistry Communications*, Volume 7, Issue 12, December 2005, Pages 1393-1397.
- [9] I. A. Schneider, H. Kuhn, A. Wokaun, and G. G. Scherer : “Study of Water Balance in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by Locally Resolved Impedance Spectroscopy”. *J. Electrochem. Soc.* 152 A2383 (2005).
- [10] M. Ise, K. D. Kreuer and J. Maier : “Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study”. *Solid State Ionics*, Volume 125, Issues 1-4, October 1999, Pages 213-223.

- [11] G. J. M. Janssen and M. L. J. Overvelde : “Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient”. *Journal of Power Sources, Volume 101, Issue 1, 1 October 2001, Pages 117-125.*
- [12] Attila Husar, Andrew Higier, Hongtan Liu : “In situ measurements of water transfer due to different mechanisms in a proton exchange membrane fuel cell”. *Journal of Power Sources, Volume 183, Issue 1, 15 August 2008, Pages 240-246.*
- [13] T. Hottinen , M. Noponen, T. Mennola, O. Himanen, M. Mikkola and P. Lund : “Effect of ambient conditions on performance and current distribution of a polymer electrolyte membrane fuel cell”. *Journal of Applied Electrochemistry, Volume 33, Numbers 3-4 / March, 2003, Pages 265-271.*
- [14] Ruichun Jiang, H. Russell Kunz and James M. Fenton : “Investigation of membrane property and fuel cell behavior with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte: Temperature and relative humidity effects”. *Journal of Power Sources, Volume 150, 4 October 2005, Pages 120-128.*
- [15] Tibor Fabian, Jonathan D. Posner, Ryan O’Hayre, Suk-Won Cha, John K. Eaton, Fritz B. Prinz and Juan G. Santiago : “The role of ambient conditions on the performance of a planar, air-breathing hydrogen PEM fuel cell”. *Journal of Power Sources, Volume 161, Issue 1, 20 October 2006, Pages 168-182.*
- [16] Mathieu Paquin, Luc G. Fréchet : “Understanding cathode flooding and dry-out for water management in air breathing PEM fuel cells”, *Journal of Power Sources, Volume 180, Issue 1, 15 May 2008, Pages 440-451.*
- [17] Ryan O’Hayre, Tibor Fabian, Shawn Litster, Fritz B. Prinz, Juan G. Santiago : “Engineering model of a passive planar air breathing fuel cell cathode” *Journal of Power Sources, Volume 167, Issue 1, 1 May 2007, Pages 118-129.*
- [18] Martinent A., Karst N., Faucheux V., Salvi C. : Dispositif et procédé de contrôle de l’humidification de piles à combustibles comportant plusieurs piles à combustible. FR0856917, 13 Oct. 2008.
- [19] A. Schmitz, M. Tranitz, S. Eccarius, A. Weil and C. Hebling : “Influence of cathode opening size and wetting properties of diffusion layers on the performance of air-breathing PEMFCs”. *Journal of Power Sources, Volume 154, Issue 2, 21 March 2006, Pages 437-447.*
- [20] Seong Uk Jeong, Eun Ae Cho, Hyoung-Jhun Kim, Tae-Hoon Lim, In-Hwan Oh, Sung Hyun Kim : “Effects of cathode open area and relative humidity on the performance of air-



breathing polymer electrolyte membrane fuel cells”. *Journal of Power Sources, Volume 158, Issue 1, 14 July 2006, Pages 348-353.*

[21] Sunil K. Roy, Mark E. Orazem : “Analysis of flooding as a stochastic process in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells by impedance techniques”. *Journal of Power Sources, Volume 184, Issue 1, 15 September 2008, Pages 212-219.*

[22] N. Karst, V. Fauchoux : “Dispositif et contrôle de l’humidification d’une pile à combustible”, 26 Novembre 2008, FR0858031.

[23] Gomez F., Denoyel R., Rouquerol J. Determining the contact angle of a nonwetting liquid in pores by liquid intrusion calorimetry. American Chemical Society, Langmuir. 2000, vol. 16, n°9, p. 4374-4379.

[24] Pooja Gupta, Abraham Ulman, Stephanie Fanfan, Alexander Korniaikov, and Katja Loos : “Mixed Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Ultrasoother Gold Do Not Exhibit Contact-Angle Hysteresis”. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127 (1), pp 4–5.

[25] Hideo Notsu, Wakana Kubo, Isao Shitanda and Tetsu Tatsuma : “Super-hydrophobic/super-hydrophilic patterning of gold surfaces by photocatalytic lithography” . *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 1523-1527.

[26] Paul V. Shanahan, Lianbin Xu, Chengdu Liang, Mahesh Waje, Sheng Dai, Y.S. Yan : “Graphitic mesoporous carbon as a durable fuel cell catalyst support”. *Journal of Power Sources, Volume 185, Issue 1, 15 October 2008, Pages 423-427.*

[27] Frieder Scheiba, Nathalie Benker, Ulrike Kunz, Christina Roth, Hartmut Fues : “Electron microscopy techniques for the analysis of the polymer electrolyte distribution in proton exchange membrane fuel cells”. *Journal of Power Sources, Volume 177, Issue 2, 1 March 2008, Pages 273-280.*

[28] John Lynch : “Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels”. Publié par Editions TECHNIP, 2001. ISBN 2710807505, 9782710807506.

[29] H.M. Yu, J.O. Schumacher, M. Zobel, C. Hebling : “Analysis of membrane electrode assembly (MEA) by environmental scanning electron microscope (ESEM)”. *Journal of Power Sources, Volume 145, Issue 2, 18 August 2005, Pages 216-222.*

[30] Feng-Yuan Zhang, Dusan Spornjak, Ajay K. Prasad and Suresh G. Advani. : “In Situ Characterization of the Catalyst Layer in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell”. *J. Electrochem. Soc.* 154, B1152 (2007).

- [31] Jin Hyun Nam, Kyu-Jin Lee, Gi-Suk Hwang, Charn-Jung Kim, Massoud Kaviany : “Microporous layer for water morphology control in PEMFC”. *International Journal of Heat and Mass Transfer, In Press, Corrected Proof, Available online 11 February 2009.*
- [32] Klaus Tüber, David Pócza and Christopher Hebling : “Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell”. *Journal of Power Sources, Volume 124, Issue 2, 24 November 2003, Pages 403-414.*
- [33] X. G. Yang, F. Y. Zhang, A. L. Lubawy, and C. Y. Wang : “Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC”. *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 A408 (2004).
- [34] H.P. Ma, H.M. Zhang, J. Hu, Y.H. Cai and B.L. Yi : “Diagnostic tool to detect liquid water removal in the cathode channels of proton exchange membrane fuel cells”. *Journal of Power Sources, Volume 162, Issue 1, 8 November 2006, Pages 469-473.*
- [35] Xuan Liu, Hang Guo, Fang Ye and Chong Fang Ma : “Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells”. *Electrochimica Acta, Volume 52, Issue 11, 1 March 2007, Pages 3607-3614.*
- [36] Dusan Spornjak, Ajay K. Prasad and Suresh G. Advani : “Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell”. *JPS Volume 170, Issue 2, 10 July 2007 Pages 334-344.*
- [37] Elisabeth Csapo, Lionel Grosjean et Hélène Ducauquis : “Etude du comportement d’une goutte coincée entre deux solides”. 18<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique. Grenoble, 27-31 Août 2007.
- [38] N. Karst, P. Bouillon, A. Latour, V. Faucheux, D. Locatelli : “Pile à combustible à élimination d’eau de cathode”, 11 Février 2009, FR0950840.
- [39] R. Satija, D.L. Jacobson, M. Arif, S.A. Werner : “In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells”. *Journal of Power Sources, Volume 129, Issue 2, 22 April 2004, Pages 238-245.*
- [40] D.J. Ludlow, C.M. Calebrese, S.H. Yu, C.S. Dannehy, D.L. Jacobson, D.S. Hussey, M. Arif, M.K. Jensen, G.A. Eisman : “PEM fuel cell membrane hydration measurement by neutron imaging”. *Journal of Power Sources, Volume 162, Issue 1, 8 November 2006, Pages 271-278.*

- [41] Carl W. Hall, *Laws and Models : Science, Engineering and Technology*, CRC Press, Boca Raton, 2000, p.524.
- [42] J.Bear, *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Dover, New York (1988).
- [43] A. Weber, R. Darling and J. Newman : “Modeling two-phase behavior in PEMFCs”. *Journal of the Electrochemical Society* 151 (10) (2004), pp. A1715–A1727.
- [44] Young-Gi Yoon, Won-Yong Lee, Tae-Hyun Yang, Gu-Gon Park, Chang-Soo Kim : “Current distribution in a single cell of PEMFC”. *Journal of Power Sources, Volume 118, Issues 1-2, 25 May 2003, Pages 193-199*.
- [45] Schlick S. *Ionomers: Characterization, Theory and Applications*: CRC press: Boca Raton; 1996.
- [46] Dreyfus B., Gebel G., Aldebert P., Pineri M., Escoubes M., Thomas M. : “Distribution of the « micelles » in hydrated perfluorinated ionomer membranes from SANS experiments”. *J. Phys. France* 51, 12 (1990) 1341-1354.
- [47] H. L. Yeager and A. Steck : “Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure”. *J. Electrochem. Soc., Volume 128, Issue 9, pp. 1880-1884 (September 1981)*.
- [48] T.D. Gierke, W.Y. Hsu : “Ion-transport and clustering in Nafion perfluorinated Membranes”. *Journal of Membrane Science, Volume 13, Issue 3, February 1983, Pages 307-326*.
- [49] A. Eisenberg : “Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach” *Macromolecules, 1970, 3(2) pp 147 – 154*.
- [50] Litt MH. : “A reevaluation of Nafion Morphology”. *Polym. Prepr. 1997; 38(1):80*.
- [51] Gebel G. : “Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution”. *Polymer, Volume 41, Issue 15, July 2000, Pages 5829-5838*.
- [52] Daniel J. Gargas, David A. Bussian, and Steven K. Buratto : “Investigation of the Connectivity of Hydrophilic Domains in Nafion Using Electrochemical Pore-Directed Nanolithography”. *Nano Lett., 2005, 5 (11), October 05, 2005, pp 2184–2187*.

- [53] Ju Chou, Eric W. McFarland, and Horia Metiu : “Electrolithographic Investigations of the Hydrophilic Channels in Nafion Membranes”. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109 (8), February 08, 2005, pp 3252–3256.
- [54] David A. Bussian, James R. O’Dea, Horia Metiu, and Steven K. Buratto : “Nanoscale Current Imaging of the Conducting Channels in Proton Exchange Membrane Fuel Cells”. *Nano Lett.*, 2007, 7 (2), January 26, 2007, pp 227–232.
- [55] T. Springer, T. Zawodzinski, M. Wilson, S. Gottesfeld : “Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy”. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), pp. 587-599.
- [56] Yu-Feng Lin, Chuan-Yu Yen, Chen-Chi M. Ma, Shu-Hang Liao, Chih-Hung Hung, Yi-Hsiu Hsiao : “Preparation and properties of high performance nanocomposite proton exchange membrane for fuel cell”. *Journal of Power Sources, Volume 165, Issue 2, 20 March 2007, Pages 692-700.*
- [57] Jun Lin, Pin-Han Wu, Ryszard Wycisk, Peter N. Pintauro, Zhiqing Shi : “Properties of Water in Prestretched Recast Nafion”. *Macromolecules*, 2008, 41 (12), May 17 2008, pp 4284–4289.
- [58] Yinghao Luan, Heng Zhang, Yongming Zhang, Lei Li, Hong Li, Yangang Liu : “Study on structural evolution of perfluorosulfonic ionomer from concentrated DMF-based solution to membranes”. *Journal of Membrane Science, Volume 319, Issues 1-2, 1 July 2008, Pages 91-101.*
- [59] R. F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio : “Solution-cast Nafion<sup>®</sup> ionomer membranes: preparation and characterization”. *Electrochimica Acta, Volume 49, Issue 19, 15 August 2004, Pages 3211-3219.*
- [60] Mineo Fujimura, Takeji Hashimoto, Hiromichi Kawai : “Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum”. *Macromolecules*, 1982, 15 (1), January 1982, pp 136–144.
- [61] K. P. Mogilnikov and M. R. Baklanov : “Determination of Young's Modulus of Porous Low-*k* Films by Ellipsometric Porosimetry”. *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 F29 (2002).
- [62] F. Bernoux, J-P. Piel, C. Defranoux, J-H Lecat, P. Boher, J-L. Stehle : “Ellipsométrie : théorie”. *Techniques de l’ingénieur*, R 6 490, 10 Juin 2003.

[63] Verilhac J-M : “Transistors organiques à base de dérivés du polythiphène”. Thèse de l’institut national polytechnique de Grenoble, 2006.

[64] Jin Hyun Nam, Massoud Kaviany : “Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium”. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 46, Issue 24, November 2003, Pages 4595-4611.

[65] C. Ziegler, D. Gerteisen : “Validity of two-phase polymer electrolyte membrane fuel cell models with respect to the gas diffusion layer”. *Journal of Power Sources*, Volume 188, Issue 1, 1 March 2009, Pages 184-191.

[66] S. Miachon and P. Aldebert : “Internal hydration H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 100 cm<sup>2</sup> polymer electrolyte membrane fuel cell”. *Journal of Power Sources* 5 (1995), p. 31-36.

[67] V. Saarinen, K.D. Kreuer, M. Schuster, R. Merkle, J. Maier : “ On the swelling properties of proton conducting membranes for direct methanol fuel cells”. *Solid State Ionics*, Volume 178, Issues 7-10, April 2007, Pages 533-537.

[68] Solution-cast Nafion<sup>®</sup> ionomer membranes: preparation and characterization *Electrochimica Acta*, Volume 49, Issue 19, 15 August 2004, Pages 3211-3219  
R. F. Silva, M. De Francesco, A. Pozio

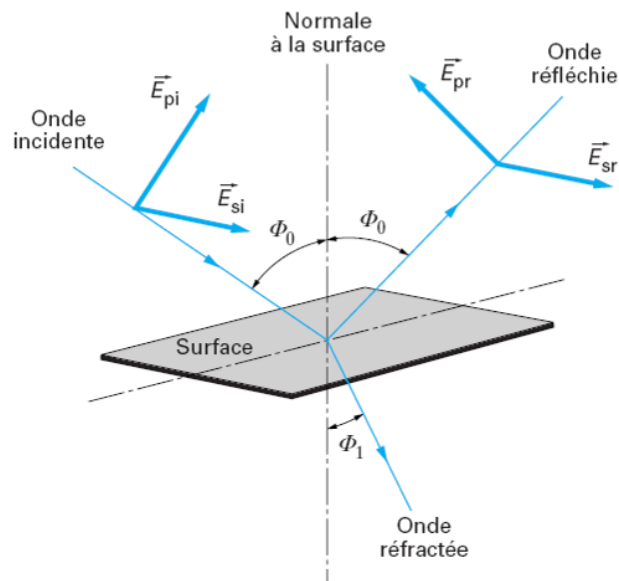
[69] Jun Lin, Pin-Han Wu, Ryszard Wycisk, Peter N. Pintauro, Zhiqing Shi : “Properties of Water in Prestretched Recast Nafion”. *Macromolecules*, 2008, 41 (12), May 17, 2008, pp 4284–4289.

## Annexe 1 : L'ellipsométrie porosimétrie visible

Lorsque la lumière, polarisée rectilignement entre en interaction avec une surface selon un certain angle d'incidence, elle peut être exprimée au travers de ces composantes parallèle  $\vec{E}_{si}$  et perpendiculaire  $\vec{E}_{pi}$  au plan d'incidence comme présentée sur la figure III-64 [1]. Après réflexion sur une surface la polarisation linéaire de la lumière est conservée mais subit une atténuation et un déphasage caractérisés par les quantités complexes  $r_p$  et  $r_s$  appelées coefficient de réflexion. En pratique, la mesure effectuée par l'ellipsomètre correspond au rapport entre les coefficients de réflexion s'exprimant sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{j\Delta} \quad (1)$$

avec  $\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$  et  $\Delta$  la différence de phase introduite par la réflexion.



- $\vec{E}_{pi}$  composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique incident
- $\vec{E}_{si}$  composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique incident
- $\vec{E}_{pr}$  composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique réfléchi
- $\vec{E}_{sr}$  composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique réfléchi
- $\phi_0$  angle d'incidence
- $\phi_1$  angle de réfraction

Un algorithme doit être utilisé pour décrire la réponse ellipsométrique d'un échantillon c'est-à-dire pour calculer les coefficients de réflexion et retrouver ainsi les  $\Psi$  et  $\Delta$  mesurées avant de pouvoir remonter à une épaisseur et à un indice de réfraction.

[1] F. Bernoux, J-P. Piel, C. Defranoux, J-H Lecat, P. Boher, J-L. Stehle : "Ellipsométrie : théorie". Techniques de l'ingénieur, R 6 490, 10 Juin 2003.

## *Chapitre IV*

*Moyens mis en œuvre pour  
gérer de façon passive l'eau et  
les gaz dans les micropiles à  
combustible*





## IV. Moyens mis en œuvre pour gérer de façon passive l'eau et les gaz dans les micropiles à combustible

Nous avons vu dans le chapitre I qu'il existait différents moyens de gérer l'eau de façon passive et ceci à différents niveaux de la pile (cathode, anode, électrolyte). Au cours de ce chapitre nous allons adapter quelques unes de ces méthodes utilisées sur des piles « classiques » de type A.M.E. mais également proposer des structures ou des systèmes innovants afin de gérer l'eau au sein de la micropile de façon passive.

### A. Du côté cathodique

#### *1. Ajout d'une couche hydrophobe à la surface du collecteur cathodique*

Dans les piles à combustible « classiques », les plaques bipolaires sont généralement choisies hydrophobes de façon à prévenir le noyage de la pile [1], [2], [3]. Le caractère hydrophobe peut être lié à la nature du matériau constituant les plaques bipolaires ou peut être obtenu par un traitement physique ou chimique de leur surface. Or, selon le matériau utilisé, il se peut que les plaques bipolaires soient plus ou moins hydrophiles. Pour rendre celles-ci hydrophobes différents traitements sont réalisés comme par exemple l'ajout d'une couche hydrophobe à la surface.

Dans cette optique, nous avons décidé de réaliser un dépôt hydrophobe sur le collecteur cathodique de façon à diminuer le noyage de la micropile. En effet, pour un même volume d'eau, la surface occupée par une goutte diminue avec l'augmentation de l'angle de contact, laissant ainsi libre une surface de pile plus importante pour permettre la diffusion de l'oxygène. Pour ce faire un dépôt de SiOC d'une épaisseur de 40 nm a été réalisé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Nous avons choisi de déposer une faible épaisseur de SiOC de façon à limiter la résistance à la diffusion engendrée par l'ajout d'une couche sur le collecteur cathodique. Des mesures d'angles de contact ont été réalisées sur une couche de SiOC déposée sur un substrat silicium et sur une micropile. Les valeurs mesurées sont respectivement de 105° et 125°. Ceci est en accord avec l'équation (4) du chapitre III, traduisant l'augmentation de l'angle de contact d'un matériau hydrophobe lorsque celui-ci présente une certaine rugosité. Ainsi l'ajout d'une couche de SiOC permet d'augmenter l'angle de contact de l'eau sur le collecteur cathodique de 33°.

La fine pellicule blanche présente à la surface des agglomérats d'or observée sur la figure IV-1a constitue le dépôt de SiOC. Une photo M.E.B. du collecteur cathodique sans dépôt est également représentée sur la figure IV-1b.

Afin d'étudier l'influence d'un tel dépôt sur le noyage de la micropile, des courbes de polarisation sont réalisées avant et après dépôt de SiOC pour une micropile fonctionnant dans une atmosphère à 30 °C. Puisque dans ce cas on s'intéresse uniquement au noyage de la micropile, seules les fortes humidités relatives sont explorées.

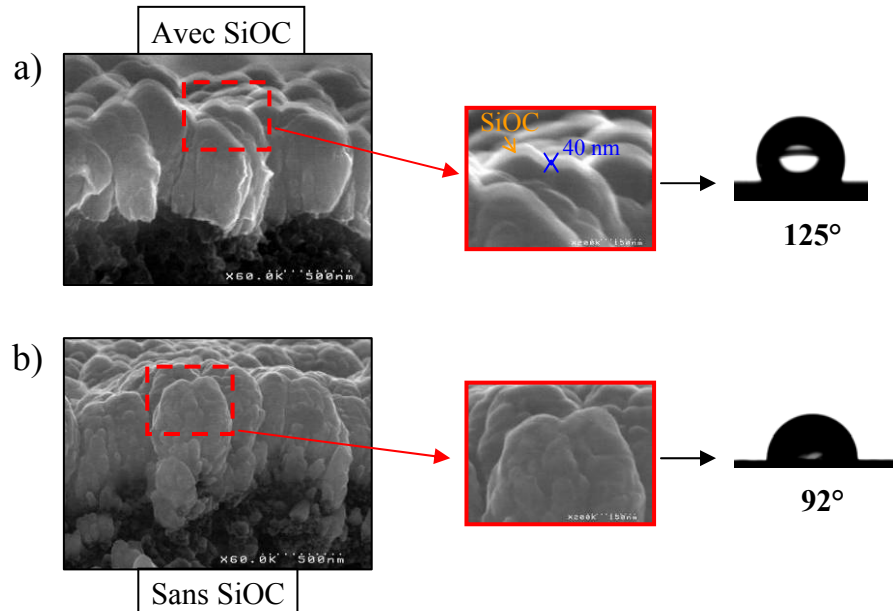


Figure IV - 1 : Caractérisation du collecteur cathodique après (a) et avant (b) dépôt de SiOC

Sur la figure IV-2 sont représentées en pointillé et en trait plein les courbes de polarisation obtenues respectivement avec et sans SiOC.

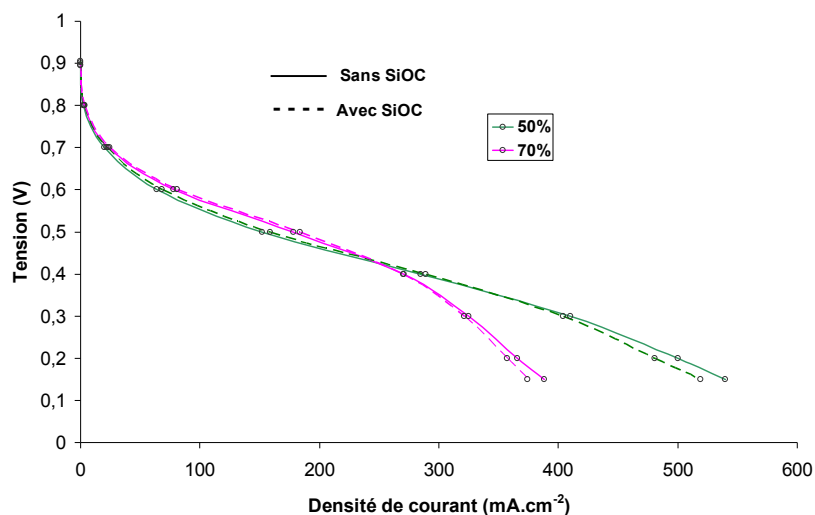


Figure IV - 2 : Comparaison des performances électriques avant et après dépôt de SiOC

Très peu de différences sont observées entre les courbes de polarisation obtenues avant et après dépôt de SiOC. On constate cependant qu'aux faibles tensions, les densités de courant

enregistrées sont légèrement inférieures après dépôt de SiOC laissant supposer une augmentation des problèmes de diffusion de l'oxygène dans cette configuration. Ainsi, même l'ajout d'une couche d'aussi faible épaisseur influence la diffusion de l'oxygène jusqu'à la couche active. Il se peut cependant qu'une telle couche ait une influence positive sur le noyage mais que celle-ci soit masquée par les problèmes de diffusion liés à l'ajout d'une barrière de diffusion supplémentaire. Il est cependant extrêmement difficile de distinguer les contributions de chacun des deux phénomènes.

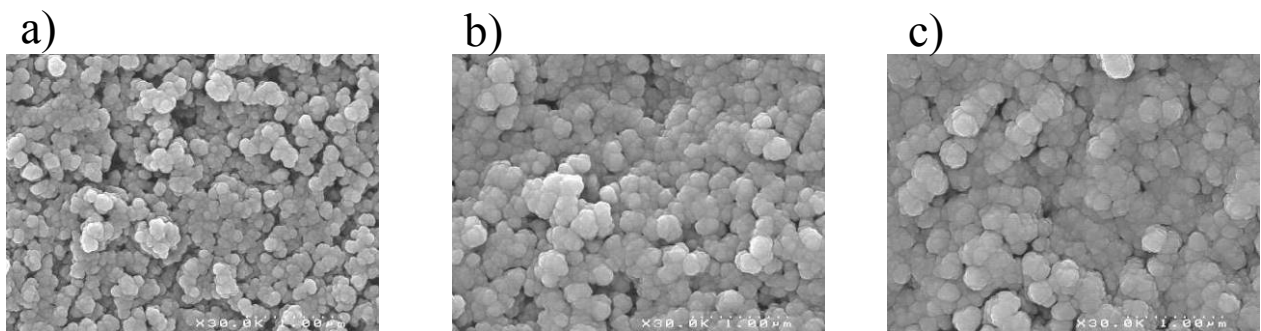
Ainsi l'ajout d'une couche hydrophobe sur notre structure n'apporte aucun bénéfice quant au noyage de la micropile mais tend à augmenter les problèmes de diffusion de l'oxygène jusqu'à la couche active.

## 2. *Influence de l'épaisseur du collecteur cathodique*

Nous avons vu dans le chapitre II, que la porosité du collecteur cathodique est relativement faible avec une porosité ouverte estimée à moins de 5 % de la surface totale, conduisant assez rapidement à des problèmes de diffusion du fait d'une obturation des pores par l'eau fabriquée par la micropile tout particulièrement lorsque celle-ci fonctionne dans une atmosphère d'humidité relative élevée. Afin d'évaluer l'influence de l'épaisseur du collecteur cathodique à la fois sur la résistance ohmique de l'empilement, sur la gestion de l'eau et sur la diffusion de l'oxygène de l'air au sein d'une micropile à combustible, deux épaisseurs plus faibles (125 nm et 250 nm) que l'épaisseur standard (500 nm) vont être étudiées au cours de ce paragraphe.

### 2.1. Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

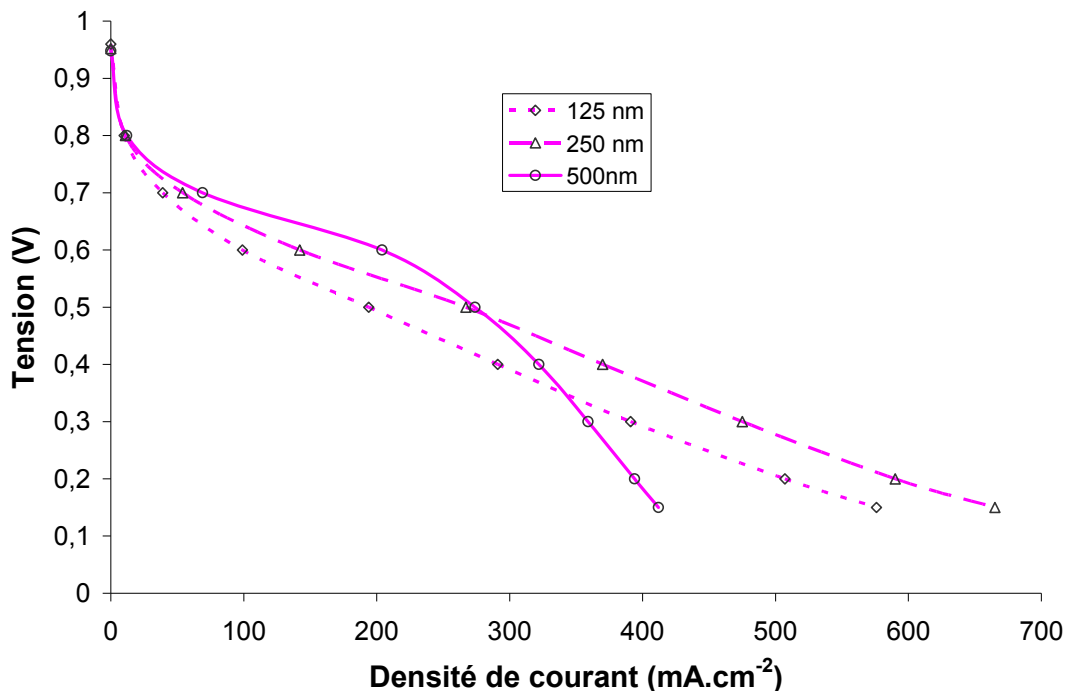
De manière à observer l'influence de la diminution de l'épaisseur sur la morphologie du collecteur cathodique, des photos M.E.B. sont réalisées pour chacune des trois micropiles étudiées et sont présentées sur la figure IV-3. On constate une densification de la couche d'or avec l'augmentation de l'épaisseur se traduisant par une diminution de la porosité.



**Figure IV - 3 : Photos M.E.B. du collecteur cathodique pour différentes épaisseurs : a) 125 nm, b) 250 nm, c) 500 nm**

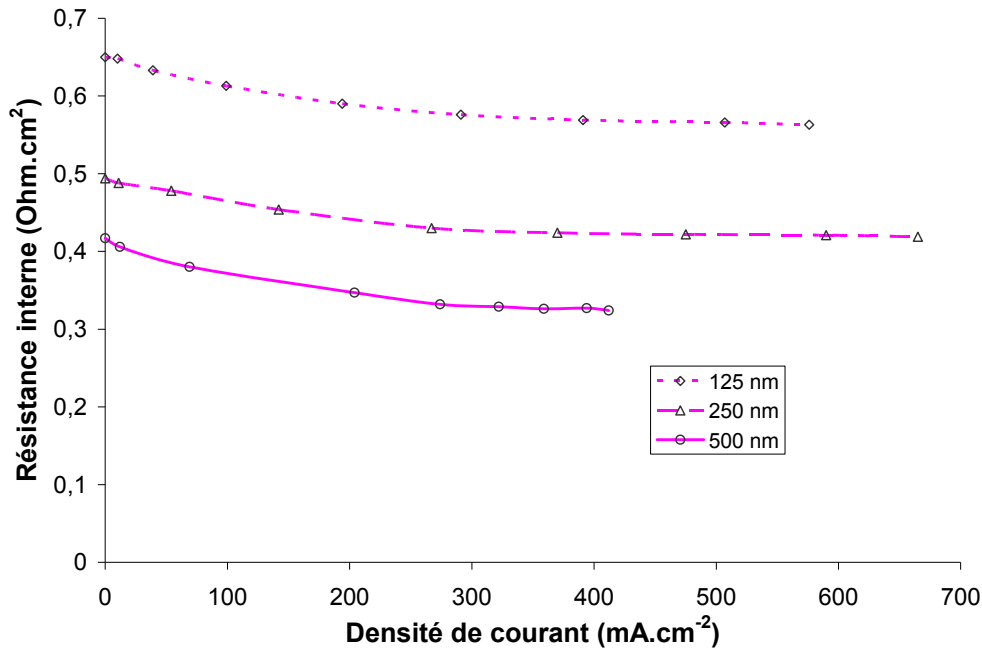
## 2.2. Performances électriques

Afin d'estimer l'influence de l'épaisseur du collecteur cathodique sur les performances électriques et plus particulièrement sur la gestion du noyage des micropiles, seules les fortes humidités relatives vont être étudiées ici. Pour ce faire, des courbes de polarisation ainsi que des spectres d'impédance ont été réalisés pour une micropile fonctionnant dans une atmosphère à 70 % d'humidité relative à une température de 30 °C. Nous avons représenté sur le même graphique les courbes de polarisation obtenues pour les différentes épaisseurs étudiées comme présenté sur la figure IV-4. On constate que pour des faibles densités de courant (inférieures à 200 mA.cm<sup>-2</sup>), plus l'épaisseur du collecteur cathodique est importante et plus les densités de courant fournies par la micropile sont importantes. Ceci ne se vérifie cependant plus pour des densités de courant supérieures à 300 mA.cm<sup>-2</sup> pour lesquelles les maxima de courant sont enregistrés pour une épaisseur de 250 nm.



**Figure IV - 4 : Evolution des courbes de polarisation des micropiles en fonction de l'épaisseur du collecteur cathodique à 70 % h.r. et 30 °C**

Les résistances internes issues des spectres d'impédance pour chacune des épaisseurs sont réunies sur le graphique de la figure IV-5. On constate que quelle que soit la densité de courant à laquelle la micropile fonctionne les valeurs de résistances internes enregistrées diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur du collecteur cathodique. En effet, la diminution de la porosité de la couche avec l'augmentation de l'épaisseur se traduit par une augmentation de la conductivité de celle-ci.



**Figure IV - 5 : Evolution des résistances internes en fonction de l'épaisseur du collecteur cathodique à 70 % h.r. et 30 °C**

Afin d'évaluer l'impact de l'augmentation de la résistance interne sur les pertes en tension nous allons modéliser à l'aide d'équations simples le comportement des micropiles s'il n'y avait aucunes pertes engendrées par des problèmes de diffusion des gaz au sein des électrodes. Les équations de Tafel permettant de décrire les surtensions d'activation présentent à chaque électrode [13] sont données par :

$$\eta_{act\_c} = -\frac{RT}{\alpha_c nF} \ln\left(\frac{j}{j_{0c}}\right) \quad \eta_{act\_a} = \frac{RT}{\alpha_a nF} \ln\left(\frac{j}{j_{0a}}\right) \quad (1)$$

Il est à noter que cette loi n'est valable que pour des densités de courant tels que  $j \gg j_0$ . En effet, Fontès [4] a montré que la loi de Tafel n'est applicable que pour des densités de courant environ deux fois supérieures à la densité de courant d'échange  $j_0$  et qu'en dessous de cette limite les erreurs enregistrées par rapport à l'équation de Butler-Volmer [5] deviennent non négligeables (supérieures à 10 %).

Nous avons postulé au cours des différentes études réalisées jusqu'ici, que lorsque de l'hydrogène humide est utilisé comme combustible la résistance de transfert de charge anodique est négligeable par rapport à la résistance de transfert de charge cathodique et que l'on peut ainsi assimiler l'ensemble des pertes d'activations au sein de la micropile, aux pertes d'activation à la cathode [6].

Ainsi nous allons considérer que les pertes d'activation au sein de la micropile sont données par :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) = K \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (2)$$

où  $K = \frac{RT}{\alpha nF}$  est une constante dépendante des conditions de fonctionnement de la pile.

Pour une pile fonctionnant à l'air, à pression atmosphérique et à une température d'environ 30 °C une valeur usuelle pour K est 0,06 V [7].

Ainsi, si l'on suppose qu'il n'existe pas de pertes provenant de problèmes de diffusion des gaz au sein des électrodes, la tension de fonctionnement de la micropile pour une densité de courant j peut s'écrire :

$$E = E_0 - jR_i - K \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \quad (3)$$

où  $jR_i$  représente les pertes ohmiques

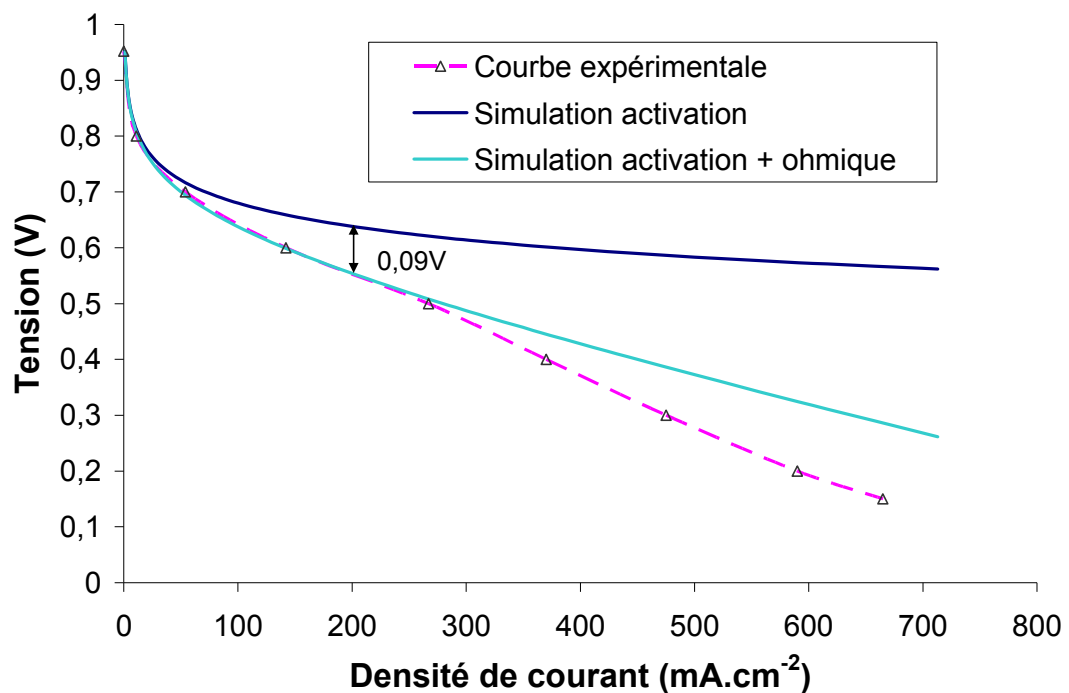
Les densités de courant d'échange calculées à partir de l'équation (3) et des différents paramètres obtenus expérimentalement ( $E_0$ ,  $R_i$ ) sont présentées dans le tableau de la figure IV-6. La figure IV-7 présente trois courbes correspondant à une épaisseur de collecteur cathodique de 250 nm : une courbe tenant compte uniquement des pertes d'activation (simulation activation), une courbe tenant compte à la fois des pertes d'activation et des pertes ohmiques (simulation activation + ohmique) et une courbe obtenue expérimentalement.

	$E_0$ (V)	$R_i$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$j_0$ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
125 nm	0,96	0,57	0,71
250 nm	0,952	0,42	1,07
500 nm	0,948	0,35	1,51

**Figure IV - 6 : Présentation des valeurs des densités de courant d'échange calculées pour les micropiles composées de collecteur cathodique d'épaisseurs différentes ainsi que les valeurs expérimentales utilisées pour leur calcul**

On constate tout d'abord que la courbe simulée tenant compte à la fois des pertes d'activation et des pertes ohmiques décrit parfaitement (écarts inférieurs à 2 %) le comportement de la micropile pour des densités de courant inférieures à 250  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Pour des densités de courant supérieures, l'inflexion observée sur la courbe expérimentale est

attribuée aux phénomènes de diffusion qui ne sont pas représentés dans l'équation (3). Nous nous intéresserons à ces phénomènes un peu plus loin dans ce paragraphe. On observe clairement sur le graphique de la figure IV-7 que plus la densité de courant à laquelle la micropile fonctionne est importante et plus les chutes de tension engendrées par les pertes ohmiques sont importantes. Les courbes simulées pour les deux autres épaisseurs de collecteur cathodique ne sont pas présentées ici, cependant nous avons comparé les chutes de potentiel attribuées aux pertes ohmiques dans chacune des trois configurations lorsque la micropile fonctionne à une densité de courant de  $200 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour des épaisseurs de  $125 \text{ nm}$  ( $0,12 \text{ V}$ ),  $250 \text{ nm}$  ( $0,09 \text{ V}$ ) et  $500 \text{ nm}$  ( $0,07 \text{ V}$ ). Ainsi plus l'épaisseur du collecteur cathodique est importante et plus les chutes de potentiel attribuées aux pertes ohmiques sont faibles permettant d'expliquer les différences de performances enregistrées pour des densités de courant inférieur à  $250 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

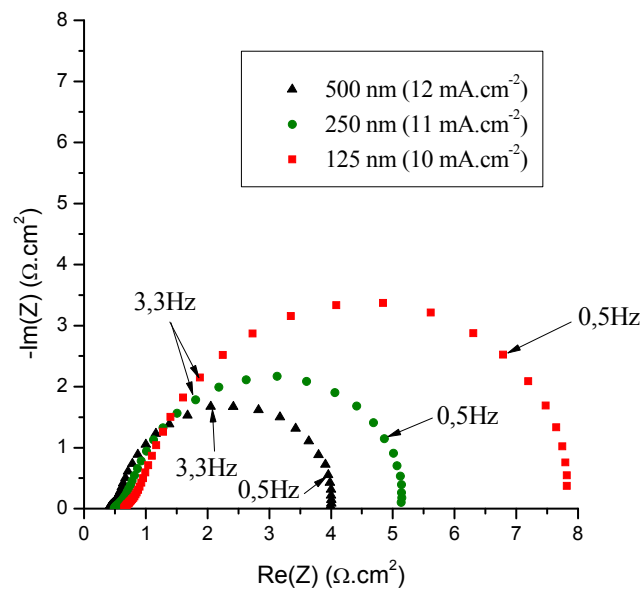


**Figure IV - 7 : Influence des pertes ohmiques et des pertes d'activation sur les performances d'une micropile à combustible composée d'un collecteur cathodique de  $250 \text{ nm}$  d'épaisseur fonctionnant à  $70 \%$  h.r. et  $30 \text{ }^\circ\text{C}$**

De plus, comme on peut le voir sur la figure IV-7, la cinétique de réaction (et donc les pertes d'activation) entraîne une perte exponentielle de la tension pour les faibles densités de courant. L'importance de cette perte est influencée par la valeur de  $j_0$  et plus celle-ci sera faible, plus les pertes seront prononcées (équation (2)). Dans notre cas, les valeurs de  $j_0$  calculées, diminuent avec la diminution de l'épaisseur du collecteur cathodique correspondant à une augmentation des pertes d'activation. Ce phénomène est confirmé à l'aide des spectres d'impédance enregistrés pour une tension de  $0,8 \text{ V}$  et représentés sur la figure IV-8. En effet, on constate que pour des densités de courant relativement proches (dans cette gamme de

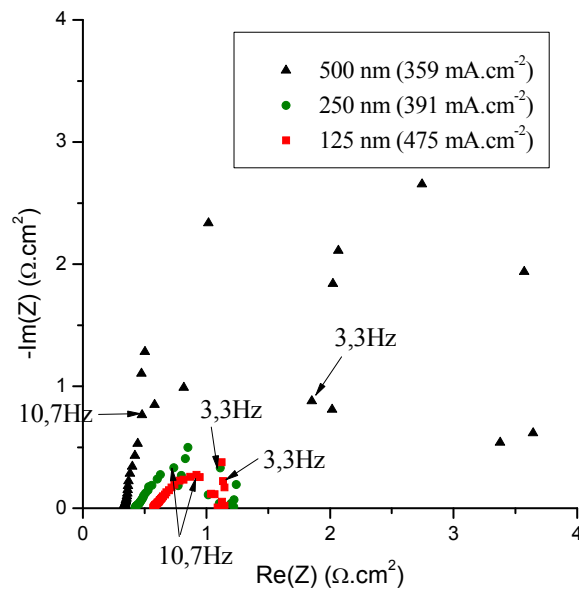


densités de courant l'écart de mesure à 70 % d'humidité relative est inférieur à 10 % cf. chapitre II) les résistances de polarisation assimilables en première approximation aux résistances de transfert de charge augmentent fortement avec la diminution de l'épaisseur. Or, l'assèchement de la PEMFC peut conduire à une augmentation des surtensions d'activation en rendant certains sites catalytiques inactifs [8]. Ainsi, une première hypothèse pour expliquer l'augmentation de la résistance de transfert de charge avec la diminution de l'épaisseur concerne l'augmentation de la quantité d'eau évaporée à la cathode pour les plus faibles épaisseurs. Une seconde hypothèse concerne la diminution du nombre de sites actifs accessibles par les électrons avec la diminution de l'épaisseur.



**Figure IV - 8 : Evolution des spectres d'impédance à 0,8 V en fonction de l'épaisseur du collecteur cathodique (70 % h.r. et 30 °C)**

Afin d'expliquer les phénomènes observés à plus fortes densités de courant ( $\geq 300 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) nous avons représenté sur le graphique de la figure IV-9 les spectres d'impédance enregistrés lorsque la micropile fonctionne à une tension de 0,3 V. On peut voir que les points basses fréquences du spectre d'impédance obtenu pour la micropile composée d'un collecteur cathodique d'une épaisseur de 500 nm présentent une importante dispersion, traduisant une forte instabilité caractéristique d'un noyage de la micropile [9], [10]. Les dispersions observées pour les deux autres spectres sont moins prononcées ce qui indique que le noyage des micropiles est plus faible dans ces configurations.



**Figure IV - 9 : Evolution des spectres d'impédance à 0,3 V en fonction de l'épaisseur du collecteur cathodique (70 % h.r. et 30 °C)**

On remarque également sur le graphique de la figure IV-9 que la résistance de polarisation diminue légèrement lorsque l'épaisseur du collecteur cathodique passe de 250 nm à 125 nm indiquant à nouveau une diminution du noyage de la micropile avec l'épaisseur du collecteur cathodique. Cependant, malgré un noyage plus faible les performances électriques obtenues sont inférieures pour une épaisseur de 125 nm. Ceci provient du fait que dans cette configuration les pertes de type ohmiques sont relativement importantes (résistance interne supérieure à  $0,55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , cf. figure IV-4) et que la légère diminution du noyage observée sur les spectres d'impédance est insuffisante pour les compenser.

Au travers de cet exemple, on voit bien à quel point il est difficile d'assurer à la fois une collecte optimum des électrons tout en conservant une bonne diffusion des gaz et une étude complémentaire examinant des épaisseurs comprises entre 250 nm et 500 nm est nécessaire pour trouver une épaisseur optimale. Cependant cette épaisseur ne sera optimale que dans une faible gamme de température. En effet, lorsque la pile fonctionne à plus fortes ou plus faibles températures cela va influencer directement l'évaporation de l'eau et donc la diffusion des gaz. Nous avons vu par exemple qu'en augmentant la température de fonctionnement à 45 °C, la micropile se trouvait dans un état d'assèchement quelque soit la densité de courant à laquelle celle-ci fonctionnait. Ainsi, dans ce cas la diffusion de l'oxygène n'étant pas perturbé par la présence d'eau liquide, il est fort probable que le fait de diminuer l'épaisseur du collecteur cathodique entraînerait une diminution des performances quelque soit la densité de courant.

### 3. *Mise en place d'une couche de diffusion à la cathode*

Dans les piles de type A.M.E., les couches de diffusion (G.D.L.) constituent une partie importante de la pile à combustible. Une des premières références traitant des couches de diffusion date de 1985 [11]. En effet, Watanabe et al. [11] ont montré qu'il était possible de multiplier par quatre les performances d'une pile en ajoutant une couche de diffusion et ce sans changer la quantité de platine présent dans la couche active. La couche de diffusion assure une double fonction permettant à la fois l'amélioration de la diffusion des gaz et l'évacuation de l'eau. Le type de carbone, la porosité, la quantité de polymère hydrophobe, la mouillabilité, l'épaisseur et la technique de fabrication de la couche de diffusion sont autant de paramètres influençant les performances d'une pile à combustible [12], [13], [14], [15], [16], [17].

Dans notre cas, à l'instar des couches actives, les couches de diffusion sont réalisées par impression d'une encre obtenue en remplaçant le carbone platiné XC72 (C/Pt 40 %) utilisé dans la fabrication de l'encre catalytique par du carbone pur XC72. La quantité ainsi que la nature des solvants ont été conservés. Le Nafion présent dans l'encre catalytique a également été conservé mais sert dans ce cas uniquement de liant. Les couches de diffusion utilisées généralement dans les piles de type A.M.E. ne sont pas constituées de Nafion mais d'un polymère hydrophobe (P.T.F.E., F.E.P.,...) assurant à la fois la tenue mécanique de la couche et l'évacuation de l'eau. Dans notre cas, des essais d'impression ont été réalisés sans succès avec une encre comportant du P.T.F.E.. En effet, du fait d'un séchage rapide à l'air, nous avons observé des problèmes d'obstruction de la tête d'impression.

#### 3.1. Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

Les photos M.E.B. présentées sur la figure IV-10 ont été réalisées sur une micropile comportant une G.D.L. obtenue en déposant sur les six couches d'encre catalytique composant une micropile standard trois couches d'une encre à base de carbone. Chacune des couches d'encre composant la couche active et la G.D.L. est déposée successivement sur l'ensemble du substrat.

On constate qu'il existe une bonne cohérence entre la couche de diffusion et la couche active puisqu'on ne distingue aucune séparation entre les deux. Cependant, grâce à la haute résolution du microscope il a été possible de les discerner. En effet, l'absence de grain de platine permet d'observer la frontière entre ces deux parties comme présentée sur les photos de la figure IV-11. La morphologie des deux couches semble être relativement proche mais il semblerait tout de même que le diamètre moyen des pores soit plus important dans le cas de la couche de diffusion. Les photos M.E.B. sont cependant insuffisantes pour quantifier cette différence. Les épaisseurs de la partie active et de la couche de diffusion sont respectivement de 20  $\mu\text{m}$  et 12  $\mu\text{m}$ .

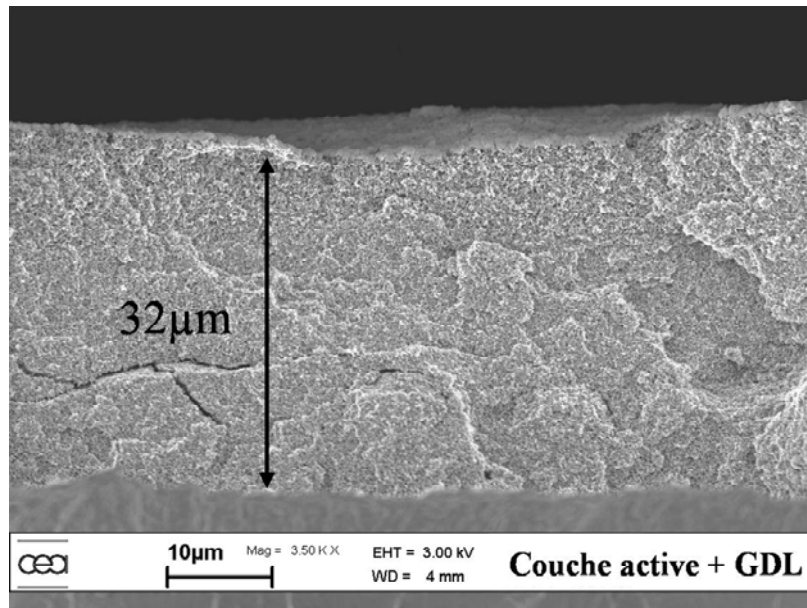


Figure IV - 10 : Photo M.E.B. de la cathode d'une micropile comportant une G.D.L.

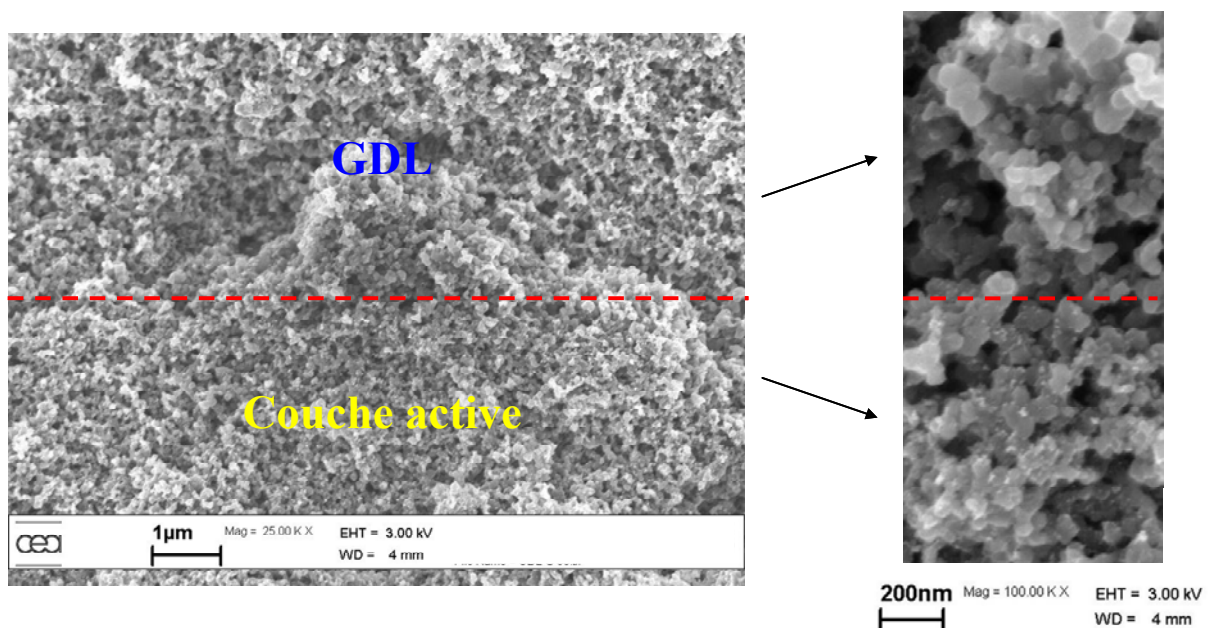


Figure IV - 11 : Distinction de la frontière entre la partie active et la couche de diffusion

### 3.2. Performances électriques

Afin d'observer l'influence de l'ajout à la cathode d'une G.D.L. sur les performances électriques et sur la gestion de l'eau au sein des micropiles nous allons reporter sur un même graphique (figure IV-12) les courbes de polarisation obtenues pour une humidité relative de 70 % et une température de 30 °C pour une micropile standard S et une micropile composée d'une G.D.L..

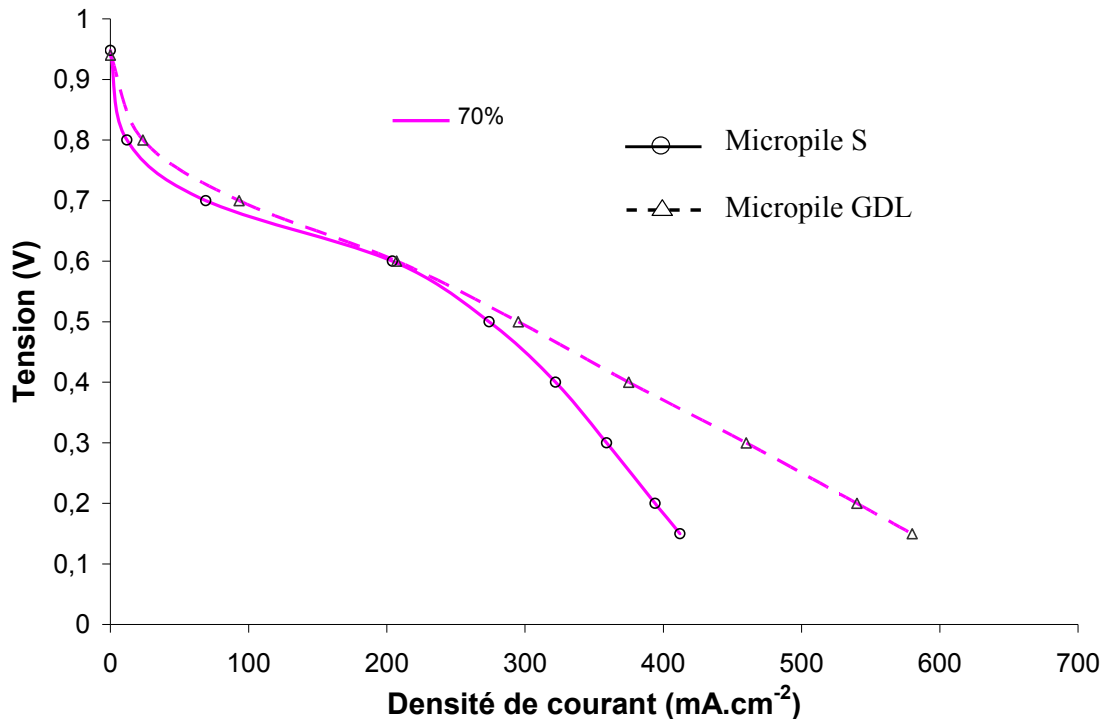


Figure IV - 12 : Comparaison des performances électriques d'une micropile avec et sans G.D.L. à 70 % d'humidité relative et 30 °C

On constate sur le graphique de la figure IV-12 que l'influence de la G.D.L. aux fortes densités de courant est importante. En effet, on constate que des densités de courant nettement plus importantes sont obtenues avec la micropile composée d'une G.D.L. (146 mA.cm<sup>-2</sup> à 0,2 V). Afin d'essayer d'expliquer ce phénomène, nous allons nous intéresser aux spectres d'impédance enregistrés pour chacune des deux micropiles. Tout d'abord, nous reportons sur le graphique de la figure IV-13 uniquement les résistances internes extraites des spectres d'impédance. On constate que l'ajout d'une G.D.L. à la structure d'une micropile augmente la résistance interne de celle-ci. Si on considère uniquement les valeurs de résistance interne obtenues pour des densités de courant supérieures à 300 mA.cm<sup>-2</sup> (densités de courant à partir desquelles on observe la stabilisation de la résistance interne traduisant une bonne hydratation de la membrane) on observe une différence d'environ 0,18 Ω.cm<sup>2</sup> (58 %). Ainsi malgré une résistance interne plus importante, les performances électriques obtenues pour une micropile composée d'une G.D.L. sont supérieures à celles enregistrées pour une micropile standard. L'étude de la résistance interne ne nous permet donc pas d'expliquer les différences de performances électriques observées sur la figure IV-12, c'est pourquoi nous allons nous intéresser aux spectres d'impédance complets obtenus pour certains points de fonctionnement.

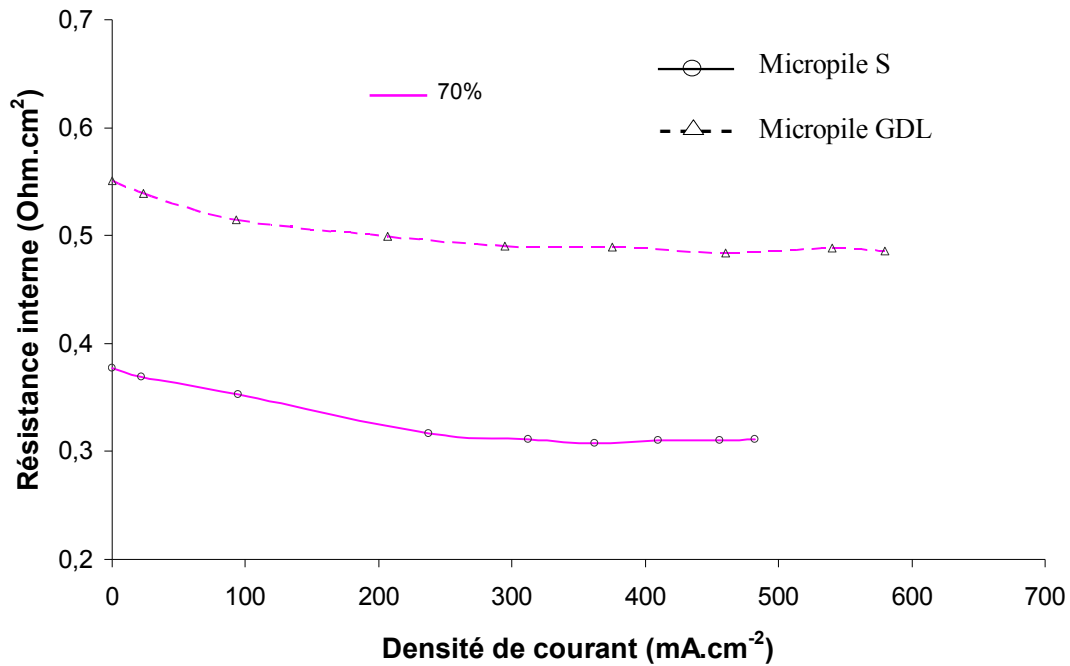


Figure IV - 13 : Comparaison des résistances internes d'une micropile avec et sans GDL à 70 % d'humidité relative et 30 °C

Sur la figure IV-14 sont présentés les spectres d'impédance obtenus à 0,4 V et 0,3 V. On constate tout d'abord que dans cette gamme de tension, il est difficile de stabiliser un point de fonctionnement (noyage) et donc difficile d'obtenir des spectres d'impédance clairement définis aux basses fréquences [9], [10]. Il semble cependant que les spectres d'impédance obtenus pour une micropile composée d'une GDL soient mieux définis et que la résistance de polarisation soit plus faible dans cette configuration.

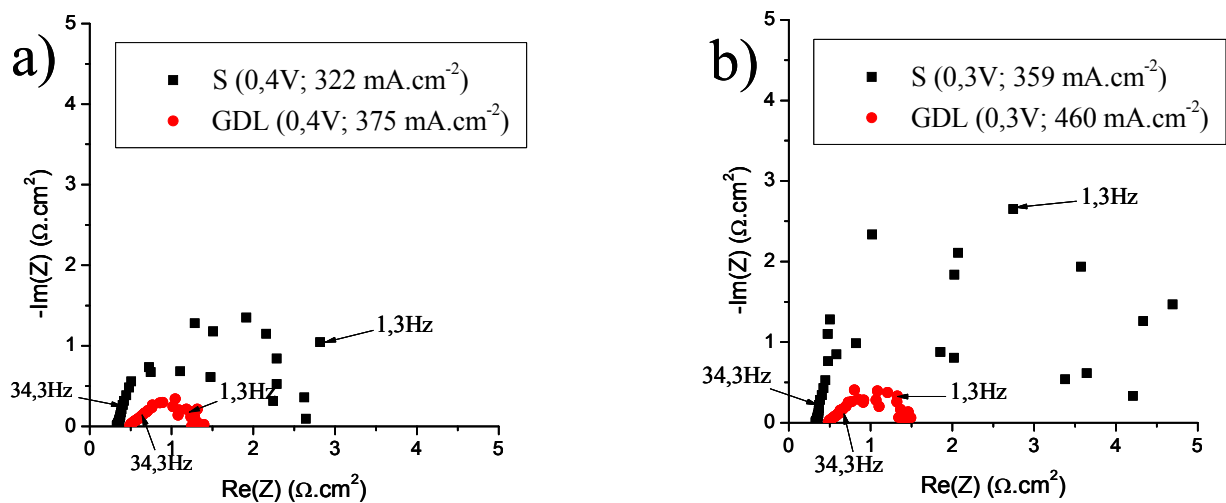


Figure IV - 14 : Spectres d'impédance enregistrés pour une micropile avec et sans G.D.L. à 70 % h.r. et 30 °C fonctionnant à une tension de a) 0,4 V et b) 0,3 V

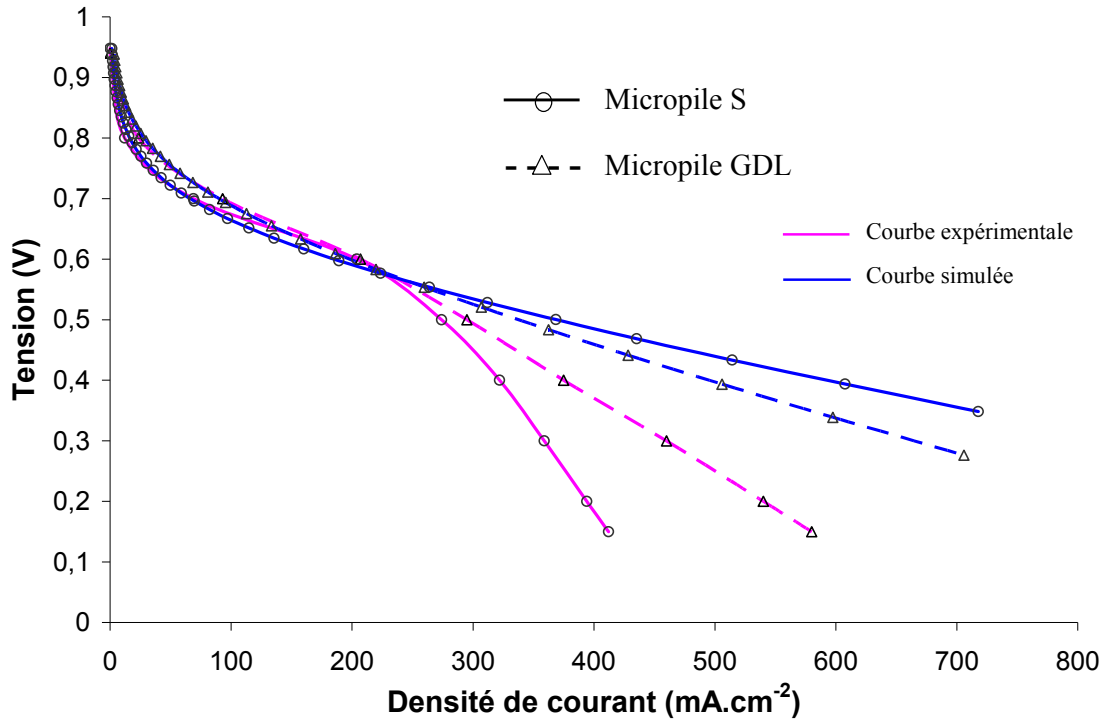
Ainsi, malgré l'augmentation de la quantité d'eau fabriquée, la G.D.L. permet à priori une meilleure diffusion de l'oxygène jusqu'à la couche active.

Comme précédemment, afin de montrer l'influence des pertes ohmiques sur la chute de tension, nous allons modéliser de façon simplifiée le comportement des micropiles s'il n'y avait aucune perte engendrée par des problèmes de diffusion des gaz au sein des électrodes. A nouveau, les densités de courant d'échange présentées dans le tableau de la figure IV-15 sont calculées à partir de l'équation (3) et des différents paramètres obtenus expérimentalement ( $E_0$ ,  $R_i$ ).

	$E_0$ (V)	$R_i$ ( $\Omega.cm^2$ )	$j_0$ (mA.cm <sup>-2</sup> )
Micropile GDL	0,940	0,49	3,2
Micropile S	0,948	0,35	1,51

**Figure IV - 15 : Présentation des valeurs des densités de courant d'échange calculées pour une micropile standard et une micropile comportant une G.D.L., ainsi que les valeurs expérimentales utilisées pour leur calcul**

Sur le graphique de la figure IV-16 sont représentées les courbes de polarisation expérimentales et les courbes de polarisation simulées en tenant compte uniquement des pertes d'activation et des pertes ohmiques pour les deux micropiles. On constate tout d'abord que pour des faibles densités de courant ( $< 200 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) les courbes simulées se superposent relativement bien aux courbes expérimentales (écarts inférieurs à 5 % pour la micropile G.D.L. et inférieurs à 10 % pour la micropile S). Cependant, pour des densités de courant supérieures on observe sur les courbes de polarisation expérimentales une inflexion plus ou moins prononcée selon la micropile étudiée par rapport aux courbes de polarisation simulées. Ainsi même si la présence d'une G.D.L. permet de diminuer les problèmes de diffusion elle ne permet pas de s'en affranchir totalement.



**Figure IV - 16 : Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et simulées (en ne tenant pas compte des pertes de diffusion), 70 % h.r. et 30 °C**

On constate ensuite sur les courbes simulées (pour des densités de courant supérieures à 200 mA.cm<sup>-2</sup>) que du fait d'une résistance interne relativement élevée, les densités de courant atteintes pour une tension donnée par la micropile G.D.L. sont inférieures à celles atteintes par la micropile S. Plus la densité de courant à laquelle la micropile fonctionne est élevée et plus la contribution des pertes ohmiques sur l'ensemble des pertes au sein de la micropile est importante. Ainsi, lorsque les problèmes de diffusion apparaissent pour des densités de courant élevées, l'efficacité de la G.D.L. sera masquée par les fortes pertes ohmiques conduisant à un gain relativement limité voir à une diminution des performances aux très faibles humidités relatives (pour les faibles humidités relatives, les problèmes de diffusion apparaissent pour des densités de courants élevées). Comme on peut le voir sur la figure IV-17, ce phénomène est observé pour une humidité relative de 50 % et une température de 30 °C.

Ainsi, l'ajout d'une G.D.L. à la cathode permet de diminuer fortement le noyage de la micropile aux fortes humidités relatives. Cependant, afin d'assurer un gain sur une large gamme d'humidité relative, il est nécessaire de diminuer la résistivité de la G.D.L. en diminuant la quantité de Nafion présente dans la couche de diffusion ou en utilisant des carbones plus conducteurs.



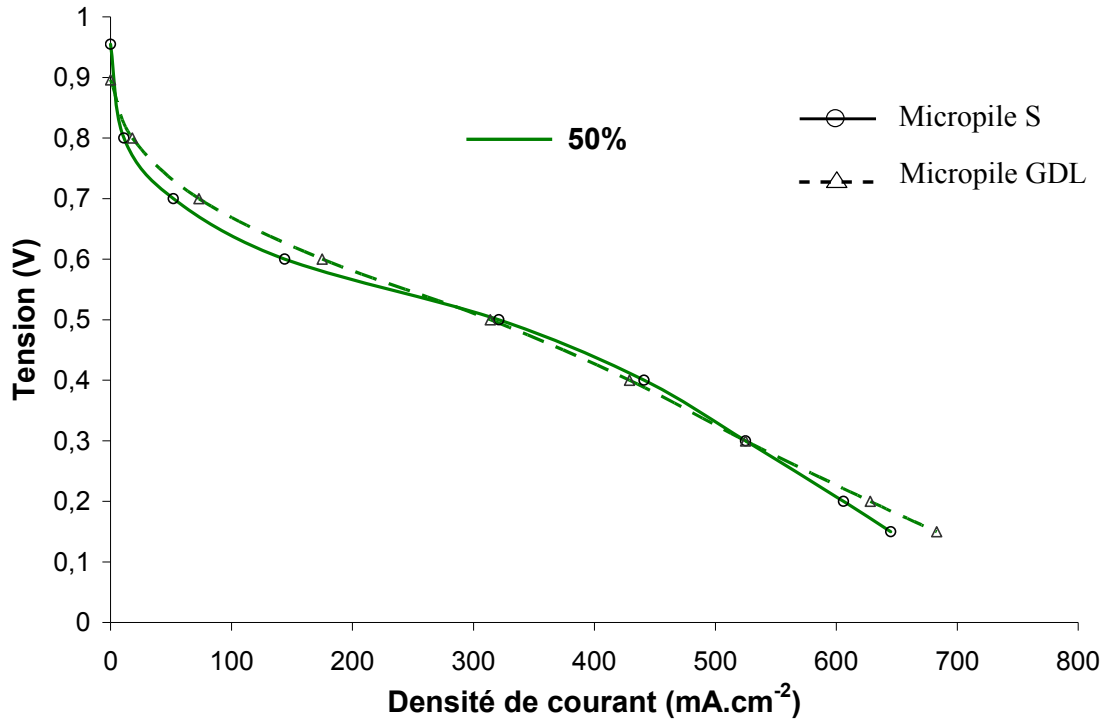


Figure IV - 17 : Comparaison des performances électriques d'une micropile avec et sans G.D.L. à 50 % h.r. et 30 °C

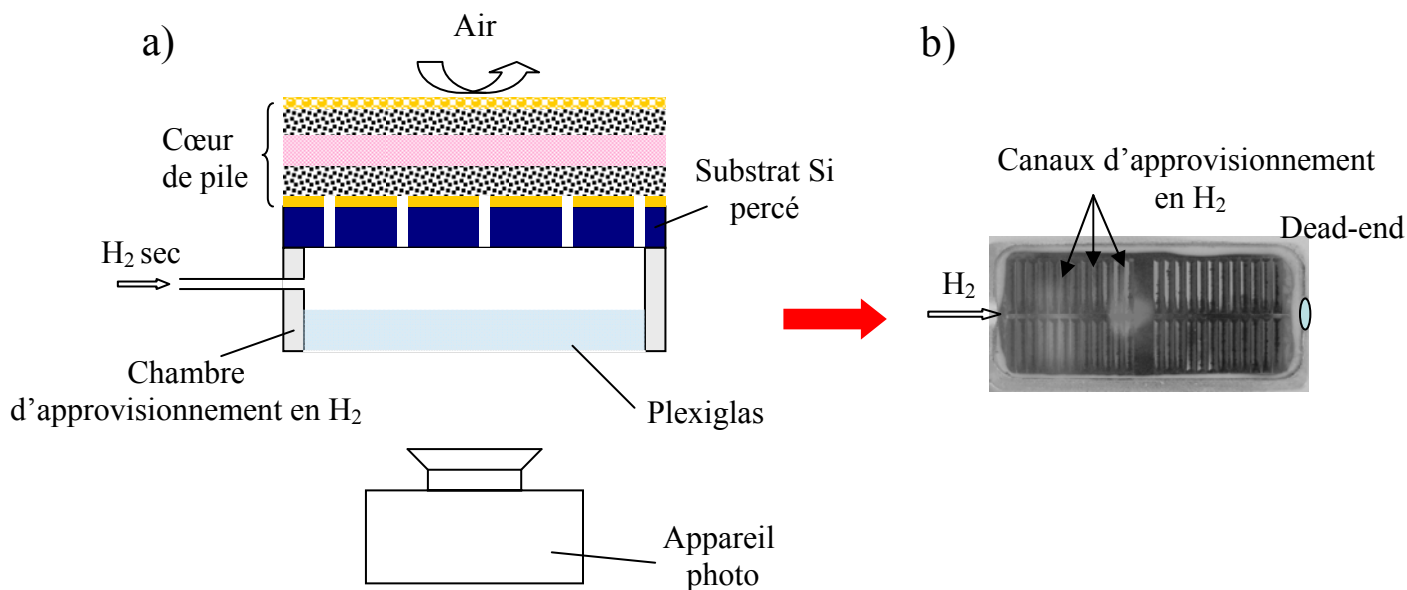
## B. Du côté anodique

### I. Evacuation de l'eau rétrodiffusée

#### 1.1. Visualisation et évacuation de l'eau rétrodiffusée

Du fait d'un important gradient de concentration, une partie de l'eau fabriquée à la cathode rétrodiffuse au travers de la membrane jusqu'à l'anode. Nous avons vu dans le troisième chapitre que de nombreuses études se sont intéressées à la visualisation de l'eau formée à la cathode en utilisant des PEMFC transparentes. Cependant, peu d'études se sont attachées à visualiser l'eau du côté anodique [18], [19]. Liu *et al.* [18] et Spornjak *et al.* [19] ont observé que seule une très faible quantité d'eau se retrouve du côté anodique et que le noyage de la pile provient essentiellement de la cathode.

De façon à visualiser l'eau ayant rétrodiffusé, nous avons réalisé une micropile transparente en détournant la chambre anodique et en y ajoutant une vitre en plexiglas comme présenté sur le schéma de la figure IV-18a.

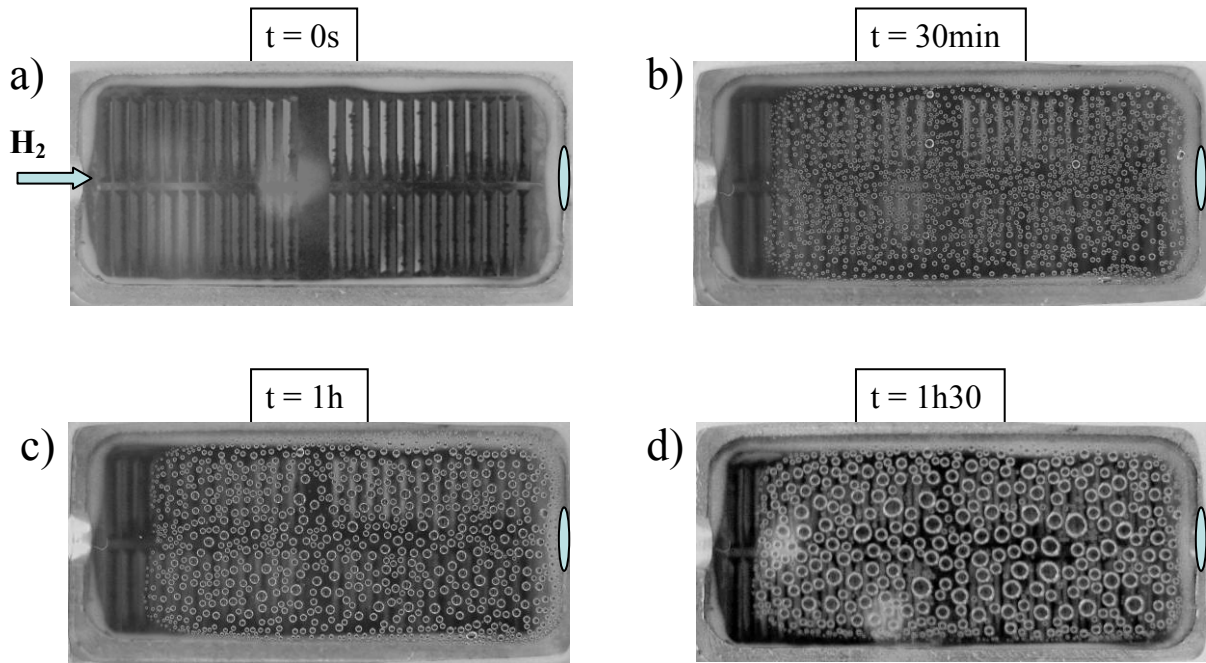


**Figure IV - 18 : a) Schéma de la micropile transparente, b) photo de la micropile transparente**

Des clichés sont réalisés au cours du fonctionnement de la micropile à l'aide d'un appareil photo situé en dessous de celle-ci. Sur la figure IV-18b est présenté un cliché de la micropile transparente avant son fonctionnement. A l'aide de ce dispositif il est cependant impossible de voir l'eau sortir directement de la couche active anodique, seule l'eau sortant des canaux d'alimentations en hydrogène peut être visualisée. La micropile est alimentée avec de l'hydrogène sec de façon à ne pas influencer les observations du fait de la condensation sur la vitre d'une partie de la vapeur d'eau emportée par de l'hydrogène humide. De façon à éviter l'évacuation de l'eau rétrodiffusée, la sortie d'hydrogène est bouchée et la chambre anodique est en légère surpression (0,1 bar).

Sur la figure IV-19 sont présentés différents clichés pris à 30 minutes d'intervalle au cours du fonctionnement d'une micropile à 150 mA dans des conditions atmosphériques ambiantes (24 °C et 32 % d'humidité relative) équipée d'un capot à 40 % de taux d'ouverture. La figure IV-19a correspond à l'état de la pile en circuit ouvert. On constate sur la figure IV-19b que l'eau rétrodiffusée vient se condenser sur la vitre en plexiglas. On remarque de plus, que l'eau ne se condense pas immédiatement à l'entrée du flux d'hydrogène dans la chambre mais légèrement après indiquant que l'eau liquide n'apparaît qu'une fois le gaz saturé. On remarque sur les photos de la figure IV-19c et IV-19d que la quantité d'eau rétrodiffusée est loin d'être négligeable et il ressort de ces photos la nécessité d'évacuer cette eau de façon régulière au cours du fonctionnement de la micropile. Dans les piles de fortes puissances type application automobile, l'évacuation de l'eau produite par la pile à combustible est généralement réalisée par entraînement mécanique de l'eau, en même temps que l'évacuation de gaz réactif non consommé conduisant à la perte de ceux-ci. Il existe cependant, d'autres systèmes permettant d'évacuer l'eau sans que cela n'entraîne la perte des gaz réactifs [20],

[21]. Néanmoins, du fait de leur encombrement et de leur complexité, l'utilisation de tels systèmes dans une application portable est inenvisageable.



**Figure IV - 19 : Visualisation de l'eau rétrodiffusée à l'aide d'une micropile transparente (150mA)**

De façon à évacuer l'eau rétrodiffusée, un nouveau système a été mis au point sur nos micropiles à combustible [22]. Pour ce faire, une membrane échangeuse d'eau de type Nafion est ajoutée sur une partie ou sur l'ensemble de la surface arrière de la chambre anodique assurant à la fois l'évacuation de l'eau et l'étanchéité aux gaz. Cette seconde propriété est indispensable pour éviter la perte d'hydrogène dans l'atmosphère (dans le cas contraire, l'autonomie d'une cartouche de combustible serait considérablement réduite).

Afin de réaliser ce système nous avons effectué une ouverture dans la vitre de plexiglas en face arrière du boîtier (cf. figure IV-18) que l'on vient recouvrir à l'aide d'un morceau de membrane Nafion 112 d'environ  $0,3 \text{ cm}^2$ . La fixation de la membrane sur la vitre de plexiglas est assurée à l'aide d'une colle étanche à l'hydrogène (mis en avant sur la figure IV-20b par des pointillés). Un schéma (a) ainsi qu'une photo (b) présentant le système sont rassemblés sur la figure IV-20.

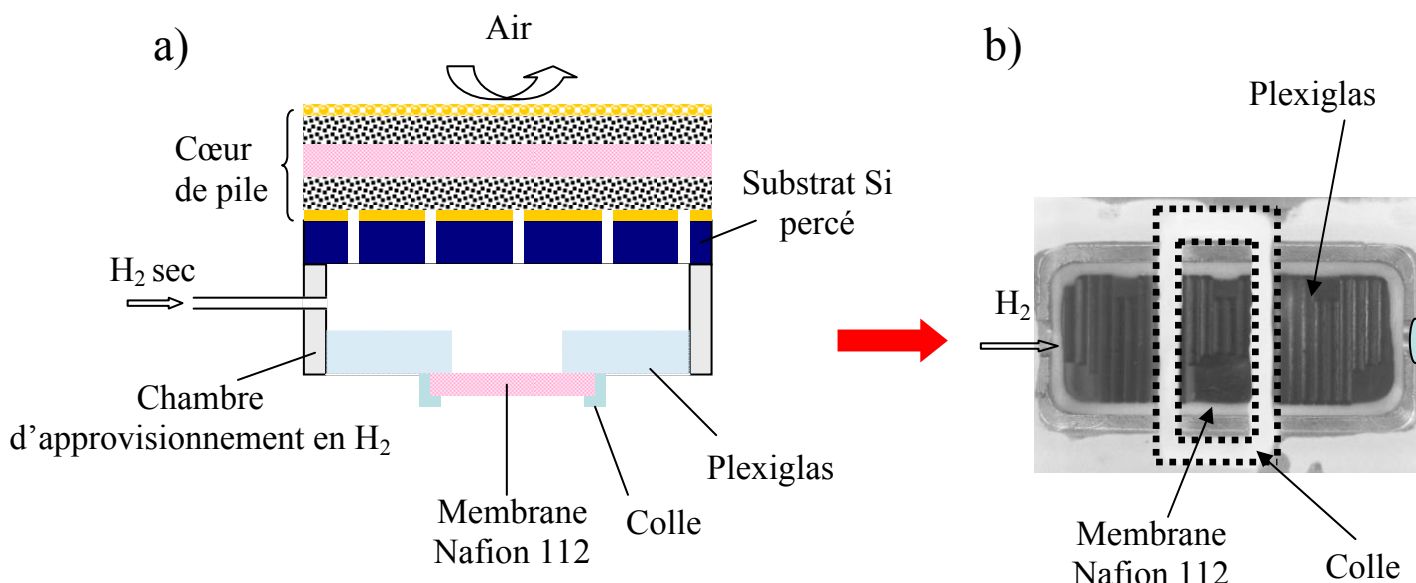


Figure IV - 20 : Présentation du dispositif d'évacuation de l'eau rétrodiffusée

Afin d'évaluer l'efficacité d'un tel système nous allons faire fonctionner la micropile à différents courants tous supérieurs à 150 mA (courant pour lequel on a observé une importante condensation d'eau sur le plexiglas, cf. figure IV-19). La micropile est équipée d'un capot à 40 % de taux d'ouverture et l'humidité relative ambiante est de 30 % pour une température de 24,5 °C. Une photo est réalisée après 30 minutes de fonctionnement pour chacun des courants étudiés. Les photos réalisées sont réunies sur la figure IV-21.

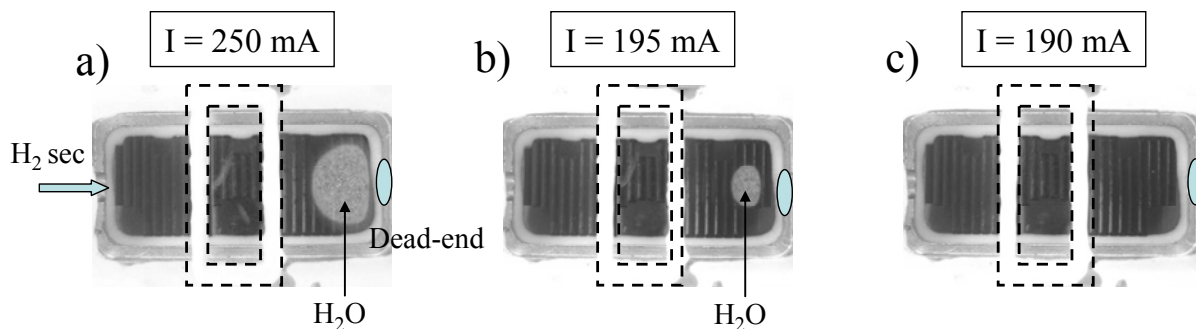
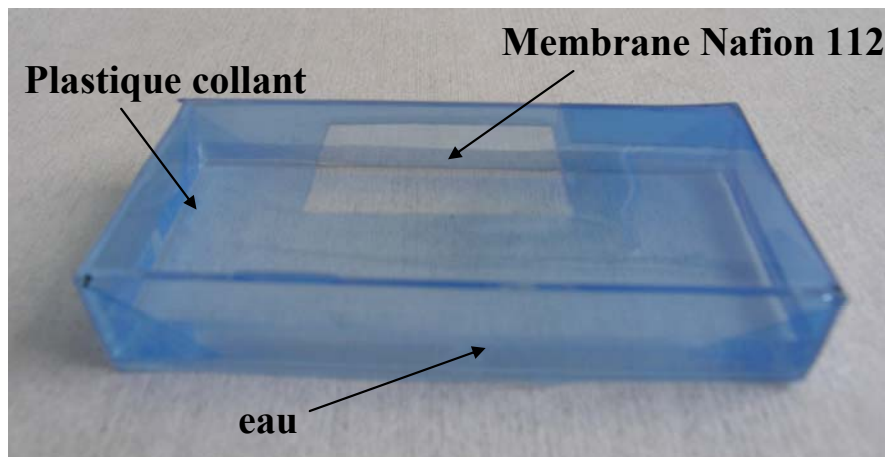


Figure IV - 21 : Evacuation de l'eau rétrodiffusée pour différents courants de fonctionnement

On observe sur la figure IV-21a et IV-21b qu'une partie de l'eau rétrodiffusée se condense encore sur la vitre de plexiglas signifiant que la membrane Nafion 112 de 0,3 cm<sup>2</sup> ne permet pas d'évacuer toute l'eau rétrodiffusée pour des courants supérieures ou égales à 195 mA. Cependant, comme on peut l'observer sur la figure IV-21c aucune trace d'eau liquide n'est visible à la surface du plexiglas lorsque la micropile fonctionne à un courant de 190 mA. Ainsi, une membrane Nafion 112 de 0,3 cm<sup>2</sup> permet d'évacuer toute l'eau rétrodiffusée lorsque la micropile fonctionne à un courant de 190 mA.

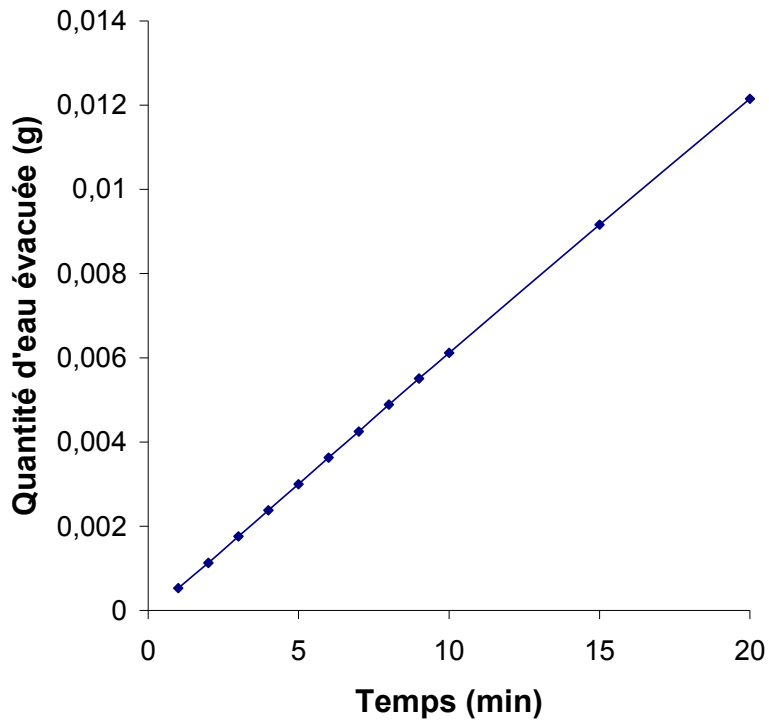
Afin d'estimer la quantité d'eau rétrodiffusée au cours de cette expérience nous allons évaluer la capacité d'une membrane Nafion 112 à échanger de l'eau avec le milieu extérieur. Pour ce faire un dispositif simple est mis en place et une photo de ce dispositif est présentée sur la figure IV-22. Il s'agit d'un compartiment en plastique contenant de l'eau et recouvert d'un plastique bleu collant dans lequel on a réalisé une ouverture. Une membrane Nafion 112 d'environ 6 cm<sup>2</sup> est déposée sur la face collante du plastique bleu permettant de fermer l'ouverture précédemment réalisée.



**Figure IV - 22 : Dispositif de mesure du flux d'eau échangé au travers d'une membrane Nafion 112**

Le dispositif est placé sur une balance de précision et la masse est relevée au cours du temps. Les résultats obtenus sont présentés sur le graphique de la figure IV-23. On constate une évolution linéaire de la quantité d'eau évacuée au travers d'une membrane Nafion 112 au cours du temps. A partir de ces données il est possible d'estimer que le flux d'eau évacuée au travers d'une telle membrane est de  $1.10^{-4}$  g/min/cm<sup>2</sup>. Ainsi, une membrane de 0,3 cm<sup>2</sup> peut évacuer  $3.10^{-5}$  g/min. Or, la quantité d'eau fabriquée par une micropile à un courant de 190 mA est de  $1,06.10^{-3}$  g/min. Donc, dans ces conditions de fonctionnement seul 3 % de l'eau fabriquée par la micropile est rétrodiffusée.

Notons par ailleurs que Peled *et al.* [23] ont mis au point des membranes dont la perméabilité à l'eau est environ vingt fois supérieures à celle d'une membrane Nafion 117 laissant entrevoir la possibilité d'évacuer une grande quantité d'eau avec des surfaces de membrane relativement faible.



**Figure IV - 23 : Evolution de la quantité d'eau évacuée au travers d'une membrane Nafion 112**

Contrairement aux systèmes d'évacuation de l'eau rétrodiffusée évoqués précédemment, notre solution est extrêmement simple à mettre en œuvre, n'augmente pas l'encombrement de la micropile et ne nécessite aucun outil de contrôle de l'évacuation de cette eau puisqu'elle a lieu de façon continue.

## 2. Influence de différents paramètres sur la rétrodiffusion de l'eau

Nous venons de montrer à l'aide d'une micropile transparente qu'une partie de l'eau fabriquée par la micropile est rétrodiffusée. Afin d'estimer la quantité d'eau rétrodiffusée sur une plus large gamme de fonctionnement et d'évaluer l'impact de différents paramètres sur la rétrodiffusion de l'eau un système de récupération de l'eau anodique est réalisé. Pour ce faire le flux d'hydrogène chargé en eau sortant de la micropile passe au travers d'un bulleur en verre plongé dans un bain de glace à une température de 0 °C. Ainsi, la vapeur d'eau emportée par l'hydrogène vient se condenser sur les parois du bulleur. A la fin de l'expérience la chambre anodique est balayée pendant une minute à l'aide d'un important flux d'azote de façon à évacuer un éventuel résidu d'eau. Pour chaque expérience la même micropile à combustible fonctionne pendant une période de sept heures et la quantité d'eau rétrodiffusée est ensuite déterminée par pesée. Un schéma du dispositif de récupération de l'eau rétrodiffusée est présenté sur la figure IV-24.

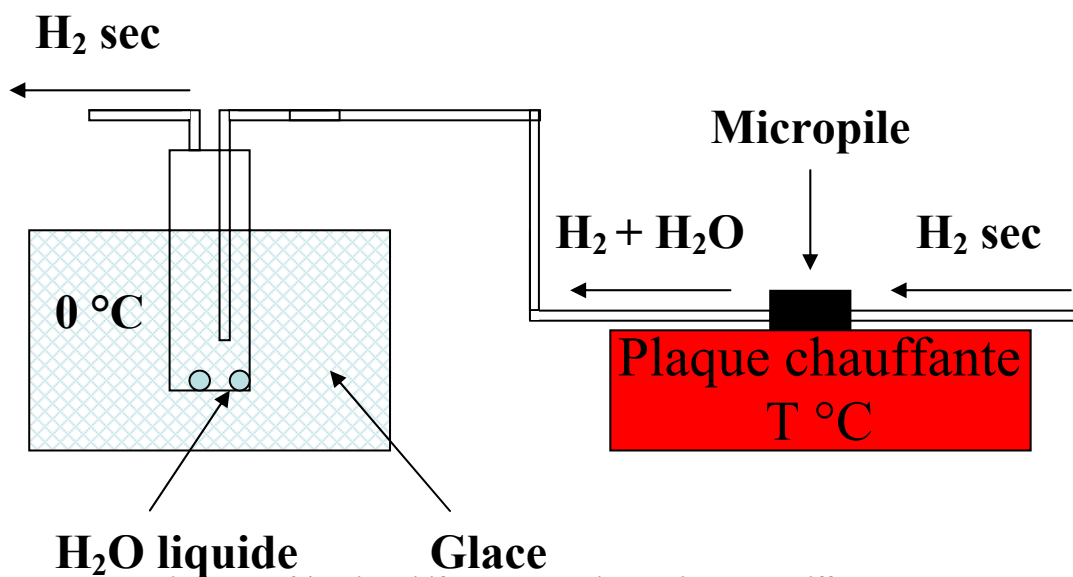


Figure IV - 24 : Dispositif de récupération de l'eau rétrodiffusée

Il est à noter que l'ensemble des expériences qui vont suivre ont été réalisées en dehors de la chambre atmosphérique. Cependant, la température de la pièce dans laquelle sont réalisées les expériences est contrôlée et seule de très faibles variations sont enregistrées (la température ambiante oscille de 23,9 °C à 24,6 °C). De plus, l'humidité relative est relevée avant chaque mesure et varie entre 30,2 % et 35,8 %. Enfin, afin de s'affranchir de l'augmentation de la température de la micropile avec l'intensité, celle-ci est placée sur une plaque chauffante réglée à la température désirée.

### 2.1. Influence de la stœchiométrie d'hydrogène

Contrairement à l'application finale (fonctionnement compartiment anode fermée), le dispositif mis en place nécessite qu'un flux d'hydrogène traverse la chambre anodique. Afin d'évaluer l'impact de ce flux sur la rétrodiffusion de l'eau, on fait fonctionner la micropile à différentes stœchiométries d'hydrogène (rapport entre l'hydrogène introduit dans le système et l'hydrogène consommé par la réaction électrochimique) pour une même densité de courant de 250 mA.cm<sup>-2</sup>. La micropile est équipée d'un capot à 40 % de taux d'ouverture et est maintenue à une température de 30 °C. Les stœchiométries étudiées sont 4,25 ; 7,5 ; 11 et les résultats obtenus sont présentés sur le graphique de la figure IV-25 en pourcentage d'eau rétrodiffusée par rapport à la quantité d'eau totale produite par la micropile (loi de Faraday, cf. equation (15) chapitre I).

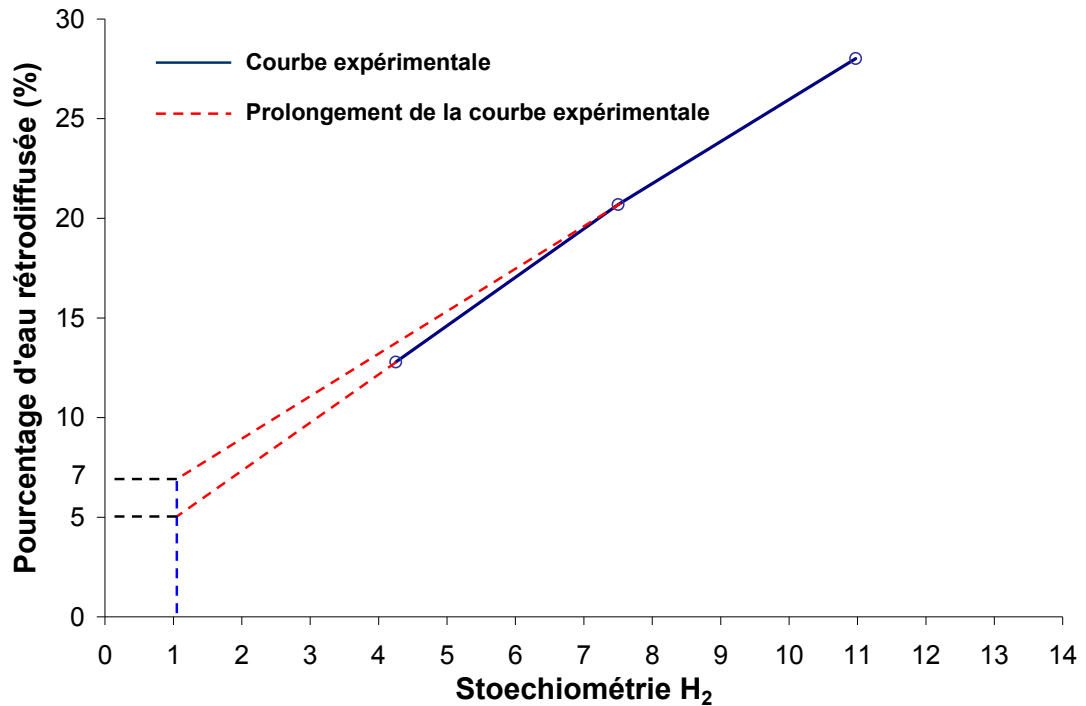


Figure IV - 25 : Pourcentage d'eau rétrodiffusée à  $250 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour différentes stoechiométrie d' $\text{H}_2$

On constate une évolution quasi-linéaire de la quantité d'eau rétrodiffusée avec la stoechiométrie en hydrogène. Plus le flux d'hydrogène est important et plus la quantité d'eau emportée par celui-ci va être importante augmentant ainsi le gradient de concentration en eau entre l'anode et la cathode et donc la quantité d'eau rétrodiffusée. Nous avons prolongé la droite de façon à avoir un ordre de grandeur de la quantité d'eau rétrodiffusée si la micropile fonctionnait en dead-end (stoechiométrie 1) et un pourcentage d'eau rétrodiffusée compris entre 5 % et 7 % est lu sur le graphique de la figure IV-25.

La quantité d'eau transportée par électroosmose et par rétrodiffusion étant sensible aux conditions de fonctionnement de la pile mais également aux matériaux la composant il est par conséquent difficile de réaliser des comparaisons entre nos résultats et ceux reportés par les différents groupes de recherche [24], [25], [26], [27], [28], [29]. Cependant, Colinart *et al.* [30] ont montré qu'en dépit de la variation des conditions opératoires il arrive que les résultats des études expérimentales sur le transport de l'eau dans les piles à combustible présentent des tendances communes. En effet, l'ensemble des études examinées par ces derniers s'accordent sur le fait que l'augmentation de la stoechiométrie en hydrogène s'accompagne d'une augmentation de la rétrodiffusion de l'eau confirmant nos conclusions. Néanmoins concernant l'influence d'autres paramètres comme la température ou la densité de courant à laquelle la pile fonctionne les résultats sont plus partagés.

Nous venons de voir que le fait de fonctionner en sur-stoechiométrie comme cela était le cas dans les différentes expériences précédentes modifie les transports en eau au sein de la



micropile. C'est pourquoi, dans l'application finale, lorsque la micropile fonctionnera en mode anode fermée, le noyage et l'assèchement devrait apparaître pour des points de fonctionnement différents de ceux présentés au cours des précédentes études. En effet, dans cette configuration, le noyage observé aux faibles tensions devrait être amplifié et au contraire l'assèchement observé aux fortes tensions diminué.

## 2.2. Influence de la densité de courant, de la température et du taux d'ouverture du capot

L'estimation de la quantité d'eau rétrodiffusée a été réalisée pour une micropile fonctionnant à différentes densités de courant, différentes températures de pile et différents taux d'ouverture de capot. L'ensemble de ces résultats est réuni sur deux graphiques et est présenté sur la figure IV-26. Les colonnes hachurées représentent la quantité d'eau totale fabriquée par la micropile en accord avec la loi de Faraday et les colonnes pleines représentent la quantité d'eau rétrodiffusée recueillie à la sortie de l'anode. Au dessus de chacune des colonnes est indiqué un chiffre représentant le pourcentage d'eau rétrodiffusée par rapport à la quantité totale d'eau produite par la micropile.

Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'influence de la densité de courant sur la rétrodiffusion de l'eau. On constate, sur la figure IV-26a aussi bien pour un taux d'ouverture de capot de 5 % que pour un taux d'ouverture de capot de 40 % que la quantité d'eau rétrodiffusée n'évolue pas de façon linéaire avec la densité de courant. En effet, lorsque la micropile fonctionne par exemple avec un capot à 5 % de taux d'ouverture on constate une augmentation de la quantité d'eau rétrodiffusée de 0,10 g à 0,18 g lorsque la densité de courant augmente de  $150 \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $350 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Au contraire lorsque la densité de courant de la micropile augmente de  $350 \text{ mA.cm}^{-2}$  à  $450 \text{ mA.cm}^{-2}$ , on remarque une diminution de la quantité d'eau rétrodiffusée de 0,18 g à 0,16 g. Nous attribuons cette diminution au fait qu'aux fortes densités de courant la quantité d'eau emportée par électro-osmose devient prépondérante à celle rétrodiffusée [25], [29]. On constate de plus que quel que soit le taux d'ouverture du capot le pourcentage d'eau rétrodiffusé diminue avec l'augmentation de la densité de courant confirmant l'hypothèse précédente.

Nous allons ensuite nous intéresser à l'influence du taux d'ouverture du capot sur la rétrodiffusion de l'eau. Conformément aux résultats obtenus par Schmitz *et al.* [31] sur une PEMFC à respiration (fonctionnant avec de l'hydrogène sec et à une température maximale de  $63 \text{ }^\circ\text{C}$  en condition de court circuit), on observe que plus le taux d'ouverture du capot est faible (donc plus la micropile est confinée) et plus la quantité d'eau rétrodiffusée est importante. En effet, on peut voir par exemple sur la figure IV-26a que la quantité d'eau rétrodiffusée passe de 28 % pour un taux d'ouverture de 5 % à 12 % pour un taux d'ouverture de 40 % lorsque la micropile fonctionne à  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $250 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

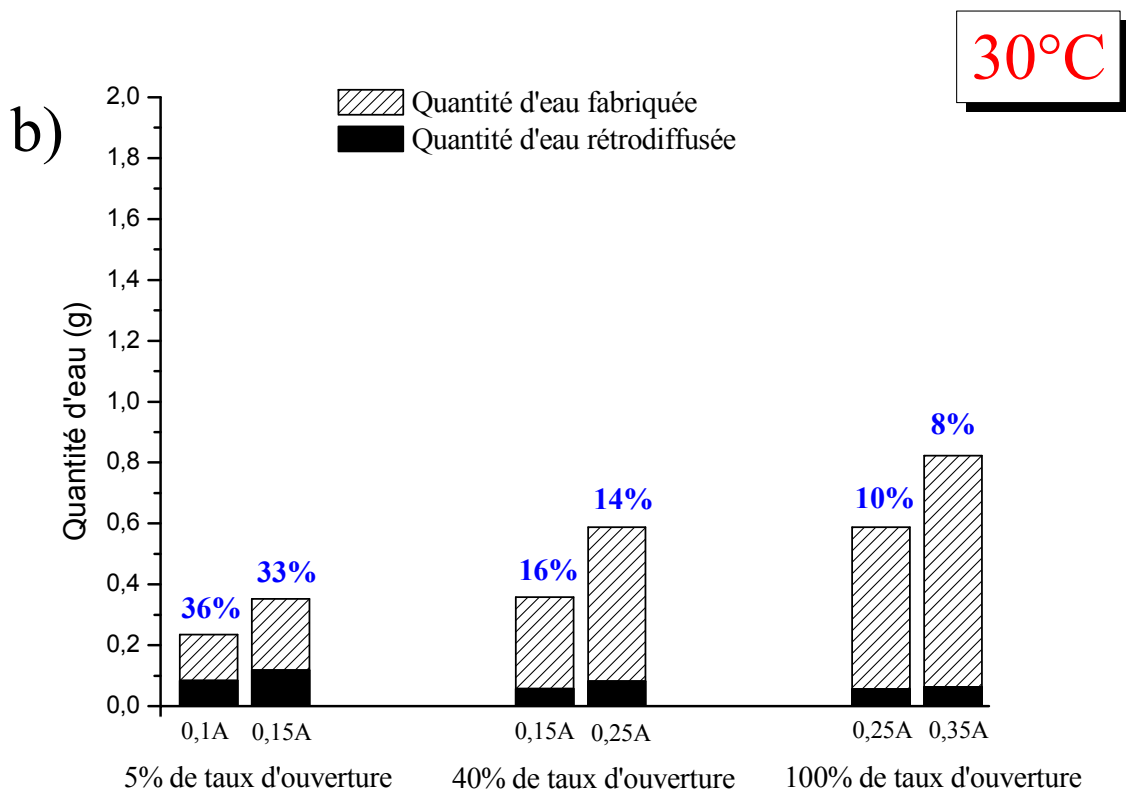
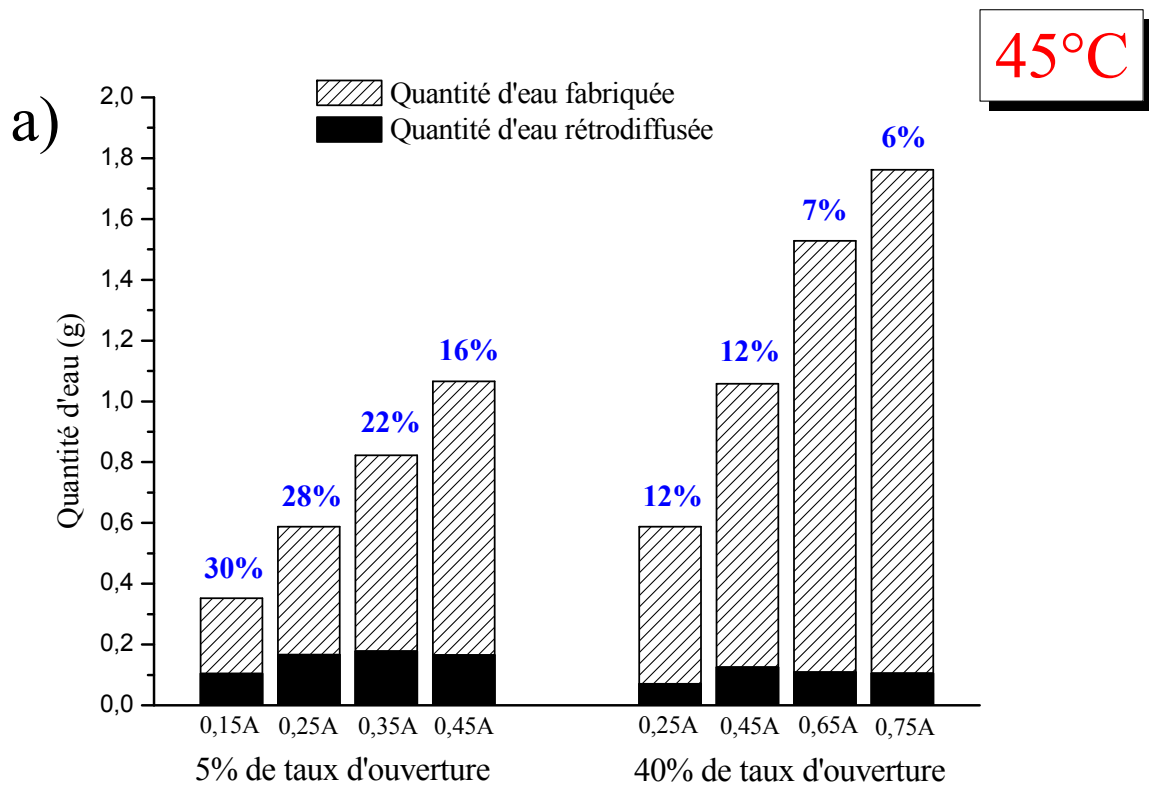


Figure IV - 26 : Quantité d'eau rétrodiffusée pour différentes densités de courant et différents taux d'ouverture pour une pile fonctionnant à une température de a) 45 °C et b) 30 °C

Il est à noter que cette tendance est également valable lorsque la micropile fonctionne à 30 °C (figure IV-26b). Ceci peut s'expliquer par le fait que, pour une même densité de courant, plus le taux d'ouverture du capot est faible et moins l'évaporation côté cathodique est importante conduisant à un gradient de concentration en eau de plus en plus important entre l'anode et la cathode. Ainsi, la quantité d'eau rétrodiffusée nécessaire pour atteindre l'équilibre entre les différents flux va augmenter avec la diminution du taux d'ouverture du capot.

Enfin, concernant l'influence de la température sur la rétrodiffusion de l'eau. On peut voir qu'à densité de courant et à taux d'ouverture de capot égaux la quantité d'eau rétrodiffusée diminue légèrement lorsque la température augmente. En effet, on constate par exemple pour une densité de courant de 150 mA.cm<sup>-2</sup> et un taux d'ouverture de 5 % que la quantité d'eau rétrodiffusée passe de 33 % à 30 °C à 30 % à 45 °C. Ren *et al.* [32] ont étudié l'influence de la température sur le coefficient d'électro-osmose de l'eau au sein d'une membrane Nafion 117 et ont montré que plus la température est élevée et plus le nombre de molécules d'eau transporté par électro-osmose est important réduisant d'autant la quantité d'eau rétrodiffusée.

Ainsi, les conditions opératoires d'une micropile à combustible influencent fortement l'équilibre et le transport de l'eau au sein de la micropile. En effet, avec l'augmentation de la densité de courant ou de la température de fonctionnement de la micropile, on a remarqué une diminution du pourcentage d'eau rétrodiffusée. Au contraire, plus le confinement de la micropile est important et plus le pourcentage d'eau rétrodiffusée augmente.

## C. Conclusion

Au cours de ce chapitre, différentes structures et différents systèmes ont été mis en place pour permettre une gestion passive de l'eau et des gaz au sein de la micropile aussi bien du côté cathodique que du côté anodique.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la couche assurant l'interface entre la micropile et l'environnement, c'est-à-dire au collecteur cathodique. L'ajout d'une couche hydrophobe (SiOC) par PECVD sur le collecteur cathodique a permis d'en modifier la mouillabilité. Le fait de rendre le collecteur très hydrophobe avait pour but d'augmenter l'angle de contact de l'eau formée à sa surface et d'assurer ainsi une meilleure diffusion de l'oxygène jusqu'à la zone active en configuration de noyage. Cependant, le dépôt d'une telle couche a accentué les problèmes de diffusion de l'oxygène du fait de l'ajout d'une barrière supplémentaire. L'influence directe du collecteur cathodique sur la gestion de l'eau a été étudiée en faisant varier son épaisseur. Il a été mis en avant une augmentation de la résistance interne avec la diminution de l'épaisseur entraînant une diminution des performances aux faibles densités de courant. Cependant, aux fortes densités de courant, malgré l'augmentation

de la résistance interne, on a observé une diminution du noyage avec la diminution de l'épaisseur. Il existe cependant une épaisseur minimale (250 nm) en dessous de laquelle les pertes de types ohmiques sont si importantes que malgré une amélioration de la diffusion des gaz et une diminution du noyage les performances diminuent.

Nous nous sommes ensuite attachés à mettre en place une couche de diffusion à la cathode. Pour ce faire, plusieurs couches d'une encre composée de carbone et de Nafion ont été imprimées entre le collecteur cathodique et la couche active. L'ajout d'une telle couche a permis d'améliorer la diffusion des gaz jusqu'à la couche active et de repousser le noyage à forte humidité relative. Cependant à plus faible humidité relative, les problèmes de noyage apparaissant pour des densités de courant plus importantes, l'augmentation de la résistance interne de la micropile du fait de l'ajout d'une couche de diffusion réduit fortement le bénéfice observé à plus forte humidité relative.

A l'aide d'une micropile transparente nous avons été en mesure de visualiser l'eau rétrodiffusée du côté anodique. Du fait d'un fonctionnement en mode anode fermée, cette eau doit nécessairement être évacuée au cours du fonctionnement de la micropile. C'est pourquoi un système passif d'évacuation de cette eau rétrodiffusée a été mis en place en ajoutant une membrane Nafion en face arrière de la chambre anodique. L'influence de différents paramètres opératoires sur la rétrodiffusion de l'eau a été mise en avant en quantifiant cette eau rétrodiffusée à l'aide d'un système de « piège à froid » permettant de condenser l'eau emportée par l'hydrogène en sortie de la chambre anodique.

Encore une fois nous voyons qu'il est possible de gérer l'eau de façon passive mais uniquement sur une gamme de température et d'humidité relative restreinte. En effet, il est difficile de mettre en place des systèmes passifs permettant de gérer à la fois le noyage et l'assèchement de la micropile sur de très larges gammes d'humidité relative et de température.

## D. Références bibliographiques

- [1] Akira Taniguchi, Kazuaki Yasuda : “Highly water-proof coating of gas flow channels by plasma polymerization for PEM fuel cells”. *Journal of Power Sources, Volume 141, Issue 1, 16 February 2005, Pages 8-12.*
- [2] E.A. Cho, U.-S. Jeon, S.-A. Hong, I.-H. Oh, S.-G. Kang : “Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates”. *Journal of Power Sources, Volume 142, Issues 1-2, 24 March 2005, Pages 177-183.*
- [3] Shu-Hang Liao, Chuan-Yu Yen, Cheng-Chih Weng, Yu-Feng Lin, Chen-Chi M. Ma, Ching-Hung Yang, Ming-Chi Tsai, Ming-Yu Yen, Min-Chien Hsiao, Shuo-Jen Lee, Xiao-Feng Xie, Yi-Hsiu Hsiao : “Preparation and properties of carbon nanotube/polypropylene nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells”. *Journal of Power Sources, Volume 185, Issue 2, 1 December 2008, Pages 1225-1232.*
- [4] Guillaume Fontès, “Modélisation et caractérisation de la pile PEM pour l’étude des interactions avec les convertisseurs statiques”, Thèse de l’institut national polytechnique de toulouse, septembre 2005.
- [5] R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, C.P. Thurgood : “Application of Butler–Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells”. *Journal of Power Sources, Volume 161, Issue 2, 27 October 2006, Pages 775-781.*
- [6] Shou-Shing Hsieh, Sheng-Huang Yang and Chih-Lun Feng : “Characterization of the operational parameters of a H<sub>2</sub>/air micro PEMFC with different flow fields by impedance spectroscopy”. *Journal of Power Sources, Volume 162, Issue 1, 8 November 2006, Pages 262-270.*
- [7] Fuel Cell Systems Explained (Second Edition), J. Larminie, A. Dicks, J. Wiley and Sons, LTD, 2003, ISBN 047084857.
- [8] T. Springer, T. Zawodzinski, M. Wilson, S. Gottesfeld : “Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy”. *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), pp. 587-599.
- [9] Martinent A., Karst N., Faucheux V., Salvi C. : Dispositif et procédé de contrôle de l’humidification de piles à combustibles comportant plusieurs piles à combustible. FR0856917, 13 Oct. 2008.

- [10] Sunil K. Roy, Mark E. Orazem : “Analysis of flooding as a stochastic process in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells by impedance techniques”. *Journal of Power Sources*, Volume 184, Issue 1, 15 September 2008, Pages 212-219.
- [11] M. Watanabe, M. Tomikawa, S. Motoo : “Preparation of a high performance gas diffusion electrode”. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 182, Issue 1, 10 January 1985, Pages 193-196.
- [12] E. Passalacqua, G. Squadrito, F. Lufrano, A. Patti, L. Giorgi : “Effects of the Diffusion Layer Characteristics on the Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cell”. *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 449.
- [13] Chan Lim and C. Y. Wang : “Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell”. *Electrochimica Acta*, Volume 49, Issue 24, 30 September 2004, Pages 4149-4156.
- [14] Y. Bultel, K. Wiezell, F. Jaouen, P. Ozil, G. Lindbergh. : “Investigation of mass transport in gas diffusion layer at the air cathode of a PEMFC”. *Electrochimica Acta*, Volume 51, Issue 3, 20 October 2005, Pages 474-488.
- [15] Vladimir Gurau, Michael J. Bluemle, Emory S. De Castro, Yu-Min Tsou, J. Adin Mann, Jr. and Thomas A. Zawodzinski, Jr : “Characterization of transport properties in gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells: 1. Wettability (internal contact angle to water and surface energy of GDL fibers)”. *Journal of Power Sources*, Volume 160, Issue 2, 6 October 2006, Pages 1156-1162.
- [16] Sehkyu Park, Jong-Won Lee and Branko N. Popov : “Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells”. *Journal of Power Sources*, Volume 177, Issue 2, 1 March 2008, Pages 457-463.
- [17] M.J. Watt-Smith, S.P. Rigby, T.R. Ralph, F.C. Walsh : Characterisation of porous carbon electrode materials used in proton exchange membrane fuel cells via gas adsorption *Journal of Power Sources*, Volume 184, Issue 1, 15 September 2008, Pages 29-37.
- [18] Xuan Liu, Hang Guo, Fang Ye and Chong Fang Ma : “Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells”. *Electrochimica Acta*, Volume 52, Issue 11, 1 March 2007, Pages 3607-3614.
- [19] Dusan Spornjak, Ajay K. Prasad and Suresh G. Advani : “Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell”. *Journal of Power Sources*, Volume 170, Issue 2, 10 July 2007 Pages 334-344.

- [20] Nicholas J. Fletcher, Gustav A. Boehm, and Eric G. Pow : (980825), “Method and apparatus for commencing operation of a fuel cell electric power generation system below the freezing temperature of water”. U.S.5798186, 25 Août 1998.
- [21] Poirot-Crouvezier J-P. : “Electric power source comprising a fuel cell without discharge of matter outside and method for controlling such a power source”. WO/2004/034495, 01 Oct. 2003.
- [22] N. Karst, V. Faucheux, J-Y Laurent, C. Laugier : “Gestion de l’eau dans une pile à combustible”, 19 Janvier 2009, FR0950312.
- [23] E. Peled, A. Blum, A. Aharon, M. Philosoph, and Y. Lavi : “Novel Approach to Recycling Water and Reducing Water Loss in DMFCs”. *Electrochem. Solid-State Lett.* 6, A268 (2003).
- [24] Xiaoming Ren, Wesley Henderson, and Shimshon Gottesfeld : “Electro-osmotic Drag of Water in Ionomeric Membranes”. *J. Electrochem. Soc.* 144, L267 (1997).
- [25] Felix N. Büchi and Günther G. Scherer : "Investigation of the Transversal Water Profile in Nafion Membranes in Polymer Electrolyte Fuel Cells". *J. Electrochem. Soc.* 148, A183 (2001).
- [26] G. J. M. Janssen and M. L. J. Overvelde : “Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: measurements of the effective drag coefficient”. *Journal of Power Sources, Volume 101, Issue 1, 1 October 2001, Pages 117-125.*
- [27] Tuomas Mennola, Matti Noponen, Tanja Kallio, Mikko Mikkola and Tero Hottinen : “Water balance in a free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell”. *Journal of Applied Electrochemistry* 34: 31–36, 2004.
- [28] Qiangu Yan, Hossein Toghiani, Junxiao Wu : “Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments”. *Journal of Power Sources, Volume 158, Issue 1, 14 July 2006, Pages 316-325.*
- [29] Yinghua Cai, Jun Hu, Haipeng Ma, Baolian Yi, Huamin Zhang : “Effect of water transport properties on a PEM fuel cell operating with dry hydrogen”. *Electrochimica Acta, Volume 51, Issue 28, 15 September 2006, Pages 6361-6366.*
- [30] T. Colinart, A. Chenu, S. Didierjean, O. Lottin, S. Besse : “Experimental study on water transport coefficient in Proton Exchange Membrane Fuel Cell”. *Journal of Power Sources, Volume 190, Issue 2, 15 May 2009, Pages 230-240.*

[31] A. Schmitz, M. Tranitz, S. Eccarius, A. Weil and C. Hebling : “Influence of cathode opening size and wetting properties of diffusion layers on the performance of air-breathing PEMFCs”. *Journal of Power Sources*, Volume 154, Issue 2, 21 March 2006, Pages 437-447.

[32] Xiaoming Ren, Wesley Henderson, and Shimshon Gottesfeld : "Electro-osmotic Drag of Water in Ionomeric Membranes". *J. Electrochem. Soc.* 144, L267 (1997).





## *Conclusion*

Tout au long de ce manuscrit nous nous sommes intéressés à étudier un élément indispensable au bon fonctionnement des piles à combustible à savoir l'eau. La gestion de l'eau dans les piles à combustible constitue un des facteurs clés de leur commercialisation. En effet, pour délivrer une puissance constante et optimale la quantité d'eau présente dans la pile doit être suffisante pour assurer une bonne hydratation de la membrane et assurer ainsi le transfert des protons de l'anode vers la cathode sans toutefois excéder un seuil critique synonyme de noyage et donc d'inaccessibilité des gaz jusqu'aux sites catalytiques. Du fait de la sensibilité des micropiles à combustible aux conditions environnementales, la mise en place d'un banc de test en atmosphère contrôlée s'est avérée indispensable pour garantir des mesures reproductibles. En effet, nous avons montré que pour une température et une densité de courant données, l'état d'hydratation de la micropile varie fortement avec l'humidité relative. Il a pu être déterminé grâce à la spectroscopie d'impédance, déjà utilisée comme moyen de diagnostic dans les piles à combustible macroscopiques. L'influence d'autres paramètres comme l'humidification de l'hydrogène ou la température de fonctionnement de la micropile ont également été étudiés.

Du fait d'une application nomade il sera nécessaire de protéger la micropile à l'aide d'un capot. Dès lors, nous avons voulu étudier l'impact du taux d'ouverture d'un capot sur les performances électriques. Il a été mis en avant qu'en fonction du taux d'ouverture du capot l'hydratation de la micropile varie fortement. En effet, lorsqu'une micropile se trouve en état d'assèchement, un faible taux d'ouverture permet l'hydratation de celle-ci et inversement, en état de noyage un taux d'ouverture élevé favorise l'évaporation de l'eau et donc un retour vers une hydratation optimale. Grâce à ces observations nous avons pu mettre en place un système permettant de démarrer une micropile dans un état d'assèchement poussé. En effet, le fait de faire fonctionner initialement la micropile de façon confinée a permis son auto hydratation progressive.

La cathode, zone de fabrication de l'eau et interface avec le milieu ambiant a fait l'objet d'une étude au cours de laquelle différents paramètres ont été quantifiés. Cependant, comme les couches composant nos micropiles ne sont pas autosupportées (contrairement aux assemblages membrane/électrodes habituellement utilisés dans la réalisation des PEMFC) certaines difficultés ont été rencontrées notamment concernant les mesures de porosité et les mesures de mouillabilité. En s'inspirant des méthodes utilisées dans les piles classiques nous avons décidé de déposer une couche de SiOC sur le collecteur cathodique afin de le rendre hydrophobe et de permettre ainsi une meilleure diffusion de l'oxygène en condition de noyage. Cependant cela n'a pas permis de repousser le noyage de la micropile et l'ajout d'une épaisseur supplémentaire a même conduit à une légère augmentation des problèmes de diffusion. Une étude concernant la variation de l'épaisseur de la couche d'or a été menée afin d'estimer son influence sur la diffusion des gaz et sur le noyage des micropiles. Il a été montré que la diminution de l'épaisseur du collecteur cathodique s'accompagne d'une augmentation de la résistance interne de la micropile et d'une importante amélioration de la diffusion des gaz à forte humidité relative. La mise en place d'une couche de diffusion du côté

cathodique permettant dans les piles classiques de diminuer le noyage et d'améliorer la diffusion de l'air a également été adaptée à nos micropiles. Malgré une importante augmentation de la résistance interne de la micropile, l'ajout de la couche de diffusion permet d'améliorer les performances électriques à fortes humidités relatives. Il sera cependant nécessaire d'améliorer sa conductivité pour que celle-ci soit efficace aux plus faibles humidités relatives pour lesquelles la densité de courant de noyage est plus importante et l'influence des pertes ohmiques devient supérieure au gain apporté par la couche de diffusion. L'influence de la structure de la cathode sur la gestion de l'eau a été mis en avant et il a été montré qu'une micropile dont la cathode se compose d'un réseau de craquelures permettait une meilleure gestion de l'eau et de l'air. Des observations par microscopie optique ont été réalisées et la formation d'eau sur le collecteur cathodique a été étudiée. La comparaison des observations entre une micropile craquelée et une micropile non craquelée a permis de comprendre en partie les différences de comportement électriques préalablement observées. Des observations de l'eau sortant directement de la couche active cathodique ont pu être réalisées en ablatant une partie du collecteur de courant cathodique et des disparités dans la croissance des gouttes d'eau ont été constatées. En redéposant une couche de collecteur cathodique nous avons pu observer l'influence de celle-ci sur l'évacuation de l'eau à la cathode.

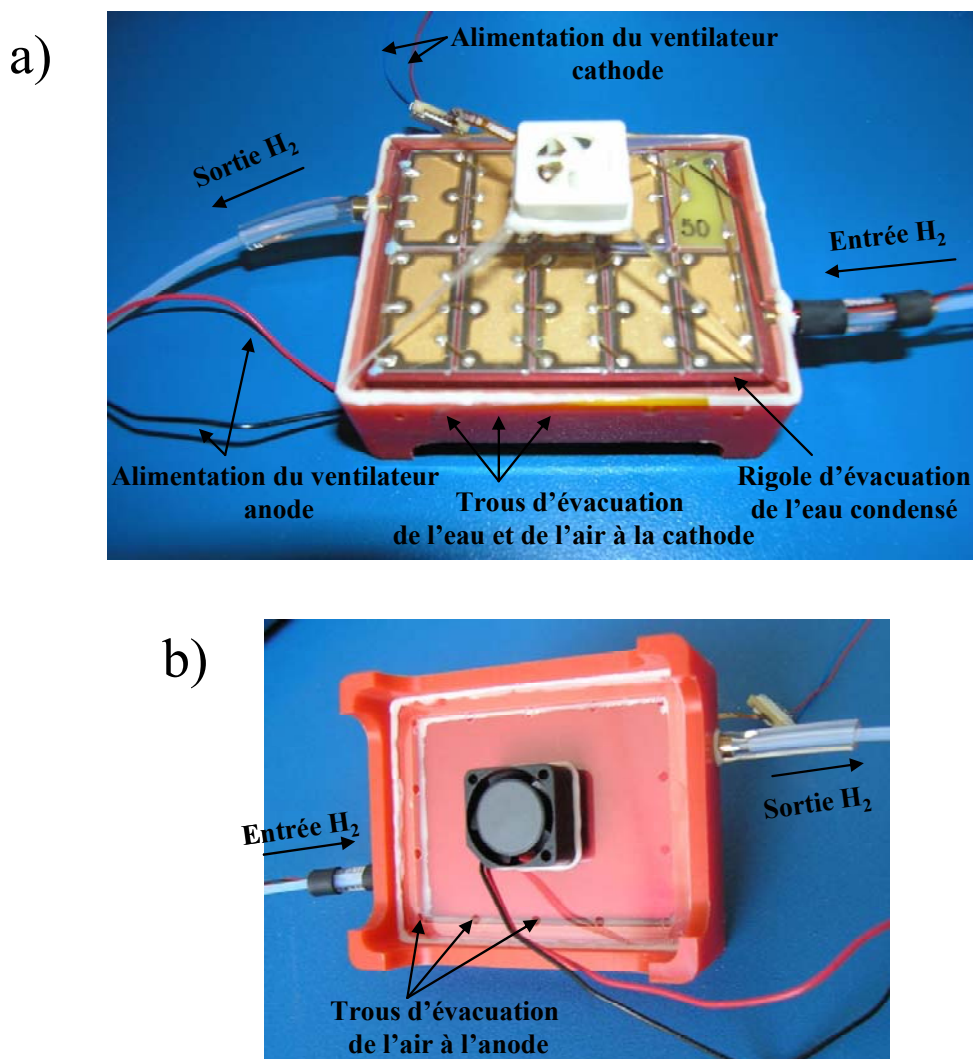
L'utilisation d'un microscope à force atomique équipé d'une pointe Ir/Pt a été utilisé pour réaliser des mesures électriques localisées à la surface de l'électrolyte. Afin d'expliquer les différences entre les courbes de polarisation enregistrées, un modèle proposant une disparité d'accessibilité des catalyseurs a été présenté. Une étude de gonflement de la membrane nous a permis de mettre en avant les importantes déformations à priori élastiques subies par la micropile au cours de son fonctionnement et des variations d'épaisseur d'environ 30-35 % ont été enregistrées entre l'état sec et l'état hydraté.

En réalisant une micropile à combustible transparente nous avons pu observer la rétrodiffusion de l'eau dans la chambre anodique. A l'aide d'un système de piège à froid placé à la sortie du flux anodique nous avons pu estimer la quantité d'eau rétrodiffusée pour différentes conditions opératoires et nous avons mis en évidence l'influence du taux d'ouverture du capot à la cathode, de la température et de la densité de courant sur le transport de l'eau dans une micropile à combustible. Un système d'évacuation passif de l'eau rétrodiffusé a été proposé et son efficacité a été validée expérimentalement.

## *Perspectives*

Tous ces résultats ont été obtenus pour des conditions atmosphériques maîtrisées et aux vues des différentes études menées tout au long de ce manuscrit il apparaît que la gestion de l'eau au sein de la micropile va être différente selon les conditions opératoires à laquelle celle-ci fonctionne et qu'il sera relativement complexe de gérer l'eau de façon passive sur toute la gamme de température fixée par le cahier des charges (-20 °C à +60 °C). Un confinement maximal de la micropile apparait comme une solution prometteuse pour pallier aux fortes variations des conditions environnantes. Pour ce faire nous proposons de mettre en place

comme présenté sur la figure 1a, un ventilateur côté cathode permettant d'assurer à la fois l'apport d'oxygène et l'évacuation de l'excédent d'eau présent dans le volume et en surface de la cathode. Afin de permettre un démarrage rapide de la micropile aux fortes températures et de maintenir une température de fonctionnement optimale au cours de son utilisation nous proposons d'ajouter un ventilateur coté anodique comme présenté sur la figure 1b. Ainsi, un module intégrant deux ventilateurs sur un ensemble de neuf micropiles à combustible a été réalisé au laboratoire. Notons que les neuf micropiles sont connectées en série de façon à atteindre des tensions compatibles avec celles des téléphones portables actuels.



**Figure 1 : Module 9 micropiles équipé de 2 ventilateurs**

Le ventilateur cathodique est placé au sommet d'une chambre pyramidale comme présenté sur la figure 1a. Lors de son fonctionnement, une partie de l'eau fabriquée à la cathode vient se condenser sur les parois en plexiglas du compartiment cathodique avant de ruisseler jusqu'à la rigole et d'être évacué vers l'extérieur par les trous présents sur les côtés du module. Le ventilateur anodique est maintenu sur une vitre en plexiglas à 3 mm de la paroi

extérieure de la chambre anodique (aucun échange entre l'air et l'hydrogène) comme présenté sur la figure 1b. L'air réchauffé est évacué vers l'extérieur par l'ensemble des trous réalisés dans le plexiglas. Il est à noter qu'à l'heure actuelle ce module ne fonctionne pas encore en mode anode fermée et ne dispose donc pas encore du dispositif d'évacuation de l'eau rétrodiffusée décrit dans le chapitre précédent.

Nous avons voulu montrer qu'il était possible de faire fonctionner le module à une puissance donnée pour différentes températures ambiantes en faisant uniquement varier la vitesse de rotation des ventilateurs. Quatre températures ambiantes allant de 10 °C à 40 °C ont été explorées et les résultats sont réunis sur le graphique de la figure 2. Une vitesse de ventilateur différente pour chacune de ces températures, est maintenue constante tout au long de l'expérience. Chacune de ces courbes a été obtenu pour une tension de fonctionnement du module de 5,4 V.

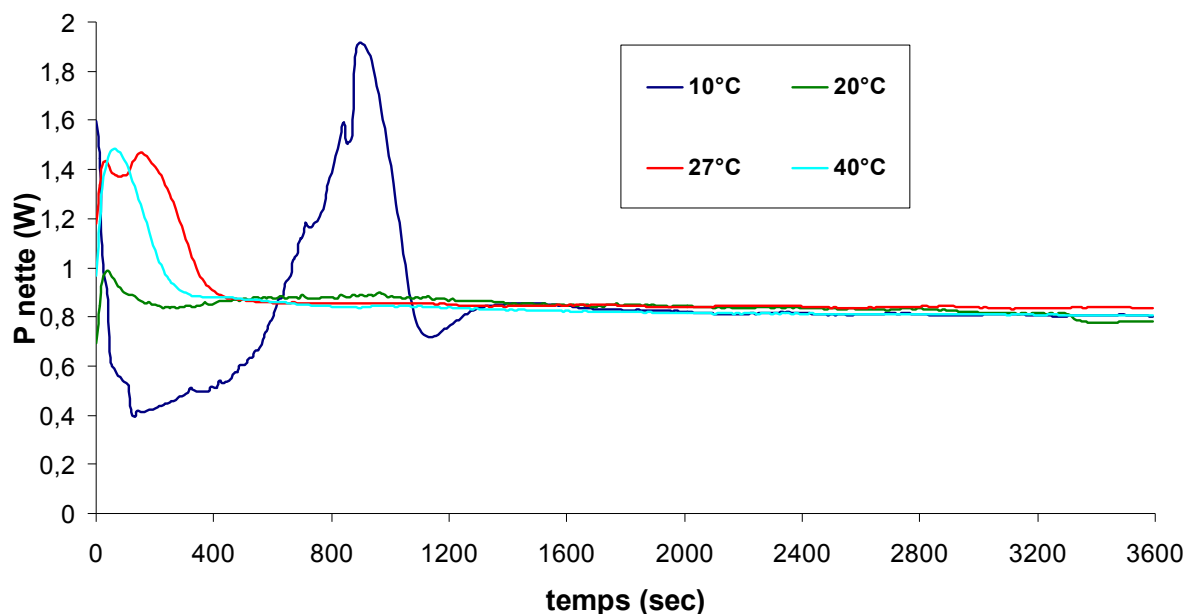


Figure 2 : Fonctionnement d'un module 9 puces pour différentes températures ambiantes à une tension de 5,4 V

Quelle que soit la température étudiée, une puissance nette (égale à la puissance générée par le module à laquelle on soustrait la puissance consommée par les ventilateurs) d'environ 0,8 W est délivrée par un tel système. On remarque cependant que la stabilisation des performances est plus longue à 10 °C. En effet, il est nécessaire d'attendre environ vingt minutes avant d'obtenir des performances stables contre uniquement sept minutes pour des températures allant de 20 °C à 40 °C. Cependant, dans cette expérience, à chaque température correspond une vitesse de ventilateur donnée. En faisant varier la vitesse de ventilateur pour une température donnée on doit pouvoir conserver les puissances maximales atteintes lors des différentes expériences allant de 1 W à 1,9 W nette. Dans ce cas la pile ne se trouverait jamais

dans une position stable mais oscillerait autour d'un point d'équilibre. Les amplitudes autour de ce point d'équilibre seront fonction entre autres de la vitesse de réponse de notre système à un outil de diagnostic. En effet, dans cette configuration la pile passera continuellement d'un léger état d'assèchement à un léger état de noyage.

Les micropiles à combustible semblent être une alternative aux batteries lithium-ions relativement prometteuse pour l'alimentation d'une multitude d'appareils électroniques, cependant comme nous avons pu le voir au cours de ce manuscrit, de nombreuses barrières restent à franchir avant de parvenir à leur commercialisation massive. En effet, hormis la gestion de l'eau, la réduction des coûts reste pour notre part un enjeu de taille et est actuellement étudiée au laboratoire.

## Table des illustrations

### **Introduction**

Figure 0 - 1 : Présentation de différentes piles à combustible .....	2
Figure 0 - 2 : Différentes voies pour le stockage de l'hydrogène .....	3

### **Chapitre I**

Figure I - 1 : Principe de fonctionnement d'une pile à combustible .....	9
Figure I - 2 : Vue éclatée d'une PEMFC .....	10
Figure I - 3 : Différentes configurations de microcanaux à la surface de plaques bipolaires ..	11
Figure I - 4 : Représentation schématique d'un point triple .....	12
Figure I - 5 : Structure chimique du Nafion® .....	13
Figure I - 6 : Evolution de la variation d'énergie libre de Gibbs, de la tension réversible et du rendement thermodynamique (référence PCS) en fonction de la température .....	15
Figure I - 7 : Evolution de la conductivité du Nafion 117 en fonction de la teneur en eau $\lambda$ ..	17
Figure I - 8 : Mécanismes de transport de l'eau dans une membrane .....	19
Figure I - 9 : Influence de la température sur le coefficient d'électro-osmose de l'eau au sein d'une membrane Nafion 117 .....	20
Figure I - 10 : Comparaison au M.E.B. d'un papier carbone avant (a) et après (b) traitement .....	22
Figure I - 11 : Comparaison des performances d'une pile avec et sans couche de gestion de l'eau à différentes températures (a) 70 °C et (b) 40 °C .....	22
Figure I - 12 : Simulation du déplacement d'une goutte au sein d'un canal .....	23
Figure I - 13 : Comparaison de piles avec différentes configurations de canaux de distribution de gaz .....	23
Figure I - 14 : Représentation schématique de la double couche électronique .....	24
Figure I - 15 : Schéma d'une pompe électroosmotique .....	25
Figure I - 16 : Evolution des performances d'une pile après démarrage de .....	25
Figure I - 17 : Insertion de mèches absorbantes au sein d'une membrane Nafion .....	26
Figure I - 18 : Schéma des plaques distributrices de gaz sans (a) et avec (b) mèches absorbantes .....	27
Figure I - 19 : Comparaison des performances d'une pile à combustible avec et sans mèches absorbantes .....	28
Figure I - 20 : Schéma d'une membrane Pt-SiO <sub>2</sub> /NP .....	29
Figure I - 21 : Comparaison des densités d'énergie théoriques de différentes piles et batteries .....	29
Figure I - 22 : Plaque bipolaire métallique .....	30
Figure I - 23 : Micropile à combustible utilisant un wafer de pyrex comme plaque bipolaire	31
Figure I - 24 : Schéma de la micropile à combustible « double couche » (a) et monolithique (b) .....	32
Figure I - 25 : Schéma d'une micropile à combustible (on peut voir trois cellules connectées en série) .....	33

### **Chapitre II**

Figure II - 1 : Schéma d'une micropile à combustible .....	41
Figure II - 2 : Substrat Silicium après gravure KOH .....	42

Figure II - 3 : Substrat Silicium après gravure profonde a) vue en coupe, b) vue de dessus ...	43
Figure II - 4 : Pistolet de dépôt spray .....	43
Figure II - 5 : a) Schéma de la tête d'impression, b) Photo de la tête d'impression en fonctionnement.....	44
Figure II - 6 : Photo M.E.B. de la couche d'encre anodique.....	46
Figure II - 7 : Photo M.E.B. de la couche d'encre cathodique.....	46
Figure II - 8 : Photo M.E.B. de l'électrolyte .....	47
Figure II - 9 : Micropile : de la plaquette au boîtier de test.....	47
Figure II - 10 : Vue en coupe d'une micropile à combustible.....	48
Figure II - 11 : Influence des conditions atmosphériques sur la puissance d'une micropile fonctionnant en mode stationnaire à une tension de 0,4 V.....	49
Figure II - 12 : Présentation du banc de test en atmosphère contrôlée.....	50
Figure II - 13 : Schéma basique de fonctionnement du générateur d'humidité .....	51
Figure II - 14 : Diagramme de l'air humide .....	52
Figure II - 15 : Comparaison entre l'humidité relative fournie par le RH 200 et l'humidité relative enregistrée au sein de l'enceinte à 30 °C.....	53
Figure II - 16 : Cinétique d'adsorption et de désorption de l'eau pour une membrane Nafion 117 à 30 °C.....	54
Figure II - 17 : Test de reproductibilité des mesures en atmosphère contrôlée pour différentes humidités relative à une température de 30 °C .....	55
Figure II - 18 : Diagramme de Nyquist d'une hypothétique pile à combustible.....	59
Figure II - 19 : Spectre d'impédance obtenue expérimentalement à 0,15 V.....	59
Figure II - 20 : Courbe de polarisation présentant trois zones caractéristiques ainsi que des spectres d'impédance enregistrés pour chacune des zones .....	60
Figure II - 21 : Influence de l'humidité relative sur les spectres d'impédance à 0,6 V et 30 °C .....	63
Figure II - 22 : Influence du noyage d'une micropile sur l'évolution des spectres d'impédance .....	64

### **Chapitre III**

Figure III - 1 : Photo d'une micropile à combustible en conditions de tests.....	73
Figure III - 2 : Influence de l'humidité relative sur les performances de la micropile à 30 °C	75
Figure III - 3 : Evolution de la résistance interne pour différentes humidités relatives à 30 °C .....	75
Figure III - 4 : Evolution de la quantité d'eau présente dans l'air en fonction de la température et de l'humidité relative.....	76
Figure III - 5 : Evolution de la valeur minimale de la résistance interne enregistrée pour différentes humidités relatives à une température de 30 °C.....	77
Figure III - 6 : Evolution de l'état de la micropile en fonction de la densité de courant pour deux humidités relatives à une température de 30 °C : a) 30 % h.r., b) 70 % h.r .....	77
Figure III - 7 : Evolution des performances en fonction de l'état d'hydratation de l'hydrogène à une température de 30 °C pour différentes humidités relatives de l'air .....	79
Figure III - 8 : Evolution de la résistance interne pour une pile alimentée avec de l'hydrogène sec (---) et de l'hydrogène humide (—), air : 10 % d'h.r. et 30 °C .....	79
Figure III - 9 : Comparaison des spectres d'impédance lorsque la micropile fonctionne avec de l'H <sub>2</sub> humide et de l'H <sub>2</sub> sec à une tension de 0,4V.....	80
Figure III - 10 : Evolution des spectres d'impédance à 10 % d'humidité relative à 30 °C: a) H <sub>2</sub> sec, b) H <sub>2</sub> humide. Sphère dorée : isofréquence 9354 Hz.....	81



Figure III - 11 : Evolution de la résistance interne pour une micropile alimentée avec de l'hydrogène sec (---) et de l'hydrogène humide (—) dans une atmosphère à 30 °C et 30 % ; 50 % ; 70 % h.r.....	82
Figure III - 12 : Comparaison des spectres obtenus à 0,6 V, dans une atmosphère à 30 % d'h.r., 30 °C, pour de l'H <sub>2</sub> sec et humide .....	82
Figure III - 13 : Influence de l'humidité relative sur les performances pour une micropile fonctionnant à 45 °C.....	84
Figure III - 14 : Evolution des résistances internes à l'OCP (a) et des spectres d'impédance à 0,6 V (b) en fonction de l'humidité relative à une température de 45 °C .....	85
Figure III - 15 : Comparaison des spectres d'impédance enregistrées pour une micropile fonctionnant à 70 % d'humidité relative pour une température de 45 °C (0,4 V) et de 30 °C (0,3 V) .....	85
Figure III - 16 : Evolution de la résistance interne pour différentes humidités relatives à 45 °C .....	86
Figure III - 17 : Evolution des spectres d'impédance avec la densité de courant pour une température de 45 °C et une humidité relative de 30 %.....	87
Figure III - 18 : Evolution des performances pour différentes résistances thermiques de packaging à une température de 30 °C, a) mousse, b) verre .....	90
Figure III - 19 : Evolution de la résistance interne avec la densité de courant pour différentes humidités relatives à une température de 30 °C et différents supports de micropile .....	90
Figure III - 20 : Spectres d'impédance d'une micropile en contact avec un support en mousse fonctionnant dans une atmosphère à 30 % d'humidité relative et 30 °C .....	91
Figure III - 21 : Spectres d'impédance d'une micropile en contact avec un support en verre fonctionnant dans une atmosphère à 30 % d'humidité relative et 30 °C .....	92
Figure III - 22 : Influence du taux d'ouverture sur le comportement d'une micropile fonctionnant à 10 % d'humidité relative et à 30 °C, a) I-V, b) résistance interne .....	94
Figure III - 23 : Comparaison des courbes de polarisation obtenues à 30 °C et à 45 °C pour un taux d'ouverture de 5 % et une humidité relative de 10 % .....	95
Figure III - 24 : Evolution des spectres d'impédance en fonction du taux d'ouverture du capot pour une humidité relative de 10 % et une température de 30 °C : a) 0,5V, b) 0,3V .....	96
Figure III - 25 : Evolution des courbes de polarisation en fonction de l'humidité relative pour différentes configurations de capot à 30 °C : a) 10 % h.r., b) 30 % h.r., c) 50 % h.r., d) 70 % h.r.....	97
Figure III - 26 : Evolution des spectres d'impédance avec l'humidité relative lorsque la micropile fonctionne avec un taux d'ouverture de 100 % à une température de 30 °C : a) 0,5 V, b) 0,3 V.....	97
Figure III - 27 : Démarrage d'une pile dans un état d'assèchement à une tension de 0,15 V à 60 °C.....	99
Figure III - 28 : Photos du collecteur cathodique prise à l'aide d'un microscope optique ....	100
Figure III - 29 : Photos M.E.B. du collecteur cathodique .....	101
Figure III - 30 : Photos M.E.B. d'une craquelure dans la cathode.....	102
Figure III - 31 : Principe de la mesure d'angle de goutte.....	103
Figure III - 32 : Mesure d'angle de contact sur le collecteur cathodique d'une micropile à combustible .....	103
Figure III - 33 : Structure de la couche d'encre cathodique.....	104
Figure III - 34 : Zoom sur la couche d'encre cathodique, a) photo M.E.B., b) photo T.E.M., c) grille de cuivre pour visualisation T.E.M.....	105
Figure III - 35 : Visualisation de l'électrolyte au sein de la couche active .....	106
Figure III - 36 : Distribution de la taille des pores au sein de la couche active .....	108
Figure III - 37 : Distribution porale au sein de la couche active .....	108

Figure III - 38 : Mesure d'angle de contact sur la couche active cathodique d'une micropile à combustible .....	109
Figure III - 39 : Photos du collecteur cathodique d'une micropile craquelée .....	110
Figure III - 40 : Photos M.E.B. de la cathode d'une micropile craquelée.....	110
Figure III - 41 : Comparaison des performances électriques entre une micropile standard et une micropile craquelée pour différentes humidités relatives à 30 °C.....	111
Figure III - 42 : Influence des craquelures sur les valeurs de résistance interne à 70 % d'h.r. et 30 °C.....	112
Figure III - 43 : Evolution de la résistance interne en fonction de la densité de courant pour les deux micropiles fonctionnant à 10 % d'humidité relative et 30 °C .....	112
Figure III - 44 : Schéma en coupe d'une craquelure .....	113
Figure III - 45 : Photo M.E.B. du flanc d'une craquelure .....	114
Figure III - 46 : Evolution de la résistance interne en fonction de la densité de courant pour les deux micropiles fonctionnant à 30 % d'humidité relative et 30 °C .....	115
Figure III - 47 : Visualisation de l'eau à la surface du collecteur cathodique.....	116
Figure III - 48 : Zoom sur la surface active d'une micropile en fonctionnement .....	117
Figure III - 49 : Formation d'eau au sein des craquelures .....	118
Figure III - 50 : a) Angle de contact d'une goutte d'eau sortant de la paroi d'une craquelure, b) goutte d'eau coincée entre deux parois hydrophiles [37].....	118
Figure III - 51 : Apparition de gouttes d'eau au centre d'une craquelure .....	119
Figure III - 52 : Présence de micro-zones actives au sein des craquelures .....	120
Figure III - 53 : Collecteur cathodique après ablation laser .....	121
Figure III - 54 : Visualisation de l'eau sortant de la couche active.....	122
Figure III - 55 : Evolution des gouttes d'eau à la surface de la couche active au cours du temps .....	123
Figure III - 56 : Trace de solvant à la surface de la couche active.....	124
Figure III - 57 : Ajout d'une couche d'or de 500 nm sur la micropile précédemment étudiée .....	124
Figure III - 58 : Visualisation de l'eau sortant du collecteur cathodique.....	125
Figure III - 59 : Evolution du pic ionomère lors de l'hydratation de la membrane Nafion ...	127
Figure III - 60 : Evolution de la structure du Nafion en fonction de la teneur en eau .....	128
Figure III - 61 : Présentation du dispositif « nanocathode » .....	129
Figure III - 62 : Image AFM d'une région de 15 µm*15 µm de la surface de l'électrolyte ..	130
Figure III - 63 : Courbes I-V mesurées point par point à la surface de l'électrolyte .....	131
Figure III - 64 : Schéma illustrant les différences d'accessibilités catalytiques .....	132
Figure III - 65 : Variation de l'épaisseur d'une membrane Nafion en fonction de l'humidité relative mesurée par ellipsométrie-porosimétrie .....	134
Figure III - 66 : Micropile à combustible en mode sec et humide .....	135
Figure III - 67 : Formation de gouttes d'eau à la surface du Nafion dans une ambiance à 100 % d'humidité relative .....	136

#### **Chapitre IV**

Figure IV - 1 : Caractérisation du collecteur cathodique après (a) et avant (b) dépôt de SiOC .....	150
Figure IV - 2 : Comparaison des performances électriques avant et après dépôt de SiOC ...	150
Figure IV - 3 : Photos M.E.B. du collecteur cathodique pour différentes épaisseurs : a) 125 nm, b) 250 nm, c) 500 nm .....	151
Figure IV - 4 : Evolution des courbes de polarisation des micropiles en fonction de l'épaisseur du collecteur cathodique à 70 % h.r. et 30 °C .....	152

Figure IV - 5 : Evolution des résistances internes en fonction de l'épaisseur du collecteur cathodique à 70 % h.r. et 30 °C.....	153
Figure IV - 6 : Présentation des valeurs des densités de courant d'échange calculées pour les micropiles composées de collecteur cathodique d'épaisseurs différentes ainsi que les valeurs expérimentales utilisées pour leur calcul .....	154
Figure IV - 7 : Influence des pertes ohmiques et des pertes d'activation sur les performances d'une micropile à combustible composée d'un collecteur cathodique de 250 nm d'épaisseur fonctionnant à 70 % h.r. et 30 °C .....	155
Figure IV - 8 : Evolution des spectres d'impédance à 0,8 V en fonction de l'épaisseur du collecteur cathodique (70 % h.r. et 30 °C) .....	156
Figure IV - 9 : Evolution des spectres d'impédance à 0,3V en fonction de l'épaisseur du collecteur cathodique (70 % h.r. et 30 °C) .....	157
Figure IV - 10 : Photo M.E.B. de la cathode d'une micropile comportant une G.D.L. ....	159
Figure IV - 11 : Distinction de la frontière entre la partie active et la couche de diffusion...	159
Figure IV - 12 : Comparaison des performances électriques d'une micropile avec et sans G.D.L. à 70 % d'humidité relative et 30 °C .....	160
Figure IV - 13 : Comparaison des résistances internes d'une micropile avec et sans GDL à 70 % d'humidité relative et 30 °C .....	161
Figure IV - 14 : Spectres d'impédance enregistrés pour une micropile avec et sans G.D.L. à 70 % h.r. et 30 °C fonctionnant à une tension de a) 0,4 V et b) 0,3 V .....	161
Figure IV - 15 : Présentation des valeurs des densités de courant d'échange calculées pour une micropile standard et une micropile comportant une G.D.L., ainsi que les valeurs expérimentales utilisées pour leur calcul .....	162
Figure IV - 16 : Comparaison des courbes de polarisation expérimentales et simulées (en ne tenant pas compte des pertes de diffusion), 70 % h.r. et 30 °C.....	163
Figure IV - 17 : Comparaison des performances électriques d'une micropile avec et sans G.D.L. à 50 % h.r. et 30 °C .....	164
Figure IV - 18 : a) Schéma de la micropile transparente, b) photo de la micropile transparente .....	165
Figure IV - 19 : Visualisation de l'eau rétrodiffusée à l'aide d'une micropile transparente (150mA) .....	166
Figure IV - 20 : Présentation du dispositif d'évacuation de l'eau rétrodiffusée .....	167
Figure IV - 21 : Evacuation de l'eau rétrodiffusée pour différents courants de fonctionnement .....	167
Figure IV - 22 : Dispositif de mesure du flux d'eau échanger au travers d'une membrane Nafion 112.....	168
Figure IV - 23 : Evolution de la quantité d'eau évacuée au travers d'une membrane Nafion 112 .....	169
Figure IV - 24 : Dispositif de récupération de l'eau rétrodiffusée .....	170
Figure IV - 25 : Pourcentage d'eau rétrodiffusée.....	171
Figure IV - 26 : Quantité d'eau rétrodiffusée pour différentes densités de courant et différents taux d'ouverture pour une pile fonctionnant à une température de a) 45 °C et b) 30 °C.....	173

## **Conclusion**

Figure 1 : Module 9 micropiles équipé de 2 ventilateurs.....	183
Figure 2 : Fonctionnement d'un module 9 puces pour différentes températures ambiantes à une tension de 5,4 V .....	184



## Résumé

Les piles à combustible, dont l'efficacité énergétique est potentiellement supérieure à celle des meilleures batteries Li-ion actuellement proposées sur le marché, laissent entrevoir des autonomies considérables pour les appareils nomades. Un des objectifs à atteindre pour leur commercialisation est la gestion de l'eau. Le travail de cette thèse s'intègre dans cette problématique. Il a pour but premier d'étudier l'influence de différents paramètres aussi bien environnementaux (température, humidité relative,...) que structuraux (épaisseur du collecteur cathodique, couche de diffusion à la cathode, packaging,...) sur la gestion de l'eau afin de proposer des solutions permettant de gérer l'assèchement ainsi que le noyage d'une micropile à combustible. Une des particularités des micropiles étudiées ici est qu'il s'agit de pile dite à respiration, c'est-à-dire utilisant directement l'oxygène de l'air comme comburant. Il ressort de cette étude que ces micropiles à combustible sont extrêmement sensibles aux conditions environnementales et que si des performances optimales sont attendues sur une large gamme de température et d'humidité relative, une gestion totalement passive de l'eau sera insuffisante. A l'issue des différents résultats obtenus au cours de cette thèse, des perspectives sont avancées, et un premier prototype composé de neuf micropiles à combustible avec une gestion active de l'eau a été réalisé.

Mots clés : Pile à combustible à membrane échangeuse de protons, gestion de l'eau, visualisation de l'eau, miniaturisation, silicium.

## Abstract

The fuel cell, whose energy efficiency is potentially higher than that of the best Li-ion batteries currently proposed on the market, shows the possibility for considerable autonomies for wandering apparatuses. One of the main objectives to be reached for their marketing is the water management. This work aims at understanding and resolving this issue. We carried out studies on the influences of various environmental parameters (temperature, relative humidity,...) as well structural factors (thickness of the cathodic collector, addition of a diffusion layer at cathode, packaging,...) on water management. We propose solutions allowing management of both drying and flooding of micro fuel cells. One of the characteristics of the micro fuel cell studied here is that it is an air-breathing device using directly oxygen from air as combustible. It comes out from this study that these micro fuel cells are extremely sensitive to environmental conditions. In order to obtain optimal performances on a broad range of temperature and relative humidity, a completely passive water management will be insufficient. Thanks to the various results obtained during this work, a first prototype made up of nine micro fuel cells with an active water management is presented.

Keywords: Proton exchange membrane fuel cell, water management, water visualization, miniaturization, silicon.