



**HAL**  
open science

# Développement de couches de diffusion de piles PEMFC pour un fonctionnement à faible humidité relative

Jenny Jonquille

► **To cite this version:**

Jenny Jonquille. Développement de couches de diffusion de piles PEMFC pour un fonctionnement à faible humidité relative. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENI025 . tel-00631359

**HAL Id: tel-00631359**

**<https://theses.hal.science/tel-00631359>**

Submitted on 12 Oct 2011

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

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

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Jenny JONQUILLE**

Thèse dirigée par **Georges BERTHOUD** et  
codirigée par **Didier JAMET** et **Joël PAUCHET**

préparée au sein du **Laboratoire de Composants pour Pile à  
combustible et Electrolyseurs et de Modélisation**  
dans l'**École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique  
Energétique Environnement Procédés Production**

# Développement de couches de diffusion de piles PEMFC pour un fonctionnement à faible humidité relative

Thèse soutenue publiquement le **21 avril 2011**,  
devant le jury composé de :

**M. Yann BULTEL**

Professeur, INP Grenoble, Président

**M. Marc PRAT**

Professeur, INP Toulouse, Rapporteur

**M. Christophe COUTANCEAU**

Professeur, Université de Poitiers, Rapporteur

**M. Joël PAUCHET**

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble, Co-directeur, Examineur

**M. Jean-Marc SENECOT**

Ingénieur de recherche, HEXCEL Reinforcements, Industriel, Examineur

**M. Arnaud MORIN**

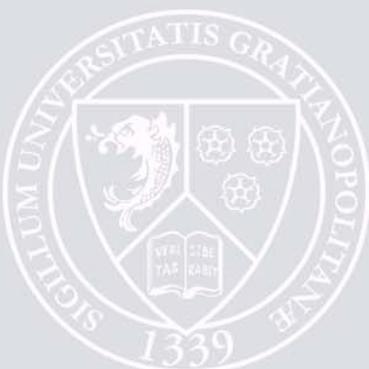
Ingénieur de recherche, CEA Grenoble, Examineur

**M. Didier JAMET**

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble, Invité

**M. Serge BESSE**

Ingénieur de recherche, HELION, Co-directeur, Invité





*A ma très chère et tendre maman.*



# TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	xxvii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
I POSITIONNEMENT DU SUJET - ÉTAT DE L'ART DES COUCHES DE DIFFUSION	3
I.1 INTRODUCTION	4
I.2 GÉNÉRALITÉS SUR LA PILE À COMBUSTIBLE À MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE PROTONS	5
I.2.a Généralités et principe de fonctionnement	5
I.2.b Description de la pile à combustible PEMFC	6
I.2.c Verrous scientifiques et technologiques à lever	8
I.2.d Problématique par rapport à la gestion de l'eau	9
I.2.e Enjeux du développement des couches de diffusion	10
I.2.f Enjeux du développement des supports de diffusion	12
I.2.g Conclusions	12
I.3 FABRICATION ET PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES SUPPORTS DE DIFFUSION COMMERCIAUX	13
I.3.a Fibre de carbone PAN et procédé de fabrication	13
I.3.b Fabrication des supports de diffusion commerciaux	14
I.3.b-i Supports tissés	14
I.3.b-ii Supports non tissés	15
I.3.b-ii.1 Procédé de fabrication des papiers de carbone	16
I.3.b-ii.2 Procédé de fabrication des feutres de carbone	16
I.3.c Fonctions et principales propriétés	16
I.3.c-i Conductivité électrique	17
I.3.c-ii Conductivité thermique	18
I.3.c-iii Perméabilité	19
I.3.c-iv Diffusion	20
I.3.c-v Mouillabilité	21
I.3.d Influence des supports de diffusion sur les performances en pile	21
I.3.e Conclusions	22
I.4 TRAITEMENT HYDROPHOBE	23
I.4.a Méthode de dépôt	23
I.4.b Influence du chargement en polymère fluoré sur les performances en pile	25

I.4.c	Conclusions	28
I.5	COUCHE MICROPOREUSE	28
I.5.a	Intérêt de la couche microporeuse	29
I.5.b	Influence du chargement en polymère fluoré de la couche microporeuse sur les performances en pile	30
I.5.c	Influence du chargement en carbone dans la couche microporeuse sur les performances en pile	31
I.5.d	Effet du noir de carbone utilisé	32
I.5.e	Influence de la méthode de fabrication et de dépôt	33
I.5.f	Conclusions	34
I.6	CONCLUSIONS	34
II	SUPPORTS DE DIFFUSION HEXCEL - FABRICATION ET PERFORMANCES DU SUPPORT DE RÉFÉRENCE - COMPARAISON AVEC LES PERFORMANCES DU FREUDENBERG H2315	<b>37</b>
II.1	INTRODUCTION	38
II.2	PROCÉDÉ DE FABRICATION DES SUPPORTS DE DIFFUSION HEXCEL	38
II.2.a	Fabrication d'un pli de carbone	38
II.2.b	Fabrication d'une nappe de carbone	39
II.2.c	Procédé d'aiguilletage	40
II.2.d	Désensimage	42
II.2.e	Conclusions	44
II.3	DIFFICULTÉS RENCONTRÉES LORS DE LA FABRICATION	44
II.3.a	Etalement ou superposition des filaments de carbone	44
II.3.b	Choix des paramètres d'aiguilletage	45
II.3.b-i	Choix des bons paramètres d'aiguilletage	45
II.3.b-ii	Reproductibilité de la qualité de l'aiguilletage	46
II.3.c	Qualification des zones correctement aiguilletées	46
II.3.d	Conclusions	47
II.4	PERFORMANCES EN PILE	47
II.4.a	Description de la cellule de test et conditions opératoires	47
II.4.a-i	Architecture de la cellule	47
II.4.a-ii	Assemblage en pile	49
II.4.a-iii	Conditions opératoires	49
II.4.a-iv	Démarrage et conditionnement de la cellule	50
II.4.b	Courbes de polarisation	51
II.4.c	Exemple du support de référence HEXCEL - Essais de reproductibilité	52
II.4.c-i	Dispersion - Essais de reproductibilité	52
II.4.c-ii	Tendance en fonction de l'humidité relative	56
II.4.d	Conclusions	56
II.5	POSITIONNEMENT DU SUPPORT DE RÉFÉRENCE HEXCEL PAR RAPPORT AU SUPPORT DE DIFFUSION COMMERCIAL FREUDENBERG SÉRIE H2315	57
II.5.a	Comparaison sur des supports non hydrophobes - Freudenberg H2315	57
II.5.b	Effet du PTFE <sup>®</sup> à l'anode - Freudenberg H2315T10A	59
II.5.c	Conclusions	60

II.6 CONCLUSIONS . . . . .	60
III MÉTHODE D'ANALYSE - MISE EN ŒUVRE SUR LE SUPPORT DE RÉFÉ- RENCE HEXCEL ET LE SUPPORT COMMERCIAL FREUDENBERG H2315	<b>63</b>
III.1 INTRODUCTION . . . . .	65
III.2 DESCRIPTION DU MODÈLE D'ANALYSE . . . . .	65
III.2.a Expression analytique du modèle d'analyse . . . . .	65
III.2.b Potentiel réversible $E_{rev}$ . . . . .	66
III.2.c Résistance ohmique $R_{\Omega}$ et résistances de conduction protonique dans les couches catalytiques $R_{H+,ca}^{eff}$ et $R_{H+,an}^{eff}$ . . . . .	66
III.2.d Courant de perméation $i_x$ et surface de platine électrochimiquement active $A_{Pt,el}$ . . . . .	68
III.2.e Surtensions d'activation anodique $\eta_{HOR}$ et cathodique $\eta_{ORR}$ . . . . .	69
III.2.f Pertes par transport $\eta_{tx}$ . . . . .	70
III.2.g Cas d'étude : support de référence HEXCEL . . . . .	70
III.3 MESURE DE RÉSISTANCES OHMIQUES . . . . .	72
III.3.a Circuit électrique équivalent . . . . .	72
III.3.b Mesures de résistances à haute fréquence . . . . .	72
III.3.c Spectroscopie d'impédance . . . . .	73
III.3.d Cas d'étude : support de référence HEXCEL . . . . .	76
III.3.d-i Evolution de la résistance ohmique $R_{\Omega}$ en fonction de la densité de courant $i$ . . . . .	77
III.3.d-ii Evolution de la résistance ohmique $R_{\Omega}$ en fonction de l'hu- midité relative . . . . .	81
III.3.d-iii Evolution de la résistance ohmique $R_{\Omega}$ au cours du temps . . . . .	83
III.3.d-iv Reproductibilité des mesures . . . . .	83
III.4 DÉTERMINATION DE LA SURTENSION D'ACTIVATION CATHODIQUE $\eta_{ORR}$ . . . . .	86
III.4.a Principe et mise en œuvre de la voltampérométrie cyclique . . . . .	86
III.4.b Détermination de la surface de platine électrochimiquement active $A_{Pt,el}$ . . . . .	88
III.4.c Détermination du courant de perméation $i_x$ . . . . .	90
III.4.d Détermination de la pente de Tafel $b$ et de la densité de courant d'échange spécifique $i_{0,s}$ . . . . .	91
III.4.e Cas d'étude : support de référence HEXCEL . . . . .	92
III.4.e-i Discussion sur la valeur limite de densité de courant $i_{lim,Tafel}$ pour le calcul de la pente de Tafel $b$ et de la densité de cou- rant d'échange spécifique $i_{0,s}$ . . . . .	93
III.4.e-ii Evolution de la surtension d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ en fonction de la densité de courant $i$ . . . . .	94
III.4.e-iii Evolution de la surtension d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ en fonction de l'humidité relative . . . . .	94
III.4.e-iv Reproductibilité des mesures . . . . .	95
III.5 DÉTERMINATION DES PERTES PAR TRANSPORT SUR LE SUPPORT DE RÉ- FÉRENCE HEXCEL . . . . .	98
III.5.a Evolution des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de la densité de courant $i$ . . . . .	99
III.5.b Evolution des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de l'humidité relative . . . . .	100

III.5.c	Reproductibilité des mesures	100
III.6	DISCUSSION AUTOUR DU SUPPORT DE RÉFÉRENCE HEXCEL	101
III.6.a	Surtension d'activation cathodique	103
III.6.b	Pertes ohmiques et pertes par transport	103
III.6.c	Quelques limitations du modèle d'analyse	104
III.7	COMPARAISON AVEC UN SUPPORT DE DIFFUSION COMMERCIAL : FREU- DENBERG H2315	105
III.7.a	Influence du PTFE <sup>®</sup> à l'anode - Comparaison H2315 / H2315 et H2315T10A / H2315	105
III.7.b	Avantage du support HEXCEL - Comparaison H2315 / H2315 et support de référence HEXCEL	109
III.8	CONCLUSIONS	115
IV	MODIFICATION ET OPTIMISATION DES SUPPORTS DE DIFFUSION HEXCEL	117
IV.1	INTRODUCTION	118
IV.2	TRAITEMENT HYDROPHOBE PAR GREFFAGE ÉLECTROCHIMIQUE	120
IV.2.a	Motivations	120
IV.2.b	Protocole expérimental	120
IV.2.c	Performances du support de référence greffé	122
IV.2.d	Analyse des performances du support de référence greffé	126
IV.2.d-i	Résistances ohmiques	126
IV.2.d-ii	Surtensions d'activation cathodique	131
IV.2.d-iii	Pertes par transport	133
IV.2.e	Conclusions	133
IV.2.f	Perspectives	134
IV.3	EFFET DU DRAPAGE	135
IV.3.a	Motivations	135
IV.3.b	Protocole expérimental	135
IV.3.c	Reproductibilité des performances en pile	135
IV.3.c-i	Débit constant ou stœchiométrie constante	137
IV.3.c-ii	Configuration du support de diffusion par rapport à la plaque monopolaire	137
IV.3.d	Comparaison avec le support de diffusion de référence	138
IV.3.e	Conclusions	138
IV.4	EFFET DE L'ÉPAISSEUR - VARIATION DU NOMBRE DE PLIS	140
IV.4.a	Motivations	140
IV.4.b	Modification de l'épaisseur du support de diffusion	140
IV.4.c	Performances du support de diffusion « épaisseur »	141
IV.4.d	Analyse des performances du support de diffusion « épaisseur »	144
IV.4.d-i	Résistances ohmiques	144
IV.4.d-ii	Surtensions d'activation cathodique	149
IV.4.d-iii	Surtensions de transport	152
IV.4.e	Conclusions	153
IV.5	EFFET DE L'AIGUILLETAGE	154
IV.5.a	Motivations	154

IV.5.b	Support de diffusion « sans aiguilletage » . . . . .	154
IV.5.b-i	Fabrication du support « sans aiguilletage » - Protocole expérimental . . . . .	154
IV.5.b-ii	Comparaison des performances des supports de référence « sans aiguilletage » et « simple aiguilletage » . . . . .	155
IV.5.c	Support de diffusion « double aiguilletage » . . . . .	158
IV.5.c-i	Fabrication du support « double aiguilletage » - Protocole expérimental . . . . .	158
IV.5.c-ii	Comparaison des performances des supports « double aiguilletage » et « simple aiguilletage » . . . . .	158
IV.5.c-iii	Analyse des performances des supports de référence : « double aiguilletage » et « simple aiguilletage » . . . . .	162
IV.5.c-iv	Analyse des performances des supports « épaisseur » : « double aiguilletage » et « simple aiguilletage » . . . . .	165
IV.5.d	Support de diffusion de mauvaise qualité d'aiguilletage . . . . .	169
IV.5.d-i	Validation qualitative de l'aiguilletage . . . . .	169
IV.5.d-ii	Cas du support de référence « simple aiguilletage » . . . . .	170
IV.5.d-iii	Cas du support de référence « double aiguilletage » . . . . .	171
IV.5.e	Conclusions . . . . .	175
IV.6	CONCLUSIONS . . . . .	177
	CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES . . . . .	179
	BIBLIOGRAPHIE . . . . .	191
	ANNEXES . . . . .	193
	ANNEXES . . . . .	193
A	ESSAIS DE REPRODUCTIBILITÉ DU COMPOSANT FREUDENBERG H2315T10A / H2315T10A . . . . .	193
B	PERFORMANCES DU SUPPORT DE RÉFÉRENCE HEXCEL - ETUDE DE REPRODUCTIBILITÉ . . . . .	194
C	SYNTHÈSE DES ESSAIS RÉALISÉS . . . . .	195
C.a	Tests réalisés . . . . .	195
C.b	Paramètres de Tafel utilisés pour le calcul des surtensions d'activation cathodique . . . . .	195
D	PERFORMANCES DU SUPPORT DE RÉFÉRENCE HEXCEL ET DES SUPPORTS FREUDENBERG H2315 / H2315 ET H2315T10A / H2315 . . . . .	197
E	SYNTHÈSE DU SEL D'ARYLE DIAZONIUM . . . . .	198
E.a	Principe de la synthèse . . . . .	198
E.b	Mode opératoire . . . . .	198
E.c	Caractérisation . . . . .	198
F	COMPARAISON DES PERFORMANCES DU SUPPORT DE RÉFÉRENCE ET DU SUPPORT DE DIFFUSION ORIENTATION À 30 % ET 80 % D'HUMIDITÉ RELATIVE . . . . .	199

G	COMPARAISON DES DIFFÉRENTES SURTENSIONS ENTRE LE SUPPORT DE RÉFÉRENCE HEXCEL « SIMPLE AIGUILLETAGE » ET LE SUPPORT DE RÉFÉRENCE HEXCEL « DOUBLE AIGUILLETAGE » . . . . .	200
H	COMPARAISON DES DIFFÉRENTES SURTENSIONS ENTRE LE SUPPORT « ÉPAISSEUR » « SIMPLE AIGUILLETAGE » ET LE SUPPORT « ÉPAISSEUR » « DOUBLE AIGUILLETAGE » . . . . .	205
I	COMPARAISON DES PERFORMANCES DU SUPPORT DE RÉFÉRENCE « SIMPLE AIGUILLETAGE » DE DIFFÉRENTES QUALITÉS D'AIGUILLETAGE ET DU SUPPORT DE RÉFÉRENCE « SANS AIGUILLETAGE » À 30 % ET 80 % D'HUMIDITÉ RELATIVE . . . . .	208

# TABLE DES FIGURES

I.1	Schéma de principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEM . . . .	6
I.2	Exemple d'architecture de monocellule . . . . .	7
I.3	Schéma d'un Assemblage Membrane Electrode . . . . .	7
I.4	Phénomènes d'électro-osmose et de rétro-diffusion . . . . .	10
I.5	Influence de différentes couches de diffusion sur les performances en pile . .	11
I.6	Estimation des coûts de production d'un stack pour une production annuelle de 500 000 unités . . . . .	11
I.7	Illustration du fil de carbone, composé de plusieurs filaments . . . . .	14
I.8	Armure taffetas . . . . .	15
I.9	Tissu de carbone Textron Avcarb 1071 HCB . . . . .	15
I.10	a) Papier de carbone et b) feutre de carbone . . . . .	15
I.11	Résistance électrique dans l'épaisseur en fonction du taux de compression (papier Toray) . . . . .	18
I.12	Répartition du fluor dans l'épaisseur du papier Toray TGP-H060 imprégné dans une suspension de polymère fluoré en fonction de la vitesse de séchage	24
I.13	Répartition du polymère fluoré en surface du support de diffusion Toray TGP-H090 . . . . .	24
I.14	Répartition du polymère fluoré dans le volume du support de diffusion SGL GDL10BA . . . . .	25
I.15	Répartition du dépôt hydrophobe, obtenu par un traitement plasma de $\text{CHF}_3$ , à la surface des fils de carbone . . . . .	25
I.16	Courbes de polarisation pour différents chargements en polymère fluoré dans le support Toray TGP-H090 . . . . .	26
I.17	Courbes de polarisation pour différents chargements en polymère fluoré dans le support SGL GDL30 . . . . .	26
I.18	Développement de la première couche microporeuse sur un tissu de carbone	28
I.19	Résistivité électrique des supports SGL en fonction de la force de compression : GDL10 series, GDL20 series, GDL30 series et GDL31 series . . . . .	30
I.20	Courbes de polarisation pour différents chargements en PTFE dans la couche microporeuse . . . . .	31
I.21	Courbes de polarisation pour différents chargements en FEP dans la couche microporeuse . . . . .	31
I.22	Courbes de polarisation pour des microporeux contenant du Vulcan XC-72R et du noir d'acétylène (AB) . . . . .	33
I.23	Images MEB de microporeux enduits sur du papier Toray TGP-H060 obtenus a) par voie humide b) par voie sèche . . . . .	33

I.24	Comparaison des performances de supports de diffusion sans couche microporeuse (▲) et avec couche microporeuse obtenues par voie sèche (■) et par voie humide (●) . . . . .	34
II.1	Pli de carbone possédant un grammage de 50 g.m <sup>-2</sup> . . . . .	39
II.2	Schéma illustrant la structure d'un pli après étalement des fils et mise en place de fils thermofusibles . . . . .	40
II.3	Drapage des nappes 0°/90°/90°/0° . . . . .	40
II.4	Illustration de l'enchevêtrement de filaments pendant le mouvement de va-et-vient des aiguilles . . . . .	41
II.5	Machine à aiguilleter ASSELIN utilisée lors de la fabrication des supports de diffusion HEXCEL . . . . .	41
II.6	Schéma et dimensions d'une aiguille SINGER type 15x18x32 3,5 BL RB 30 A06/15 . . . . .	42
II.7	Cycle thermique utilisé pour éliminer la résine époxy et les fils thermofusibles . . . . .	43
II.8	Espace vide sur un pli de 50 g.m <sup>-2</sup> obtenu par étalement de fils 12K T700S . . . . .	45
II.9	Exemple de mauvais aiguilletage . . . . .	46
II.10	Planche d'aiguilles, réglages de la profondeur utilisée et réglages de la distance entre les deux planches . . . . .	47
II.11	Géométrie a) d'une plaque monopolaire b) d'une plaque de serrage . . . . .	48
II.12	Coupe d'un demi - AME . . . . .	49
II.13	Orientation de la nappe de carbone par rapport à la direction des canaux - vue en coupe . . . . .	49
II.14	Configuration en co-flux des gaz d'alimentation . . . . .	50
II.15	Exemple du conditionnement du support de référence #5 . . . . .	51
II.16	Courbes de polarisation du support de référence testé à 30 % d'humidité relative . . . . .	53
II.17	Courbes de polarisation du support de référence testé à 80 % d'humidité relative . . . . .	53
II.18	Minimum et maximum de la dispersion des courbes de polarisation du support de référence testé à 50 % d'humidité relative . . . . .	54
II.19	Minimum et maximum de la dispersion des courbes de polarisation du support de référence testé à 30 % d'humidité relative . . . . .	55
II.20	Minimum et maximum de la dispersion des courbes de polarisation du support de référence testé à 80 % d'humidité relative . . . . .	55
II.21	Tensions de cellule minimales et maximales du support de référence en fonction de l'humidité relative à 0,5 A.cm <sup>-2</sup> . . . . .	56
II.22	Courbes de polarisation du support de diffusion Freudenberg H2315 et des supports de référence HEXCEL à 50 % d'humidité relative . . . . .	58
II.23	Différences de performances entre le support de référence HEXCEL et le support Freudenberg H2315 à 0,5 A.cm <sup>-2</sup> en fonction de l'humidité relative - (E <sub>cell_reference</sub> - E <sub>cell_H2315</sub> ) . . . . .	58
II.24	Courbes de polarisation du support de diffusion Freudenberg H2315T10A / H2315 (anode / cathode) et des supports de référence HEXCEL à 50 % d'humidité relative . . . . .	59

II.25	Différences de performances entre le support de référence HEXCEL et le support Freudenberg H2315T10A à 0,5 A.cm <sup>-2</sup> en fonction de l'humidité relative - ( $E_{cell\_reference} - E_{cell\_H2315T10A}$ ) . . . . .	60
III.1	Conductivité dans le plan d'une membrane Nafion <sup>®</sup> 112 en fonction de l'humidité relative pour différentes températures . . . . .	67
III.2	Illustration schématique de l'effet du courant de perméation $i_x$ sur la courbe de polarisation - $i$ densité de courant mesurée - $E_{cell}$ tension de cellule mesurée . . . . .	69
III.3	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL à 50 % d'humidité relative . . . . .	71
III.4	Circuit électrique équivalent pour une électrode d'une pile en fonctionnement sous H <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> où les couches catalytiques sont représentées par une ligne de transmission . . . . .	72
III.5	Potentiostat aux bornes de la pile . . . . .	74
III.6	Circuit électrique équivalent utilisé pour déterminer la valeur de la résistance ohmique . . . . .	77
III.7	Représentation dans un diagramme de Nyquist du circuit électrique équivalent représenté dans la figure III.6 . . . . .	77
III.8	Exploitation d'un spectre d'impédance - Support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative et à 0,7 A.cm <sup>-2</sup> - en haut : spectre complet, en bas : zoom sur les hautes fréquences . . . . .	78
III.9	Evolution de la résistance ohmique $R_{\Omega}$ en fonction de la densité de courant $i$ - Support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative . . . . .	79
III.10	Evolution de la chute ohmique $i.R_{\Omega}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ - Support de référence HEXCEL #5 50 % d'humidité relative . . . . .	80
III.11	Evolution de la résistance ohmique $R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL #5 en fonction de la densité de courant $i$ et de l'humidité relative . . . . .	81
III.12	Evolution de la chute ohmique $i.R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL #5 en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative . . . . .	82
III.13	Evolution de la résistance ohmique $R_{\Omega}$ en fonction de la densité de courant $i$ et du temps (□ au début - ☒ à la fin) . . . . .	84
III.14	Résistance ohmique $R_{\Omega}$ en fonction de la densité de courant $i$ et de l'humidité relative pour les supports de référence HEXCEL #4 et #5 . . . . .	85
III.15	Voltampérométrie cyclique pour le support de référence #5 à 50 % et avec une vitesse de variation de potentiel de 200 mV.s <sup>-1</sup> . . . . .	86
III.16	Voltampérométrie cyclique pour le support de référence #5 à 50 % et avec une vitesse de variation de potentiel de 200 mV.s <sup>-1</sup> . . . . .	87
III.17	Voltampérométrie cyclique pour le support de référence #5 à 50 % d'humidité relative en fonction de la vitesse de variation de potentiel . . . . .	88
III.18	Voltampérométrie cyclique pour le support de référence #5 à 100 mV.s <sup>-1</sup> . . . . .	89
III.19	Voltampérométrie cyclique avec une vitesse de variation de potentiel de 4 mV.s <sup>-1</sup> - Support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative . . . . .	90

III.20	Exemple de tracé de $E_{iR-free}-E_{rev}$ en fonction de $\log(i+i_x)$ pour déterminer la densité de courant limite pour le calcul de la pente de Tafel (cas de $i_{lim,Tafel} = 0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ ) - $i$ et $i_x$ sont exprimées en $\text{A.cm}^{-2}$ . . . . .	92
III.21	Densité de courant limite pour le calcul de la pente de Tafel et pour différents chargements de platine à la cathode . . . . .	93
III.22	Evolution de la surtension d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ - Support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative . . . . .	95
III.23	Evolution de la surtension d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ pour le support de référence #5 en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative . . . . .	96
III.24	Comparaison de surtensions d'activation cathodiques $\eta_{ORR}$ en fonction de la densité de courant $i$ et de l'humidité relative pour les supports de référence #4 et #5 . . . . .	96
III.25	Ordre de grandeur des pertes par transport pour différents chargements de platine à la cathode . . . . .	98
III.26	Evolution des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ - Support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative . . . . .	99
III.27	Evolution des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative pour le support de référence #5 . . . . .	101
III.28	Comparaison des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative pour les supports de référence #4 et #5 . . . . .	101
III.29	Evolution des surtensions d'activation, pertes ohmiques et pertes par transport pour le support de référence HEXCEL #5 à 30 % d'humidité relative . . . . .	102
III.30	Evolution des surtensions d'activation, pertes ohmiques et pertes par transport pour le support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative et 80 % d'humidité relative . . . . .	102
III.31	Ordre de grandeur des surtensions d'activation pour différents chargements en platine à la cathode . . . . .	103
III.32	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL et des supports Freudenberg H2315 / H2315 et H2315T10A / H2315 à 50 % d'humidité relative . . . . .	106
III.33	Comparaison des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative pour deux supports Freudenberg H2315T10A / H2315 et H2315 / H2315 . . . . .	106
III.34	Comparaison des pertes par activation $\eta_{ORR}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative pour deux supports Freudenberg H2315T10A / H2315 et H2315 / H2315 . . . . .	107
III.35	Comparaison des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative pour deux supports Freudenberg H2315T10A / H2315 et H2315 / H2315 . . . . .	107
III.36	Résistance ohmique $R_{\Omega}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative pour deux supports Freudenberg H2315 / H2315 et H2315T10A / H2315 . . . . .	108

III.37	Comparaison des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support Freudenberg H2315 / H2315 à 30 % d'humidité relative . . . . .	109
III.38	Comparaison des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support Freudenberg H2315 / H2315 à 50 % d'humidité relative . . . . .	110
III.39	Comparaison des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support Freudenberg H2315 / H2315 à 80 % d'humidité relative . . . . .	110
III.40	Comparaison des pertes par activation $\eta_{ORR}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support Freudenberg H2315 / H2315 à 30 % d'humidité relative . . . . .	111
III.41	Comparaison des pertes par activation $\eta_{ORR}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support Freudenberg H2315 / H2315 à 50 % d'humidité relative . . . . .	112
III.42	Comparaison des pertes par activation $\eta_{ORR}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support Freudenberg H2315 / H2315 à 80 % d'humidité relative . . . . .	112
III.43	Comparaison des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support Freudenberg H2315 / H2315 à 50 % d'humidité relative . . . . .	113
III.44	Comparaison des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support Freudenberg H2315 / H2315 à 30 % et 80 % d'humidité relative . . . . .	114
IV.1	Différences de performances entre chaque nuance étudiée à 0,5 A.cm <sup>-2</sup> à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative . . . . .	119
IV.2	Différences de performances entre chaque nuance étudiée à 0,6 V à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative . . . . .	119
IV.3	Cellule électrochimique utilisée pour l'électro-réduction du sel d'aryle diazonium sur le support de diffusion HEXCEL . . . . .	121
IV.4	Cadre en Téflon <sup>®</sup> servant à maintenir les supports de diffusion pendant le greffage et fil de platine servant à faire le contact électrique avec les supports de diffusion . . . . .	121
IV.5	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL et du support de référence greffé à 30 % d'humidité relative . . . . .	123

IV.6	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL et du support de référence greffé à 50 % d'humidité relative . . . . .	123
IV.7	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL et du support de référence greffé à 80 % d'humidité relative . . . . .	124
IV.8	Comparaison des tensions mesurées pour le support de référence HEXCEL et le support de référence greffé à 0,5 A.cm <sup>-2</sup> et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative . . . . .	124
IV.9	Comparaison des densités de courant mesurées pour le support de référence HEXCEL et le support de référence greffé à 0,6 V et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative . . . . .	125
IV.10	Evolution de la résistance ohmique $R_{\Omega}$ du support de référence greffé en fonction de la densité de courant $i$ et de l'humidité relative $RH$ . . . . .	126
IV.11	Comparaison des résistances ohmiques $R_{\Omega}$ des supports de référence non traités #4 et #5 et du support de référence greffé en fonction de la densité de courant $i$ à 30 % d'humidité relative . . . . .	127
IV.12	Comparaison des résistances ohmiques $R_{\Omega}$ des supports de référence non traités #4 et #5 et du support de référence greffé en fonction de la densité de courant $i$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	127
IV.13	Comparaison des résistances ohmiques $R_{\Omega}$ des supports de référence non traités #4 et #5 et du support de référence greffé en fonction de la densité de courant $i$ à 80 % d'humidité relative . . . . .	128
IV.14	Comparaison des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ des supports de référence non traités #4 et #5 et du support de référence greffé en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	128
IV.15	Image MEB et EDS du support de référence greffé - en rouge : cartographie du carbone - en jaune : cartographie du fluor . . . . .	130
IV.16	Image MEB du support de référence greffé - Présence d'un agrégat de polymère fluoré à l'intersection des fils de carbone . . . . .	130
IV.17	Comparaison des surtensions d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ des supports de référence non traités #4 et #5 et du support de référence greffé en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 30 % d'humidité relative . . . . .	131
IV.18	Comparaison des surtensions d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ des supports de référence non traités #4 et #5 et du support de référence greffé en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	132
IV.19	Comparaison des surtensions d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ des supports de référence non traités #4 et #5 et du support de référence greffé en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 80 % d'humidité relative . . . . .	132
IV.20	Comparaison des pertes par transport $\eta_{tx}$ des supports de référence non traités #4 et #5 et du support de référence greffé en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	134
IV.21	Drapage des nappes 0°/45°/90°/135° (à gauche : coupe , à droite : vue du dessus) . . . . .	136
IV.22	Courbes de polarisation du support orientation à la cathode à 50 % d'humidité relative . . . . .	137

IV.23	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL et du support de diffusion orientation à 50 % d'humidité relative . . . . .	138
IV.24	Comparaison des tensions mesurées pour le support de référence HEXCEL et le support de diffusion orientation à 0,5 A.cm <sup>-2</sup> et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative . . . . .	139
IV.25	Comparaison des densités de courant mesurées pour le support de référence HEXCEL et le support de diffusion orientation à 0,6 V et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative . . . . .	139
IV.26	Drapage des nappes 0°/90°/0° (à gauche : coupe , à droite : vue du dessus)	141
IV.27	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL et du support « épaisseur » à 30 % d'humidité relative . . . . .	142
IV.28	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL et du support « épaisseur » à 50 % d'humidité relative . . . . .	143
IV.29	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL et du support « épaisseur » à 80 % d'humidité relative . . . . .	143
IV.30	Comparaison des tensions mesurées pour le support de référence HEXCEL et le support « épaisseur » à 0,5 A.cm <sup>-2</sup> et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative . . . . .	144
IV.31	Comparaison des densités de courant mesurées pour le support de référence HEXCEL et le support « épaisseur » à 0,6 V et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative . . . . .	145
IV.32	Comparaison des résistances ohmiques $R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL #4 et #5 et du support « épaisseur » en fonction de la densité de courant $i$ à 30 % d'humidité relative . . . . .	146
IV.33	Comparaison des résistances ohmiques $R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL #4 et #5 et du support « épaisseur » en fonction de la densité de courant $i$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	146
IV.34	Comparaison des résistances ohmiques $R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL #4 et #5 et du support « épaisseur » en fonction de la densité de courant $i$ à 80 % d'humidité relative . . . . .	147
IV.35	Evolution des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL #4 et #5 et du support « épaisseur » en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	148
IV.36	Comparaison des surtensions d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ du support de référence HEXCEL #4 et #5 et du support « épaisseur » en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 30 % d'humidité relative . . . . .	150
IV.37	Comparaison des surtensions d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ du support de référence HEXCEL #4 et #5 et du support « épaisseur » en fonction de la densité de courant $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	150
IV.38	Comparaison des surtensions d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ du support de référence HEXCEL #4 et #5 et du support « épaisseur » en fonction de la densité de courant $i_{eff}$ à 80 % d'humidité relative . . . . .	151
IV.39	Comparaison des surtensions de transport $\eta_{tx}$ du support de référence HEXCEL #4 et #5 et du support « épaisseur » en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 30 % d'humidité relative . . . . .	151

IV.40	Comparaison des surtensions de transport $\eta_{tx}$ du support de référence HEXCEL #4 et #5 et du support « épaisseur » en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	152
IV.41	Comparaison des surtensions de transport $\eta_{tx}$ du support de référence HEXCEL #4 et #5 et du support « épaisseur » en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 80 % d'humidité relative . . . . .	153
IV.42	Nappe 0/90/90/0 de 50 g.m <sup>-2</sup> drapée à la main . . . . .	155
IV.43	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et du support de référence « sans aiguilletage » à 30 % d'humidité relative . . . . .	156
IV.44	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et du support de référence « sans aiguilletage » à 50 % d'humidité relative . . . . .	156
IV.45	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et du support de référence « sans aiguilletage » à 80 % d'humidité relative . . . . .	157
IV.46	Présence de gouttes d'eau dans les canaux des plaques monopolaires après démontage de la cellule contenant un support de référence « sans aiguilletage » . . . . .	157
IV.47	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et du support de référence « double aiguilletage » à 30 % d'humidité relative . . . . .	159
IV.48	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et du support de référence « double aiguilletage » à 50 % d'humidité relative . . . . .	159
IV.49	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et du support de référence « double aiguilletage » à 80 % d'humidité relative . . . . .	160
IV.50	Courbes de polarisation du support « épaisseur » « simple aiguilletage » et du support « épaisseur » « double aiguilletage » à 30 % d'humidité relative	160
IV.51	Courbes de polarisation du support « épaisseur » « simple aiguilletage » et du support « épaisseur » « double aiguilletage » à 50 % d'humidité relative	161
IV.52	Courbes de polarisation du support « épaisseur » « simple aiguilletage » et du support « épaisseur » « double aiguilletage » à 80 % d'humidité relative	161
IV.53	Comparaison des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » #4 et #5 et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	162
IV.54	Comparaison des surtensions d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » #4 et #5 et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » en fonction de la densité de courant $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	163

IV.55	Comparaison des surtensions de transport $\eta_{tx}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » #4 et #5 et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » en fonction de la densité de courant $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	163
IV.56	Comparaison des résistances ohmiques $R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » #4 et #5 et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » en fonction de la densité de courant $i$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	164
IV.57	Comparaison des surtensions d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ du support « épaisseur » « simple aiguilletage » et du support « épaisseur » « double aiguilletage » en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 30 % ( $\circ$ ) et 80 % ( $\Delta$ ) d'humidité relative . . . . .	166
IV.58	Comparaison des surtensions d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ du support « épaisseur » « simple aiguilletage » et du support « épaisseur » « double aiguilletage » en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	167
IV.59	Comparaison des surtensions de transport $\eta_{tx}$ du support « épaisseur » « simple aiguilletage » et du support « épaisseur » « double aiguilletage » en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative	168
IV.60	Comparaison des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ du support « épaisseur » « simple aiguilletage » et du support « épaisseur » « double aiguilletage » en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	168
IV.61	Photos du support de référence « simple aiguilletage » de qualité d'aiguilletage différente - à gauche : bon aiguilletage - à droite : mauvais aiguilletage	170
IV.62	Photos du support de référence « double aiguilletage » de qualité d'aiguilletage différente - à gauche : bon aiguilletage - à droite : mauvais aiguilletage	170
IV.63	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » de différentes qualités d'aiguilletage - « bon aiguilletage » et « mauvais aiguilletage » à 50 % d'humidité relative . . . . .	171
IV.64	Photo de la cellule support de référence « simple aiguilletage » de mauvaise qualité d'aiguilletage après démontage . . . . .	171
IV.65	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » de différentes qualités d'aiguilletage - « bon aiguilletage », « mauvais aiguilletage » et « mauvais aiguilletage » ramené à une surface de travail deux fois plus faible et du support de référence « sans aiguilletage » à 50 % d'humidité relative . . . . .	172
IV.66	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » de mauvaise qualité à 30 % d'humidité relative . . . . .	173
IV.67	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » de mauvaise qualité à 50 % d'humidité relative . . . . .	173
IV.68	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » de mauvaise qualité à 80 % d'humidité relative . . . . .	174

IV.69	Comparaison des résistances ohmiques $R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » de mauvaise qualité en fonction de la densité de courant $i$ à 50 % d'humidité relative . . . . .	174
IV.70	Comparaison des tensions mesurées pour le support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et les support de référence HEXCEL « sans aiguilletage » et « double aiguilletage » à 0,5 A.cm <sup>-2</sup> et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative . . . . .	176
IV.71	Comparaison des tensions mesurées pour le support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et les support de référence HEXCEL « sans aiguilletage » et « double aiguilletage » à 0,6 V et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative . . . . .	176
IV.72	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage », du support de référence « double aiguilletage » et du support H2315 / H2315 à 30 % d'humidité relative . . . . .	178
1	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir), du support de référence « double aiguilletage » (rouge), du support H2315T10A / H2315T10AC1 (violet) et du support H2315T10A / SGL 25BC (bleu) à 50 % d'humidité relative . . . . .	183
1	Courbes de polarisation du support H2315T10A (anode / cathode) testé à 50 % d'humidité relative . . . . .	193
2	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL à 30 % d'humidité relative - enveloppe des courbes : noir - référence #4 : bleu foncé - référence #5 : bleu clair . . . . .	194
3	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL à 80 % d'humidité relative - enveloppe des courbes : noir - référence #4 : bleu foncé - référence #5 : bleu clair . . . . .	194
4	Tableau des essais réalisés . . . . .	195
5	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et des supports Freudenberg (vert) H2315 / H2315 (symboles vides) et H2315T10A / H2315 (symboles pleins) à 30 % d'humidité relative . . . . .	197
6	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et des supports Freudenberg (vert) H2315 / H2315 (symboles vides) et H2315T10A / H2315 (symboles pleins) à 80 % d'humidité relative . . . . .	197
7	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et du support de diffusion orientation à 30 % d'humidité relative . . . . .	199
8	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et du support de diffusion orientation à 80 % d'humidité relative . . . . .	199
9	Comparaison des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 30 % d'humidité relative . . . . .	200

10	Comparaison des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 80 % d'humidité relative . . . . .	201
11	Comparaison des surtensions d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant $i_{eff}$ à 30 % d'humidité relative . . . . .	201
12	Comparaison des surtensions d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant $i_{eff}$ à 80 % d'humidité relative . . . . .	202
13	Comparaison des surtensions de transport $\eta_{tx}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant $i_{eff}$ à 30 % d'humidité relative . . . . .	202
14	Comparaison des surtensions de transport $\eta_{tx}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant $i_{eff}$ à 80 % d'humidité relative . . . . .	203
15	Comparaison des résistances ohmiques $R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant $i$ à 30 % d'humidité relative . . . . .	203
16	Comparaison des résistances ohmiques $R_{\Omega}$ du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant $i$ à 80 % d'humidité relative . . . . .	204
17	Comparaison des surtensions de transport $\eta_{tx}$ du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 30 % d'humidité relative . . . . .	205
18	Comparaison des surtensions de transport $\eta_{tx}$ du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 80 % d'humidité relative . . . . .	206
19	Comparaison des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 30 % d'humidité relative ( $\square$ ) . . . . .	206

20	Comparaison des chutes ohmiques $i.R_{\Omega}$ du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective $i_{eff}$ à 80 % d'humidité relative ( $\square$ ) . . . . .	207
21	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » de différentes qualités d'aiguilletage - « bon aiguilletage » (noir) - « mauvais aiguilletage » (gris symboles pleins) - « mauvais aiguilletage » ramené à une surface de travail deux fois plus faible (gris symboles vides) - et du support de référence « sans aiguilletage » (rouge) à 30 % d'humidité relative . . . . .	208
22	Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » de différentes qualités d'aiguilletage - « bon aiguilletage » (noir) - « mauvais aiguilletage » (gris symboles pleins) - « mauvais aiguilletage » ramené à une surface de travail deux fois plus faible (gris symboles vides) - et du support de référence « sans aiguilletage » (rouge) à 80 % d'humidité relative . . . . .	209

# Liste des tableaux

I.1	Tableau récapitulatif des différentes piles à combustible commercialisées . . .	5
I.2	Fonctions et propriétés de la couche de diffusion . . . . .	17
I.3	Résistivité électrique par la méthode à deux pointes . . . . .	18
I.4	Résistivité électrique par la méthode à quatre pointes . . . . .	19
I.5	Conductivité thermique transverse et longitudinale . . . . .	19
I.6	Coefficient de perméabilité transverse pour différentes couches de diffusion hydrophobes avec couche microporeuse . . . . .	20
I.7	Coefficient de diffusion effectif du papier Toray TGPH 120 pour différents chargements en polymère fluoré . . . . .	21
I.8	Tableau récapitulatif des conditions des tests des GDL référencés . . . . .	27
I.9	Taille de particule et surface spécifique de différents types de carbone . . . . .	32
II.1	Comparaison de mesures <i>ex-situ</i> de conductivité électrique, dans le plan et dans l'épaisseur, pour un support constitué de 4 plis de 50 g.m <sup>-2</sup> orientés 0°/90°/90°/0° à 1 MPa . . . . .	42
III.1	Pressions partielles des gaz réactifs en fonction de l'humidité relative . . . . .	66
III.2	Paramètres choisis pour les mesures de spectroscopie d'impédance pour les courants <b>supérieurs</b> à 0,1 A.cm <sup>-2</sup> - série A . . . . .	75
III.3	Paramètres choisis pour les mesures de spectroscopie d'impédance pour les courants <b>inférieurs</b> à 0,1 A.cm <sup>-2</sup> - série B . . . . .	76
III.4	Paramètres choisis pour les mesures de spectroscopie d'impédance à courant nul . . . . .	76
III.5	Estimation de l'humidité relative en sortie anode et cathode, du chargement en eau de la membrane $\lambda$ , de la conductivité protonique et de résistance protonique de la membrane $R_{memb}$ en fonction de l'humidité relative en entrée de pile - coefficient de partage entre -0,5 et 1 . . . . .	82
III.6	Ecart de résistance ohmique et de chute ohmique mesuré entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 à 0,9 A.cm <sup>-2</sup> pour 30 %, 50 % et à 0,8 A.cm <sup>-2</sup> 80 % d'humidité relative . . . . .	85
III.7	Ordre de grandeur des charges Q mesurées et des surfaces de platine électrochimiquement active $A_{Pt,el}$ calculées pour le support de référence #5 à 50 % d'humidité relative . . . . .	89
III.8	Ordre de grandeur des charges Q mesurées avec une vitesse de variation de potentiel de 100 mV.s <sup>-1</sup> et des surfaces de platine électrochimiquement active $A_{Pt,el}$ calculées pour le support de référence #5 aux différentes humidités relatives . . . . .	90

III.9	Paramètres calculés à partir d'une régression linéaire des points $E_{iR-free} - E_{rev}$ en fonction de $\log(i+i_x)$ en fonction de la densité de courant limite choisie . . . . .	94
III.10	Valeurs des paramètres permettant de calculer la surtension d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ pour le support de référence #5 aux différentes humidités relatives . . . . .	95
III.11	Valeurs des paramètres permettant de calculer la surtension d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ pour le support de référence #4 aux différentes humidités relatives . . . . .	97
III.12	Ecart de surtension d'activation cathodique calculé entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 à 0,9 A.cm <sup>-2</sup> pour 30 % et 50 % et à 0,8 A.cm <sup>-2</sup> pour 80 % d'humidité relative . . . . .	97
III.13	Ecart de pertes par transport calculé entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 à 0,8 A.cm <sup>-2</sup> pour 30 %, 50 % et 80 % d'humidité relative . . . . .	102
III.14	Surtensions du support de référence HEXCEL #5 à 0,8 A.cm <sup>-2</sup> pour 50 % et 80 % d'humidité relative . . . . .	104
III.15	Ecart de surtensions entre l'assemblage Freudenberg H2315T10A / H2315 et Freudenberg H2315 / H2315 à 0,9 A.cm <sup>-2</sup> pour 30 % et 50 % et à 0,8 A.cm <sup>-2</sup> pour 80 % d'humidité relative . . . . .	107
III.16	Ecart de pertes par transport entre le support Freudenberg H2315 / H2315 et les supports de référence HEXCEL #4 et #5 à 0,9 A.cm <sup>-2</sup> pour 30 % et 50 % et à 0,8 A.cm <sup>-2</sup> pour 80 % d'humidité relative . . . . .	113
IV.1	Ecart de résistance ohmique et de chute ohmique mesuré entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support de référence greffé à 0,9 A.cm <sup>-2</sup> pour 30 %, 50 % et à 0,8 A.cm <sup>-2</sup> 80 % d'humidité relative . . . . .	129
IV.2	Ecart des pertes par transport entre les supports de référence #4 et #5 et le support de référence greffé à 0,8 A.cm <sup>-2</sup> . . . . .	133
IV.3	Résistance électrique moyenne calculée entre 0,2 A.cm <sup>-2</sup> et 0,9 A.cm <sup>-2</sup> du support de diffusion « épaisseur » en fonction de l'humidité relative . . . . .	147
IV.4	Mesures de résistances électriques dans l'épaisseur et dans le plan et de résistances de contact mesurées à 1 MPa pour les supports « épaisseur » et de référence . . . . .	148
IV.5	Ecart de chute ohmique entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support de diffusion « épaisseur » à 0,8 A.cm <sup>-2</sup> en fonction de l'humidité relative . . . . .	149
IV.6	Ecart de surtensions de transport entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support de diffusion « épaisseur » à 0,8 A.cm <sup>-2</sup> en fonction de l'humidité relative . . . . .	153
IV.7	Mesures de résistances électriques dans l'épaisseur et dans le plan et de résistances de contact mesurées à 1 MPa pour les supports de référence « simple aiguilletage » et « double aiguilletage » . . . . .	165

---

IV.8	Moyenne des écarts de résistance ohmiques $R_{\Omega}$ mesurées entre 0,2 A.cm <sup>-2</sup> et 0,9 A.cm <sup>-2</sup> et entre le support de référence « simple aiguilletage » #5 et le support de référence « double aiguilletage » en fonction de l'humidité relative . . . . .	165
IV.9	Mesures de résistances électriques dans l'épaisseur et dans le plan et de résistances de contact mesurées à 1 MPa pour les supports « épaisseur » « simple aiguilletage » et « double aiguilletage » . . . . .	167
IV.10	Moyenne des écarts de résistance ohmiques $R_{\Omega}$ mesurées entre 0,2 A.cm <sup>-2</sup> et 0,9 A.cm <sup>-2</sup> et entre le support « épaisseur » « simple aiguilletage » #5 et le support « épaisseur » « double aiguilletage » en fonction de l'humidité relative . . . . .	169
11	Valeurs des paramètres permettant de calculer la surtension d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ pour le support de référence #5 aux différentes humidités relatives . . . . .	196



---

## Remerciements

Beaucoup de personnes sont à remercier pour tout ce qu'elles m'ont apporté lors de ces trois dernières années. La liste est longue et non exhaustive !

Je tiens particulièrement à remercier les personnes qui ont œuvré pour que ce projet puisse voir le jour, non sans mal. Mes premiers remerciements s'adressent à Mr. Arnaud MORIN, qui m'a permis de débiter cette merveilleuse expérience. Merci pour ton soutien, la confiance que tu as placée en moi et pour tes encouragements. Ensuite, je tiens à remercier tout particulièrement mon interlocuteur privilégié Mr. Joël Pauchet, pour ton soutien et tes encouragements dans les moments les plus difficiles, pour toutes les discussions et les conseils, notamment lors des moments de déperdition.

Je voudrais vous remercier, tout d'abord, pour avoir monté ce sujet de thèse avec ce partenaire industriel et pour avoir fait appel à ces directeurs et co-directeurs de thèse. Je tiens aussi à vous remercier, tout particulièrement, pour avoir lu, relu et encore relu de nombreuses fois encore mon manuscrit afin de le corriger et pour m'avoir guidé tout au long de la phase de préparation de la soutenance orale, dans la joie et la bonne humeur. Enfin, je vous remercie pour m'avoir appris à me faire un peu plus confiance.

Mes remerciements s'adressent à Mr. Jean-Marc Sénécot, mon principal interlocuteur industriel, pour m'avoir énormément apporté. Tout d'abord, pour m'avoir introduite dans le milieu de l'industrie du textile et pour toutes les connaissances du domaine que tu m'as apportées. Ensuite, pour toutes les discussions, notamment téléphoniques et lors de nos rencontres, qui m'ont permises de réaliser davantage quels sont les contraintes et les besoins d'un industriel. Finalement, pour la formation professionnelle, en terme de communication, et pour la formation humaine.

Pour rester dans le domaine industriel, je remercie tout particulièrement Mr. Jean-Marc Béraud. Pour ton aide et le temps que tu m'as consacré lors de nos discussions, notamment lors des choix décisifs pour donner une direction à cette thèse, et pour tes éclaircissements lors de la rédaction du brevet.

Aux Jean-Marc<sup>2</sup>, j'ai énormément apprécié travailler avec vous.

Je tiens ensuite à remercier Mr. Georges Berthoud, mon directeur de thèse. Bien que ne m'ayant pas suivi académiquement, je tiens à te remercier pour avoir accepté d'encadrer ma thèse, sans quoi, elle n'aurait pu voir le jour. Je tiens aussi à te remercier pour toutes

les discussions et pour ton soutien lors des moments difficiles, autant professionnels que personnels. Un autre grand merci s'adresse à Mr. Didier Jamet, mon co-directeur de thèse. Pour ton suivi et ta pédagogie, merci! Sans toi, ces travaux n'auraient probablement pas été menés avec autant de rigueur et de réflexions.

J'adresse mes remerciements et ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail. Merci à mes rapporteurs, les professeurs Christophe Coutanceau et Marc Prat pour leurs remarques constructives. Merci à mon président du jury, le professeur Yann Bultel pour les réponses électrochimiques apportées. Et un dernier merci à Mr. Serge Besse qui s'est intéressé à mes travaux.

Je voudrais remercier Mr. Philippe Baclet et Mme Florence Lambert-Mattera, directeurs successifs du DEHT (Département de l'Energie à Hydrogène et des Transports) pour m'avoir accueilli au sein du CEA de Grenoble.

Je tiens aussi à remercier Mr. Nicolas Bardi, précédent chef du LCPEM (Laboratoire des Composants pour Piles à combustibles, Electrolyseurs, et de Modélisation), et Mr. Olivier Lemaire, actuel chef du LCPEM pour m'avoir accueilli et intégré dans leur équipe. Pour votre confiance et le temps que vous m'avez consacré malgré vos autres priorités.

Je ne saurais oublier Mr. Ludovic Rouillon. Pour tous tes conseils, pour toute ton aide et ta bonne volonté, malgré nos quelques moments de désaccords, merci! Mon prochain merci s'adresse à toi, Nicolas Hourlier! Pour l'effort que tu as fourni pour me fournir les mesures de conductivité électrique et de résistance de contact. Les discussions que nous avons eu ensemble ont été constructives, scientifiquement et personnellement. Ces merciS, je les adresse aux « espèces rares » mais très précieuses, les électrochimistes, Mr. Nicolas Guillet et Mr. Sébastien Rosini. Merci de m'avoir éclairé et réconcilié avec l'électrochimie, merci pour le temps que vous avez consacré à m'expliquer la spectroscopie d'impédance! Merci aussi pour votre bonne humeur!

A Géraldine, Aline et Kim, merci pour toute votre aide et votre efficacité, la bonne humeur et les fous rires partagés. Vous vous êtes toujours cassées en quatre pour nous satisfaire au mieux!

A toute l'équipe du LCPEM que j'ai pu connaître, je ne vous citerais pas tous car vous êtes beaucoup trop nombreux, je vous remercie pour tous les moments que nous avons partagé... BB, merci pour toute ton aide sur PACMAILLE et pour tes petits dessins, inoubliables! Angèle, je te remercie pour toutes les discussions que nous avons eues, ta joie de vivre et ton pep's! J'ai ressenti un grand vide lorsque je venais au D2 et que tu n'étais pas là! Romain, malgré ton éloignement, tu as toujours su m'aider et surtout me faire rire... merci pour tous ces moments et ces échanges! Mathias, je ne ferais pas une rubrique spéciale LIGE. Merci pour tout : ton écoute, tes conseils, les discussions que nous avons eues et les soirées! A Julie, merci d'avoir été là et de m'avoir secouée jusqu'au bout! A Fred (et Charlotte), Seng Kian, Zhe, Mohamed et Samir, pour tous les moments partagés dans la bonne humeur, pour tous les repas partagés! Une grande pensée à tous et nombreux

collègues de bureau. Je vous ai vu arriver et partir ou vous m'avez vu partir... Merci à Nassim, BVD, Eric, Guillaume, Federico, Julien, Yannick, Boris... Quelque soit le temps passé auprès de vous, merci de m'avoir supporté et d'avoir alimenté les nombreuses discussions !

Je ne saurais comment suffisamment vous remercier, Anne-Gaëlle et Dominique, pour votre présence, votre écoute et votre soutien moral tout au long de ma thèse. Chacune, vous avez su être à mes côtés, chacune à votre tour ou ensemble, lorsque j'en avais le plus besoin. Je ne trouve pas les mots pour exprimer toute la reconnaissance que je vous dois. MERCI à toutes les deux !

Je remercie aussi ma famille, bien que très éloignée, votre soutien moral me suffisait ! A mes parents, pour m'avoir soutenue et permis d'aller aussi loin ! A Cindy, Lucenda et Rano pour toutes vos petites intentions même si ce ne fût pas évident pour vous de réaliser les difficultés d'une thèse ! A tatie Aurélie, merci beaucoup de t'être déplacée pour ma soutenance. Ta présence a été d'un grand soutien et d'un grand réconfort ! A Titaua, merci pour tes nombreuses pensées positives !

A mes amis d'ici et d'ailleurs... Tout d'abord, Aurélien, Elodie & Benoît, Christine, Luis & Manuela, Karine, Hortense, pour votre soutien, tout particulièrement à la fin où je ne savais plus où donner de la tête ! Ensuite, à ceux qui n'ont pu être présent, Benjamin, Myriam, Anelise, Maud, Cédric & Dynah, Estel, Pierre & Aurore, Rodolphe, Elise & JB, Hideaki et Leanne... A vous tous, merci pour votre soutien, merci pour votre précieuse aide et surtout, merci pour tous les moments agréablement partagés ! A la communauté du verbe de vie, merci pour vos pensées et vos prières ! Merci de votre soutien spirituel !

Mon dernier grand MERCI s'adresse à mon fiancé, Bart ! Tu as toujours été présent, dans les bons moments comme dans les moments difficiles. Tu m'as supporté et soutenu dans tout ce que j'ai entrepris ! MERCI de m'avoir accompagné et de construire avec moi !



---

# Introduction générale

Ce sujet de thèse s'inscrit dans le contexte actuel de développement de nouvelles énergies alternatives aux produits pétroliers, plus particulièrement des piles à combustible PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Pour que la commercialisation à grande échelle de cette technologie se fasse, plusieurs verrous doivent être levés. Il existe des verrous scientifiques car tous les phénomènes physiques qui régissent sont encore mal compris. Par ailleurs, il existe des verrous technologiques et économiques puisque son coût est encore trop important et sa durée de vie bien trop faible. Cette étude se propose de jouer sur ces trois axes de développements en proposant un nouveau matériau compétitif, possédant un coût de fabrication plus faible que ceux qui sont actuellement sur le marché, tout en proposant des pistes de réflexion vis-à-vis de la gestion de l'eau au sein de la pile.

Ainsi, il s'agit de développer un nouveau matériau en tant que couche de diffusion fonctionnant à faible humidité relative. Une couche de diffusion est un matériau à base de fibres de carbone, un support de diffusion, souvent traité de façon à posséder un caractère hydrophobe et accompagné d'une couche microporeuse.

Ce mémoire de thèse se décompose en quatre chapitres.

Le chapitre I présente tout d'abord le principe et le fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC. Un intérêt particulier sera porté aux enjeux liés au développement de nouvelles couches de diffusion. Ensuite, ce premier chapitre se concentre sur les études expérimentales réalisées sur les couches de diffusion. Afin de comprendre plus en détail les enjeux, les procédés de fabrication des supports de diffusion actuellement commercialisés seront décrits. Les propriétés physiques de ces supports de diffusion seront brièvement développées, soit à partir des données fournies par les fabricants de couches de diffusion, soit à partir des publications se rapportant aux mesures *ex-situ* de ces propriétés physiques. Une autre façon de caractériser les couches de diffusion se fait *in-situ*, pendant le fonctionnement de la pile. Ainsi, l'accent est mis sur l'influence des supports de diffusion vis-à-vis des performances en pile. Enfin, les études sur l'influence du traitement hydrophobe et sur l'influence de la couche microporeuse seront analysées. Cela permettra de mettre en valeur le manque d'études concernant l'influence de la structure du support de diffusion sur les performances en pile. C'est dans ce contexte que ces travaux sont motivés.

Le chapitre II décrit le procédé de fabrication adopté pour la fabrication de ces nouveaux supports de diffusion. Grâce à cette description, il est aisé de comprendre comment la structure du support de diffusion est modifiée. La démarche adoptée consiste à se fixer des paramètres de fabrication donnant lieu à un support de référence, puis à modifier un seul paramètre de fabrication afin d'obtenir une nouvelle nuance. Avant toute chose, ce support de référence a été caractérisé en pile afin de déterminer le niveau de reproductibilité des performances en pile et de le comparer aux performances d'un support de diffusion commercial.

Ensuite, le chapitre III expose le modèle d'analyse adopté et appliqué aux différentes nuances testées lors de ces travaux. Ce modèle d'analyse s'est inspiré des travaux de General Motors qui consiste à décorréliser les différentes sources de chutes de performances : ohmiques, activation cathodique ou transport. Dans un souci de compréhension, ce modèle d'analyse est dans un premier temps exposé afin d'expliquer tous les termes mis en jeu. Dans un second temps, il est mis en œuvre sur le support de référence, soit sur deux cellules. Cette démarche permet de fixer des bornes minimales et maximales pour le support de référence à partir desquelles les différences obtenues pourront être considérées comme étant significatives. C'est pourquoi, dans ce chapitre, ce modèle d'analyse est aussi appliqué aux supports de diffusion Freudenberg, H2315 et H2315T10A. A titre d'exemple, les termes issus de cette analyse de ces deux types de supports de diffusion, référence HEXCEL et feutre Freudenberg, seront comparés afin d'en tirer des conclusions.

Enfin, le chapitre IV se consacre à l'étude de supports de diffusion HEXCEL modifiés dans le but d'améliorer les performances en pile. Les différentes nuances testées seront analysées et comparées au modèle d'analyse, la comparaison étant systématiquement faite par rapport au support de référence HEXCEL. Les différentes nuances ont été obtenues par :

- traitement hydrophobe par électro-réduction de molécules fluorées
- modification du drapage
- modification de l'épaisseur
- modification des paramètres d'aiguilletage

## Chapitre I

# Positionnement du sujet - Etat de l'art des couches de diffusion

### SOMMAIRE

---

I.1	INTRODUCTION	4
I.2	GÉNÉRALITÉS SUR LA PILE À COMBUSTIBLE À MEMBRANE ÉCHANGEUSE DE PROTONS	5
I.2.a	Généralités et principe de fonctionnement	5
I.2.b	Description de la pile à combustible PEMFC	6
I.2.c	Verrous scientifiques et technologiques à lever	8
I.2.d	Problématique par rapport à la gestion de l'eau	9
I.2.e	Enjeux du développement des couches de diffusion	10
I.2.f	Enjeux du développement des supports de diffusion	12
I.2.g	Conclusions	12
I.3	FABRICATION ET PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES SUPPORTS DE DIFFUSION COMMERCIAUX	13
I.3.a	Fibre de carbone PAN et procédé de fabrication	13
I.3.b	Fabrication des supports de diffusion commerciaux	14
I.3.c	Fonctions et principales propriétés	16
I.3.d	Influence des supports de diffusion sur les performances en pile	21
I.3.e	Conclusions	22
I.4	TRAITEMENT HYDROPHOBE	23
I.4.a	Méthode de dépôt	23
I.4.b	Influence du chargement en polymère fluoré sur les performances en pile	25
I.4.c	Conclusions	28
I.5	COUCHE MICROPOREUSE	28
I.5.a	Intérêt de la couche microporeuse	29
I.5.b	Influence du chargement en polymère fluoré de la couche microporeuse sur les performances en pile	30
I.5.c	Influence du chargement en carbone dans la couche microporeuse sur les performances en pile	31
I.5.d	Effet du noir de carbone utilisé	32
I.5.e	Influence de la méthode de fabrication et de dépôt	33
I.5.f	Conclusions	34
I.6	CONCLUSIONS	34

---

## I.1 Introduction

Ce chapitre de présentation est destiné à positionner ce travail de thèse dans son contexte. Une attention particulière est portée aux intérêts et aux enjeux de travailler sur les couches de diffusion, et plus particulièrement sur leurs structures.

Tout d'abord, afin d'introduire les notions de « couche de diffusion », de « support de diffusion » et de « couche microporeuse », une brève description de la pile à combustible PEM et de son fonctionnement est faite dans le paragraphe I.2. Les enjeux liés au développement de matériaux alternatifs aux produits commerciaux, notamment les couches de diffusion, seront exposés.

Ensuite, les procédés de fabrication des fibres de carbone et des supports de diffusion commerciaux sont présentés (paragraphe I.3). Ces produits commerciaux se divisent en deux grandes familles : les supports tissés et les supports non tissés.

Les fonctions et propriétés physiques des couches de diffusion, nécessaires au bon fonctionnement d'une pile, seront ensuite présentées.

Puis, le traitement hydrophobe, effectué sur les supports de diffusion selon différentes méthodes de dépôt, sera abordé dans le paragraphe I.4.

Finalement, le rôle de la couche microporeuse, l'influence de sa composition, des méthodes de fabrication et des méthodes de dépôt sur les performances en pile seront détaillés dans le paragraphe I.5. Bien que l'étude de la couche microporeuse ne soit pas abordé lors de ce travail de thèse, cet état de l'art permet de conforter l'intérêt d'étudier l'influence de la structure du support.

L'ensemble du travail de thèse s'est concentré sur l'étude expérimentale des supports de diffusion HEXCEL. Le procédé de fabrication de tels supports de diffusion et les moyens de caractérisation mis en œuvre seront abordés dans le chapitre suivant. C'est grâce à ce procédé, innovant dans le cadre de la fabrication des supports de diffusion pour piles à combustible, qu'il est plus facile de modifier la structure des supports de diffusion.

## I.2 Généralités sur la pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Cette partie est destinée à rappeler le fonctionnement et l'architecture d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons. L'importance est portée sur la problématique de la gestion de l'eau pendant le fonctionnement d'une pile. A la fin de cette partie, les verrous scientifiques et technologiques sont mis en avant et montrent les enjeux de développer de nouveaux matériaux, en particulier de nouvelles couches de diffusion.

### I.2.a Généralités et principe de fonctionnement

Une pile à combustible est un convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique. Contrairement à une batterie qui subit des cycles de charge et de décharge, elle peut fonctionner en continu tant qu'elle est alimentée en gaz réactifs. Il existe différents types de pile à combustible : SOFC, PAFC, MCFC, AFC, DMFC et PEMFC (tableau I.1). Elles se distinguent par leur température de fonctionnement et par l'électrolyte les composant. Parmi toutes les piles à combustible existantes, seule la pile PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) fait l'objet de notre étude.

Sigle	Appellation	Electrolyte	Température de fonctionnement
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell	ZrO <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700 à 1000 °C
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	650 °C
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	200 °C
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell	Polymère conducteur protonique	90 °C
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell	Polymère conducteur protonique	60 à 90 °C
AFC	Alkaline Fuel Cell	KOH	80 °C

TABLE I.1 – Tableau récapitulatif des différentes piles à combustible commercialisées (Stevens et al., 2000)

Pour fonctionner, la pile à combustible à membrane échangeuse de protons doit être alimentée en hydrogène et en oxygène ou en air. La demi-réaction de réduction de l'oxygène à la cathode nécessite des protons et des électrons (équation I.1). Ces derniers sont issus de la demi-réaction d'oxydation de l'hydrogène à l'anode (équation I.2). Comme l'illustre la figure I.1, les protons sont transportés via la membrane de l'anode vers la cathode, tandis que les électrons circulent par un circuit extérieur.



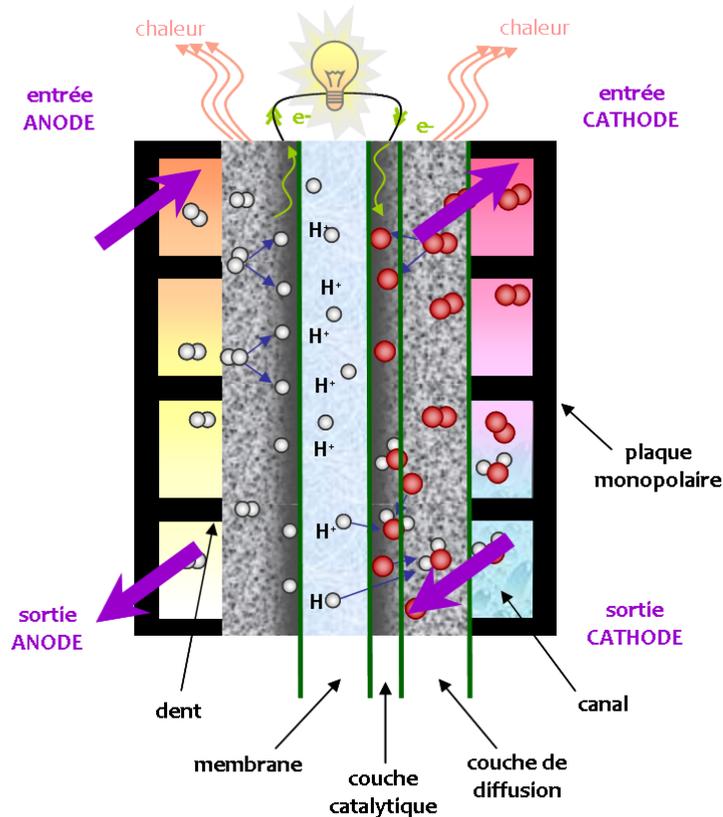


FIGURE I.1 – Schéma de principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEM

### I.2.b Description de la pile à combustible PEMFC

La photo suivante (figure I.2) représente une monocellule de pile à combustible PEMFC. Cette dernière est composée d'un Assemblage Membrane Électrode (AME) (1), de couches de diffusion (2), de joints (3) (3'), de plaques monopolaires (4), de plaques collectrices (5) et isolantes de courant (6) et de plaques de serrage. Pour atteindre des tensions plus importantes, plusieurs monocellules sont placées en série pour former un stack. Pour accroître le courant, la surface de l'AME est augmentée. En d'autres termes, pour modifier la puissance de la pile, le nombre et la surface des AME sont modifiés.

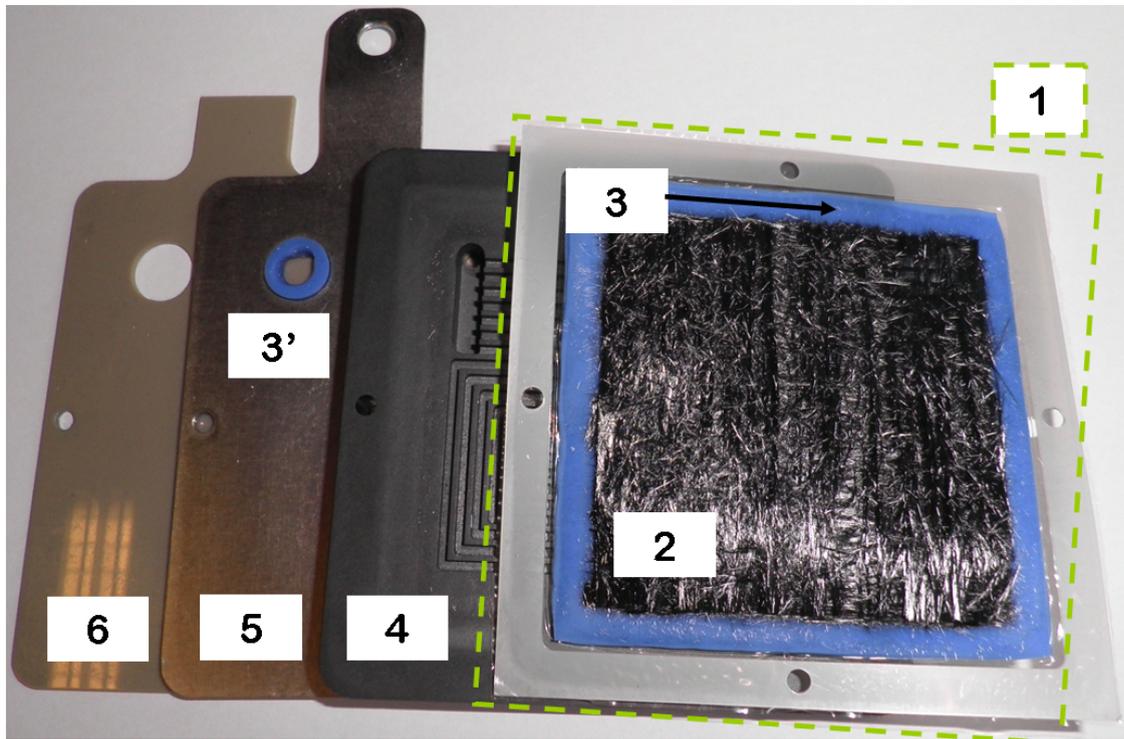


FIGURE I.2 – Exemple d'architecture de monocellule

L'Assemblage Membrane Électrode est constitué d'une **membrane** et de deux **couches catalytiques** situées de part et d'autre de la membrane. Il s'agit d'un « 3 couches ». Le terme anglais correspondant est moins ambigu : *Catalyst Coated Membrane* (CCM). L'Assemblage Membrane Électrode est complété par deux **couches de diffusion** pour former un « 5 couches » (figure I.3). Ce dernier peut aussi être composé de deux couches de diffusion servant de support pour les couches catalytiques et d'une membrane. Une fois de plus, le terme anglais *Catalyst Coated Backing* (CCB) est moins ambigu (Mathias et al., 2003).

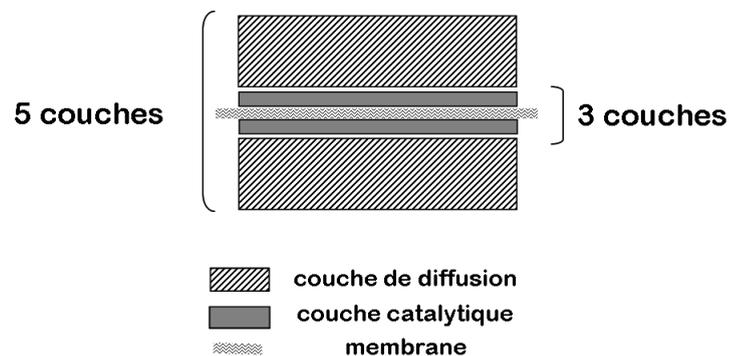


FIGURE I.3 – Schéma d'un Assemblage Membrane Electrode

La membrane, d'épaisseur comprise entre 25  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ , est constituée d'un polymère. Le plus souvent, il s'agit d'un polymère PerFluoroSulfoné Acide (PFSA) dont le plus connu est le Nafion<sup>®</sup>. Le rôle de la membrane est d'assurer la conduction protonique tout en étant stable chimiquement et mécaniquement, isolante électrique et imperméable aux gaz réactifs. Il est important de retenir que la membrane sera d'autant plus conductrice protonique qu'elle sera hydratée.

Les électrodes ou couches catalytiques contiennent des particules de carbone et de catalyseur, le plus souvent du platine ou des alliages de platine. L'épaisseur des couches catalytiques est comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 25  $\mu\text{m}$ . C'est au niveau des électrodes que les réactions électrochimiques ont lieu : oxydation de l'hydrogène à l'anode et réduction de l'oxygène à la cathode. Pour favoriser ces réactions, il est indispensable d'avoir une continuité au niveau de la conduction protonique. C'est pourquoi, les couches catalytiques contiennent aussi du polymère le plus souvent identique à celui utilisé pour la membrane.

Les couches de diffusion ou *Gas Diffusion Layer* (GDL) en anglais sont des supports en fibres de carbone. Elles mesurent entre 100  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Souvent, en plus d'être traités de façon à être hydrophobe, ces supports de diffusion sont associés à une couche microporeuse. Cette dernière est constituée de particules de carbone associées à un liant, le plus souvent un polymère fluoré tel que le Téflon<sup>®</sup>.

### I.2.c Verrous scientifiques et technologiques à lever

Pour que la commercialisation à grande échelle des piles à combustible PEMFC soit favorisée, plusieurs verrous scientifiques et technologiques doivent être levés. En effet, leur coût est bien trop élevé et leur durée de vie bien trop faible. Ainsi, les organismes gouvernementaux américain (Department Of Energy, DOE) et japonais (New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO) se fixent les objectifs suivants : réduire le coût de ces systèmes tout en augmentant simultanément leur durée de vie et leur efficacité.

Pour l'application automobile, l'objectif fixé par le DOE est de réduire le coût de 62 \$/kW à 30 \$/kW et passer d'un fonctionnement de 1 000 heures à 5 000 heures, de 2010 à 2015 (DOE, 2007). Ces estimations se basent sur un système pile à combustible PEMFC d'une puissance de 80 kW alimenté en hydrogène pur, sans reformeur, et produit à 500 000 unités par année.

Pour l'application stationnaire, il s'agira d'atteindre un coût de 750 \$/kW en respectant une efficacité énergétique de 40 % et une durée de fonctionnement de 40 000 heures d'ici 2011 (DOE, 2007).

Pour favoriser une réduction des coûts de production, une des voies la plus immédiate est la production de masse. C'est ce que montrent les chiffres estimés par Directed Technologies, Inc. publiés en mars 2009 (James and Kalinoski, 2009b). Cependant, d'autres solutions sont développées en parallèle.

En effet, de nombreuses études se concentrent sur le développement d'une membrane alternative aux membranes PFSA qui serait capable de fonctionner à haute température, de l'ordre de 120 °C et à faible humidité relative (de Bruijn et al., 2008). À terme, ceci permettrait de simplifier le système d'humidification et le système de refroidissement, et ainsi, de réduire le coût du système.

D'autres études portent sur la réduction de la quantité de platine ou sur le développement de catalyseurs à haute activité alternatifs au platine (Litster and McLean, 2004), (Gasteiger et al., 2005). Ceci permettrait alors de réduire la quantité de platine tout en maintenant le niveau de performance.

Enfin, des travaux sont menés en vue de comprendre les mécanismes de dégradations, accélérant le vieillissement des piles PEMFC afin de développer des méthodes pour s'en prémunir ou des matériaux plus stables (de Bruijn et al., 2008).

#### I.2.d Problématique par rapport à la gestion de l'eau

Pour qu'une pile PEMFC fonctionne de façon optimale, il existe un compromis par rapport à la quantité d'eau nécessaire car les besoins sont antagonistes. En effet, il faut à la fois suffisamment d'eau pour hydrater la membrane et pas en trop grande quantité pour éviter le noyage des couches catalytiques (Li et al., 2008).

Cela est d'autant plus difficile qu'à forte densité de courant, la quantité d'eau produite, sous forme vapeur ou liquide, au niveau des sites catalytiques de la cathode est plus importante. Cette quantité d'eau produite et la faible taille des pores des sites catalytiques, de l'ordre de quelques nanomètres à une dizaine de nanomètres, favorisent le noyage.

En plus de l'eau produite à la cathode, les molécules d'eau, issues de l'humidification externe des gaz, sont transportées via le déplacement des protons de l'anode vers la cathode. C'est le phénomène d'électro-osmose. Parallèlement, du fait de la concentration en eau plus importante à la cathode qu'à l'anode, les molécules d'eau sont transportées de la cathode vers l'anode, par rétro-diffusion (figure I.4). Ce mouvement de quantité d'eau est relié au coefficient de partage, défini comme étant le rapport de la quantité d'eau qui traverse la membrane de la cathode vers l'anode sur la quantité d'eau produite (Gerbaux, 1996).

Si la structure d'un composant ou la combinaison des différents composants sont modifiés, la répartition de l'eau au sein du cœur de pile est à son tour modifiée. Ainsi, en changeant uniquement le support de diffusion, les performances peuvent être assez différentes (Williams et al., 2004a). Pour éviter le noyage des électrodes, les supports de diffusion sont généralement soumis à un traitement hydrophobe qui facilite l'évacuation de l'eau des pores des supports de diffusion (Mathias et al., 2003), (Li et al., 2008). Ce traitement contribue lui aussi à modifier la répartition de l'eau dans l'AME, notamment après de nombreuses heures de fonctionnement (Wood, 2006), (Wood and Borup, 2010).

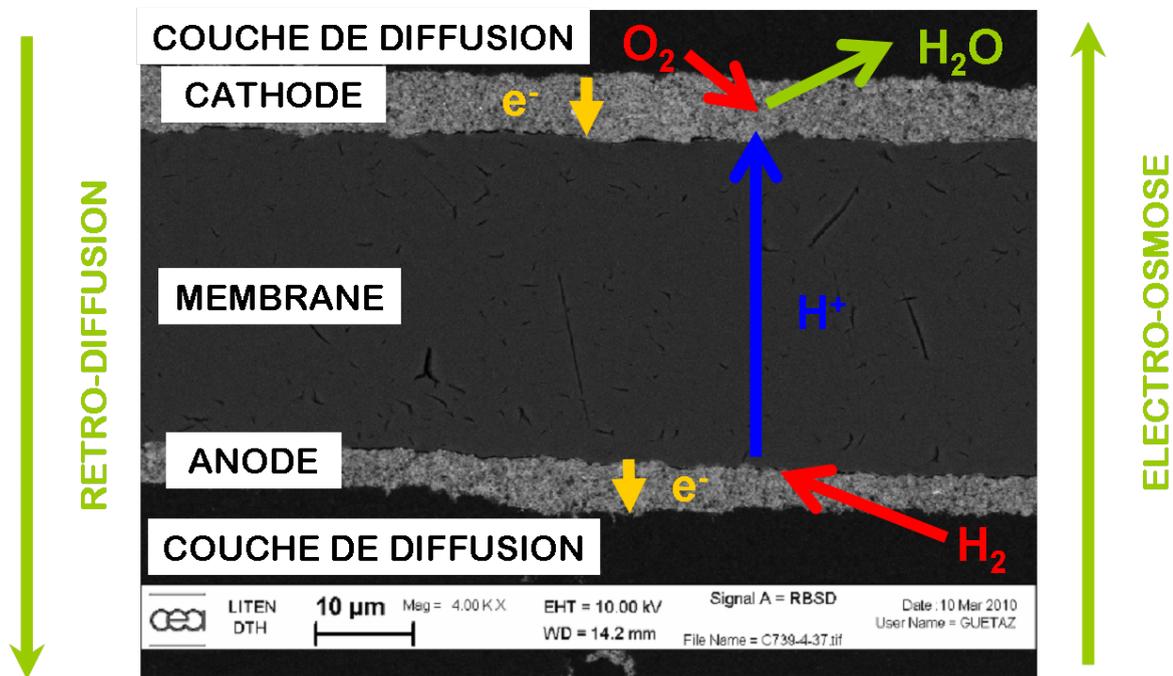


FIGURE I.4 – Phénomènes d'électro-osmose et de rétro-diffusion

### I.2.e Enjeux du développement des couches de diffusion

Il existe très peu d'études sur le développement ou l'optimisation des couches de diffusion. Or, il est important de s'y intéresser pour plusieurs raisons.

Tout d'abord, les couches de diffusion jouent un rôle fondamental dans la gestion de l'eau (Li et al., 2008) car elles doivent permettre le transport des gaz réactifs des canaux des plaques monopolaires vers les couches catalytiques tout en évacuant l'eau produite. Comme le montre la figure I.5, la couche de diffusion est un composant important pour les performances en pile. Les différentes couches de diffusion de la figure I.5 se distinguent par la composition de la couche microporeuse (25 BX<sub>10</sub> / 25 BC) et par leur structure (épaisseur : 25 BC / 24 BC et porosité : 24 BC / 34 BC). Pour des raisons encore pas suffisamment claires, selon le type de couche de diffusion utilisée, il est possible d'améliorer les performances. En d'autres termes, la structure de la couche de diffusion influence les performances.

Dans leur rapport technique, James et Kalinoski (James and Kalinoski, 2009b) estiment que le coût actuel de la couche de diffusion varie de 3 \$/kW à 27 \$/kW. Comme le montre la figure I.6, ceci représente 17 % du coût total du stack, soit plus que les couches catalytiques. Ces calculs se basent sur l'hypothèse d'une production annuelle de 500 000 unités. Ainsi, afin de réduire davantage les coûts de fabrication, il serait intéressant de développer d'autres matériaux et d'autres procédés de fabrication des couches de diffusion en complément aux axes de développement actuel sur les membranes et les couches catalytiques (paragraphe I.2.c).

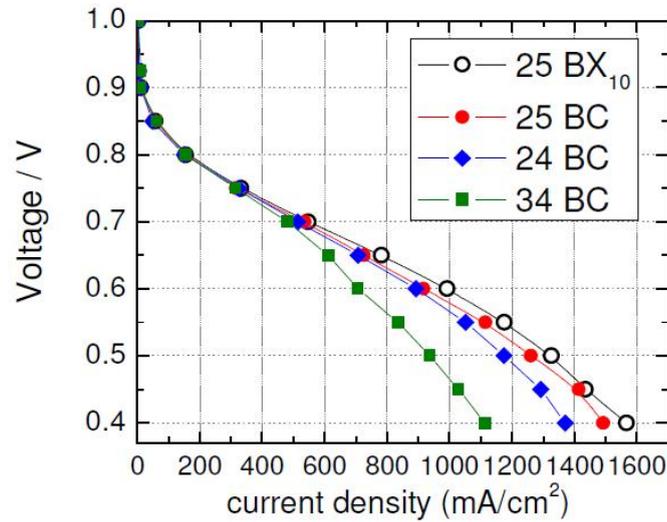


FIGURE I.5 – Influence de différentes couches de diffusion sur les performances en pile (80 °C et 100% RH) - reproduction avec permission de (Wilde et al., 2009)



FIGURE I.6 – Estimation des coûts de production d'un stack pour une production annuelle de 500 000 unités (James and Kalinoski, 2009a)

Par ailleurs, si une couche de diffusion permet d'améliorer les performances alors, il sera possible de réduire la quantité de platine dans les couches catalytiques pour un même niveau de puissance. Ceci permet alors de réduire le coût en terme de quantité de platine par kW.

De plus, en simplifiant les systèmes auxiliaires, plus particulièrement le système d'humidification, les coûts seraient davantage réduits. La première application visant une simplification des systèmes d'humidification est l'application transport. Ceci peut se faire par l'utilisation d'une couche de diffusion fonctionnant à faible humidité relative, par exemple.

Enfin, d'après Wood *et al.* (Wood, 2006), (Wood and Borup, 2010), les couches de diffusion jouent un rôle sur la durée de vie. Malheureusement, cet aspect n'a pas été abordé lors de ces travaux de thèse.

### I.2.f Enjeux du développement des supports de diffusion

Comme il a été annoncé dans le paragraphe I.2.b, une couche de diffusion est constituée d'un support de diffusion et d'une couche microporeuse. Dans la littérature, il existe beaucoup plus d'études concernant les couches microporeuses, détaillées dans le paragraphe I.5, que d'études concernant les supports de diffusion. En effet, pour modifier la couche microporeuse, il suffit de modifier le chargement en polymère fluoré ou en noir de carbone, ou encore de changer le procédé de dépôt. Les procédés de dépôts mis en œuvre pour la couche microporeuse sont transposables de l'échelle industrielle à l'échelle du laboratoire et inversement. Tandis que les procédés de fabrication des supports de diffusion impliquent la modification des machines de fabrication, ce qui demande un investissement beaucoup plus onéreux et ce, sans garantie de résultats.

L'intérêt de développer un nouveau support de diffusion est motivé par trois principaux enjeux :

- la structure des supports de diffusion influence les performances, comme annoncé précédemment dans le paragraphe I.2.e. On espère améliorer les performances en optimisant la structure du support de diffusion ;
- comparativement aux couches microporeuses, il existe peu d'études sur les supports de diffusion ;
- grâce au soutien et au savoir-faire d'HEXCEL, les supports de diffusion peuvent être modifiés. Ainsi, le procédé de fabrication adopté est plus facile à mettre en œuvre et plus facilement modifiable que les procédés de fabrication utilisés pour fabriquer les supports de diffusion actuellement commercialisés.

### I.2.g Conclusions

Pour favoriser la commercialisation de la pile PEMFC, il est nécessaire de réduire au maximum les coûts de fabrication des différents composants tout en améliorant les performances et la durabilité.

Le fonctionnement d'une pile PEMFC est très complexe car beaucoup de phénomènes sont couplés et antagonistes. C'est le cas, par exemple, de la gestion de l'eau. L'hydratation de la membrane doit être maximale pour avoir la meilleure conduction protonique. Par contre, la trop grande présence d'eau liquide est préjudiciable à l'accès des gaz vers les sites réactifs. Force est de constater qu'il faut trouver un compromis par rapport aux besoins pour un fonctionnement optimal.

C'est dans ce contexte qu'il est primordial d'optimiser la couche de diffusion. Cela est d'autant plus vrai que la couche de diffusion, plus précisément le support de diffusion, est un composant important de la pile et joue un rôle essentiel sur les performances et représente une part non négligeable du coût.

Par ailleurs, comparativement aux couches microporeuses, le support de diffusion fait l'objet de beaucoup moins d'études. Il est plus facile de modifier la couche microporeuse que de modifier le support de diffusion, principalement dû aux procédés de fabrication.

Or, forts du soutien d'HEXCEL, nous avons adopté un procédé de fabrication nous permettant de modifier plus facilement la structure du support de diffusion et ainsi, nous permet d'étudier l'influence de la structure des supports de diffusion sur les performances en pile.

### I.3 Fabrication et principales propriétés des supports de diffusion commerciaux

Cette partie présente la fibre de carbone PAN (PolyAcryloNitrile), utilisé dans les supports de diffusion, et les grandes familles de supports de diffusion ainsi que leurs procédés de fabrication. Ces procédés de fabrication sont inspirés des industries textiles et papetières. C'est pourquoi, les supports de diffusion commerciaux se répartissent en deux grandes familles. On distingue les **supports tissés** des **supports non tissés**. Selon le procédé mis en œuvre pendant ou après la fabrication des fibres de carbone, la structure finale du matériau est totalement différente.

Les procédés de fabrication décrits dans cette partie ne se veulent pas exhaustifs. En effet, l'objectif de cette partie est de mettre en évidence les grandes différences entre les procédés de fabrication des supports de diffusion commerciaux et ceux du support de diffusion étudié lors de cette thèse. Ce dernier fait l'objet du prochain chapitre.

#### I.3.a Fibre de carbone PAN et procédé de fabrication

Tous les supports de diffusion actuellement commercialisés sont fabriqués à partir de fibres de carbone issues du précurseur PAN (PolyAcryloNitrile). En effet, il s'agit de la fibre de carbone la plus répandue, 70 % à 80 % des fibres de carbone fabriquées (Bahl et al., 1998). Elle présente, de surcroît, de bonnes propriétés électriques et mécaniques et une bonne stabilité thermique.

Pour obtenir des fibres de carbone PAN, il faut d'abord polymériser l'AcryloNitrile (AN) pour obtenir le PolyAcryloNitrile (PAN) puis filer le précurseur PAN (Caramaro, 2005) (Dupuret, 2008). Ensuite, il faut stabiliser thermiquement en chauffant les fibres PAN dans une atmosphère oxydante, souvent de l'air, à 200 - 300 °C. Ces fibres stabilisées sont ensuite traitées thermiquement en atmosphère inerte à 1500 °C afin d'obtenir des fibres de carbone à haute résistance (HR). Pour obtenir des fibres de carbone à haut module (HM), il faut continuer le traitement thermique jusqu'à 2 500 °C. Les fibres HR et HM se distinguent par leurs propriétés mécaniques. La fibre HR possède une bonne résistance à

la traction tandis que la fibre HM possède un bon module de Young et contient 99 % de carbone. Pour des raisons de coûts et de difficultés d'approvisionnement, seule la fibre HR sera utilisée lors de la thèse.

Comme le montre la figure I.7, un fil de carbone est constitué de plusieurs filaments, encore appelés fibres de carbone. Un filament est l'entité obtenue après filage du précurseur PAN et mesure environ 5 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Un fil peut contenir de 1 000 à 48 000, voire jusqu'à 410 000 filaments de carbone, nommés 1K, 48K et 410K respectivement (Morgan, 2005).

Couramment, le terme « fibre de carbone » est utilisé pour désigner un « fil de carbone ». Ainsi, afin d'éviter toutes confusions, le terme « fil de carbone » sera désormais utilisé par la suite.

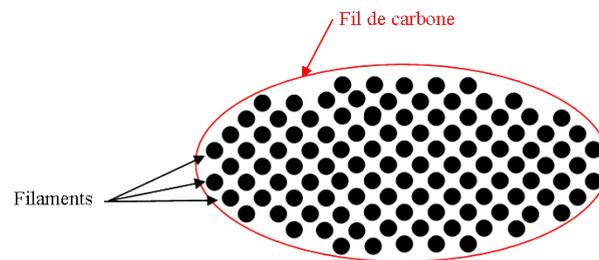


FIGURE I.7 – Illustration du fil de carbone, composé de plusieurs filaments

### I.3.b Fabrication des supports de diffusion commerciaux

Il existe plusieurs fabricants de couches de diffusion : Ballard, BASF, Freudenberg, SGL, Toray... On peut distinguer différents supports : les tissus de carbone, les papiers de carbone et les feutres de carbone. Ces supports de diffusion peuvent être commercialisés tels quels. Cependant, les produits les mieux commercialisés correspondent à des supports de diffusion traités, *i.e.* hydrophobes et avec une couche microporeuse.

#### I.3.b-i Supports tissés

Les supports de diffusion tissés sont obtenus, comme leur nom l'indique, par tissage (Caramaro, 2006) (Mathias et al., 2003). Les fils de carbone sont tout d'abord montés individuellement sur le métier à tisser. À partir de cette étape, on distingue les fils de chaîne des fils de trame. Les fils de chaîne sont ceux dont la longueur est parallèle à la direction d'avancement de la machine tandis que les fils de trame sont perpendiculaires.

Les fils de chaîne et de trame sont entrecroisés de manière à obtenir une armure : taffetas, sergé ou satin. Pour les supports de diffusion, le taffetas (figure I.8) est privilégié car il s'agit d'une structure plus homogène. La figure I.9 montre l'enchevêtrement des fils de carbone du tissu Textron Avcarb 1071 HCB (Mathias et al., 2003)

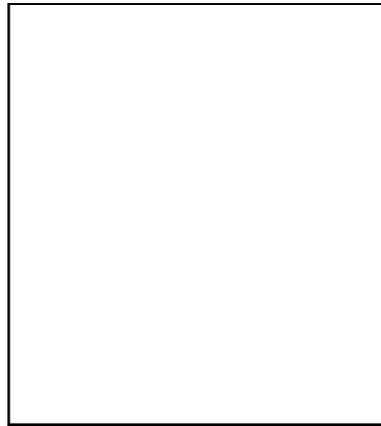


FIGURE I.8 – Armure taffetas (Sondhelm, 2000)

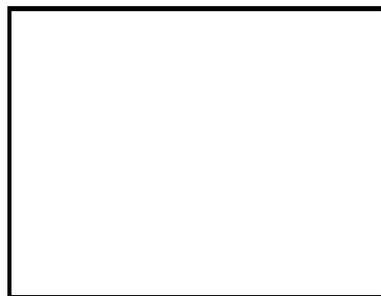
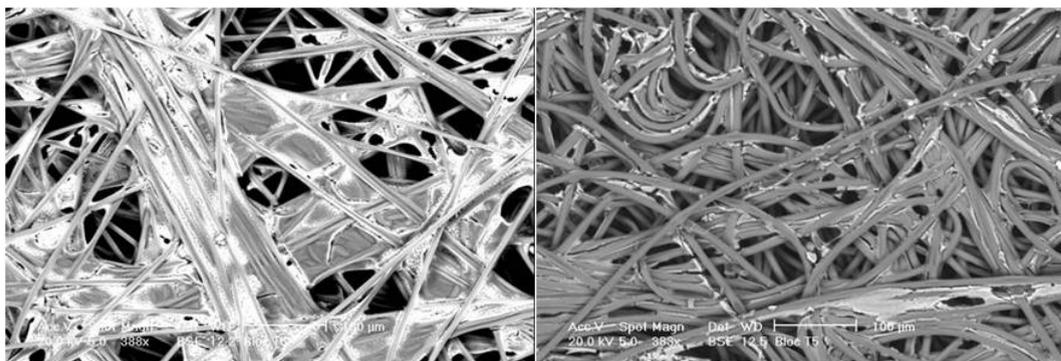


FIGURE I.9 – Tissu de carbone Textron Avcarb 1071 HCB (Mathias et al., 2003)

### I.3.b-ii Supports non tissés

Parmi les supports de diffusion non tissés, on peut distinguer les papiers et les feutres (figure I.10). Ces deux matériaux se distinguent par leurs procédés de fabrication.

Le papier et le feutre de carbone se distinguent par la présence de fils de carbone plus rectilignes pour le papier.



(a) Papier de carbone

(b) Feutre de carbone

FIGURE I.10 – a) Papier de carbone et b) feutre de carbone (Morin, 2007)

### I.3.b-ii.1 Procédé de fabrication des papiers de carbone

D'après (Inoue, 2002) (Miwa et al., 1993) (Nakamura et al., 2007) (Wilde et al., 2006), les papiers de carbone sont obtenus à partir d'une suspension de filaments ou de fils de carbone cassés, d'une longueur comprise entre 3 et 12 mm. Ces derniers sont dispersés dans un solvant avec un liant polymère, le plus fréquemment de l'alcool polyvinylique. Ensuite, la suspension est filtrée ou les solvants sont évaporés pour obtenir un matériau autosupporté qui est traité thermiquement pour carboniser le liant polymère. D'autres étapes d'imprégnation, de moulage et de traitement thermique sont nécessaires à la fabrication des papiers Toray, couramment employés dans les piles à combustible. Ces papiers sont disponibles uniquement en feuilles en raison du procédé de fabrication. Le nombre important d'étapes de fabrication et/ou les traitements thermiques de matériaux en continu font de ces supports des matériaux onéreux : de l'ordre de 500 à 1000 \$/m<sup>2</sup>.

Le papier est plus rigide et plus cassant que le tissu. Par conséquent, il est plus difficile à manipuler que le tissu.

Tout comme le tissu, les papiers présentent une anisotropie étant donné qu'aucun fil n'est orienté perpendiculairement à la surface du matériau.

Les principaux fabricants de papiers de carbone sont les sociétés Toray et SGL.

### I.3.b-ii.2 Procédé de fabrication des feutres de carbone

Les feutres de carbone sont obtenus par carbonisation d'un feutre de polymère précurseur, réalisé par enchevêtrement des filaments. Il faut là encore réaliser un traitement thermique en continu qui augmente le coût de ces matériaux : de l'ordre de 130 \$/m<sup>2</sup>. Les feutres sont beaucoup moins onéreux que les papiers et les tissus et présentent une structure plus isotrope (Jorder et al., 2003). Malgré tout, leur coût reste encore trop important.

Un des principaux fabricants de feutre est la société Freudenberg.

## I.3.c Fonctions et principales propriétés

Cette partie est destinée à introduire les fonctions que les couches de diffusion doivent remplir. Sans en faire une liste exhaustive, certaines de leurs propriétés physiques sont détaillées dans ce qui va suivre, en fonction de ce qui semble être plus pertinent pour cette étude par rapport à ce qui existe dans la littérature.

Afin de répondre au mieux au besoin de la pile, la couche de diffusion doit remplir plusieurs fonctions. Wilde *et al.* (Wilde et al., 2004) résument ces fonctions et les propriétés physiques mises en jeu (tableau I.2). Il est important de noter que dans son tableau, Wilde *et al.* oublie les phénomènes diffusifs.

Les supports de diffusion commerciaux sont plutôt des matériaux anisotropes. Ainsi, les propriétés physiques dans le plan et dans l'épaisseur sont totalement différentes. Or, parmi toutes les propriétés que la couche de diffusion doit avoir, celles dans le plan sont

Fonction	Propriétés physiques
Transport électrique	Conductivité électrique
Transport de chaleur	Conductivité thermique
Transport de gaz réactif	Distribution de taille de pore, perméabilité
Transport de vapeur d'eau	Distribution de taille de pore, énergie de surface
Stabilité à la corrosion	Pureté, énergie de surface
Lien avec les plaques monopolaires	Raideur à la flexion, compressibilité

TABLE I.2 – Fonctions et propriétés de la couche de diffusion - reproduction avec permission de (Wilde et al., 2004)

aussi voire plus importantes que celles dans l'épaisseur (Mathias et al., 2003). Ces besoins sont dictés par la géométrie dents / canaux des plaques monopolaires.

Dans ce qui suit, quelques propriétés physiques seront abordées : conductivité électrique, conductivité thermique, perméabilité, diffusion et mouillabilité.

### I.3.c-i Conductivité électrique

La couche de diffusion lie les plaques monopolaires aux couches catalytiques en modifiant l'ordre de grandeur des tailles caractéristiques : de l'échelle millimétrique pour les plaques monopolaires à l'échelle nanométrique pour les zones actives. Ce changement d'échelle doit se faire avec le moins de pertes possibles.

Par ailleurs, la couche de diffusion doit être un très bon conducteur électrique. C'est pour cette raison que les couches de diffusion fabriquées à partir de fils de carbone PAN sont intéressantes et prometteuses (Mathias et al., 2003).

La conductivité électrique d'un support de diffusion est fonction du taux de compression imposé lors de la mesure. Comme le montre la figure I.11, plus le support est comprimé, meilleure sera la valeur de la conductivité électrique. Cette propriété peut être mesurée *in-situ* et *ex-situ*.

Dans la littérature, beaucoup de mesures *ex-situ* sont trouvées. Les caractéristiques électriques du matériau sont souvent exprimées par la résistivité électrique. Les deux méthodes principales utilisées sont la méthode à deux pointes et la méthode à quatre pointes. Les méthodes *ex-situ* permettent de mesurer principalement la résistance du matériau en utilisant des plaques en or pour limiter les résistances de contact.

Des propriétés électriques de quelques supports de diffusion commerciaux, fournies par les fabricants de supports de diffusion et de niveau de compression non précisé, sont données dans les tableaux I.3 et I.4. On peut remarquer qu'il existe une différence entre résistivité électrique dans l'épaisseur et résistivité électrique dans le plan.

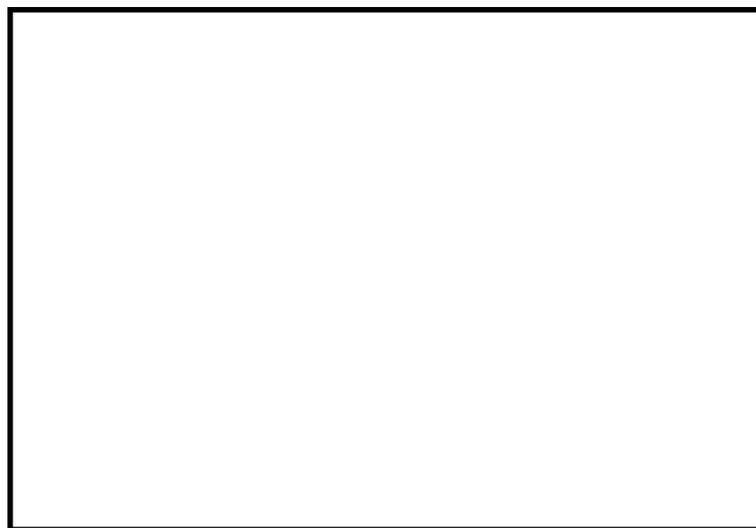


FIGURE I.11 – Résistance électrique dans l'épaisseur en fonction du taux de compression (papier Toray) (Mathias et al., 2003)

Fabricant	Référence produit	Résistivité transverse ( $m\Omega.cm^2$ )	Résistivité longitudinale ( $\Omega$ )
Ballard Avcarb	1071HCB	7,7	-
	2002HD	7,2	-
	P50	6,4	-
	P75	7,4	-
	EP40	8	-
Freudenberg	H2315	8	1
CeTech	W0S1002	< 5	-
	W0S1004	< 5	-
	N0S1004	< 5	-
SGL	GDL10AA	4,8	-

TABLE I.3 – Résistivité électrique par la méthode à deux pointes (Ballard, 2009), (Freudenberg, 2010), (Cetech, 2007), (Toray, 2009)

### I.3.c-ii Conductivité thermique

La réaction d'oxydo-réduction qui a lieu est exothermique. Si la chaleur n'est pas évacuée, alors la température du cœur de pile peut rapidement augmenter. Ceci peut contribuer à assécher le ionomère, autant celui de la membrane que celui présent dans les couches catalytiques. Par conséquent, les supports de diffusion doivent être de bons conducteurs thermiques. Le tableau I.5 résume quelques valeurs de conductivités thermiques fournies par Toray pour les supports de type papier. On remarque que, quelle que soit la nuance, le papier Toray a une conductivité thermique inchangée.

Les mesures effectuées par Karimi *et al.* (Karimi et al., 2010) montrent que les coefficients de conductivité thermique dépendent du taux de compression. Néanmoins, autant

Fabricant	Référence produit	Résistivité transverse (mΩ.cm)	Résistivité longitudinale (mΩ.cm)
BASF	1200-W	680	-
	LT 1400-W	500	-
	LT 2300-W	725	-
	LT 2500-W	550	-
	LT 1200-N	485	-
	LT 1300-N	2200	-
Toray	TGP-H030	80	-
	TGP-H060	80	5,8
	TGP-H090	80	5,6
	TGP-H120	80	4,7

TABLE I.4 – Résistivité électrique par la méthode à quatre pointes (Toray, 2009)

Fabricant	Référence produit	Conductivité transverse (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Conductivité longitudinale (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Toray	TGP-H030	-	-
	TGP-H060	1,7	21
	TGP-H090	1,7	21
	TGP-H120	1,7	21

TABLE I.5 – Conductivité thermique transverse et longitudinale (Toray, 2009)

ces mesures ci que celles effectuées au laboratoire mettent en évidence que les valeurs sont inférieures à celles fournies par Toray dans les fiches descriptives de leurs produits (Toray, 2009).

### I.3.c-iii Perméabilité

Mathias *et al.* (Mathias *et al.*, 2003) mesurent des coefficients de perméabilité dans l'épaisseur du papier Toray TGP-H060 non comprimé, grâce à la méthode de Gurley, de l'ordre de 5 à 10 Darcy, sachant que 1 Darcy équivaut à  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>. Le coefficient de perméabilité dans le plan mesuré pour ce même matériau, comprimé à 75 % de son épaisseur initiale, est du même ordre de grandeur.

Williams *et al.* (Williams *et al.*, 2004a) mesurent les coefficients de perméabilité transverse de différentes couches de diffusion. Il est à noter que les matériaux Toray TGP-H120 « in-house MPL » et E-Tek EFCG sont accompagnés d'une couche microporeuse. En effet, les couches de diffusion caractérisées et testées dans cet article semblent toutes contenir un revêtement hydrophobe et deux sont associées à une couche microporeuse (Toray TGP-H120 « in-house MPL » et E-Tek EFCG). Les valeurs mesurées sont résumées dans le tableau I.6.

GDL	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	Perméabilité transverse ( $\text{m}^2$ )
Toray TGP-H120 « in-house MPL »	380	$1,85 \cdot 10^{-12}$
Toray TGP-H120	361	$8,69 \cdot 10^{-12}$
SGL GDL10BA	381	$31 \cdot 10^{-12}$
SGL GDL10BB	419	$0,58 \cdot 10^{-12}$
E-Tek EFCG	190	$0,07 \cdot 10^{-12}$
E-Tek V3.1	381	$0,21 \cdot 10^{-12}$
E-Tek V2.20	381	$0,47 \cdot 10^{-12}$
E-Tek V2.11	381	$0,92 \cdot 10^{-12}$

TABLE I.6 – Coefficient de perméabilité transverse pour différentes couches de diffusion hydrophobes avec couche microporeuse (Williams *et al.*, 2004a)

En plus de trouver des mesures similaires à Williams *et al.* (Williams *et al.*, 2004a), Gostick *et al.* (Gostick *et al.*, 2006) enrichissent leurs mesures par des coefficients de perméabilité longitudinale en comprimant les supports de diffusion. Ces mesures de perméabilité dans le plan ont été effectuées dans deux directions du plan, ce qui leur permettent de mettre en évidence l'anisotropie dans le plan de certains matériaux (SGL GDL10BA et Ballard AvCarb P75). Grâce à des images MEB, ils en déduisent que ce comportement anisotrope est principalement dû à un alignement des fils de carbone. Cependant, même si les fils sont alignés, s'il existe une symétrie dans le plan, le matériau est plutôt qualifié comme isotrope. C'est le cas du tissu E-Tek par exemple.

### I.3.c-iv Diffusion

Pour qualifier les propriétés de transport des supports ou des couches de diffusion, les coefficients de perméabilité sont souvent donnés. Il est plus rare de trouver des mesures de coefficients de diffusion effectifs.

Utaka *et al.* (Utaka *et al.*, 2009) proposent une méthode de mesure nécessitant trois capteurs à oxygène et un mélange d'oxygène et d'azote. Le coefficient de diffusion effectif mesuré pour un support de diffusion ayant une structure de papier est de l'ordre de  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  tandis qu'il est de  $12 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour un support de diffusion ayant une structure de tissu. Ces mesures ont été effectuées à 22 °C et à 50 % d'humidité relative. A partir de leurs mesures, Utaka *et al.* en déduisent que la connaissance de la porosité ne suffit pas à déterminer les coefficients de diffusion effectifs des supports de diffusion. Ils soulignent qu'il est important de connaître la structure du matériau poreux, telle que la tortuosité.

Plus récemment, Zamel *et al.* (Zamel *et al.*, 2010) proposent une autre méthode utilisant une cellule de Loschmidt. Ils étudient d'une part l'influence de la température sur le coefficient de diffusion effectif du papier Toray TGPH 120 ne contenant aucun polymère fluoré. Ainsi, à 25 °C et à 0 % d'humidité relative, le coefficient de diffusion effectif mesuré est de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . D'autre part, ils étudient l'influence du chargement en polymère fluoré sur le coefficient de diffusion effectif du papier Toray TGPH 120. Les mesures données sont exprimées en fonction du ratio coefficient de diffusion effectif sur coefficient de

diffusion dans un milieu libre. Les valeurs de coefficient de diffusion effectif, fournies dans le tableau I.7, sont calculées à partir du coefficient de diffusion dans un milieu libre d'un mélange oxygène-eau / azote-eau ( $32,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Astrath et al., 2009).

Chargement en Téflon <sup>®</sup> (wt %)	$D_{eff}/D_{bulk}$	Diffusion effectif ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
0	0,325	$10,5 \cdot 10^{-6}$
10	0,280	$9,0 \cdot 10^{-6}$
20	0,238	$7,7 \cdot 10^{-6}$
30	0,192	$6,2 \cdot 10^{-6}$
40	0,136	$4,4 \cdot 10^{-6}$

TABLE I.7 – Coefficient de diffusion effectif du papier Toray TGPB 120 pour différents chargements en polymère fluoré (Zamel et al., 2010)

En comparant les mesures obtenues avec ceux calculés à partir des différentes corrélations proposées dans la littérature (Bruggeman, Tomadakis and Stırchos, Nam and Kaviany, etc...), Zamel *et al.* (Zamel et al., 2010) signalent l'importance des mesures car les corrélations ont tendance à surestimer les coefficients de diffusion.

### I.3.c-v Mouillabilité

Du fait des traitements hydrophobes, la mouillabilité des matériaux carbonés fréquemment utilisés est modifiée. Suivant le procédé utilisé et la répartition plus ou moins uniforme des dépôts, les supports de diffusion auront un caractère plus ou moins hydrophobe.

Gostick *et al.* (Gostick et al., 2009) effectuent des mesures de pression capillaire sur différents supports de diffusion avec différents chargements en PTFE, papier Toray et SGL avec ou sans PTFE. D'après eux, l'angle de contact de l'eau sur du graphite est de l'ordre de  $75^\circ$  à  $86^\circ$  tandis que l'angle de contact de l'eau sur du PTFE vaut entre  $108^\circ$  et  $112^\circ$ . De manière générale, un matériau est considéré comme hydrophobe lorsque l'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$ . Or, pour un milieu poreux tel qu'un support de diffusion, il faut tenir compte de la complexité de la géométrie du fait de la présence de pores. Par conséquent, les supports de diffusion sont caractérisés par une mouillabilité mixte, hydrophile par la présence du graphite et hydrophobe par la présence du PTFE (Gostick et al., 2009).

Par ailleurs, Parry et al. (Parry et al., 2010) concluent qu'à une température de  $66^\circ \text{C}$ , représentative d'un fonctionnement, les supports de diffusion possèdent plutôt un caractère hydrophile, malgré la présence de PTFE sur les échantillons.

### I.3.d Influence des supports de diffusion sur les performances en pile

Il existe très peu d'études qui s'intéressent uniquement à la structure du support de diffusion. En d'autres termes, dans la littérature, lorsqu'il existe une comparaison entre différents supports de diffusion, ces derniers sont hydrophobes et dotés d'une couche microporeuse. Or, la présence d'un revêtement hydrophobe et d'une couche microporeuse

modifie le comportement de ces matériaux vis-à-vis de l'eau et par conséquent les performances en pile. De plus, ces traitements hydrophobes ou ces couches microporeuses sont différents selon les supports de diffusion, ce qui rend encore plus difficile l'analyse sur l'effet du support de diffusion seul.

Bien que les comparaisons suivantes peuvent être remises en cause par la présence de ces deux éléments, les études de Williams *et al.* (Williams *et al.*, 2004a), Wilde *et al.* (Wilde *et al.*, 2009) et de Kitahara *et al.* (Kitahara *et al.*, 2008) montrent qu'en utilisant différents types de supports de diffusion, les performances en pile peuvent être complètement différentes (figure I.5). De ces différentes études, il est difficile de conclure sur l'origine de ces différences. Williams *et al.* (Williams *et al.*, 2004a) s'intéressent à la perméabilité des supports de diffusion, tandis que Kitahara *et al.* (Kitahara *et al.*, 2008) et Wilde *et al.* (Wilde *et al.*, 2009) se concentrent sur les propriétés de transport fluide.

Dans la figure I.5 et d'après les fiches d'informations des produits SGL, les supports 24BC et 25BC se distinguent par leur porosité, 76 % et 80 % respectivement, et les supports 24BC et 34BC se distinguent par leur épaisseur, 235  $\mu\text{m}$  et 315  $\mu\text{m}$ . Ces supports contiennent tous 5 wt % de PTFE et sont associés à une couche microporeuse. Le support 25BX<sub>10</sub> est identique au support 25BC exceptée la couche microporeuse. Cette dernière apporte un caractère hydrophile à la couche de diffusion par l'ajout de 10 wt % de fibres d'aluminosilicate (Wilde *et al.*, 2009).

De la figure I.5, malgré la présence du traitement hydrophobe, on peut déduire qu'en modifiant la structure du support de diffusion par sa porosité ou son épaisseur, les performances obtenues sont différentes. De plus, bien que les compositions des couches microporeuses des GDL 25BC et 25BX<sub>10</sub> diffèrent par leurs caractères hydrophobe et hydrophile, respectivement, il est difficile de conclure sur le gain apporté par la GDL 25BX<sub>10</sub> car la différence de tension à une densité de courant fixée est faible et peut ne pas être significative.

### I.3.e Conclusions

Parmi les fils de carbone existant sur le marché, le fil de carbone PAN haute résistance (HR) est le candidat retenu pour la fabrication des couches de diffusion. Il possède à la fois de bonnes propriétés électriques, thermiques et mécaniques, et finalement une bonne stabilité chimique.

Les supports de diffusion commercialisés utilisent différents procédés de fabrication, ce qui conduit à des structures différentes. Malheureusement, il est très difficile pour les fabricants de modifier aisément ces structures car leur procédé de fabrication est peu modulable et exige de modifier leurs machines sans garantie de résultats positifs.

C'est pourquoi il est difficile de trouver des études portant sur l'influence de la structure des supports de diffusion. Il est aussi très difficile de comprendre comment la structure du support de diffusion influence les performances en pile.

Certaines études se sont concentrées sur les mesures *ex-situ* des propriétés des couches de diffusion. Les méthodes de caractérisation mènent souvent à des mesures difficiles à relier avec les performances en pile.

## I.4 Traitement hydrophobe

Les supports de diffusion anodique et cathodique subissent un traitement hydrophobe. Du côté cathodique, le rôle du caractère hydrophobe est compréhensible car c'est à cette électrode que l'eau est produite (Li et al., 2008), (Mathias et al., 2003). La majorité de l'eau produite doit être évacuée de la cathode (Mathias et al., 2003). De plus, un tel traitement permet aussi d'éviter le noyage du côté anodique, notamment pendant les phases transitoires où l'humidité relative à l'anode peut être égale à 100 %. Le côté anodique est susceptible d'être noyé du fait de la répartition de l'eau au sein de l'AME et du transport des molécules d'eau.

### I.4.a Méthode de dépôt

Généralement, les supports de diffusion sont traités par voie aqueuse avec une suspension de polymère fluoré. Il peut s'agir soit du PTFE (PolyTetraFluoroEthylene), soit du FEP (Fluorinated Ethylene Propylene). Il se pourrait que selon certains cas, le FEP soit préféré pour ses meilleures propriétés électriques (Dupont, 2011). Néanmoins, ce polymère fluoré reste un isolant électrique. C'est ce qu'observent Wood *et al.* (Wood et al., 2002) sur les supports de diffusion SGL GDL10AA, ne possédant aucun traitement hydrophobe, et GDL10BA, contenant 5 wt % de PTFE dans le support. Sous une compression de  $100 \text{ N.cm}^{-2}$ , la résistivité électrique dans l'épaisseur est de  $4,8 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  pour le support GDL10AA tandis qu'elle vaut  $10 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  pour le support GDL10BA.

La méthode de dépôt la plus courante et la plus facile à mettre en place est l'imprégnation. Mathias *et al.* (Mathias et al., 2003) décrit cette méthode. Le support de diffusion est trempé dans une suspension aqueuse de PTFE. En égouttant le support, le surplus de PTFE est évacué. Le tout est ensuite passé au four afin d'éliminer les solvants et finalement, un traitement thermique à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  est effectué afin de faire fritter les particules de PTFE et ainsi, favoriser l'adhésion à la surface.

D'après Mathias et al. (Mathias et al., 2003), la répartition du PTFE dépend essentiellement des conditions de séchage. Une répartition de PTFE à la surface du support de diffusion est le résultat d'un séchage rapide. Tandis qu'un séchage lent favorise une répartition dans l'épaisseur du support. La figure I.12 montre la répartition différente du PTFE sur du papier Toray TGP-H060 selon la vitesse de séchage.



FIGURE I.12 – Répartition du fluor dans l'épaisseur du papier Toray TGP-H060 imprégné dans une suspension de polymère fluoré en fonction de la vitesse de séchage (Mathias et al., 2003)

D'autres méthodes de dépôt, telles que la pulvérisation ou avec un pinceau, peuvent être utilisés. Ces méthodes sont particulièrement intéressantes pour ne traiter qu'une seule face du support de diffusion (Mathias et al., 2003).

Selon la méthode de dépôt, le polymère fluoré peut être soit déposé en surface des fils de carbone, soit en surface du support de diffusion, soit dans le volume du support de diffusion (figure I.13 et figure I.14).

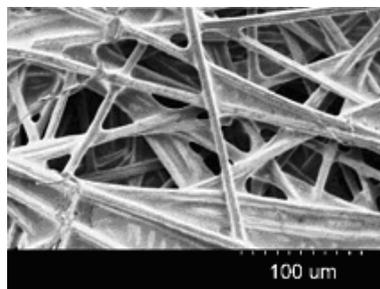


FIGURE I.13 – Répartition du polymère fluoré en surface du support de diffusion Toray TGP-H090 - Reprinted from (Lim and Wang, 2004), with permission from Elsevier

Pour obtenir un dépôt à la surface des fils, un traitement plasma sera privilégié. C'est ce qu'effectuent Lee *et al.* (Lee et al., 2009) sur un tissu de carbone de Taiwan Carbon Technology Co., Ltd. (AFC). La figure I.15 illustre la répartition du dépôt à la surface des fils de carbone.

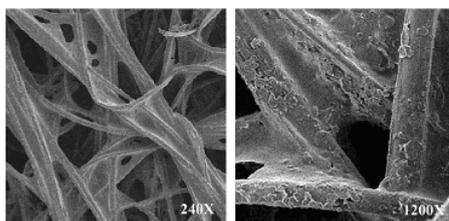


FIGURE I.14 – Répartition du polymère fluoré dans le volume du support de diffusion SGL GDL10BA - reproduction avec permission de (Wood et al., 2002)

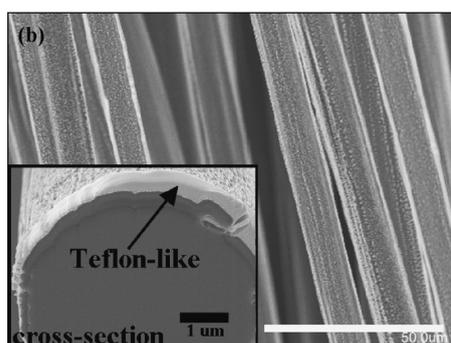


FIGURE I.15 – Répartition du dépôt hydrophobe, obtenu par un traitement plasma de  $\text{CHF}_3$ , à la surface des fils de carbone - Reprinted from (Lee et al., 2009), with permission from Elsevier

#### I.4.b Influence du chargement en polymère fluoré sur les performances en pile

Il existe plusieurs études sur l'influence du chargement en polymère fluoré dans le support de diffusion sur les performances en pile (Kitahara et al., 2008) (Lim and Wang, 2004) (Lin and Nguyen, 2005) (Yan et al., 2007). Parmi les cas présentés dans le tableau I.8 récapitulatif des conditions opératoires utilisées dans ces études, il est à noter qu'un cas présente un support de diffusion accompagné d'une couche microporeuse à la cathode.

Malgré tout, avec ou sans couche microporeuse, ces études mettent en évidence l'existence d'un chargement optimal en polymère fluoré. A priori, on pourrait penser que plus il y a polymère fluoré, plus le support sera hydrophobe. L'eau liquide serait donc plus facilement évacuée, ce qui mènerait à des densités de courant atteintes plus importantes.

Or, en faisant varier la quantité de FEP dans le support de 10 wt % à 30 wt %, Lim et Wang (Lim and Wang, 2004) et Yan et al. (Yan et al., 2007) observent que les performances sont meilleures pour le support de diffusion Toray TGP-H090 contenant 10 wt %. Par des observations MEB, Lim et Wang (Lim and Wang, 2004) montrent qu'en rajoutant du FEP, les pores du support de diffusion sont bouchés (figure I.13).

Lin et Nguyen (Lin and Nguyen, 2005) testent des supports commerciaux avec différents chargements en polymère fluoré. A la différence de Lim et Wang (Lim and Wang, 2004) et Yan et al. (Yan et al., 2007), ces supports de diffusion hydrophobes sont issus des fabri-

cants de GDL et contiennent un chargement de 10 wt % à 30 wt % en polymère fluoré. Ainsi, pour le papier Toray TGP-H090, Lin et Nguyen (Lin and Nguyen, 2005) observent une amélioration des performances lorsque la quantité de PTFE augmente jusqu'à 20 wt % (figure I.16). Au-delà, les performances diminuent. Tandis que pour le support de diffusion SGL GDL30, plus le chargement en polymère fluoré augmente, meilleures sont les performances (figure I.17). Le chargement optimal n'est donc pas le même selon le support de diffusion et/ou le dépôt effectué.



FIGURE I.16 – Courbes de polarisation pour différents chargements en polymère fluoré dans le support Toray TGP-H090 (▲ : 10 wt %, ● : 20 wt %, ■ : 30 wt %) (Lin and Nguyen, 2005)

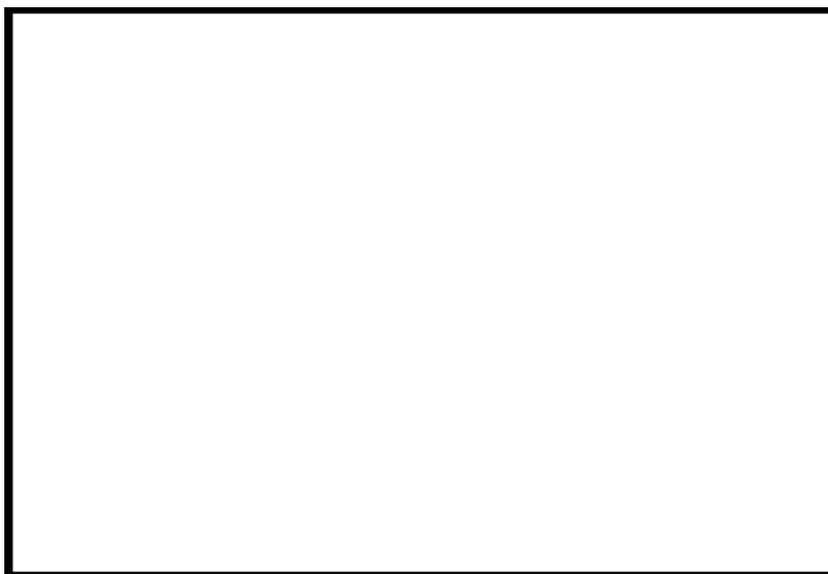


FIGURE I.17 – Courbes de polarisation pour différents chargements en polymère fluoré dans le support SGL GDL30 (▲ : 10 wt %, ● : 20 wt %, ■ : 30 wt %) (Lin and Nguyen, 2005)

Référence bibliographique	(Kitahara et al., 2008)	(Lim and Wang, 2004)	(Lin and Nguyen, 2005)	(Yan et al., 2007)
GDL anode	SGL GDL25	Toray TGP-H090	SGL GDL30 series ou Toray TGP-H090	Toray TGP-H090
Chargement en polymère fluoré anode	0 wt %, 5 wt %, 10 wt %, 20 wt %	30 wt %	10 wt %, 20 wt %, 30 wt %	10 wt %, 20 wt %, 30 wt %
Microporeux anode	non	non	non	non
GDL cathode	SGL GDL24	Toray TGP-H090	SGL GDL30 series ou Toray TGP-H090	Toray TGP-H090
Chargement en polymère fluoré cathode	5 wt %	10 wt %, 30 wt %	10 wt %, 20 wt %, 30 wt %	10 wt %, 20 wt %, 30 wt %
Microporeux cathode	oui	non	non	non
Pression absolue	1 bar	3 bar	1 bar + pertes de charge	1 bar
Température cellule	75 °C	80 °C	60 °C	65 °C
Humidité relative ou température bulleur anode	100 %	95 °C	80 °C	80 °C
Humidité relative ou température bulleur cathode	10 %	90 °C	30 °C	70 °C
Débit gaz d'alimentation anode (H <sub>2</sub> )	70 % utilisation	s=1,7 à 1 A/cm <sup>2</sup>	s=1 à 2,5 A/cm <sup>2</sup>	s=1,5
Débit gaz d'alimentation cathode (Air)	60 % utilisation	s=2,1 à 1 A/cm <sup>2</sup>	s=1 à 3 A/cm <sup>2</sup> (SGL) ou 4 A/cm <sup>2</sup> (Toray)	s=2

TABLE I.8 – Tableau récapitulatif des conditions des tests des GDL dans (Kitahara et al., 2008) (Lim and Wang, 2004) (Lin and Nguyen, 2005) (Yan et al., 2007)

### I.4.c Conclusions

Historiquement, les gaz d'alimentation étaient hydratés à 100 % d'humidité relative afin d'hydrater au mieux la membrane. C'est pourquoi, les supports de diffusion, côté anodique et côté cathodique, sont souvent traités de façon hydrophobe afin d'éviter le noyage des pores, notamment à des densités de courant élevées. Or, le rôle du traitement hydrophobe n'est pas clair

Selon la méthode de dépôt, la quantité de polymère fluoré déposé et les conditions de séchage, la répartition des zones hydrophiles / hydrophobes est plus ou moins bénéfique à la pile. Par exemple, si les dépôts sont effectués par imprégnation et selon la quantité déposée, les pores du support de diffusion peuvent être bouchés.

De toutes les études existantes dans la littérature, il est relativement difficile de conclure sur le meilleur chargement en polymère fluoré qui permette d'accéder aux meilleures performances. En effet, cette valeur dépend fortement du type de support, de la méthode de dépôt et des conditions opératoires. Néanmoins, dans la majorité des cas, le chargement optimal est compris entre 10 wt % et 20 wt %.

## I.5 Couche microporeuse

D'après Gottesfeld et Zawodzinski ([Gottesfeld and Zawodzinski, 1997](#)), c'est en 1986 par le développement des piles PAFC lorsque la couche catalytique est déposée sur le support de diffusion que la première couche microporeuse apparaît. Le support de diffusion est prétraité avec un mélange de carbone et de PTFE (figure I.18).



FIGURE I.18 – Développement de la première couche microporeuse sur un tissu de carbone - image de ([Gottesfeld and Zawodzinski, 1997](#)) modifiée

Généralement, le dépôt de la couche microporeuse sur le support de diffusion est effectué une fois que le traitement thermique du traitement hydrophobe du support est terminé.

Le support de diffusion, hydrophobe et avec une couche microporeuse, subit un autre traitement thermique afin d'évaporer les solvants utilisés dans l'encre du microporeux et d'améliorer l'adhésion de la couche microporeuse sur le support de diffusion.

Dans ce qui suit, seules les études reliant la formulation des couches microporeuses aux performances en pile seront étudiées. Néanmoins, il existe quelques études se concentrant sur la formulation des dispersions des couches microporeuses (Furuya and Mineo, 2007).

### I.5.a Intérêt de la couche microporeuse

Dans la majorité des études, les essais en pile montrent que le microporeux permet d'augmenter les performances (Park et al., 2006) (Karan et al., 2007), de réduire les dispersions dues au support (Qi and Kaufman, 2002), (Park et al., 2004) et d'améliorer la durée de vie des AME (Yan et al., 2007), (Kundu et al., 2008). Chacun propose des explications pour le rôle du microporeux. Par exemple, Williams *et al.* (Williams et al., 2004a) et Mathias *et al.* (Mathias et al., 2003) affirment que la couche microporeuse apporte la taille de pores et l'hydrophobicité adéquates pour éviter le noyage. De plus, elle améliore le contact électrique entre la couche active et le support de diffusion car elle permet d'augmenter le nombre de points de contact électrique.

En ce qui concerne la compréhension du rôle de la couche microporeuse vis-à-vis de la gestion de l'eau, très peu d'expériences ont été menées. Karan *et al.* (Karan et al., 2007) analysent, via un modèle, sa fonction dans la gestion de l'eau. Ils étudient le rôle de la couche microporeuse par rapport aux phénomènes d'électro-osmose ou de rétro-diffusion. Malheureusement, les mesures effectuées, n'étant pas assez précises, ne permettent pas de conclure car les mesures sont noyées dans le bruit.

En fonction de la représentation physique que chacun se fait du fonctionnement de la pile, plusieurs modèles tentent d'apporter une réponse. Malheureusement, les explications sont souvent contrastées.

Malgré des performances améliorées avec des supports de diffusion contenant une couche microporeuse, cette dernière modifie certaines propriétés physiques de la couche de diffusion. Wood *et al.* (Wood et al., 2002) et Wilde *et al.* (Wilde et al., 2004) constatent que la perméabilité transverse diminue avec la présence de cette couche. D'après eux, ceci est probablement dû à la diminution de la taille des pores. Par ailleurs, Wilde *et al.* (Wilde et al., 2004) observent une augmentation des résistivités électriques. Ceci peut se comprendre par la présence de PTFE dans le microporeux, qui est un isolant électrique (Figure I.19).

Ces questions sur le rôle du microporeux restent encore ouvertes. Malgré cela, de nombreuses équipes se sont intéressées à la composition et aux techniques de fabrication et de dépôt de cette couche. Dans ce qui suit, ces études expérimentales seront analysées pour tenter de comprendre au mieux les fonctions que le microporeux remplit, bien qu'il soit difficile d'isoler l'effet de chaque composant.

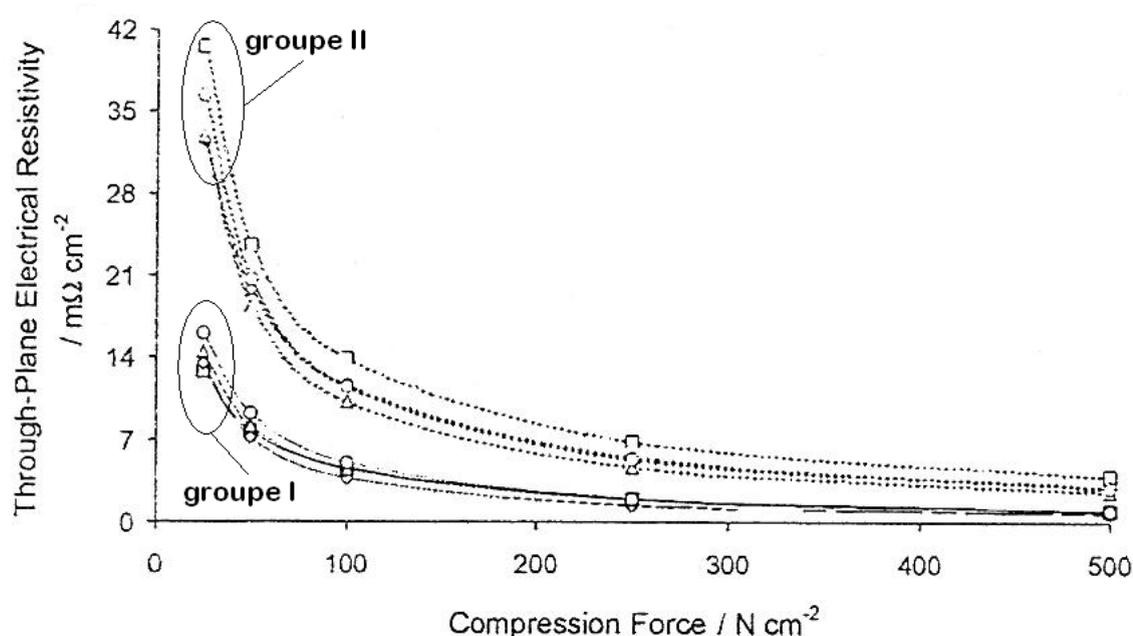


FIGURE I.19 – Résistivité électrique des supports SGL en fonction de la force de compression - groupe I : sans traitement hydrophobe, sans couche microporeuse - groupe II : avec 5 wt % PTFE dans le support et une couche microporeuse - (□) GDL10 series, (◇) GDL20 series, (△) GDL30 series, (○) GDL31 series - reproduction avec permission de (Wilde et al., 2004)

### I.5.b Influence du chargement en polymère fluoré de la couche microporeuse sur les performances en pile

Si nous supposons que la couche microporeuse joue un rôle sur la gestion de l'eau, alors le compromis se fait entre le transport des gaz et l'hydratation de la membrane. Les tendances des courbes de polarisation vis-à-vis du chargement en polymère fluoré sont différentes. Il existe un optimum de chargement en polymère fluoré.

Park *et al.* (Park et al., 2008) et Chen *et al.* (Chen et al., 2008) font varier le chargement de PTFE de 10 wt % à 40 wt %. Ils observent que la densité de courant limite augmente lorsque la quantité de PTFE augmente jusqu'à un optimum (20 wt % et 30 wt % PTFE respectivement). Au-delà, la densité de courant limite diminue (Figure I.20). Park *et al.* émettent l'hypothèse que cet optimum correspond à une répartition adéquate de l'eau entre la couche active et le support de diffusion. Par des mesures de porosimétrie mercure et après calculs, ils s'aperçoivent que le diamètre de pore moyen diminue lorsque le chargement en PTFE augmente. En d'autres termes, le PTFE vient réduire la taille des pores, ce qui limite l'accès des gaz. Yan *et al.* (Yan et al., 2007) quant à eux, font varier le chargement en FEP entre 10 wt % et 30 wt %. Ils remarquent que, pour une tension supérieure à 0,45 V, le chargement optimal est aussi de 20 wt %. Par contre, la densité de courant limite maximale est obtenue avec le chargement le plus faible en FEP, soit 10 wt % (Figure I.21).

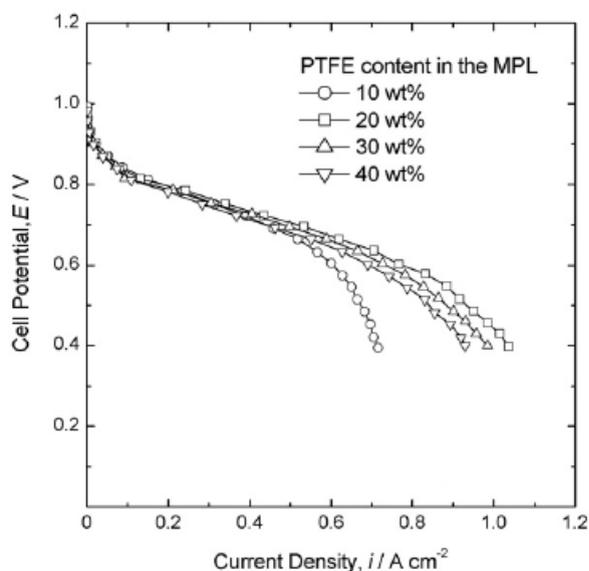


FIGURE I.20 – Courbes de polarisation pour différents chargements en PTFE dans la couche microporeuse - Reprinted from (Park et al., 2008), with permission from Elsevier

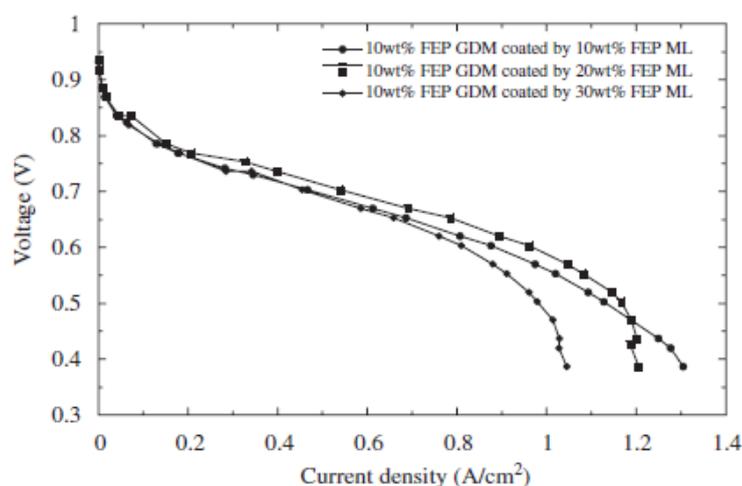


FIGURE I.21 – Courbes de polarisation pour différents chargements en FEP dans la couche microporeuse - Reprinted from (Yan et al., 2007), with permission from Elsevier

### I.5.c Influence du chargement en carbone dans la couche microporeuse sur les performances en pile

Comparativement au chargement en polymère fluoré dans le microporeux, beaucoup plus d'équipes se sont intéressées à la variation du chargement en carbone (Chen et al., 2008) (Jordan et al., 2000b) (Paganin et al., 1996) (Park et al., 2006) (Yan et al., 2007), souvent considéré comme étant l'épaisseur du microporeux.

Jordan *et al.* (Jordan et al., 2000b) font varier le chargement en carbone de  $0,7 \text{ mg.cm}^{-2}$  à  $2,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Selon le comburant utilisé (oxygène pur ou air), il existe un chargement optimal en carbone différent. Ils affirment par ailleurs que si la composition en carbone

n'est pas adaptée, alors la couche microporeuse engendre des pertes électriques ou ioniques.

Yan *et al.* (Yan *et al.*, 2007) et Paganin *et al.* (Paganin *et al.*, 1996) arrivent à la même conclusion, à partir d'études paramétriques. Chen *et al.* (Chen *et al.*, 2008) observent eux aussi un optimum mais beaucoup plus faible que les auteurs précédents, de l'ordre de  $0,9 \text{ mg.cm}^{-2}$ . Park *et al.* (Park *et al.*, 2006) constatent, une fois de plus, qu'il existe un chargement optimal mais expliquent cet optimum par un aspect fluïdique et non électrique. Grâce à des mesures de porosimétrie mercure, ils constatent que plus la quantité de carbone augmente, plus le volume de micropores est important. Le volume adéquat correspondrait alors à un équilibre entre transport de gaz et transport de l'eau liquide.

#### I.5.d Effet du noir de carbone utilisé

En changeant de type de noir de carbone, la distribution des tailles de pores au sein du microporeux est modifiée. Le tableau I.9 donne la taille des particules et la surface spécifique de différents types de noir de carbone.

Dans leurs études, Jordan *et al.* (Jordan *et al.*, 2000a), Wang *et al.* (Wang *et al.*, 2006), Passalacqua *et al.* (Passalacqua *et al.*, 2001) et Yu *et al.* (Yu *et al.*, 2005) comparent différents types de carbone et analysent les performances par rapport à la distribution des tailles de pores au sein du microporeux, mesurée par porosimétrie mercure. Selon le type de carbone utilisé et la méthode de fabrication suivie, les agglomérats formés après dépôt et traitement thermique peuvent être de taille différente. Dans l'ensemble, les meilleures performances sont obtenues avec le noir d'acétylène (Acetylene Black). La figure I.22 montre les performances obtenues à partir du noir d'acétylène et du Vulcan XC-72R. Le noir de carbone permet à la fois d'obtenir une tension plus importante pour une même densité de courant et d'atteindre une densité de courant plus élevée. Ils associent ce gain de performance pour le noir d'acétylène à sa structure (densité et porosité plus faibles), différente du Vulcan XC-72R.

Type de carbone	Taille de particule (nm)	Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Référence bibliographique
Acetylene Black (AB)	42,0	62,0	(Wang <i>et al.</i> , 2006)
Vulcan XC-72R	30	254	(Yu <i>et al.</i> , 2005)
Black Pearls 2000	15,0	1501,8	(Wang <i>et al.</i> , 2006)
Asbury Graphite 850	-	13	(Passalacqua <i>et al.</i> , 2001)
Shawinigan Acetylene Black	-	70	(Passalacqua <i>et al.</i> , 2001)
Mogul L	-	140	(Passalacqua <i>et al.</i> , 2001)
Ketjenblack EC-600JD	34	1270	(Yu <i>et al.</i> , 2005)
Denka	35	68	(Yu <i>et al.</i> , 2005)

TABLE I.9 – Taille de particule et surface spécifique de différents types de carbone

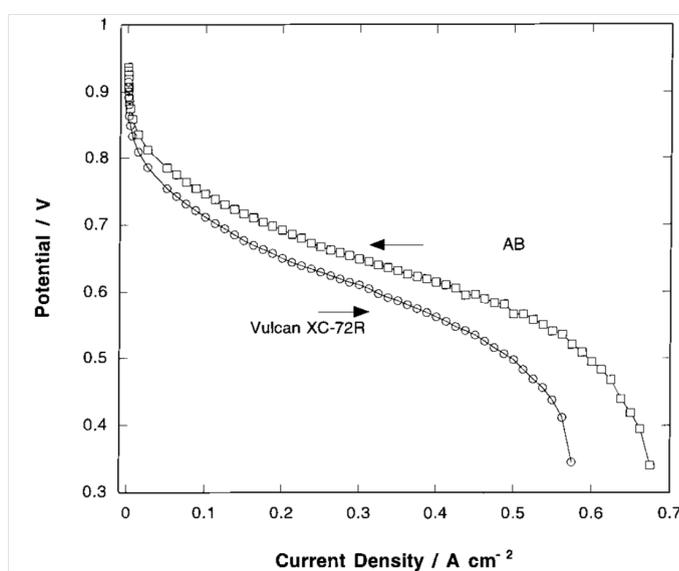


FIGURE I.22 – Courbes de polarisation pour des microporeux contenant du Vulcan XC-72R et du noir d'acétylène (AB) - Reprinted from (Jordan *et al.*, 2000a), with permission from Elsevier

### I.5.e Influence de la méthode de fabrication et de dépôt

Habituellement, les couches microporeuses sont élaborées en mélangeant les particules de carbone avec une suspension de polymère fluoré et un solvant, souvent de l'alcool. Yu *et al.* (Yu *et al.*, 2005) et Chen *et al.* (Chen *et al.*, 2008), quant à eux, préparent un mélange de poudre de carbone et de poudre de PTFE. C'est la méthode par voie sèche. Ces deux méthodes de fabrication mènent à des structures de microporeux différentes, ce qui engendre des propriétés physiques différentes (figure I.23).

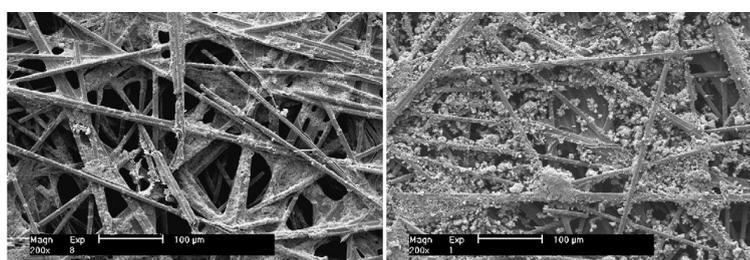


FIGURE I.23 – Images MEB de microporeux enduits sur du papier Toray TGP-H060 obtenus a) par voie humide b) par voie sèche (chargement en carbone :  $0,1 \text{ mg.cm}^{-2}$  - chargement en PTFE : 30 wt %) - Reprinted from (Chen *et al.*, 2008), with permission from Elsevier

Dans leur étude, Chen *et al.* (Chen *et al.*, 2008) comparent ces deux voies de fabrication. Par voie humide, le mélange carbone-PTFE pénètre à l'intérieur des pores du support de diffusion et les bouche. Tandis que par voie sèche, le mélange forme des billes et, en pénétrant à l'intérieur des pores du support, vient réduire la taille des pores sans les boucher. Ceci permet d'expliquer les meilleures performances obtenues par voie sèche I.24.

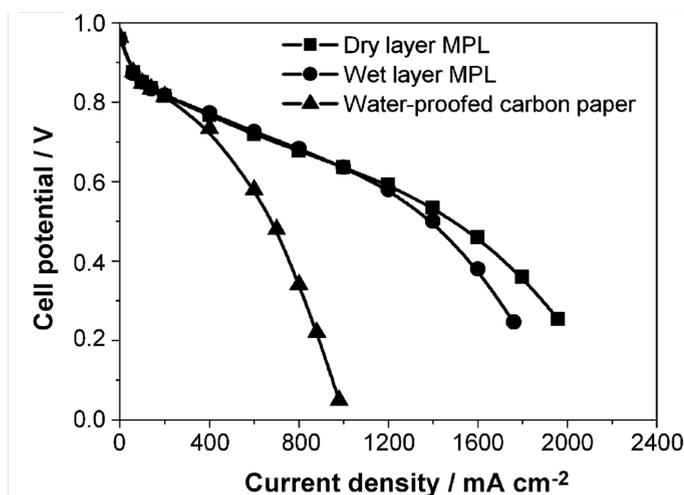


FIGURE I.24 – Comparaison des performances de supports de diffusion sans couche microporeuse (▲) et avec couche microporeuse obtenues par voie sèche (■) et par voie humide (●) - Reprinted from (Chen et al., 2008), with permission from Elsevier

### I.5.f Conclusions

Bien qu'il existe de nombreuses études sur la couche microporeuse, son rôle reste toujours incompris et fait l'objet de deux hypothèses :

- elle permet une meilleure hydratation de la membrane tout en évitant le noyage et/ou
- elle permet de réduire les résistances de contact entre couches catalytiques et supports de diffusion

Si la composition de la couche microporeuse est adaptée au support, alors les performances sont améliorées par rapport à un support de diffusion hydrophobe. Néanmoins, l'élaboration de la couche microporeuse ne sera pas abordée dans cette thèse.

## I.6 Conclusions

Ce chapitre a permis d'introduire les termes ou le vocabulaire utilisé tout au long de cette étude. Le principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC et son architecture ont été décrits.

Du fait des directives gouvernementales, la majorité des recherches menées sur les piles à combustible PEMFC sont axées autour de la réduction des coûts et de l'augmentation de la durée de vie. Cela se fait principalement par le développement d'une membrane alternative et par la réduction de quantité de platine. Or, d'autres solutions existent, telles que le développement de nouveaux supports de diffusion, dont le coût représente à ce jour environ 17 % du coût d'un système opérationnel.

L'état de l'art fait sur les couches de diffusion, soit sur les supports de diffusion possédant un caractère hydrophobe et / ou une couche microporeuse met en évidence plusieurs éléments.

Tout d'abord, afin d'identifier les propriétés idéales qu'une couche de diffusion doit posséder, des mesures *ex-situ* ont été effectuées sur les différentes couches de diffusion commercialisées. Malheureusement, ces mesures sont rarement reliées aux performances en pile.

Ensuite, il existe très peu d'études concernant les supports de diffusion seuls, et plus particulièrement sur l'influence de la structure du support de diffusion sur les performances en pile car les différents procédés de fabrication sont difficiles à modifier. La majorité des études se concentrent sur le traitement hydrophobe et sur les couches microporeuses. Or, à ce jour, le rôle du traitement hydrophobe et de la couche microporeuse restent mal compris.

Le but de ce premier chapitre a été de montrer que le support de diffusion est un composant important constituant une pile PEMFC. De plus, il est possible d'améliorer les performances et de réduire les coûts de fabrication en modifiant sa structure. Finalement, très peu d'études se sont concentrées sur l'influence de la structure du support de diffusion seul, sans traitement hydrophobe ni couche microporeuse.

Par conséquent, ce travail de thèse va se focaliser sur l'effet de la structure du support de diffusion sur les performances en pile, lors d'un fonctionnement à faible humidité relative et plus particulièrement dans des conditions de fonctionnement représentatives de l'application transport. L'objectif de ce travail est de développer un support de diffusion montrant des performances supérieures à un produit commercial. Pour cela, un procédé de fabrication spécifique a été adopté. Ce dernier est décrit dans le chapitre II.



## Chapitre II

---

# Supports de diffusion HEXCEL - Fabrication et performances du support de référence - Comparaison avec les performances du Freudenberg H2315

### SOMMAIRE

---

II.1	INTRODUCTION . . . . .	38
II.2	PROCÉDÉ DE FABRICATION DES SUPPORTS DE DIFFUSION HEXCEL . . . . .	38
II.2.a	Fabrication d'un pli de carbone . . . . .	38
II.2.b	Fabrication d'une nappe de carbone . . . . .	39
II.2.c	Procédé d'aiguilletage . . . . .	40
II.2.d	Désensimage . . . . .	42
II.2.e	Conclusions . . . . .	44
II.3	DIFFICULTÉS RENCONTRÉES LORS DE LA FABRICATION . . . . .	44
II.3.a	Etallement ou superposition des filaments de carbone . . . . .	44
II.3.b	Choix des paramètres d'aiguilletage . . . . .	45
II.3.c	Qualification des zones correctement aiguilletées . . . . .	46
II.3.d	Conclusions . . . . .	47
II.4	PERFORMANCES EN PILE . . . . .	47
II.4.a	Description de la cellule de test et conditions opératoires . . . . .	47
II.4.b	Courbes de polarisation . . . . .	51
II.4.c	Exemple du support de référence HEXCEL - Essais de reproductibilité . . . . .	52
II.4.d	Conclusions . . . . .	56
II.5	POSITIONNEMENT DU SUPPORT DE RÉFÉRENCE HEXCEL PAR RAPPORT AU SUPPORT DE DIFFUSION COMMERCIAL FREUDENBERG SÉRIE H2315 . . . . .	57
II.5.a	Comparaison sur des supports non hydrophobes - Freudenberg H2315 . . . . .	57
II.5.b	Effet du PTFE® à l'anode - Freudenberg H2315T10A . . . . .	59
II.5.c	Conclusions . . . . .	60
II.6	CONCLUSIONS . . . . .	60

---

## **II.1 Introduction**

Les procédés de fabrication des supports de diffusion commerciaux ont brièvement été décrits dans le précédent chapitre. Ces procédés de fabrication donnent accès à des structures distinctes mais difficiles à modifier.

Le but de ce second chapitre est d'arriver à comprendre l'intérêt de développer des supports de diffusion différents de ceux de l'état de l'art. Grâce à la flexibilité du nouveau procédé de fabrication adopté, il est plus aisé de modifier la structure des supports de diffusion.

Ainsi, le vocabulaire utilisé sera défini et le procédé de fabrication sera décrit.

Une attention particulière sera portée à la difficulté de fabriquer des échantillons donnant accès à des performances reproductibles.

Ensuite, le protocole expérimental et les conditions opératoires suivies pour caractériser ces matériaux en pile seront abordés. L'objectif principal de la thèse étant de développer un support de diffusion pour un fonctionnement à faible humidité relative, la majeure partie du travail a consisté à caractériser les performances de ces matériaux lors de leur fonctionnement en pile et d'analyser les écarts mesurés. C'est pourquoi la démarche a consisté à fixer quelques paramètres de fabrication afin d'obtenir un support de référence. Les performances de ce dernier ont été obtenues sur plusieurs cellules afin de définir des critères de reproductibilité.

Enfin, le support de référence est comparé à un support commercial, feutre Freudenberg H2315, afin de situer ses performances par rapport à un produit existant sur le marché.

## **II.2 Procédé de fabrication des supports de diffusion HEXCEL**

Les supports de diffusion mis en œuvre lors de la thèse sont issus de la fabrication des matériaux composites. Il s'agit de nappes de carbone. Ces dernières sont fabriquées à partir de fils de carbone enrobés d'une résine époxy. Comme défini et déjà annoncé dans le chapitre I, les fils de carbone utilisés lors de cette étude sont les fils de carbone PAN HR.

### **II.2.a Fabrication d'un pli de carbone**

Le pli est l'entité de base pour former une nappe de carbone. Il est obtenu en étalant uniformément des fils de carbone. Il s'agit d'une nappe unitaire de fils de carbone et est aussi appelé nappe unidirectionnelle. Pour cela, plusieurs types de fils de carbone peuvent être utilisés : 1K à 410K. L'utilisation de fils 48K, par exemple, est un avantage important par rapport aux autres procédés de fabrication de couches de diffusion. En effet, un fil de

carbone 48K est moins coûteux qu'un fil 1K.

Par ailleurs, toujours d'un point de vue économique, les fils de carbone utilisés sont les fils HR (Haute Résistance). En fonction du type de fils utilisés et de l'étalement, le grammage d'un pli peut varier de  $50 \text{ g.m}^{-2}$  à  $125 \text{ g.m}^{-2}$ . L'épaisseur d'un pli variera alors de  $50 \mu\text{m}$  à  $125 \mu\text{m}$  environ.

Tout au long de cette étude, les plis utilisés ont un grammage de  $50 \text{ g.m}^{-2}$  et ont été obtenus par étalement de fils de carbone 12K. La figure II.1 représente un pli de  $50 \text{ g.m}^{-2}$ .

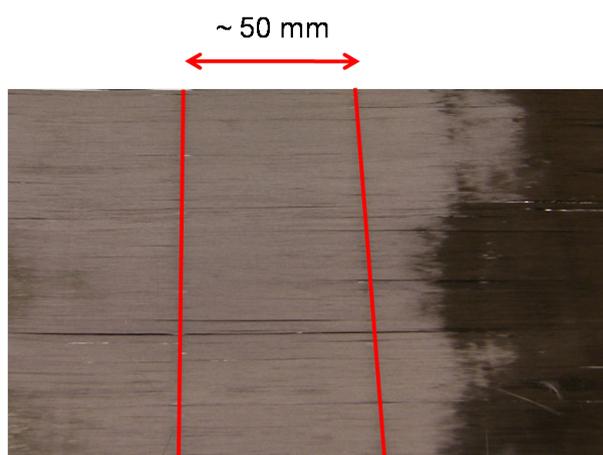


FIGURE II.1 – Pli de carbone possédant un grammage de  $50 \text{ g.m}^{-2}$

Pour pouvoir manipuler un pli, il est nécessaire de solidariser les fils les uns aux autres. Pour cela, comme l'illustre la figure II.2 des fils thermofusibles sont placés perpendiculairement à la direction des fils, tous les 50 mm environ.

Les fils de carbone étant constitués de plusieurs filaments, il est à noter qu'un pli est donc constitué d'un ensemble de filaments juxtaposés les uns à côté des autres.

### II.2.b Fabrication d'une nappe de carbone

Pour fabriquer une nappe de carbone, plusieurs plis sont drapés. Le drapage consiste à superposer plusieurs plis en choisissant le grammage de chaque pli, le nombre de plis et la disposition des plis entre eux, plus particulièrement leur orientation relative. Par exemple, comme le montre la figure II.3, un empilement  $0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$  est constitué de quatre plis orientés respectivement à  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $90^\circ$  puis  $0^\circ$ .

Dans l'optique de réduire la résistance électrique due à l'épaisseur des nappes, il est préférable d'utiliser un grammage de pli le plus faible possible. Ainsi, le grammage  $50 \text{ g.m}^{-2}$  sera privilégié. Pour cette même raison, le nombre de plis sera le plus petit possible.

Par ailleurs, la fabrication des nappes de carbone impose de respecter une condition de symétrie planaire afin de maintenir de bonnes propriétés mécaniques.

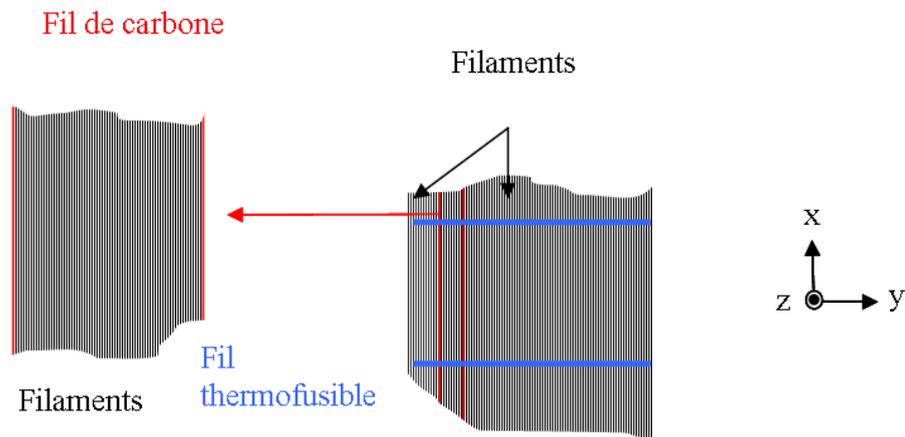


FIGURE II.2 – Schéma illustrant la structure d'un pli après étalement des fils et mise en place de fils thermofusibles

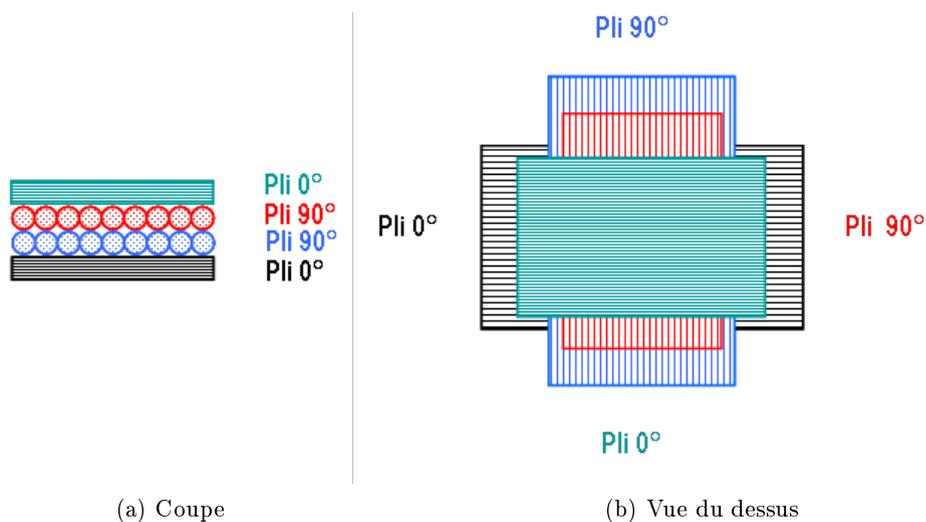


FIGURE II.3 – Drapage des nappes 0°/90°/90°/0°

### II.2.c Procédé d'aiguilletage

Une fois le drapage des nappes de carbone effectué, ces dernières subissent un traitement mécanique, nommé aiguilletage, qui permet de solidariser les plis entre eux et de pouvoir les manipuler avec plus d'aisance. L'aiguilletage consiste en l'enchevêtrement de filaments de carbone (figure II.4), issus des différents plis de carbone, grâce aux mouvements de va-et-vient d'aiguilles contenant des barbes (figure II.6).

Pour cela, une machine à aiguilleter est associée à une planche contenant un certain nombre d'aiguilles, de longueur déterminée. Les aiguilles peuvent avoir une section de forme différente : circulaire ou triangulaire.

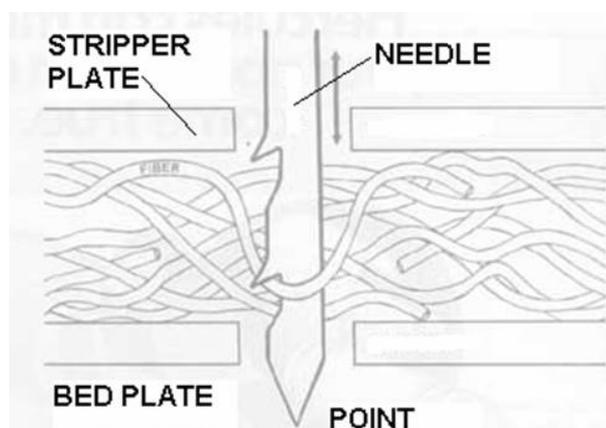


FIGURE II.4 – Illustration de l'enchevêtrement de filaments pendant le mouvement de va-et-vient des aiguilles - reproduction avec permission de L. Wadsworth ([Kamath et al., 2004](#))

Dans le cas particulier des supports de diffusion étudiés, une machine à aiguilleter ASSELIN (figure II.5) et une planche de 4000 aiguilles SINGER par mètre d'aiguilleuseuse (figure II.10) ont été utilisées. Les aiguilles ont une base de forme triangulaire et sont longues de 88,9 mm. Sur chaque aiguille, les barbes ou crochets sont disposés de façon hélicoïdale autour de la base et sont espacés de 2,1 mm (figure II.6). Selon la profondeur de pénétration imposée, un certain nombre de barbes pénètrent la nappe drapée. Par ailleurs, la vitesse de pénétration et la vitesse d'avancement de la nappe sont fixées. Ceci permet de contrôler le nombre de pénétrations d'aiguilles dans la nappe drapée.

Les paramètres d'aiguilletage choisis : profondeur de pénétration et densité de coups, font l'objet du paragraphe II.3.b.i.



FIGURE II.5 – Machine à aiguilleter ASSELIN utilisée lors de la fabrication des supports de diffusion HEXCEL

Il est à noter que cette étape n'est pas nécessaire dans tous les cas. Cependant, si l'étape d'aiguilletage est supprimée, il faut la remplacer par un autre moyen de solidarisation qui permette de manipuler les nappes de carbone sans les détruire. Une autre méthode, mettant en œuvre l'utilisation d'une résine, sera proposée et discutée dans le paragraphe IV.5.

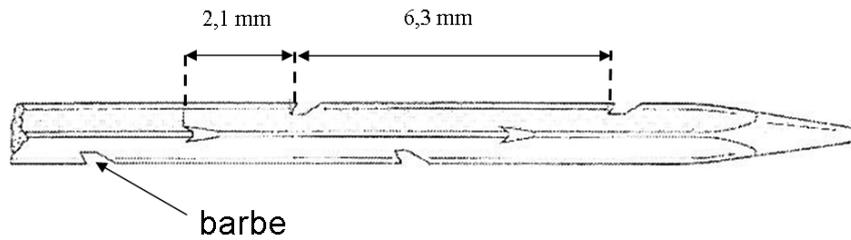


FIGURE II.6 – Schéma et dimensions d'une aiguille SINGER type 15x18x32 3,5 BL RB 30 A06/15

A contrario, il est possible de procéder à l'aguilletage des nappes sur chaque face extérieure. Ceci est, une fois de plus, détaillé et analysé dans le paragraphe IV.5.

#### II.2.d Désensimage

Jusqu'ici, les fils utilisés sont enrobés d'une résine époxy. Cette dernière sert à renforcer mécaniquement le fil, ce qui permet alors de le manipuler sans le fragiliser. Or, comme le montrent les mesures de conductivité électrique du tableau II.1, cet enrobage réduit considérablement la conductivité électrique des fils de carbone. Les valeurs de conductivité électrique pour un matériau constitué de fils de carbone enrobés sont bien trop faibles pour une utilisation en pile. Il faut donc éliminer cette résine, encore appelée ensimage.

	Conductivité électrique dans le plan (S.m <sup>-1</sup> )	Conductivité électrique dans l'épaisseur (S.m <sup>-1</sup> )
Avec résine époxy	2768 ± 777	0,96 ± 0,1
Sans résine époxy	17213 ± 8466	47 ± 18

TABLE II.1 – Comparaison de mesures *ex-situ* de conductivité électrique, dans le plan et dans l'épaisseur, pour un support constitué de 4 plis de 50 g.m<sup>-2</sup> orientés 0°/90°/90°/0° à 1 MPa

Par ailleurs, la présence des fils thermofusibles n'est pas souhaitée en pile car nul ne sait s'ils sont bénéfiques ou néfastes pour le fonctionnement de la pile.

Pour éliminer ces deux éléments, la résine époxy et les fils thermofusibles, un traitement thermique est effectué. Le protocole de ce traitement thermique a été choisi pour deux raisons principales. Tout d'abord, il est inspiré du traitement thermique déterminé empiriquement et utilisé au laboratoire pour « fritter » le PTFE<sup>®</sup> rajouté lors du traitement hydrophobe et utilisé pour la couche microporeuse. L'idée est de ne procéder qu'à un unique traitement thermique permettant à la fois de « fritter » le polymère fluoré présent dans les traitements hydrophobes et les couches microporeuses. Ceci permet ainsi de supprimer une étape de traitement thermique, énergivore et économiquement désavantageuse.

Ensuite, d'après une étude interne de chez HEXCEL, la résine époxy ne peut être éliminée qu'avec des rampes et des paliers.

Ainsi, comme l'indique la figure II.7, le traitement thermique consiste à monter en température jusqu'à 100 °C en 16 minutes, puis d'avoir un palier de 20 minutes à 100 °C, puis de monter à 268 °C en 30 minutes, puis d'avoir un palier de 30 minutes à 268 °C, puis de monter à 340 °C en 12 minutes, puis de rester à 340 °C pendant 40 minutes, puis de monter à 425 °C en 40 minutes et finalement de rester à 425 °C pendant 20 minutes.

Le premier palier à 100 °C est destiné à évaporer les solvants utilisés pour un traitement hydrophobe ou une couche microporeuse. Le second palier à 268 °C sert à « fritter » le polymère fluoré, souvent, il s'agit du PTFE®. L'avant dernier palier à 340 °C sert à éliminer la résine époxy tandis que le dernier palier à 425 °C est destiné à détruire les fils thermofusibles. D'après des études internes de chez HEXCEL, la totalité de la résine époxy et la totalité des fils thermofusibles ne sont pas complètement supprimées. Malgré cela, les résultats discutés par la suite nous indiquent que ce traitement thermique est suffisant et satisfaisant pour un fonctionnement en pile.

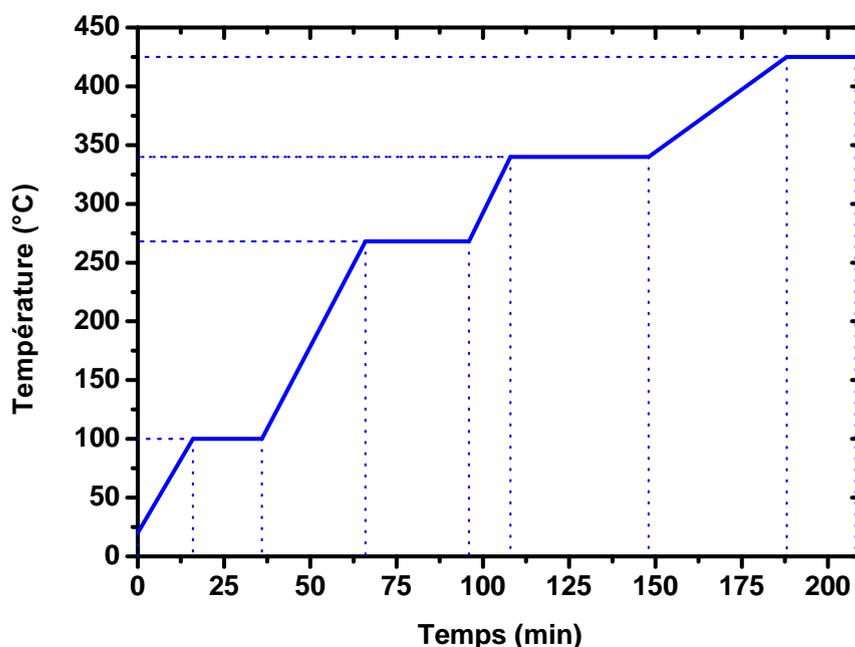


FIGURE II.7 – Cycle thermique utilisé pour éliminer la résine époxy et les fils thermofusibles

A l'issue de ce traitement thermique, aussi appelé désensimage, les matériaux sont totalement hydrophiles. L'étape de désensimage est la dernière étape avant l'utilisation des nappes de carbone en tant que supports de diffusion. Il se peut que la qualité du traitement thermique modifie l'énergie de surface des fils de carbone. Néanmoins, ce point n'a pas été abordé lors de la thèse car le but de cette étape était de retrouver la conductivité électrique des fils de carbone en éliminant la résine les enrobant.

### **II.2.e Conclusions**

Cette partie a été consacrée à expliquer les particularités du procédé de fabrication utilisé pour obtenir les supports de diffusion étudiés. Les étapes de fabrication de ce procédé spécifique sont inspirées de l'industrie textile. Il est à noter que grâce à ce procédé, il est plus facile de modifier la structure du support de diffusion. L'idéal serait de ne modifier qu'une seule propriété physique pour en étudier son effet. Malheureusement, il est assez difficile de raisonner en terme de propriétés physiques car elles sont toutes reliées les unes aux autres. Ainsi, par défaut, chaque structure modifiée sera distinguée par la modification d'un paramètre de fabrication.

Grâce à ce procédé de fabrication, la structure du support de diffusion peut être modifiée en faisant varier, entre autre :

- le nombre de filaments dans un fil de carbone
- le type de fil : HR, IM ou HM
- l'étalement des fils pour former une nappe
- le grammage d'un pli
- le drapage des plis
- le nombre de plis
- l'aiguilletage

Dans le cadre de cette étude, plusieurs paramètres ont été fixés. Des plis de  $50 \text{ g.m}^{-2}$ , composés de fils 12K T700S, ont toujours été utilisés. De plus, lorsque l'aiguilletage est effectué, les paramètres d'aiguilletage n'ont pas été changés.

## **II.3 Difficultés rencontrées lors de la fabrication**

La partie précédente définit le vocabulaire utilisé et décrit le procédé de fabrication des nappes de carbone. Cette partie est destinée à mettre en évidence les difficultés rencontrées lors de la fabrication des échantillons caractérisés.

### **II.3.a Etalement ou superposition des filaments de carbone**

Selon le grammage d'un pli, les filaments sont plus ou moins étalés ou superposés. Ainsi, par exemple, il est plus facile d'étaler les filaments pour un pli de  $50 \text{ g.m}^{-2}$  que pour un pli de  $125 \text{ g.m}^{-2}$ , où les filaments auront plutôt tendance à se superposer. Ainsi, comme le montre la figure II.8, quelques espaces vides peuvent être présents sur un pli de  $50 \text{ g.m}^{-2}$ , obtenu par étalement de fils 12K T700S. Il est donc assez compliqué d'obtenir un pli unitaire uniforme.

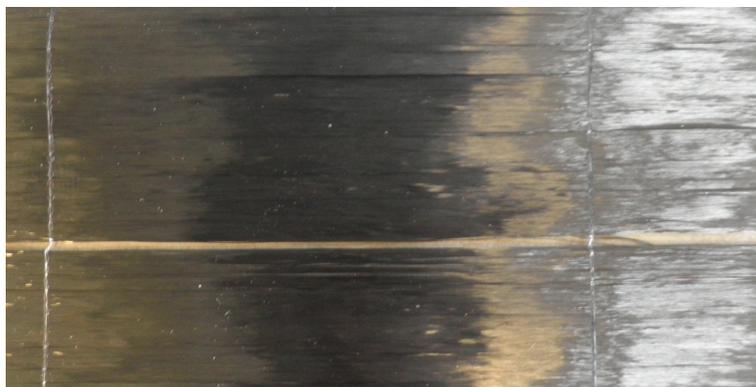


FIGURE II.8 – Espace vide sur un pli de  $50 \text{ g.m}^{-2}$  obtenu par étalement de fils 12K T700S

### II.3.b Choix des paramètres d'aiguilletage

L'aiguilletage est une étape du procédé de fabrication assez importante. On peut penser que cette étape est relativement simple et bien maîtrisée. Malheureusement, les idées préconçues n'étaient pas réellement fondées. Deux grandes difficultés, détaillées ci-dessous, ont été rencontrées : le choix des bons paramètres d'aiguilletage et la reproductibilité de la qualité du traitement mécanique.

#### II.3.b-i Choix des bons paramètres d'aiguilletage

Cette première difficulté réside dans le fait qu'a priori, l'aiguilletage sert uniquement à la tenue mécanique des plis entre eux. Sans cette étape, il est assez difficile de manipuler les nappes de carbone sans modifier leur structure. Ainsi, partant de cet a priori, il s'agit de choisir des paramètres d'aiguilletage qui permettent d'obtenir un produit final « correctement » aiguilleté.

En effet, si les nappes ne sont pas suffisamment aiguilletées, alors les plis ne sont pas tous solidarisés les uns aux autres comme la figure II.9 le montre. A l'opposé, si les nappes sont trop aiguilletées, elles sont détériorées. Malheureusement, aucun essai de nappes trop aiguilletées n'a été réalisé. En effet, nous n'avons pas cherché à déterminer les limites de l'aiguilletage. Le seul but était d'obtenir des produits finaux facilement manipulables.

Pour changer la qualité de l'aiguilletage, la profondeur de pénétration de l'aiguille et la densité de coups sont modifiées. La profondeur de pénétration correspond aux nombres de barbes qui vont pénétrer dans l'épaisseur de la nappe. En fonction du réglage de cette profondeur de pénétration, les aiguilles traverseront plus ou moins les différents plis. La densité d'aiguilletage est définie par Kamath et al. (Kamath et al., 2004) par :

$$\frac{n \times f}{v \times l} \quad (\text{II.1})$$

où  $n$  représente le nombre d'aiguilles sur la planche,  $f$  la fréquence du mouvement de va-et-vient,  $v$  la vitesse de déplacement des nappes drapées et  $l$  la largeur réelle de la planche.



FIGURE II.9 – Exemple de mauvais aiguilletage

Dans le cadre de cette étude, le nombre d'aiguilles est fixé à 4 000, la fréquence est fixée à 200 tours.min<sup>-1</sup>, la vitesse est fixée à 0,58 m.min<sup>-1</sup> ou 0,78 m.min<sup>-1</sup> et la largeur de la planche est de 1 m. Par conséquent, la densité de coups est égale à 138 coups.cm<sup>-2</sup> ou à 102,6 coups.cm<sup>-2</sup>. De plus, la profondeur de pénétration a été variée de 10 mm à 16 mm

Une fois l'aiguilletage réalisé, on s'assure que la profondeur choisie est suffisante pour que l'ensemble des plis soient traversés. Par la suite, les supports de diffusion, dont les résultats en pile sont présentés, ont été aiguilletés avec une profondeur de pénétration de 12 mm et une densité de coups de 138 coups.cm<sup>-2</sup>.

### II.3.b-ii Reproductibilité de la qualité de l'aiguilletage

La seconde difficulté de cette étape d'aiguilletage est la reproductibilité de la qualité d'aiguilletage pour les mêmes paramètres d'aiguilletage. En réalité, un autre paramètre important et non négligeable est la distance entre la planche où reposent les nappes drapées et la planche supérieure par laquelle passent les aiguilles (II.10).

C'est ainsi que, pour un empilement 0°/90°/90°/0° avec un grammage de 50 g/m<sup>2</sup>, en réglant une profondeur de pénétration de 12 mm et une densité de coups de 138 coups/cm<sup>2</sup> et des hauteurs entre les planches différentes, on obtient des produits complètement différents : un produit bien aiguilleté et un produit où les plis ne sont pas solidarisés entre eux (figure II.9).

### II.3.c Qualification des zones correctement aiguilletées

Malgré toutes ces précautions, l'aiguilletage n'est pas uniforme sur toute la surface des nappes drapées. En effet, les quinze à vingt premiers centimètres aiguilletés, soit dans le sens d'avancement des nappes, n'ont pas subi le même nombre de coups d'aiguilles.

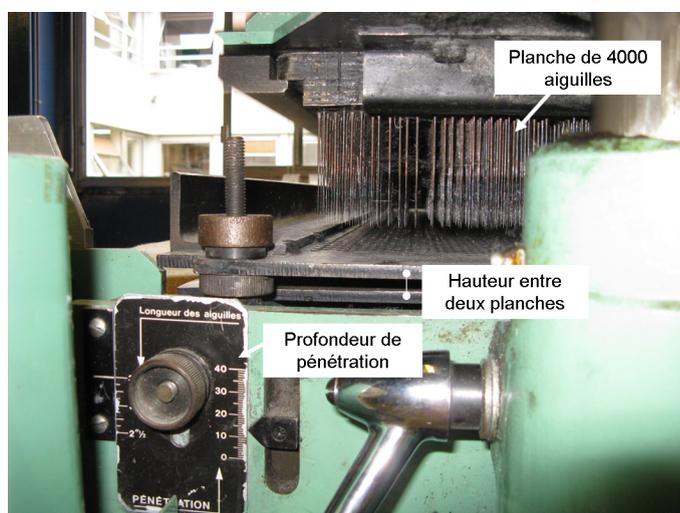


FIGURE II.10 – Planche d'aiguilles, réglages de la profondeur utilisée et réglages de la distance entre les deux planches

Par ailleurs, les aiguilles utilisées sont très usées. On peut, par exemple, observer des traces de rouille sur la figure II.10. De plus, les pointes de certaines aiguilles peuvent être cassées.

C'est pour ces raisons que les quinze à vingt premiers centimètres aiguilletés et les quinze à vingt centimètres près des bords des nappes aiguilletées sont éliminés.

### II.3.d Conclusions

Cette partie est destinée à exposer les difficultés de cette étape d'aiguilletage car elle n'est pas totalement maîtrisée. D'une part, il est difficile de choisir les paramètres d'aiguilletage, d'autre part, à partir de mêmes paramètres d'aiguilletage, le résultat peut être différent.

Par ailleurs, afin de travailler sur des surfaces d'aiguilletage homogène, certaines zones n'ont pas été retenues.

## II.4 Performances en pile

### II.4.a Description de la cellule de test et conditions opératoires

#### II.4.a-i Architecture de la cellule

La cellule utilisée est celle représentée sur la figure I.2 et elle possède deux particularités.

Tout d'abord, les plaques monopolaires utilisées ont une géométrie en serpentin et contiennent sept canaux en parallèle. Les dents font 0,8 mm de largeur et les canaux font

1,4 mm de largeur sur 1,4 mm de profondeur. La figure II.11a représente une plaque monopolaire utilisée.

Ensuite, cette cellule permet d'assurer une meilleure répartition des contraintes sur la surface de l'AME. La cellule a spécialement été conçue afin de mieux contrôler le niveau de contrainte appliquée à l'AME. Pour cela, la cellule dispose de douze points de serrage (figure II.11b).

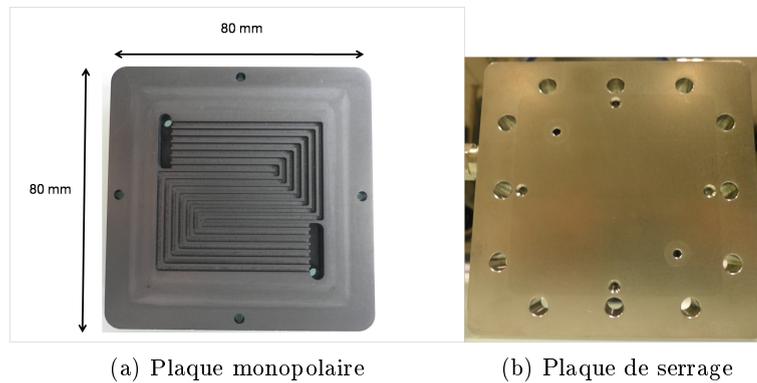


FIGURE II.11 – Géométrie a) d'une plaque monopolaire b) d'une plaque de serrage

Par ailleurs, comme les performances dépendent du taux de compression (Ge et al., 2006), il est important de bien maîtriser la contrainte imposée aux différents matériaux. Dans la littérature, la compression d'une monocellule est souvent fonction du couple de serrage, exprimé en N.m, du type et de l'épaisseur des joints utilisés (Williams et al., 2004b). Dans notre cas, pour maîtriser la compression ou la déformation de la couche de diffusion, des cales mécaniques sont placées entre la membrane et la plaque monopolaire, comme on peut le voir sur le schéma II.12. L'épaisseur des cales mécaniques est ajustable et elle est déterminée à partir de courbes de contrainte en fonction de la déformation, auparavant déterminées.

Le choix a été fait de travailler à déformation constante. Contrairement à ce qui était fait auparavant, les joints servent uniquement à assurer l'étanchéité des gaz et ne servent pas de cales mécaniques. L'épaisseur des cales mécaniques est fonction de l'épaisseur du support de diffusion à 1 MPa et de celle de la couche catalytique. Ainsi, par rapport à l'anode, l'épaisseur des cales mécaniques est supérieure de 10  $\mu\text{m}$  à la cathode.

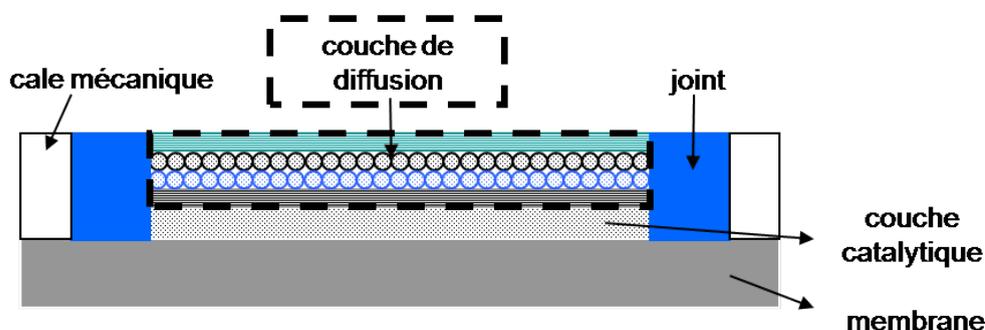


FIGURE II.12 – Coupe d'un demi - AME

#### II.4.a-ii Assemblage en pile

Afin de caractériser les supports de diffusion HEXCEL, les mesures *in-situ* sont privilégiées. Ainsi, ces supports sont assemblés à des « 3 couches » commerciaux Solvico H300-MEA d'une surface active de  $23,5 \text{ cm}^2$ . Les électrodes de ces AME sont chargées à  $0,2 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$  et  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$  à l'anode et à la cathode, respectivement. En terme d'épaisseur, l'anode mesure  $6 \mu\text{m}$  et la cathode  $16 \mu\text{m}$ .

Tous les supports de diffusion fabriqués sont désensimés et testés en pile sans traitement hydrophobe, sauf cas particulier traité dans le chapitre IV paragraphe IV.2, ni couche microporeuse. Ces supports sont assemblés en pile de telle sorte que les faces aiguilletées, plus particulièrement, premièrement aiguilletées, soient en contact avec les plaques monopolaires. Par ailleurs, pour tous les supports de diffusion utilisés, une des couches extérieures possède une direction  $0^\circ$ . Ainsi, lors du montage en cellule, le support de diffusion est placé de telle sorte que la direction de la couche  $0^\circ$  soit perpendiculaire à la direction principale des canaux. La figure II.13 illustre l'exemple du support de diffusion  $0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$ .

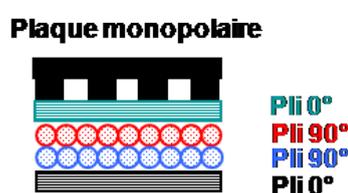


FIGURE II.13 – Orientation de la nappe de carbone par rapport à la direction des canaux - vue en coupe

#### II.4.a-iii Conditions opératoires

Les tests en pile ont été effectués sur le banc PACMAILLE, développé au sein du laboratoire. La spécificité de ce banc est l'utilisation d'évaporateurs plutôt que de bulleurs. L'humidité relative sera fonction du débit d'eau injecté dans les évaporateurs, qui servent à transformer l'eau liquide sous forme vapeur. En sortie des évaporateurs, la vapeur d'eau est mélangée aux gaz réactifs. Ainsi, grâce aux évaporateurs, il est plus aisé et plus rapide de changer l'humidité relative lors du fonctionnement. C'est pourquoi les tests et les mesures

complémentaires ont été effectués à trois humidités relatives différentes : 30 %, 50 % et 80 %. L'humidité relative imposée est identique pour l'anode et la cathode. Les conditions opératoires choisies sont celles représentatives d'une application automobile (Pauchet, 2010). Ainsi, la cellule est régulée à 80 °C et une pression de gaz de 1,5 bar.

Afin d'assurer un fonctionnement homogène entre l'entrée et la sortie de la cellule d'une part, et d'autre part, afin d'éviter le noyage de la cellule en sortie de pile, nous avons choisi de travailler à des stœchiométries élevées, soit 15 pour l'hydrogène et 7 pour l'air. La stœchiométrie est égale à 1 lorsqu'on envoie le nombre de moles de réactifs nécessaire pour obtenir une mole de produits. Dans notre cas, on injecte quinze fois plus d'hydrogène que ce qui est réellement nécessaire pour la demi-réaction d'oxydation. En d'autres termes, la stœchiométrie est proportionnelle au rapport du débit injecté sur le courant imposé. Comme l'illustre la figure II.14, les gaz d'alimentation ont été injectés dans une configuration en co-flux.

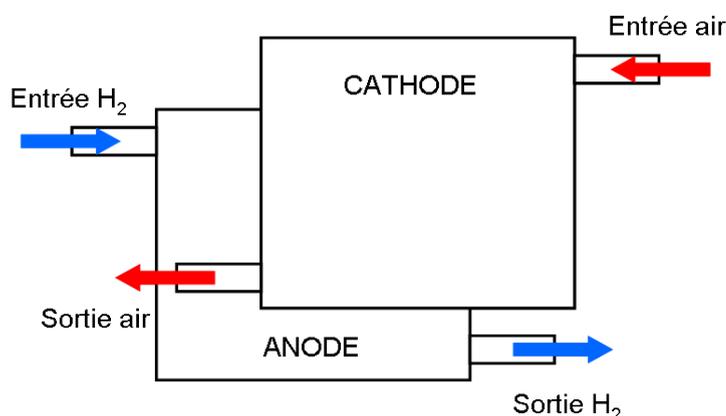


FIGURE II.14 – Configuration en co-flux des gaz d'alimentation

Il est à noter que comme les débits sont proportionnels au courant, si le courant varie, pour respecter une stœchiométrie constante, les débits de gaz sont modifiés. Ainsi, pour maintenir une humidité relative des gaz d'alimentation en entrée constante, les débits d'eau injectés sont eux aussi modifiés. C'est pourquoi à 80 % d'humidité relative, le courant maximal imposé est de 21 A, ce qui correspond à une densité de courant de  $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ . La limite maximale en courant pour cette humidité relative est fixée par la gamme maximale du débit-mètre eau du côté cathodique.

#### II.4.a-iv Démarrage et conditionnement de la cellule

Les étapes de démarrage et de conditionnement ont leur importance sur les performances en pile. En effet, il faut qu'à la fin du conditionnement, la membrane et le polymère présent dans les couches catalytiques soient correctement hydratés. C'est le conditionnement qui va déterminer le niveau de performances lors des tests en pile.

Tout au long de cette étude, les cellules ont été démarrées à stœchiométrie 2 et 3, pour l'hydrogène et l'air respectivement, et à 30 % d'humidité relative. Ensuite la cellule est

maintenue à une densité de courant de  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  pendant 19 h (figure II.15). La densité de courant représente le courant normalisé par rapport à la surface de travail.

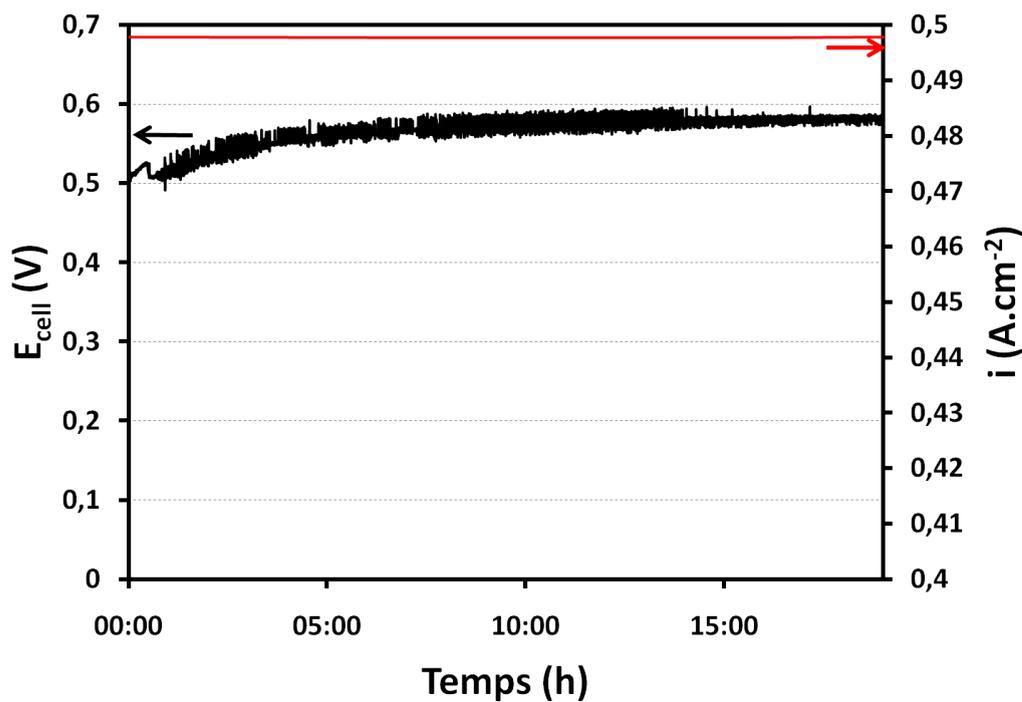


FIGURE II.15 – Exemple du conditionnement du support de référence #5

#### II.4.b Courbes de polarisation

La méthode de caractérisation la plus facile à mettre en œuvre lors du fonctionnement de la cellule est la courbe de polarisation. Il s'agit d'acquérir la tension en fonction du courant ou de la densité de courant. Il est possible de travailler en mode galvanostatique ou en mode potentiostatique. Nous avons choisi de travailler en mode galvanostatique. Cela signifie que le courant est imposé et la réponse de la cellule en terme de tension est observée.

Les courbes de polarisation ont été obtenues en faisant varier le courant de  $0 \text{ A}$  à  $I_{max}$  avec une vitesse d'acquisition de  $1 \text{ A.min}^{-1}$  et en maintenant les stœchiométries, à l'anode et à la cathode, constantes. Cela signifie que les débits de gaz réactifs varient en fonction du courant imposé. De même, afin de maintenir une humidité relative des gaz d'alimentation constante, les débits d'eau injectés varient en fonction du courant. Il est important de retenir que la stœchiométrie constante n'est respectée qu'à partir d'un courant de  $4,7 \text{ A}$ , ce qui correspond à une densité de courant de  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ . Ceci est dû à la gamme de fonctionnement des débit-mètres utilisés car à faible débit, la régulation n'est pas optimale.

Dans ce paragraphe, aucune courbe de polarisation n'est montrée en exemple car dans tout ce qui va suivre, elle servira pour qualifier les performances de chaque cellule testée.

### II.4.c Exemple du support de référence HEXCEL - Essais de reproductibilité

Cette partie est destinée à montrer la reproductibilité des tests en pile à partir des supports de diffusion de référence, et ce, pour trois niveaux d'humidification. Cela nous permet de définir à partir de quelles valeurs les écarts de performance entre différents supports de diffusion peuvent être considérés comme significatifs.

#### II.4.c-i Dispersion - Essais de reproductibilité

Le support de diffusion choisi pour ces essais de reproductibilité est une nappe composée de quatre plis de  $50 \text{ g.m}^{-2}$  et orientés  $0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$ . L'aiguilletage a été pratiqué sur une seule face avec une profondeur de pénétration de 12 mm et une densité de coups de  $138 \text{ coups.cm}^{-2}$ . Ce support sera ainsi défini comme étant le support de référence de cette étude. Par la suite, il sera nommé support de référence ou support de référence « simple aiguilletage ».

Ainsi, ce support de référence a été testé cinq fois. Il a été placé à la fois à l'anode et à la cathode, n'a subi aucun traitement hydrophobe et n'est pas associé à une couche microporeuse. La répétabilité des tests en pile selon les trois conditions d'humidification permet d'obtenir une idée du comportement de ce type de matériau dans une pile à combustible. Comme le montre la figure II.16 pour 30 % d'humidité relative, ces essais seront nommés Ref#1, Ref#2, Ref#3, Ref#4 ou Ref#5.

Les oscillations observables à cette humidité relative illustrent la réponse de la pile vis-à-vis de la régulation des débit-mètres eau. La dispersion est de l'ordre de 60 mV à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  à 30 % d'humidité relative. Elle est environ deux fois plus importante que pour le support de diffusion commercial Freudenberg H2315T10A, placé à l'anode et à la cathode (annexe A). Ces résultats ont été obtenus dans le projet ANR-CHAMEAU (Pauchet, 2011). La dispersion observée est donc en grande partie liée aux supports de diffusion de notre étude et non aux « 3 couches ».

Plus l'humidité relative augmente, plus la dispersion diminue. Si on ne tient pas compte des fortes oscillations de la figure II.17, signature d'un noyage, la dispersion à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  n'est plus que de 37 mV à 50 % et de 36 mV à 80 % d'humidité relative.

Dans les prochains chapitres, les différentes nuances de supports de diffusion seront comparées à ce support de référence. Par souci de lisibilité, parmi les cinq courbes de polarisation, seules deux, correspondant aux performances du support de référence, seront utilisées. Il s'agit du minimum et du maximum des courbes de polarisation mesurées. Dans le cas de 80 % d'humidité relative, les courbes retenues ne tiennent pas compte des oscillations dues au noyage. Le cas à 50 % d'humidité relative est montré à titre d'exemple dans la figure II.18. Les courbes « enveloppes » sont représentées en noir dans les figures II.18, II.19 et II.20.

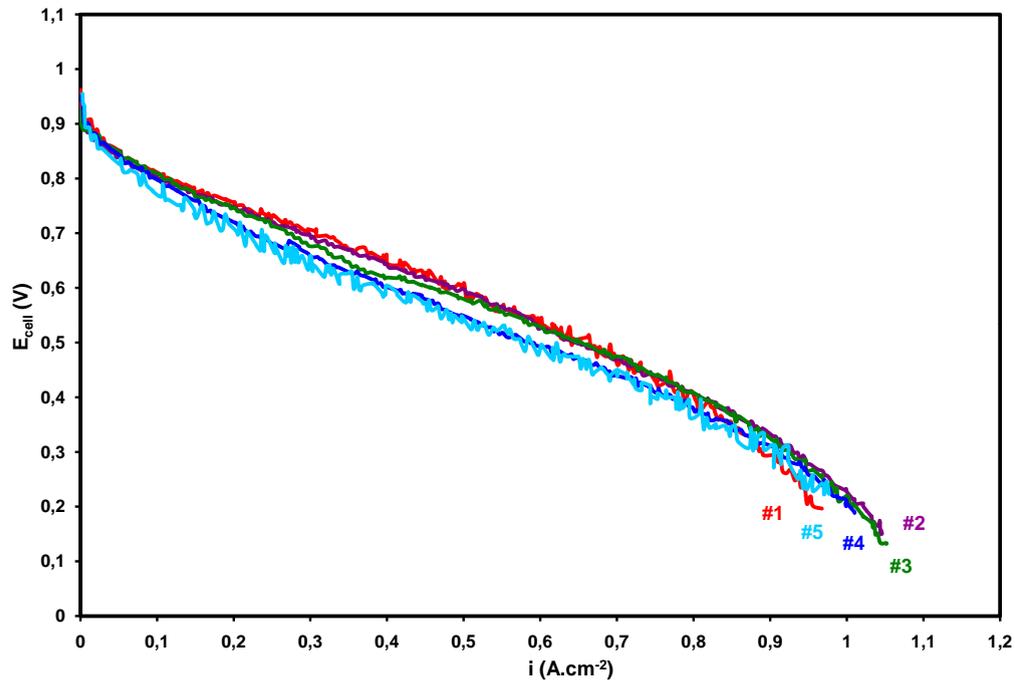


FIGURE II.16 – Courbes de polarisation du support de référence testé à 30 % d'humidité relative

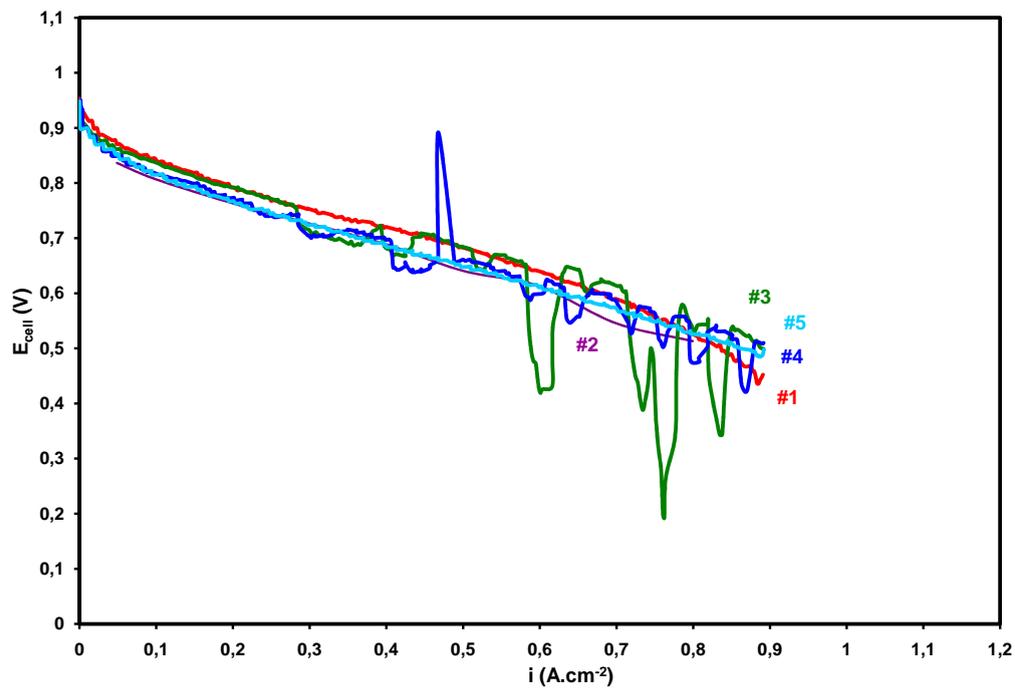


FIGURE II.17 – Courbes de polarisation du support de référence testé à 80 % d'humidité relative

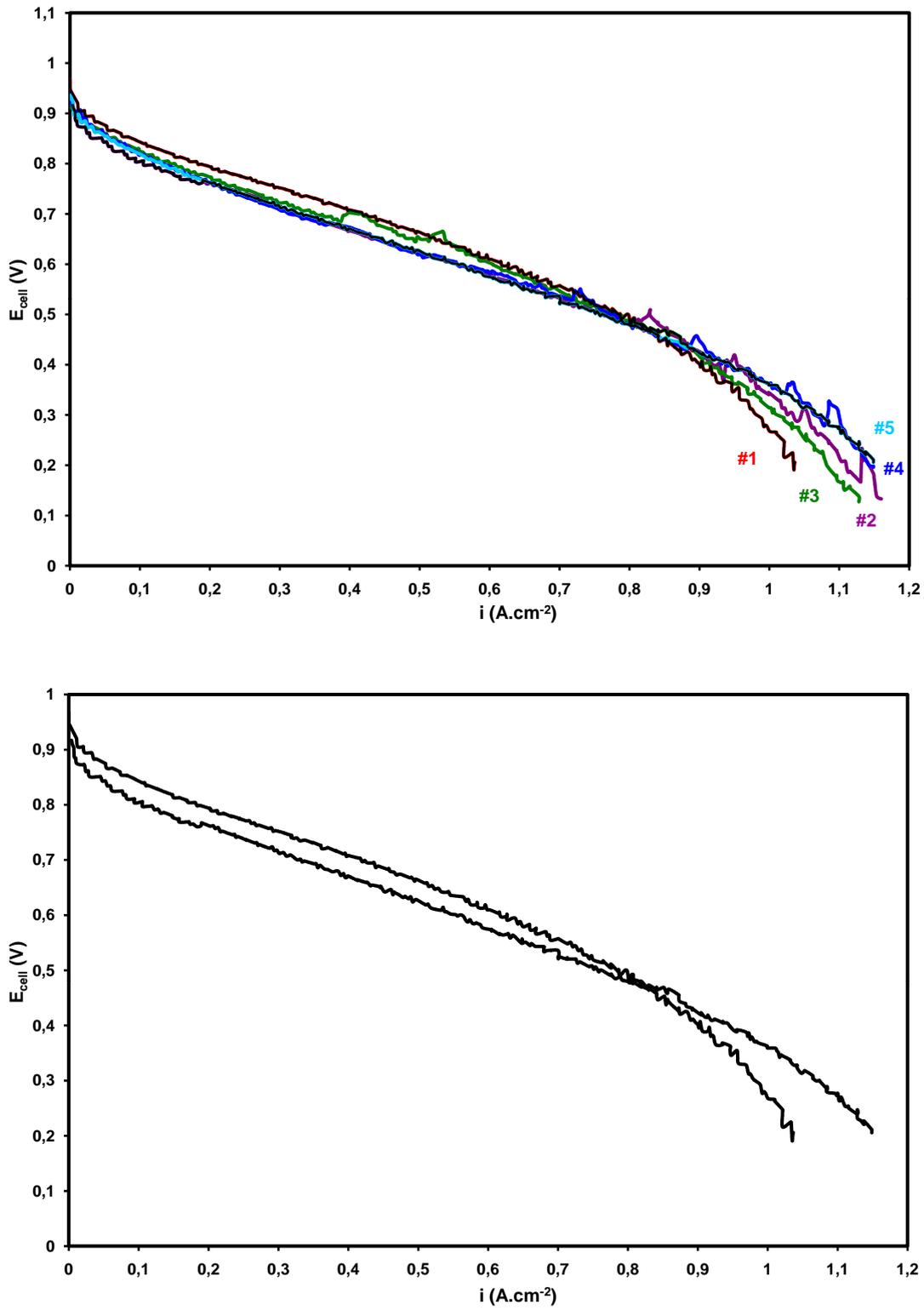


FIGURE II.18 – Minimum et maximum de la dispersion des courbes de polarisation du support de référence testé à 50 % d'humidité relative

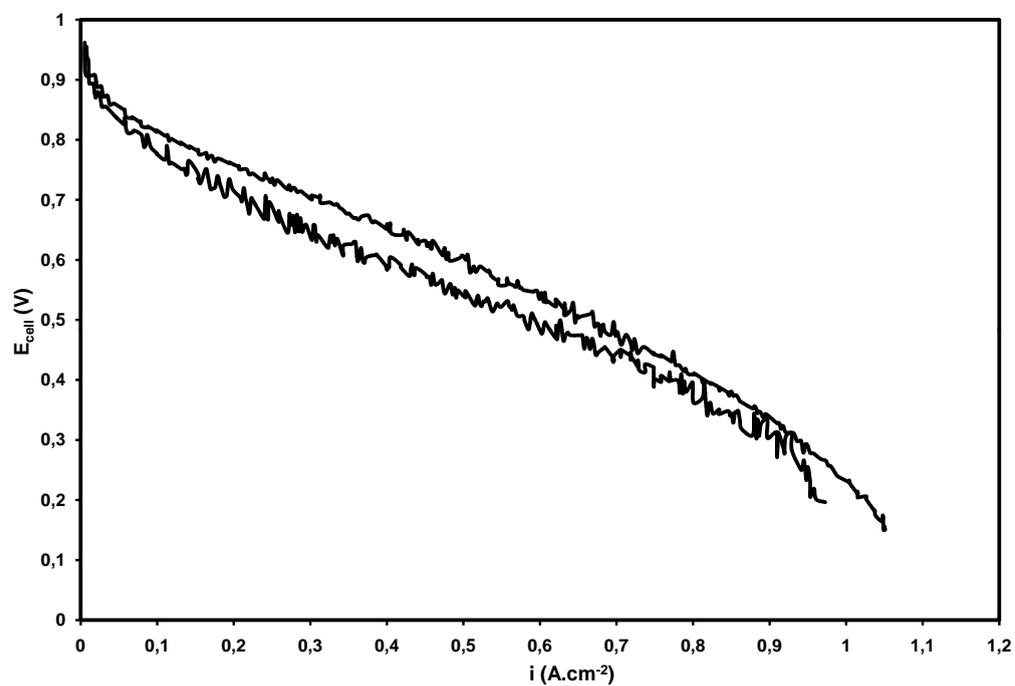


FIGURE II.19 – Minimum et maximum de la dispersion des courbes de polarisation du support de référence testé à 30 % d'humidité relative

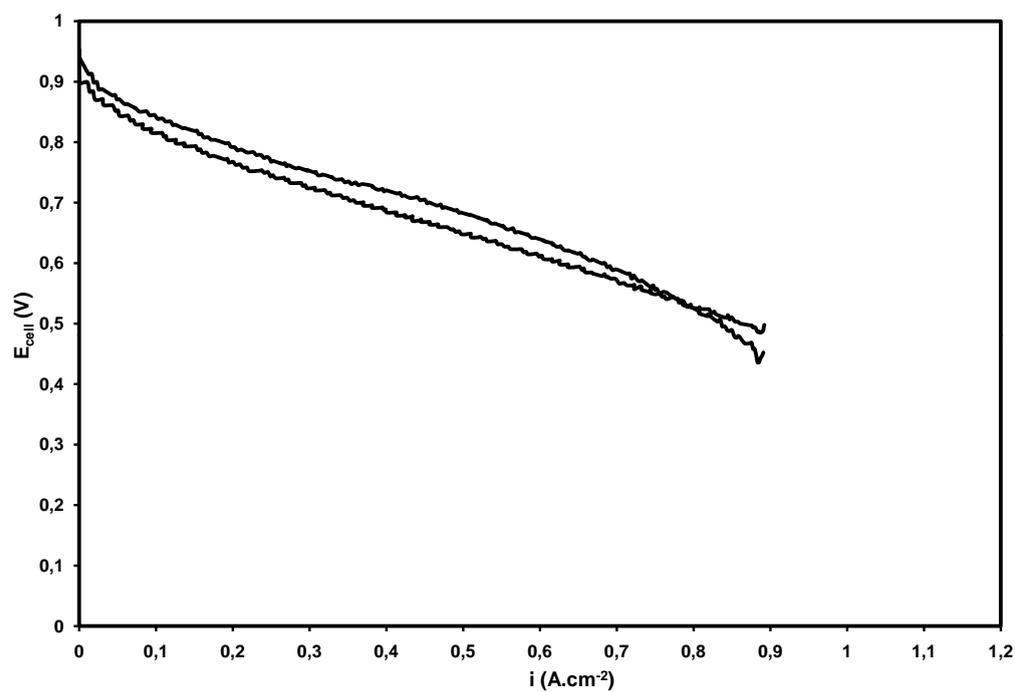


FIGURE II.20 – Minimum et maximum de la dispersion des courbes de polarisation du support de référence testé à 80 % d'humidité relative

#### II.4.c-ii Tendances en fonction de l'humidité relative

Par ailleurs, comme le montre la figure II.21, les performances augmentent avec l'humidité relative. En passant de 30 % à 80 % d'humidité relative, les tensions de cellules augmentent de 70 mV à 110 mV à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ . Ceci peut s'expliquer par une meilleure hydratation de la membrane et des couches catalytiques à forte humidité relative.

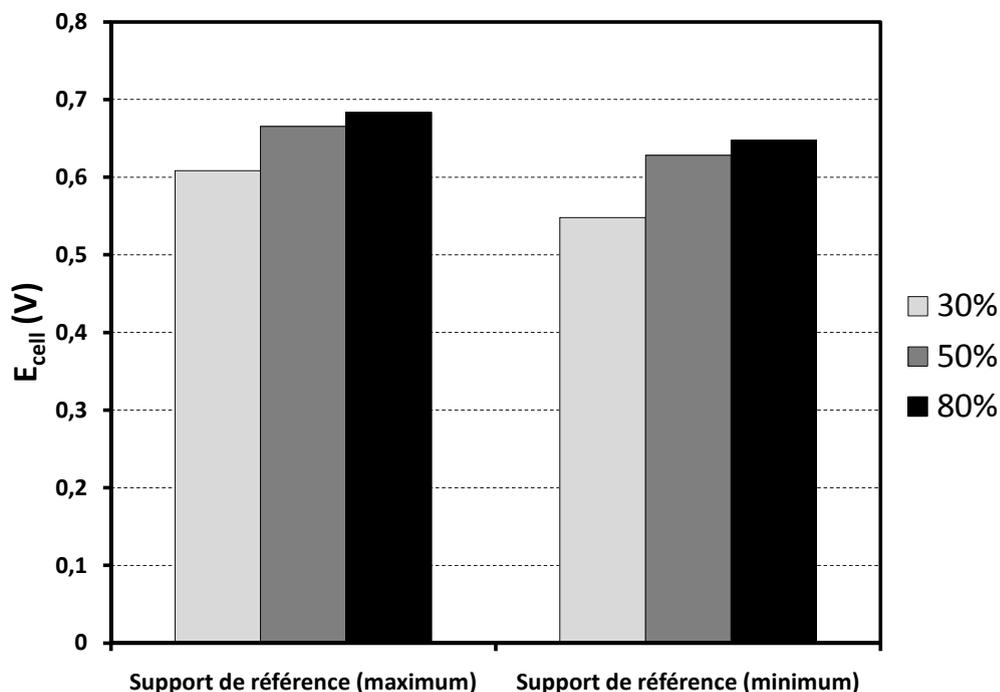


FIGURE II.21 – Tensions de cellule minimales et maximales du support de référence en fonction de l'humidité relative à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$

#### II.4.d Conclusions

Les caractérisations des supports de diffusion peuvent se faire à deux niveaux. Le premier concerne les mesures *ex-situ*. Dans la majorité des cas, ces mesures donnent un ordre de grandeur des propriétés physiques mesurées. Elles permettent aussi d'alimenter des modèles ou de confronter les mesures aux résultats de modèles physiques. Malheureusement, dans la littérature, ces mesures sont rarement reliées au fonctionnement en pile. Ainsi, nous avons fait le choix de nous concentrer sur les mesures *in-situ*. C'est pourquoi cette partie a été réservée à décrire les conditions opératoires des tests en pile. Contrairement à ce qui est fait habituellement dans la littérature, il est à noter que l'humidification des gaz réactifs se fait grâce à des évaporateurs et de surcroît, que la compression des supports de diffusion est contrôlée grâce à l'utilisation de cales mécaniques. Par conséquent, les joints sont utilisés uniquement pour assurer l'étanchéité de la cellule. Nous réservons la description d'autres mesures *in-situ* au chapitre III, destiné à expliquer la méthode d'analyse choisie et utilisée pour interpréter les différences entre chaque nuance de support.

Par ailleurs, les essais de reproductibilité sur le support de référence HEXCEL confortent sur le choix de cette structure de support de diffusion. La dispersion mesurée est, certes, plus importante que celle mesurée sur un composant commercial, néanmoins, ces premiers résultats sont encourageants puisque les supports de diffusion testés proviennent de lots différents. Par la suite, seules les courbes de polarisation « enveloppes » du support de référence seront utilisées pour comparer les performances avec d'autres nuances de supports de diffusion.

Finalement, ces résultats montrent aussi que les performances augmentent avec l'humidité relative, probablement dû à une meilleure hydratation de la membrane et des couches actives. Le modèle d'analyse présenté dans le chapitre III permettra d'apporter des éléments de réponse par rapport à cette hypothèse.

## **II.5 Positionnement du support de référence HEXCEL par rapport au support de diffusion commercial Freudenberg série H2315**

Avant d'aller plus loin dans cette étude, il est important de positionner les performances de ce nouveau type de support de diffusion face à des produits commerciaux. Cela permet alors de savoir s'il est intéressant de continuer sur cette voie et de donner des pistes d'amélioration du matériau.

Pour cette comparaison, les supports de diffusion Freudenberg ont été utilisés. Il s'agit de feutres de carbone. Par conséquent, leur structure est complètement différente. Deux nuances ont été utilisées : H2315 et H2315T10A. Ce dernier est identique au H2315 mais contient 10 %wt de PTFE<sup>®</sup>, probablement obtenu après imprégnation. Afin de pouvoir les comparer, nous avons pris soin de tester ces supports de diffusion dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment.

### **II.5.a Comparaison sur des supports non hydrophobes - Freudenberg H2315**

Une première comparaison est faite entre les supports de diffusion H2315, placés à l'anode et à la cathode, soit dans la même configuration que les supports de référence HEXCEL étudiés. Le support H2315 ne contient ni PTFE<sup>®</sup>, ni couche microporeuse.

La figure II.22 représente les performances du support de diffusion Freudenberg H2315 et celles du support de référence HEXCEL à 50 % d'humidité relative. Elle indique que les performances du support de diffusion H2315 sont inférieures, de 50 mV à 110 mV à 30 % et 50 % et de 20 mV à 50 mV à 80 % d'humidité relative, à celles du support de référence HEXCEL. La figure II.23 indique la différence de performances entre les supports

de référence minimum et maximum et le support de diffusion Freudenberg H2315 à 0,5 A.cm<sup>-2</sup> en fonction de l'humidité relative. Les valeurs correspondent à celles du support de référence moins celle du feutre Freudenberg.

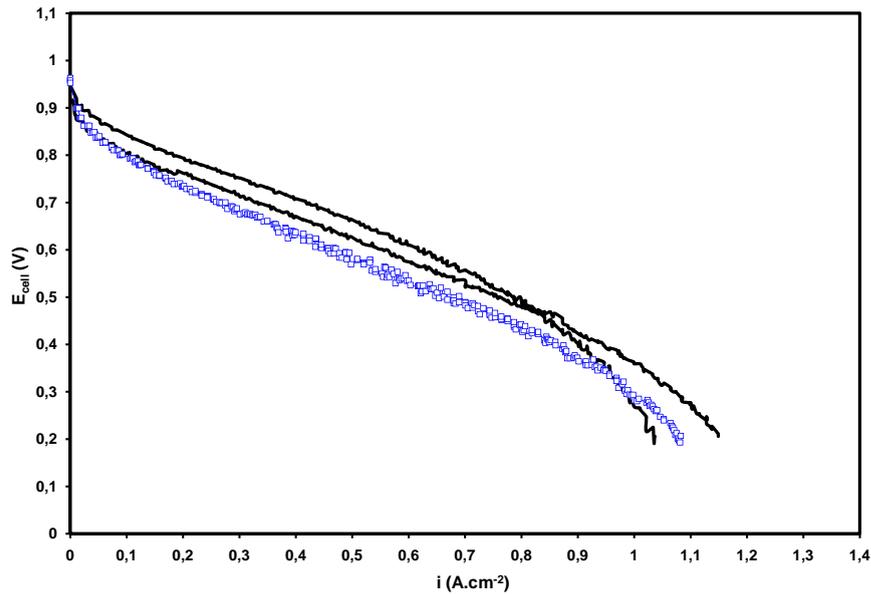


FIGURE II.22 – Courbes de polarisation du support de diffusion Freudenberg H2315 (en bleu avec des symboles vides) et des supports de référence HEXCEL (en noir) à 50 % d'humidité relative

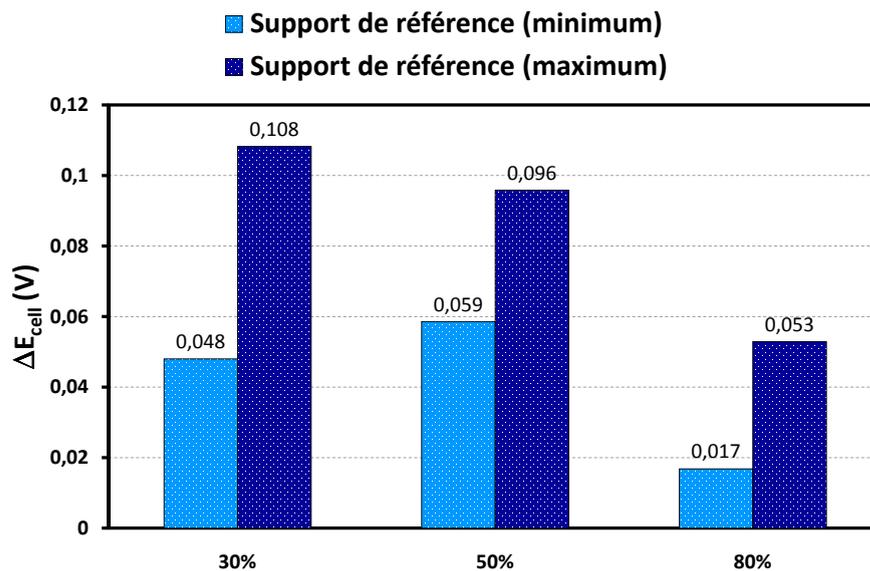


FIGURE II.23 – Différences de performances entre le support de référence HEXCEL et le support Freudenberg H2315 à 0,5 A.cm<sup>-2</sup> en fonction de l'humidité relative - ( $E_{cell\_reference} - E_{cell\_H2315}$ )

### II.5.b Effet du PTFE® à l'anode - Freudenberg H2315T10A

Une seconde comparaison consiste à confronter les performances obtenues avec le support de diffusion Freudenberg H2315T10A / H2315, placés respectivement à l'anode et à la cathode, et celles des supports de référence *HEXCEL*. Ainsi, cela permet de conclure sur l'effet du PTFE® à l'anode.

La figure II.24 permet de remarquer que lorsqu'il y a présence de PTFE® à l'anode, les performances du support commercial Freudenberg sont équivalentes, voire légèrement supérieures à fortes densités de courant, à celle du support de référence *HEXCEL*. La figure II.25 indique la différence de performances entre les supports de référence minimum et maximum et le support de diffusion Freudenberg H2315T10A / H2315 à 0,5 A.cm<sup>-2</sup> en fonction de l'humidité relative. Les valeurs correspondent à celles du support de référence moins celle du feutre Freudenberg.

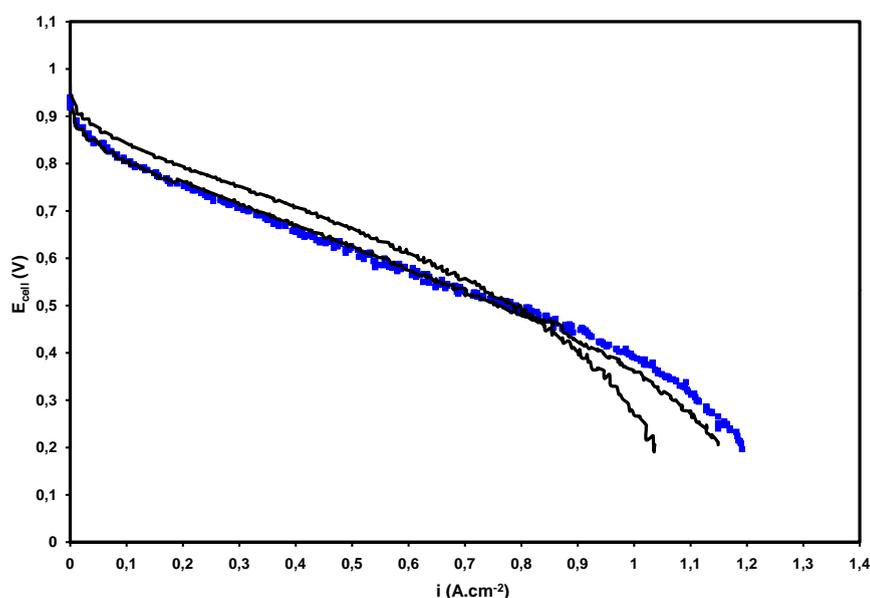


FIGURE II.24 – Courbes de polarisation du support de diffusion Freudenberg H2315T10A / H2315 (anode / cathode) (en bleu avec des symboles pleins) et des supports de référence *HEXCEL* (en noir) à 50 % d'humidité relative

Malgré la présence de PTFE à l'anode, l'assemblage Freudenberg H2315T10A / H2315 présente globalement de moins bonnes performances que le support de référence *HEXCEL*, sauf à forte humidité relative. Cela est dû au caractère plutôt hydrophile de fils de carbone constituant le support *HEXCEL* après désensimage.

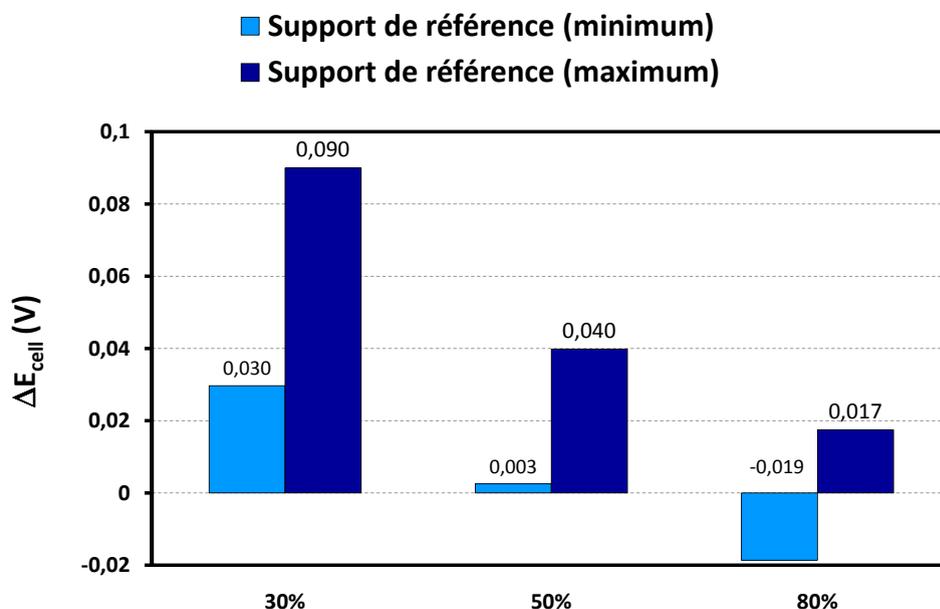


FIGURE II.25 – Différences de performances entre le support de référence HEXCEL et le support Freudenberg H2315T10A à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  en fonction de l'humidité relative - ( $E_{cell\_reference} - E_{cell\_H2315T10A}$ )

### II.5.c Conclusions

Cette étude comparative permet de situer les performances d'un support de diffusion HEXCEL par rapport à un produit commercial : Freudenberg série H2315. Ceci nous conforte dans l'idée que les performances des produits HEXCEL sont intéressantes, voire meilleures que ce produit commercial. Ces résultats sont encourageants d'un point de vue industriel car sans l'utilisation de PTFE<sup>®</sup>, les produits HEXCEL peuvent concurrencer le feutre Freudenberg, notamment pour un fonctionnement inférieur à 50 % d'humidité relative. Par ailleurs, il est encore possible d'améliorer les performances en jouant sur certains paramètres de fabrication. Ainsi, le dernier chapitre aura pour objet de détailler les modifications faites et d'expliquer les gains obtenus.

## II.6 Conclusions

Ce chapitre a permis de décrire les spécificités du procédé de fabrication adopté pour fabriquer les supports de diffusion testés dans le cadre de cette thèse. Il est inspiré de la fabrication des matériaux composites et est totalement différent des procédés de fabrication des supports de diffusion commercialisés. Ainsi, il permet de modifier plus aisément la structure du support de diffusion en modifiant certains paramètres de fabrication tels que le nombre de plis ou le drapage, par exemple.

Une attention particulière a été donnée aux difficultés rencontrées lors de l'étape d'aiguilletage : le choix des paramètres, la reproductibilité des produits après aiguilletage malgré des paramètres d'aiguilletage identiques.

Par ailleurs, avant d'être utilisé en pile, les supports de diffusion fabriqués doivent subir un traitement thermique afin de réduire les résistances électriques dues à l'enrobage des filaments par de la résine.

Ensuite, les conditions d'assemblage et les conditions opératoires ont été décrites avant de présenter les performances en pile du support de référence HEXCEL. Une étude de reproductibilité montre que la dispersion peut être attribuée en grande partie aux supports de diffusion. La dispersion mesurée pour le support de référence HEXCEL est supérieure à celle obtenue pour le feutre Freudenberg H2315T10A, placé à l'anode et à la cathode.

Enfin, le support de référence est comparé d'une part au feutre Freudenberg H2315 / H2315 et d'autre part, au feutre Freudenberg H2315T10A / H2315. Ces comparaisons montrent l'intérêt de travailler sur des supports de diffusion tels que le support de référence HEXCEL puisque ses performances sont équivalentes, voire supérieures au produit commercial, d'autant plus que l'humidité relative est inférieure à 50 %. Ces résultats sont d'autant plus encourageant que les supports de diffusion HEXCEL ne nécessitent pas l'utilisation de PTFE. D'autres améliorations peuvent être obtenus en jouant certains paramètres de fabrication en vue d'optimiser la structure du support. Quelques modifications ont été étudiées et seront discutées dans le chapitre IV.



## Chapitre III

# Méthode d'analyse - Mise en œuvre sur le support de référence HEXCEL et le support commercial Freudenberg H2315

### SOMMAIRE

III.1 INTRODUCTION . . . . .	65
III.2 DESCRIPTION DU MODÈLE D'ANALYSE . . . . .	65
III.2.a Expression analytique du modèle d'analyse . . . . .	65
III.2.b Potentiel réversible $E_{rev}$ . . . . .	66
III.2.c Résistance ohmique $R_{\Omega}$ et résistances de conduction protonique dans les couches catalytiques $R_{H+,ca}^{eff}$ et $R_{H+,an}^{eff}$ . . . . .	66
III.2.d Courant de perméation $i_x$ et surface de platine électrochimiquement active $A_{Pt,el}$ . . . . .	68
III.2.e Surtensions d'activation anodique $\eta_{HOR}$ et cathodique $\eta_{ORR}$ . . . . .	69
III.2.f Pertes par transport $\eta_{tx}$ . . . . .	70
III.2.g Cas d'étude : support de référence HEXCEL . . . . .	70
III.3 MESURE DE RÉSISTANCES OHMIQUES . . . . .	72
III.3.a Circuit électrique équivalent . . . . .	72
III.3.b Mesures de résistances à haute fréquence . . . . .	72
III.3.c Spectroscopie d'impédance . . . . .	73
III.3.d Cas d'étude : support de référence HEXCEL . . . . .	76
III.4 DÉTERMINATION DE LA SURTENSION D'ACTIVATION CATHODIQUE $\eta_{ORR}$ . . . . .	86
III.4.a Principe et mise en œuvre de la voltampérométrie cyclique . . . . .	86
III.4.b Détermination de la surface de platine électrochimiquement active $A_{Pt,el}$ . . . . .	88
III.4.c Détermination du courant de perméation $i_x$ . . . . .	90
III.4.d Détermination de la pente de Tafel $b$ et de la densité de courant d'échange spécifique $i_{0,s}$ . . . . .	91
III.4.e Cas d'étude : support de référence HEXCEL . . . . .	92
III.5 DÉTERMINATION DES PERTES PAR TRANSPORT SUR LE SUPPORT DE RÉFÉRENCE HEXCEL . . . . .	98
III.5.a Evolution des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de la densité de courant $i$ . . . . .	99
III.5.b Evolution des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de l'humidité relative . . . . .	100
III.5.c Reproductibilité des mesures . . . . .	100
III.6 DISCUSSION AUTOUR DU SUPPORT DE RÉFÉRENCE HEXCEL . . . . .	101
III.6.a Surtension d'activation cathodique . . . . .	103
III.6.b Pertes ohmiques et pertes par transport . . . . .	103
III.6.c Quelques limitations du modèle d'analyse . . . . .	104
III.7 COMPARAISON AVEC UN SUPPORT DE DIFFUSION COMMERCIAL : FREUDENBERG H2315 . . . . .	105

III.7.a	Influence du PTFE <sup>®</sup> à l'anode - Comparaison H2315 / H2315 et H2315T10A / H2315	105
III.7.b	Avantage du support HEXCEL - Comparaison H2315 / H2315 et support de référence HEXCEL	109
III.8	CONCLUSIONS	115

---

## III.1 Introduction

Ce chapitre est destiné à décrire le modèle d'analyse qui, associé à des moyens de caractérisation *in-situ*, permet de relier les performances d'une pile aux phénomènes physiques et électrochimiques mis en jeu pendant le fonctionnement. Les mesures ainsi obtenues servent à alimenter un modèle d'analyse, tel que développé par General Motors (Gasteiger et al., 2003). Cette méthode d'analyse sera appliquée à toutes les nuances testées. Ainsi, dans un souci de compréhension, cette méthode d'analyse est développée dans ce chapitre et appliquée à notre support de référence. Il est à noter que les notations utilisées par Gasteiger *et al.* dans (Gasteiger et al., 2003) sont conservées dans notre étude. Par ailleurs, une comparaison avec un support de diffusion commercial est faite. Ceci permet ensuite de positionner le composant de référence par rapport à un produit existant sur le marché.

Les courbes de polarisation, telles qu'elles ont été introduites dans le chapitre II, fournissent les performances globales d'un assemblage tandis que le modèle d'analyse permet de décorrélérer et d'identifier, un peu plus précisément, les principales sources à l'origine des pertes : ohmiques, par activation et par transport. Malheureusement, un tel modèle ne nous indique pas comment modifier le support de diffusion pour changer telle propriété physique.

## III.2 Description du modèle d'analyse

La démarche largement proposée par Gasteiger *et al.* sert à identifier l'origine des chutes de performances d'une pile en fonctionnement (Gasteiger et al., 2003), (Gasteiger et al., 2005), (Gu et al., 2009), (Makharia et al., 2005), (Neyerlin et al., 2005), (Neyerlin et al., 2006), (Neyerlin et al., 2007a), (Neyerlin et al., 2007b). Ainsi, le modèle d'analyse mis en place est alimenté par des caractérisations *in-situ*, complémentaires aux courbes de polarisation.

### III.2.a Expression analytique du modèle d'analyse

L'expression analytique la plus récente (Gu et al., 2009) est celle donnée dans l'équation III.1. Les différents termes utilisés dans cette équation seront un à un introduits dans les prochaines sous-parties. Par ailleurs, les hypothèses faites seront justifiées au fur et à mesure que les différents termes seront développés.

$$E_{cell} = E_{rev} - i.R_{\Omega} - \eta_{HOR} + \eta_{ORR} - i. \left( R_{H^+,ca}^{eff} + R_{H^+,an}^{eff} \right) - \eta_{tx} \quad (III.1)$$

$E_{cell}$  et  $i$  désignent respectivement la tension de cellule et la densité de courant mesurées lors de l'acquisition des spectres d'impédance.

Du fait de la cinétique plus rapide pour l'hydrogène que pour l'oxygène, souvent les phénomènes concernant l'anode sont négligés devant ceux se produisant à la cathode.

### III.2.b Potentiel réversible $E_{rev}$

Pour calculer le potentiel réversible  $E_{rev}$ , l'expression III.2 de Bernardi et Verbrugge (Bernardi and Verbrugge, 1992) et Neyerlin *et al.* (Neyerlin et al., 2006) est utilisée. Dans nos conditions d'utilisation, soit une température  $T = 353$  K, une pression  $P_{total} = 150$  kPa, une humidité relative de 30 %, 50 % ou 80 %,  $E_{rev}$  vaut 1,169 V.

$$E_{rev}(P_{H_2}, P_{O_2}, T) = 1,23 - 0,9 \cdot 10^{-3}(T - 298) + \frac{2,303RT}{4F} \log \left[ \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^*} \right)^2 \left( \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*} \right) \right] \quad (\text{III.2})$$

où  $T$  désigne la température de cellule exprimée en Kelvin,  $F$  est la constante de Faraday ( $96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $P_{H_2}$ ,  $P_{O_2}$ ,  $P_{H_2}^*$ ,  $P_{O_2}^*$  désignent respectivement les pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène en entrée de cellule exprimées en kPa et les pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène de référence, prises à l'état standard.

Dans l'équation III.2, l'activité de l'eau est égale à 1. Par ailleurs, l'activité des protons est supposée être égale à 1.

Les pressions partielles des gaz réactifs sont données dans le tableau III.1 pour les trois niveaux d'humidifications.

Humidité relative (%)	$P_{H_2}$ ( $10^5$ Pa)	$P_{O_2}$ ( $10^5$ Pa)
30	1,36	0,28
50	1,26	0,26
80	1,12	0,23

TABLE III.1 – Pressions partielles des gaz réactifs en fonction de l'humidité relative

### III.2.c Résistance ohmique $R_\Omega$ et résistances de conduction protonique dans les couches catalytiques $R_{H_+,ca}^{eff}$ et $R_{H_+,an}^{eff}$

La résistance ohmique  $R_\Omega$  correspond à la somme de toutes les résistances présentes au sein du système. L'équation III.3 décompose ce terme de résistance ohmique en une composante ionique et une composante électronique.

$$R_\Omega = R_{H_+} + R_{e-} \quad (\text{III.3})$$

La composante ionique  $R_{H_+}$  correspond à la résistance protonique au sein du polymère constituant la membrane  $R_{H_+,memb}$  et les électrodes  $R_{H_+,el}$ . Elle dépend de la température et de l'humidité relative. Cependant, comme le montrent les mesures de conductivité protonique effectuées sur du Nafion<sup>®</sup>112 par Mittelsteadt et Liu (Mittelsteadt and Liu, 2009), l'évolution de la conductivité protonique en fonction de l'humidité relative à une température fixée est plus importante que l'évolution de la conductivité protonique en fonction de la température à humidité relative fixée (figure III.1). Dans cette figure, on suppose que l'humidité relative correspond à celle environnant la membrane. Cette humidité relative est reliée au nombre de molécules d'eau par site d'acide fonctionnel, noté  $\lambda$ .

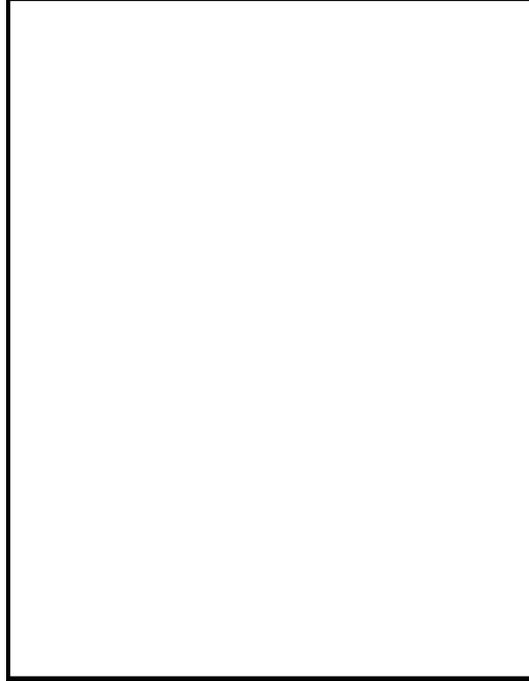


FIGURE III.1 – Conductivité dans le plan d'une membrane Nafion<sup>®</sup> 112 en fonction de l'humidité relative pour différentes températures - Mesures *ex-situ* déterminées par la méthode à quatre pointes en courant alternatif (Mittelsteadt and Liu, 2009)

Le terme de résistance électronique  $R_{e-}$  inclut la résistance électrique des plaques monopolaires (*Flow Field*)  $R_{e-,FF}$ , la résistance électrique des couches de diffusion  $R_{e-,GDL}$ , la résistance électrique au sein des couches catalytiques  $R_{e-,el}$  et les résistances de contact  $R_{e-,c}$ . Les résistances de contact sont issues des contacts entre couches de diffusion et plaques monopolaires et entre couches de diffusion et couches catalytiques. La composante électronique totale dépend principalement du taux de compression et des propriétés surfaciques des plaques monopolaires.

Ces deux termes résistifs sont représentés par les équations III.4 et III.5.

$$R_{H+} = R_{H+,memb} + R_{H+,el} \quad (\text{III.4})$$

$$R_{e-} = R_{e-,FF} + R_{e-,GDL} + R_{e-,el} + R_{e-,c} \quad (\text{III.5})$$

L'équation III.5 peut encore s'écrire :

$$R_{e-} = R_{e-,bulk} + R_{e-,el} + R_{e-,c} \quad (\text{III.6})$$

où  $R_{e-,bulk}$  représente la somme des résistances électriques des plaques monopolaires  $R_{e-,FF}$  et des couches de diffusion  $R_{e-,GDL}$ .

Le terme  $R_{e-,bulk}$  désigne à la fois la résistance électrique à l'anode et à la cathode. De même, le terme  $R_{H+,el}$  caractérise à la fois la résistance protonique à l'anode et à la

cathode, notés respectivement  $R_{H+,an}^{eff}$  et  $R_{H+,ca}^{eff}$ .

D'après Gu *et al.* (Gu *et al.*, 2009), (Neyerlin *et al.*, 2007a), (Thompson *et al.*, 2008), ces deux résistances protoniques, à l'anode et à la cathode, ne sont pas de simples résistances ohmiques car elles dépendent de la densité de courant. Comme discuté par Neyerlin *et al.* (Neyerlin *et al.*, 2007a), (Neyerlin *et al.*, 2005), la résistance protonique à l'anode peut être négligée pour des humidités relatives supérieures ou égales à 50 % et/ou à faibles densités de courant, ce qui n'est pas toujours notre cas. De plus, Neyerlin *et al.* (Neyerlin *et al.*, 2007a) donnent une expression analytique pour déterminer  $R_{H+,ca}^{eff}$ . Cette expression n'est pas prise en compte dans le cadre de cette étude car d'une part, la membrane est différente et n'a pas été caractérisée et d'autre part, les hypothèses faites ne sont pas valables dans l'application qui est faite dans ce travail. Ainsi, les contributions de la résistance protonique à l'anode  $R_{H+,an}^{eff}$  et de la résistance protonique à la cathode  $R_{H+,ca}^{eff}$  seront intégrées par la suite dans le terme des pertes par transport.

Par souci de lisibilité, les termes  $H+$  et  $e-$  ne seront plus précisés dans les notations qui vont suivre. Par exemple, au lieu de noter la résistance protonique de la membrane  $R_{H+,memb}$ , on notera dans tout ce qui suivra  $R_{memb}$ . D'où l'expression simplifiée de l'équation III.3 :

$$R_{\Omega} = R_{memb} + R_{bulk} + R_{el} + R_c \quad (III.7)$$

### III.2.d Courant de perméation $i_x$ et surface de platine électrochimiquement active $A_{Pt,el}$

Le courant de perméation  $i_x$  n'est pas un terme exprimé dans l'équation III.1. Il s'agit d'un terme qui sera utilisé par la suite pour calculer les surtensions d'activation, car c'est à faible densité de courant que le courant de perméation et le courant mesuré sont du même ordre de grandeur. On note  $i_{eff}$ , la densité de courant effective qui représente la somme de la densité de courant  $i$  et de la densité de courant de perméation  $i_x$  (équation III.8), toutes deux mesurées.

$$i_{eff} = i + i_x \quad (III.8)$$

Le courant de perméation correspond au flux d'hydrogène qui traverse la membrane de l'anode vers la cathode et s'y oxyde. Cette petite quantité d'hydrogène est perdue et ne participe pas à la réaction d'oxydation à l'anode, ce qui réduit le courant utile. La figure III.2 illustre l'effet du courant de perméation sur une courbe de polarisation. Comme les membranes ont tendance à être de plus en plus fines, elles laissent passer plus d'hydrogène. Ce courant de perméation réduit la tension de la cellule à courant nul (Kocha, 2003).

Les procédés de fabrication des couches catalytiques ne permettent pas de garantir que la totalité de la surface spécifique de platine soit disponible pour les réactions électrochimiques. D'après Gasteiger *et al.* (Gasteiger *et al.*, 2003), (Gasteiger *et al.*, 2005), ceci est dû soit à un mauvais contact avec l'électrolyte, soit à un excès d'électrolyte qui vient isoler électriquement les particules de catalyseur. C'est pourquoi seule la surface de platine entrant réellement en jeu dans les réactions électrochimiques est prise en compte et est notée  $A_{Pt,el}$ .

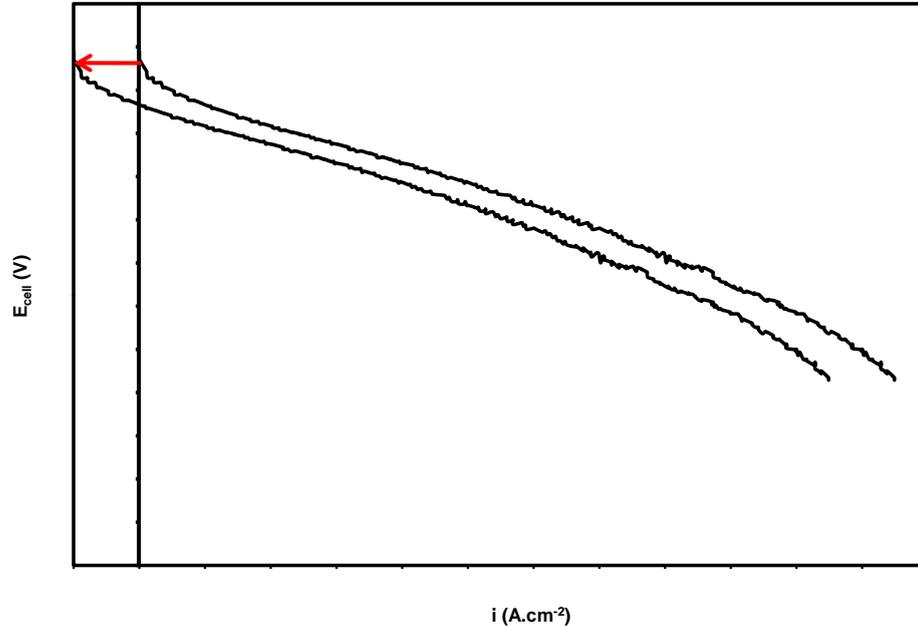


FIGURE III.2 – Illustration schématique de l'effet du courant de perméation  $i_x$  sur la courbe de polarisation -  $i$  densité de courant mesurée -  $E_{cell}$  tension de cellule mesurée

### III.2.e Surtensions d'activation anodique $\eta_{HOR}$ et cathodique $\eta_{ORR}$

Les surtensions d'activation expriment les pertes dues aux cinétiques des réactions électrochimiques. On parle de surtension d'activation anodique  $\eta_{HOR}$  car c'est à l'anode que l'hydrogène s'oxyde. Respectivement, on parle de surtension d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  car c'est à la cathode que l'oxygène se réduit. HOR et ORR désignent respectivement Hydrogen Oxidation Reaction et Oxygen Reduction Reaction. Par convention, la surtension d'activation anodique  $\eta_{HOR}$  est positive tandis que la surtension d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  est négative.

Les surtensions d'activation ont leur importance surtout à faible densité de courant. La densité de courant limite, notée  $i_{lim,Tafel}$  et pour laquelle ces surtensions ne peuvent pas être négligées, doit être déterminée expérimentalement. L'établissement d'une telle limite sera discuté dans le paragraphe III.4.e-i. En deçà de cette limite, les pertes par transport sont supposées négligeables.

Afin de démontrer que le terme  $\eta_{HOR}$  est négligeable devant le terme  $\eta_{ORR}$ , Neyerlin *et al.* (Neyerlin *et al.*, 2007b) font des mesures dans une configuration de pompe à protons avec une électrode chargée à  $0,4 \text{ mgPt.cm}^{-2}_{electrode}$  à  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  et avec une humidité relative de 100 %. Ils confirment alors que pour des densités de courant inférieures à  $3 \text{ A.cm}^{-2}$ , la surtension d'activation anodique  $\eta_{HOR}$  peut être négligeable. Dans nos gammes de fonctionnement, soit à faible humidité relative et/ou à fortes densités de courant, ce terme  $\eta_{HOR}$  n'est pas forcément négligeable. Néanmoins, cette hypothèse est tout de même adoptée car aucune mesure n'a été effectuée pour évaluer  $\eta_{HOR}$ .

D'autre part, pour exprimer la surtension d'activation cathodique, l'approximation de Tafel est employée. L'équation III.9 donne l'expression analytique du terme  $\eta_{ORR}$  (Gasteiger et al., 2003).

$$\eta_{ORR}(T, P_{O_2}) = \frac{2,303.RT}{\alpha_c F} \log \left( \frac{i + i_x}{L_{ca} A_{Pt,el} i_{0,s}(T, P_{O_2})} \right) \quad (III.9)$$

où  $R$  désigne la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $T$  est la température exprimée en Kelvin,  $\alpha_c$  désigne le coefficient de transfert cathodique,  $F$  est la constante de Faraday ( $96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $L_{ca}$  désigne le chargement en platine de la cathode exprimée en  $\text{mg}_{Pt}.\text{cm}^{-2}$ ,  $A_{Pt,el}$  désigne la surface de platine électrochimiquement active exprimée en  $\text{cm}_{Pt}^2.\text{mg}_{Pt}^{-1}$ ,  $i_{0,s}$  est la densité de courant d'échange spécifique exprimée en  $\text{A.cm}_{Pt}^{-2}$ ,  $i$  et  $i_x$  sont respectivement la densité de courant mesurée et la densité de courant de perméation exprimées en  $\text{A.cm}^{-2}$ . On précise que contrairement aux surfaces relatives au platine électrochimiquement actif, exprimées en  $\text{cm}_{Pt}^2$ , aucune précision n'est donnée aux autres surfaces car il s'agit de surfaces géométriques.

L'équation III.9 peut encore s'écrire (équation III.10) :

$$\eta_{ORR}(T, P_{O_2}) = b \log \left( \frac{i + i_x}{L_{ca} A_{Pt,el} i_{0,s}(T, P_{O_2})} \right) \quad (III.10)$$

où  $b$ , la pente de Tafel est exprimée par l'équation III.11 :

$$b = \frac{2,303.RT}{\alpha_c F} \quad (III.11)$$

### III.2.f Pertes par transport $\eta_{tx}$

Les résistances au transport des gaz  $\eta_{tx}$  sont essentiellement dues aux difficultés pour le gaz d'accéder aux catalyseurs, soit parce que les couches catalytiques et/ou les couches de diffusion sont noyées, soit parce que la taille des pores ou la porosité des couches catalytiques et/ou des couches de diffusion est trop faible.

Certains termes de ce modèle ne peuvent ni être mesurés, ni être estimés dans nos conditions opératoires. C'est pourquoi les contributions de chacun de ces termes seront incluses dans les surtensions de transport.

C'est le cas, par exemple, des termes de résistances protoniques à l'anode  $R_{H+,an}^{eff}$  et à la cathode  $R_{H+,ca}^{eff}$  (paragraphe III.2.c) et éventuellement le terme de surtension d'activation anodique  $\eta_{HOR}$  (paragraphe III.2.e).

### III.2.g Cas d'étude : support de référence HEXCEL

Parmi les cinq supports de référence présentés dans le précédent chapitre, seuls deux, les supports de référence #4 et #5, sont gardés pour l'application du modèle d'analyse. Sur la figure III.3, les courbes de polarisation des supports de référence #4 et #5 à 50 % d'humidité relative correspondent aux courbes bleu foncée et bleu claire, respectivement.

Les courbes noires correspondent aux enveloppes des courbes de polarisation du support de référence comme discuté dans le paragraphe II.4.c-i. Les courbes correspondant à 30 % et 80 % d'humidité relative sont données en annexe B.

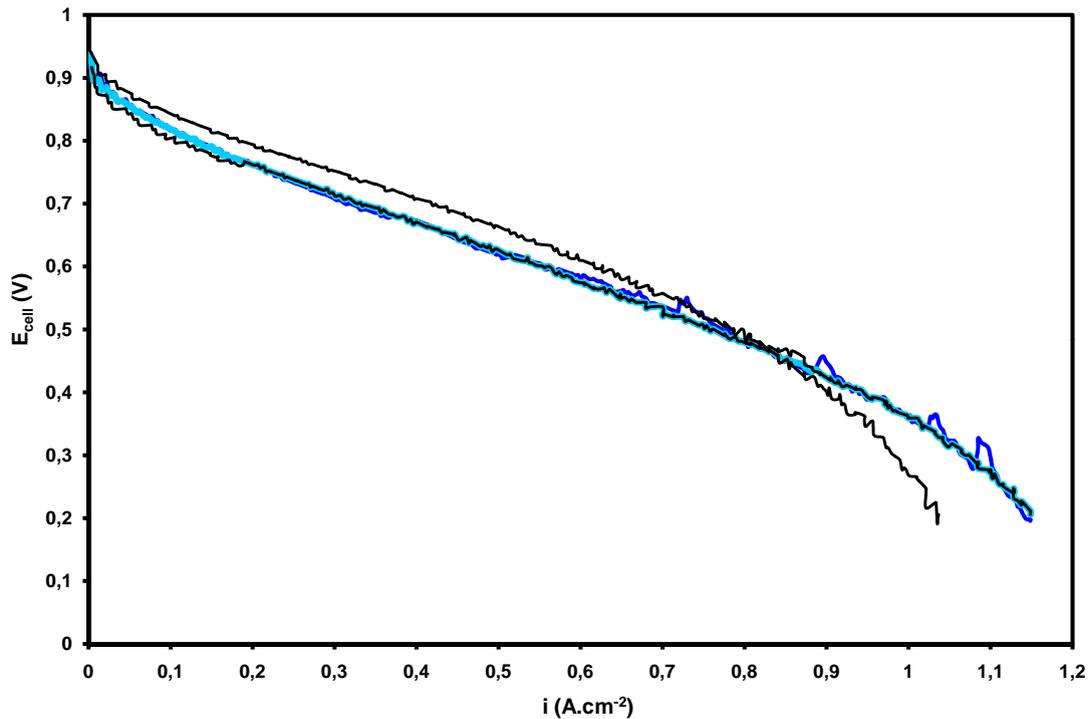


FIGURE III.3 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL à 50 % d'humidité relative - enveloppe des courbes : noir - référence #4 : bleu foncé - référence #5 : bleu clair

Ces deux séries de mesure sont retenues pour plusieurs raisons :

- les mesures par spectroscopie d'impédance ont été systématiquement obtenues pour les trois niveaux d'humidité relative ainsi que pour des courants inférieurs et supérieurs à  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ . L'importance de ces séries de mesures sera discutée par la suite.
- les mesures de tension pendant les mesures de spectroscopie d'impédance sont cohérentes avec les courbes de polarisation.

Dans un premier temps, parmi les deux références retenues, le support de référence #5 sera utilisé pour illustrer l'application de la méthode d'analyse précédemment décrite. Dans un deuxième temps, l'application du modèle d'analyse aux références #4 et #5 sera discutée. Ces deux références seront comparées pour étudier la dispersion des différentes surtensions. En réalité, il s'agit du minimum et du maximum des valeurs mesurées ou calculées. Si on disposait de plus de séries de mesures, la dispersion aurait été caractérisée en terme d'écart-type.

### III.3 Mesure de résistances ohmiques

#### III.3.a Circuit électrique équivalent

Les phénomènes physiques et électrochimiques qui ont lieu au sein d'une monocellule peuvent être représentés soit par un système d'équations différentielles, soit par un circuit électrique équivalent. Afin de relier les mesures d'impédance à la physique, de nombreux auteurs, dont Eikerling et Kornyshev (Eikerling and Kornyshev, 1999) et Makharia *et al.* (Makharia *et al.*, 2005), modélisent physiquement les spectres d'impédance par un circuit électrique équivalent représentatif d'une pile fonctionnant sous hydrogène et sous oxygène. Cette représentation électrique est reproduite sur la figure III.4 pour une électrode et sera adoptée pour le modèle d'analyse macroscopique.

Dans la figure III.4, les termes  $R_{memb}$ ,  $R_{bulk}$  et  $R_c$  sont retrouvés. Comme le terme de résistance électronique au sein de la couche catalytique est supposé négligeable devant les autres contributions résistives de la couche catalytique (Makharia *et al.*, 2005), il n'apparaît pas dans la figure III.4.  $R_i$  représente la résistance protonique distribuée dans la couche catalytique,  $R_{tc,i}$  représente la résistance de transfert de charge distribuée dans la couche catalytique et  $C_i$  représente la capacité de double couche distribuée dans la couche catalytique.



FIGURE III.4 – Circuit électrique équivalent pour une électrode d'une pile en fonctionnement sous  $H_2$  et  $O_2$  où les couches catalytiques sont représentées par une ligne de transmission - figure modifiée par rapport à celle dans (Makharia *et al.*, 2005)

#### III.3.b Mesures de résistances à haute fréquence

A haute fréquence, une capacité de double couche se comporte comme un court-circuit. Par conséquent, à haute fréquence, le circuit électrique équivalent de la figure III.4 est équivalent à une résistance pure. Celle-ci correspond à la somme de la résistance protonique de la membrane  $R_{memb}$ , de la résistance électrique intrinsèque aux matériaux  $R_{bulk}$  et des résistances de contact  $R_c$ , en négligeant les résistances électriques dans les couches catalytiques.

Deux principales méthodes peuvent être utilisées pour mesurer ces résistances à haute fréquence : la méthode par interruption de courant et la méthode par application d'un courant alternatif (Cooper and Smith, 2006), (Wu *et al.*, 2008). Chaque méthode possède ses

avantages et ses inconvénients. On s'intéresse plus particulièrement à la méthode par application d'un courant alternatif. La mesure d'une résistance à haute fréquence peut se faire en une fréquence donnée ou en balayant une plage de fréquences. Dans le premier cas, on parle de mesure de résistance à haute fréquence, notée HFR (High Frequency Resistance) en précisant la fréquence de travail. Dans le deuxième cas, on parle de spectroscopie d'impédance. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de faire des mesures de résistances à haute fréquence par spectroscopie d'impédance, à notre sens, plus facile d'utilisation et plus complète.

En comparant des mesures de résistances à haute fréquence obtenues à 1 kHz par la méthode HFR et celles obtenues par spectroscopie d'impédance, Makharia *et al.* en déduisent que par spectroscopie d'impédance, les résistances protoniques des couches catalytiques ne sont pas mesurées (Makharia *et al.*, 2005). Par conséquent, l'expression analytique de  $R_{\Omega}$  de l'équation III.7 est simplifiée et est donnée dans l'équation III.12.

$$R_{\Omega} = R_{memb} + R_{bulk} + R_c \quad (\text{III.12})$$

En réalité, à 1 kHz, l'impédance mesurée n'est pas une résistance pure. Par conséquent, la résistance haute fréquence prise en compte est la partie réelle de l'impédance à 1 kHz. C'est pourquoi les valeurs de résistances haute fréquence à 1 kHz sont supérieures à celles mesurées par spectroscopie d'impédance.

### III.3.c Spectroscopie d'impédance

Cette partie est destinée à décrire le principe de la spectroscopie d'impédance. Les paramètres choisis pour les mesures de spectroscopie d'impédance sont ensuite exposés. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles imposées pour obtenir les courbes de polarisation (paragraphe II.4.a-iii).

La spectroscopie d'impédance consiste à imposer un courant ou une tension d'amplitude et de fréquence choisies autour d'un courant ou d'une tension fixe via un potentiostat (Yuan *et al.*, 2010). La réponse en courant et en tension est analysée selon leur amplitude et leur déphasage. Lorsque le courant est imposé, il s'agit du mode galvanostatique. A l'opposé, lorsque la tension est imposée, il s'agit du mode potentiostatique. L'amplitude du signal imposé est choisie de telle sorte que les principes de linéarité et de stationnarité soient respectés.

En effectuant un balayage en fréquence, cette méthode de caractérisation *in-situ* permet de décorrélérer les phénomènes physiques, entrant en jeu, ayant des constantes de temps caractéristiques différentes que l'on représente par :

- une résistance ohmique correspondant aux phénomènes électroniques et protoniques
- une résistance de transfert de charge due aux vitesses de réaction des deux demi-réactions d'oxydo-réduction
- une impédance de diffusion correspondant à la diffusion des espèces réactives

En pratique, un potentiostat Biologic HCP-803 associé à un booster de 80 A est branché aux bornes de la pile (figure III.5). L'anode sert à la fois de contre-électrode et d'électrode de référence, tandis que la cathode est l'électrode de travail. La cellule est alimentée en hydrogène et en air, de la même façon que lors du fonctionnement.

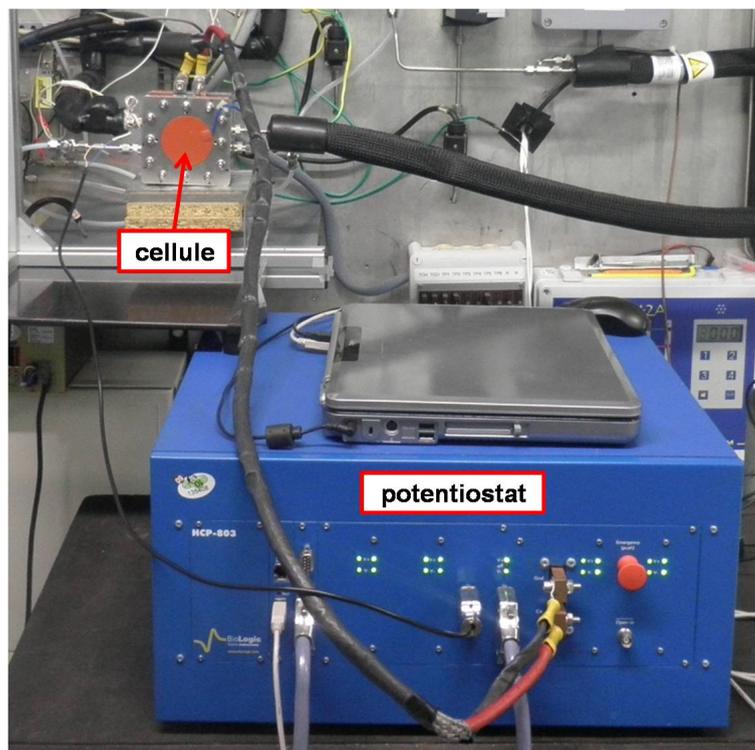


FIGURE III.5 – Potentiostat aux bornes de la pile

Le potentiostat est contrôlé par le programme EC-Lab qui permet de travailler en mode galvanostatique et en mode fréquentiel. Les mesures sont faites à différents courants dont une à courant nul. Deux séries de mesures ont été effectuées :

- la **série A** pour obtenir les spectres correspondant aux courants supérieurs à  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ , soit de  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $0,9 \text{ A.cm}^{-2}$  par pas de  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  (tableau III.2). Cette série comprend aussi le point à  $0,05 \text{ A.cm}^{-2}$  ;
- la **série B** pour obtenir les spectres correspondant aux courants inférieurs  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  (tableau III.3). Cette série comprend aussi les points à  $0,162 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Le choix a été fait d'intégrer les mesures en mode « multi - sine ». En d'autres termes, plusieurs signaux sinusoïdaux sont superposés. Le signal de sortie est traité par le programme EC-Lab.

Les paramètres choisis pour ces mesures de spectroscopie d'impédance sont résumés dans les tableaux III.2 et III.3. Les mesures de spectroscopie d'impédance ont été effectuées de manière à être représentatives du fonctionnement. Ainsi, pour chaque condition d'humidité relative, les spectres d'impédance correspondant aux différentes densités de courant ont été mesurés. Les mesures ont été systématiquement faites dans cet ordre :

- à 50 % avec la série A
- à 50 % avec la série B
- à 30 % avec la série A
- à 30 % avec la série B
- à 80 % avec la série A
- à 80 % avec la série B
- à 50 % avec la série A

La dernière série de spectres d'impédance à 50 % d'humidité relative est identique à la première série. Ceci nous permet de vérifier qu'il n'y a eu aucune évolution des performances lors des essais (cf. paragraphe III.3.d-iii).

Les valeurs de fréquence et d'amplitude imposées n'ont pas été optimisées afin d'obtenir des spectres d'impédance non bruités. En effet, ces mesures sont uniquement utilisées pour déterminer les valeurs de résistances ohmiques du système dans les conditions d'utilisation.

Densité de courant (A.cm <sup>-2</sup> )	Amplitude (mA)	Fréquence (Hz)
0,05	100	10 000 → 0,2
0,1	220	10 000 → 0,2
0,2	450	10 000 → 0,2
0,3	500	10 000 → 0,2
0,4	500	10 000 → 0,2
0,5	500	10 000 → 0,2
0,6	500	10 000 → 0,2
0,7	200	10 000 → 0,2
0,8	100	10 000 → 0,2
0,9	100	10 000 → 0,2

TABLE III.2 – Paramètres choisis pour les mesures de spectroscopie d'impédance pour les courants **supérieurs** à 0,1 A.cm<sup>-2</sup> - série A

A courant nul, encore appelé OCV pour « Open Circuit Voltage » en anglais, il est possible d'utiliser le mode galvanostatique et le mode potentiostatique. Les paramètres choisis sont résumés dans le tableau III.4. Les spectres d'impédance à ce courant sont mesurés à la fin de la campagne de mesure de peur de modifier la réponse de la cellule. En effet, à courant nul, le potentiel théorique est  $E_{rev}$ , soit 1,169 V dans nos conditions opératoires (cf. paragraphe III.2.b). Or aux potentiels élevés, le platine et le carbone s'oxydent (Zhang et al., 2006).

Densité de courant (A.cm <sup>-2</sup> )	Amplitude (mA)	Fréquence (Hz)
0,001	2	60 000 → 0,2
0,002	5	60 000 → 0,2
0,004	10	60 000 → 0,2
0,008	20	60 000 → 0,2
0,017	40	60 000 → 0,2
0,034	200	60 000 → 0,2
0,051	200	60 000 → 0,2
0,081	200	60 000 → 0,2
0,162	200	60 000 → 0,2
0,4	200	60 000 → 0,2
0,6	200	60 000 → 0,2
0,7	200	60 000 → 0,2

TABLE III.3 – Paramètres choisis pour les mesures de spectroscopie d'impédance pour les courants **inférieurs** à 0,1 A.cm<sup>-2</sup> - série B

Mode	Potentiel ou densité de courant	Amplitude	Fréquence
Potentiostatique	E = 0 V vs E <sub>OCV</sub>	2 mV	200 000 → 1 Hz
Galvanostatique	I = 0 A.cm <sup>-2</sup>	10 mA	200 000 → 1 Hz

TABLE III.4 – Paramètres choisis pour les mesures de spectroscopie d'impédance à courant nul

### III.3.d Cas d'étude : support de référence HEXCEL

Les spectres d'impédance obtenus pour le support de référence HEXCEL sont analysés à partir d'EC-Lab. Pour cela, le circuit électrique équivalent décrit précédemment (figure III.4) est simplifié par le circuit électrique équivalent de la figure III.6. Ce dernier met en œuvre deux résistances,  $R_{\Omega}$  et  $R_{tc}$  qui correspondent respectivement à la résistance ohmique et à la résistance de transfert de charge équivalente dans les couches catalytiques.  $Q$  désigne un élément à phase constante et il est équivalent à une capacité décentrée par rapport à l'axe des imaginaires dans un diagramme de Nyquist (figure III.7). Dans une note applicative (Gamry, 2010), la société Gamry Instruments définit le terme « élément à phase constante » et est équivalent à une capacité dont le comportement ne serait pas idéal. C'est pourquoi le terme capacitif C de la figure III.4 a été modifié par un élément à phase constante Q dans la figure III.6.

En faisant correspondre ce modèle aux spectres mesurés, les différents éléments du circuit électrique équivalent sont extraits. La figure III.8 reproduit un spectre d'impédance pour le support de référence HEXCEL #5 dans un diagramme de Nyquist. Le spectre bleu correspond aux points acquis lors de la spectroscopie d'impédance tandis que la courbe rouge correspond au lissage numérique effectué pour calculer la valeur de la résistance ohmique. L'encadré du bas de la figure est identique à celui du haut mais se concentre sur les hautes fréquences.

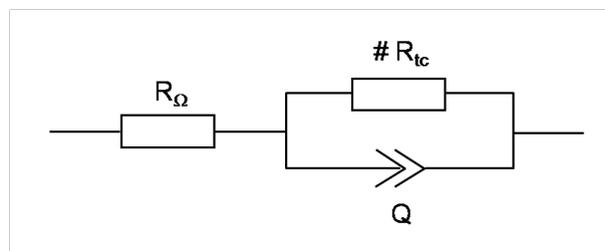


FIGURE III.6 – Circuit électrique équivalent utilisé pour déterminer la valeur de la résistance ohmique

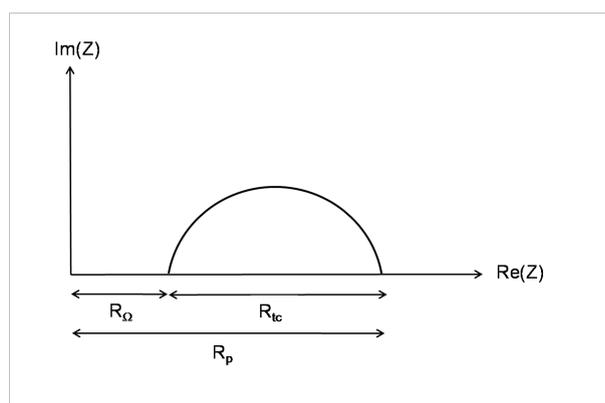


FIGURE III.7 – Représentation dans un diagramme de Nyquist du circuit électrique équivalent représenté dans la figure III.6

A partir de cette étape, la seule donnée recueillie des spectres d'impédance et utilisée par la suite sera la résistance ohmique. Comme il a été signalé dans la précédente sous-partie, les valeurs de fréquence et d'amplitude ne sont pas optimum ce qui fournit des spectres d'impédance bruités et par conséquent donnent de mauvaises valeurs pour la résistance de polarisation équivalente. Cette dernière résistance représente la somme de la résistance ohmique et de la résistance de transfert de charge. Il est à noter que contrairement à la résistance de polarisation, la résistance ohmique est peu bruitée, comme le montre la figure III.8.

### III.3.d-i Evolution de la résistance ohmique $R_{\Omega}$ en fonction de la densité de courant $i$

La figure III.9 illustre  $R_{\Omega}$  en fonction de  $i$ . La résistance ohmique diminue lorsque la densité de courant augmente. A partir d'un certain courant, la résistance ohmique est quasi constante.

L'équation III.12 montre que la résistance ohmique est fonction de la résistance protonique de la membrane  $R_{memb}$  et des résistances électriques (volumique et intrinsèque aux matériaux  $R_{bulk}$  et de contact  $R_c$ ). Comme il a déjà été dit dans le paragraphe III.2.c, la résistance protonique  $R_{memb}$  dépend principalement du chargement en eau de la membrane

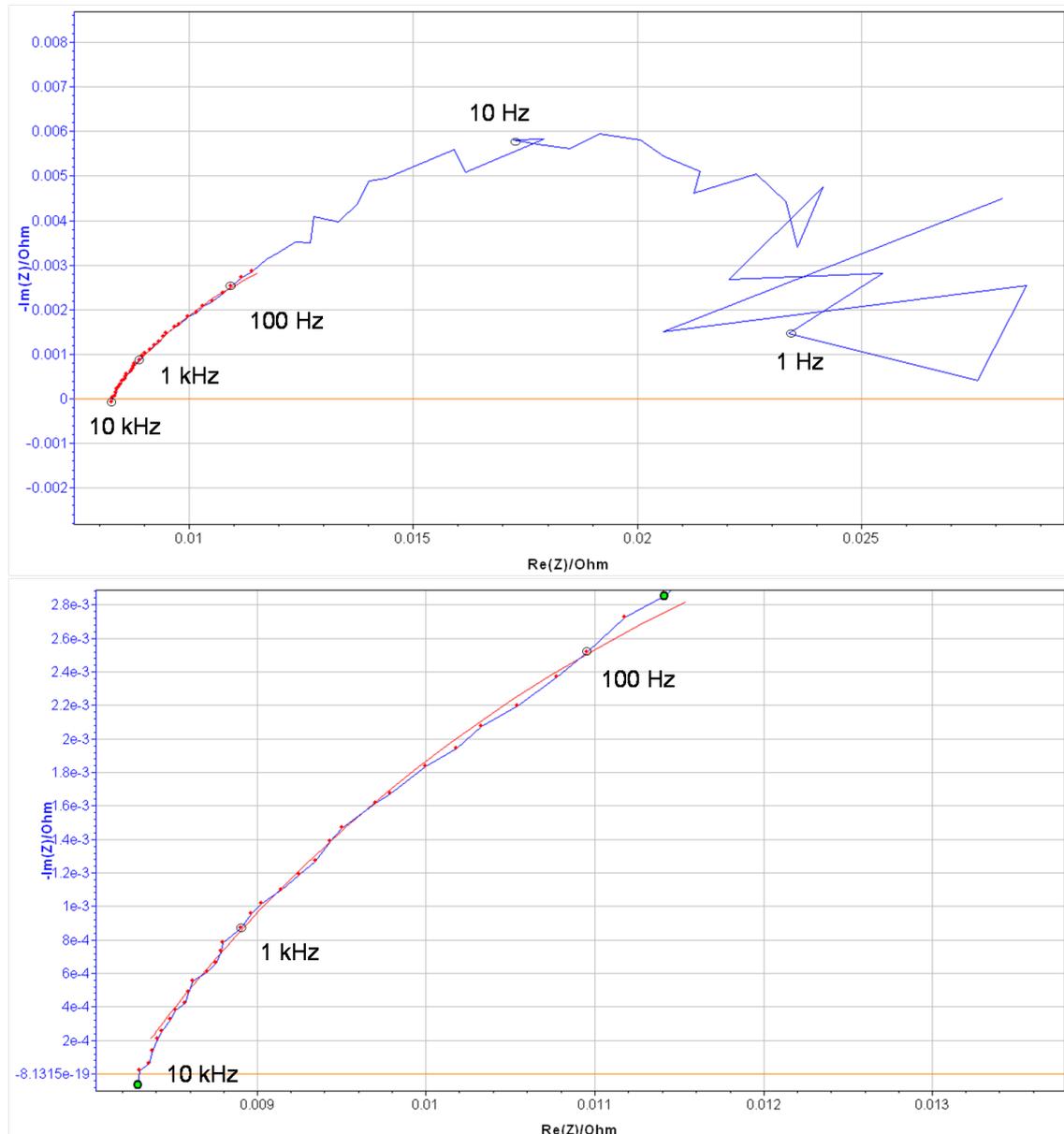


FIGURE III.8 – Exploitation d'un spectre d'impédance - Support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative et à  $0,7 \text{ A.cm}^{-2}$  - en haut : spectre complet, en bas : zoom sur les hautes fréquences

et donc de l'humidité relative environnante. Or, jusqu'à  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ , le débit est fixe et lorsque le courant augmente, l'humidité relative moyenne dans le cœur de pile augmente et par conséquent la conductivité protonique de la membrane augmente. Ceci explique la raison pour laquelle la résistance protonique  $R_{memb}$  diminue rapidement entre 0 et  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$  et par conséquent, la résistance ohmique diminue aussi. A partir de  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ , l'évolution de la résistance ohmique en fonction de la densité de courant est moins importante. Ceci est probablement dû au fonctionnement à stœchiométrie constante, ce qui implique une faible évolution de l'humidité relative moyenne et donc la résistance protonique au sein de la membrane diminue légèrement.

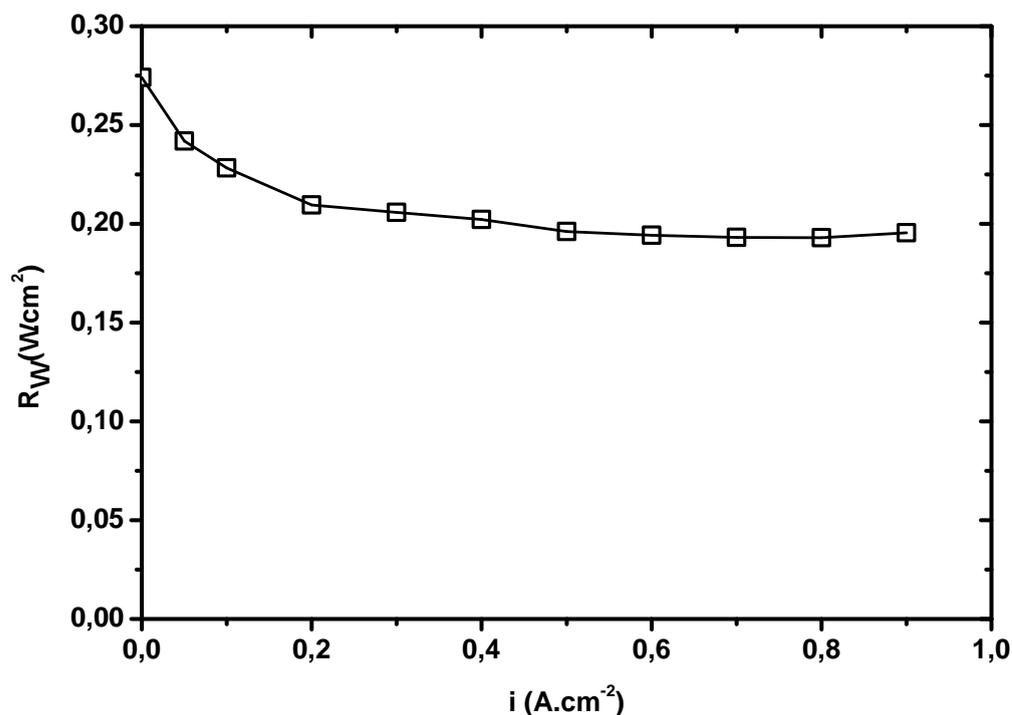


FIGURE III.9 – Evolution de la résistance ohmique  $R_{\Omega}$  en fonction de la densité de courant  $i$  - Support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative

Une autre manière de représenter la résistance ohmique  $R_{\Omega}$  est de tracer le produit  $i.R_{\Omega}$ , la chute ohmique, en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$ , comme l'illustre la figure III.10. Cette représentation permet d'exprimer ce terme de chute ohmique en surtension et de le comparer avec les surtensions d'activation et de transport.

Dans toutes les figures représentant  $R_{\Omega}$  en fonction de  $i$ , seuls les spectres d'impédance correspondant à des densités de courant supérieures à  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  sont pris en compte. Toutes les figures représentant  $i.R_{\Omega}$  en fonction de  $i_{eff}$ , l'ensemble des spectres d'impédance sont considérés, soit pour les densités de courant inférieures et supérieures à  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  (tableaux III.2 et III.3). C'est pourquoi de légères discontinuités sur toutes les figures représentant  $i.R_{\Omega}$  en fonction de  $i_{eff}$  sont visibles.

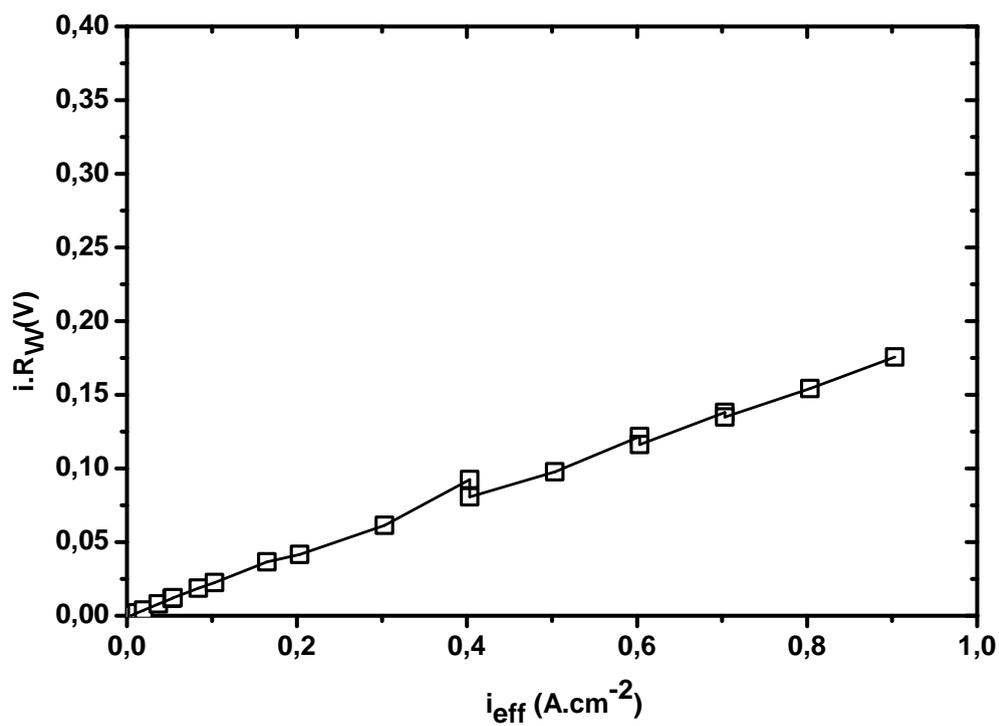


FIGURE III.10 – Evolution de la chute ohmique  $i \cdot R_{\Omega}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  - Support de référence HEXCEL #5 50 % d'humidité relative

### III.3.d-ii Evolution de la résistance ohmique $R_{\Omega}$ en fonction de l'humidité relative

Comme le montrent les figures III.11 et III.12, plus l'humidité relative augmente, plus les valeurs de résistances ohmiques  $R_{\Omega}$  ou de chutes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  diminuent.

Lorsque l'humidité relative augmente, seule la résistance protonique de la membrane diminue. Ainsi, à 30 % d'humidité relative, la membrane est plus sèche.

A partir de la figure III.11, on observe la dépendance de la résistance ohmique par rapport à l'humidité relative. Elle est d'autant plus marquée que l'humidité relative d'entrée des gaz est faible. En d'autres termes, la différence de résistance ohmique entre 30 % et 50 % d'humidité relative ( $74 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ ) est supérieure à celle qui existe entre 50 % et 80 % d'humidité relative ( $44,2 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ ). Ces valeurs sont obtenues en moyennant les valeurs de résistances ohmiques entre  $0,2 \text{ A}.\text{cm}^{-2}$  et  $0,9 \text{ A}.\text{cm}^{-2}$ . Par ailleurs, les résistances ohmiques à chacune des humidités relatives tendent vers une valeur constante, différente pour chaque humidité relative.

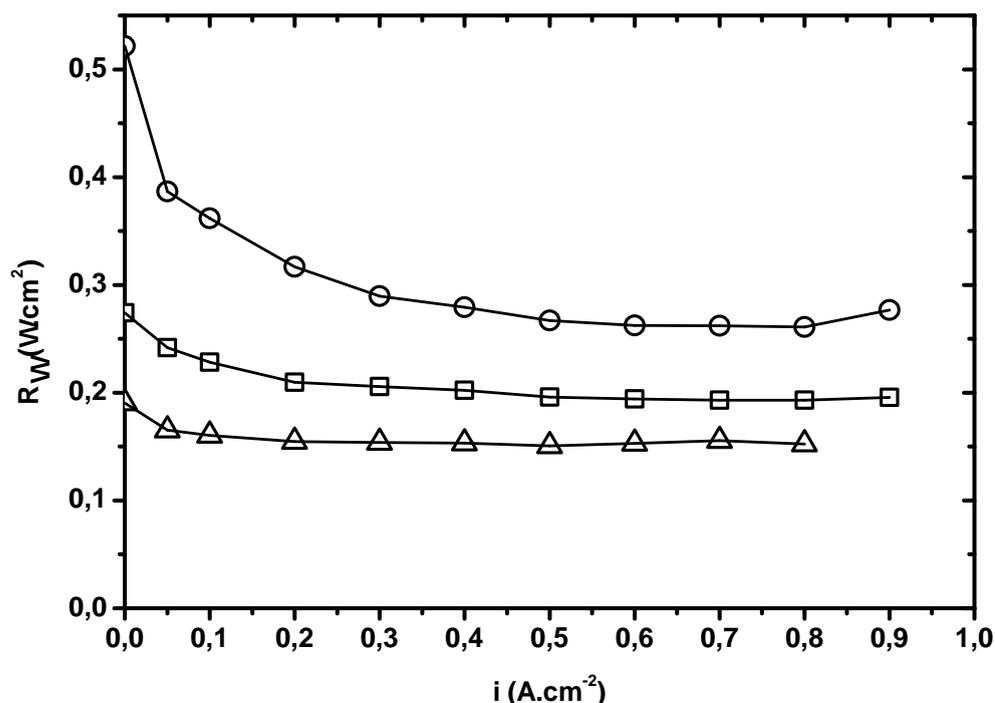


FIGURE III.11 – Evolution de la résistance ohmique  $R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL #5 en fonction de la densité de courant  $i$  et de l'humidité relative - (○) 30 %, (□) 50 %, (△) 80 %

En faisant un bilan de matières sur les espèces, à partir de l'humidité relative en entrée, de la stœchiométrie des gaz réactifs, de la température et de la pression de fonctionnement, l'humidité relative en sortie de pile peut être calculée. Le coefficient de partage, tel que défini dans le chapitre I, est supposé varier entre -0,5 et 1. Une corrélation développée au sein

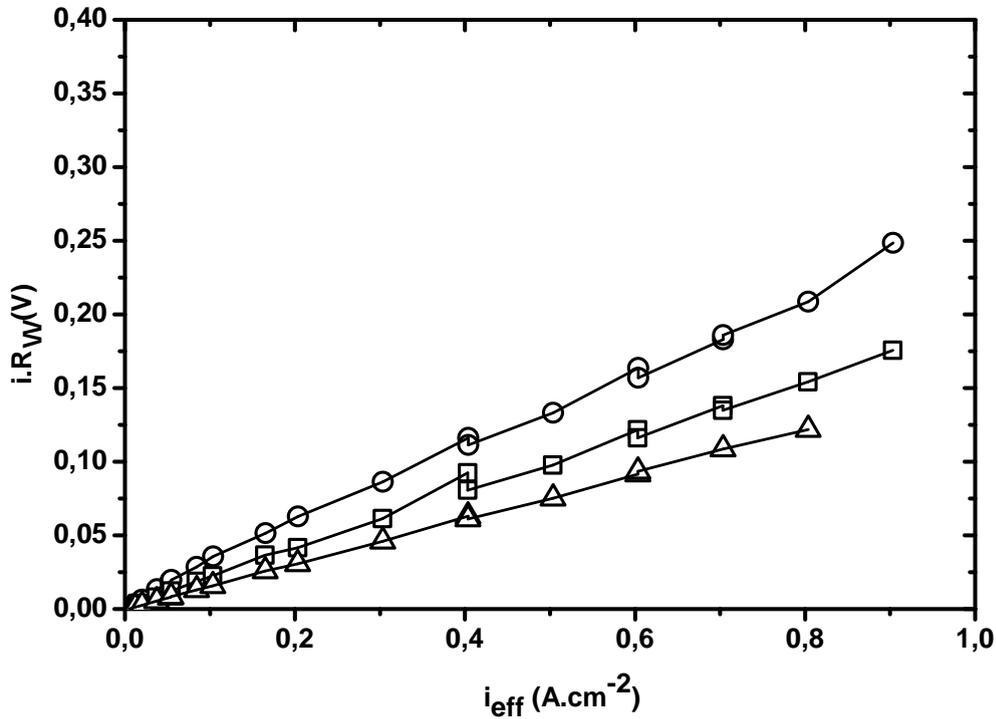


FIGURE III.12 – Evolution de la chute ohmique  $i.R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL #5 en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative - (○) 30 %, (□) à 50 %, (△) 80 %

Humidité relative en entrée (%)	30	50	80
Humidité relative anode ou cathode (%)	16,5 à 43,7	35,8 à 62,2	70,7 à 95,9
Chargement en eau de la membrane $\lambda$	3,4 à 5,2	4,7 à 6,6	7,4 à 14,3
Conductivité protonique ( $S.cm^{-1}$ )	0,003 à 0,010	0,008 à 0,021	0,029 à 0,057
Résistance protonique ( $\Omega.cm^2$ )	0,737 à 0,241	0,311 à 0,120	0,087 à 0,044

TABLE III.5 – Estimation de l'humidité relative en sortie anode et cathode, du chargement en eau de la membrane  $\lambda$ , de la conductivité protonique et de résistance protonique de la membrane  $R_{memb}$  en fonction de l'humidité relative en entrée de pile - coefficient de partage entre -0,5 et 1

du laboratoire, de même type et de même tendance que celle présentée dans la figure III.1, permet de relier l'humidité relative en sortie anode et cathode avec le chargement en eau de la membrane  $\lambda$ . Une seconde corrélation permet de relier le chargement en eau de la membrane avec la conductivité ionique de la membrane, donnant ainsi accès à la résistance protonique de la membrane  $R_{memb}$ . Les valeurs ainsi calculées sont fournies dans le tableau III.5.

La différence de résistance ohmique diminue lorsque l'humidité relative augmente. Cette diminution peut être attribuée à la diminution des résistances protoniques de la membrane lorsque l'humidité relative augmente de 30 % à 50 % ou de 50 % à 80 %, cohérente avec les valeurs données dans le tableau III.5.

A courant nul, l'humidité relative environnant la membrane est équivalente à l'humidité relative en entrée de cellule. En considérant les valeurs du tableau III.5, la contribution de la résistance électrique  $R_{bulk} + R_c$  sur la résistance ohmique  $R_\Omega$  peut être évaluée.

Par conséquent, la différence de résistance ohmique à courant nul doit être équivalente à la différence de résistance électrique. Or, la différence de résistance électrique ne dépend ni du courant, ni de l'humidité relative. Cela indique que l'écart de résistance ohmique mesuré ne correspond pas exclusivement à une différence de résistance électrique mais inclut une contribution de résistance protonique. Ceci est cohérent avec le fait que les courbes de résistances ohmiques  $R_\Omega$  ne convergent pas vers une valeur unique à densité de courant élevée quelle que soit l'humidité relative. Par conséquent, dans nos conditions d'humidification, il n'existe pas de situation où l'électrolyte est totalement hydraté.

### III.3.d-iii Evolution de la résistance ohmique $R_\Omega$ au cours du temps

Comme il a été signalé dans le paragraphe III.3.c, la série de résistances ohmiques à 50 % d'humidité relative est mesurée au début et à la fin de la campagne de mesures de résistances par spectroscopie d'impédance. Cette procédure nous permet de vérifier qu'il n'y a pas eu d'évolution de performances au cours des mesures.

Cette vérification est appliquée systématiquement à tous les supports de diffusion testés en pile, dès lors que les mesures par spectroscopie d'impédance ont été faites. Elle est montrée uniquement dans ce paragraphe pour le support de référence. Ce point là ne sera plus montré par la suite.

La figure III.13 montre que les résistances ohmiques mesurées au début et à la fin de la campagne de mesures par spectroscopie d'impédance, en fonction de la densité de courant, sont similaires sauf à  $0,05 \text{ A.cm}^{-2}$ .

### III.3.d-iv Reproductibilité des mesures

Les mesures de résistances ohmiques ont été réalisées sur deux supports de référence : #4 et #5. La figure III.14 montre les valeurs minimales et maximales des résistances ohmiques mesurées pour le support de référence et pour les trois niveaux d'humidification. Les symboles vides correspondent au support de référence #5 tandis que les symboles pleins s'appliquent au support de référence #4. Sur cette figure, on remarque que l'écart de résistance ohmique entre le support de référence #4 et #5 diminue lorsque l'humidité relative augmente.

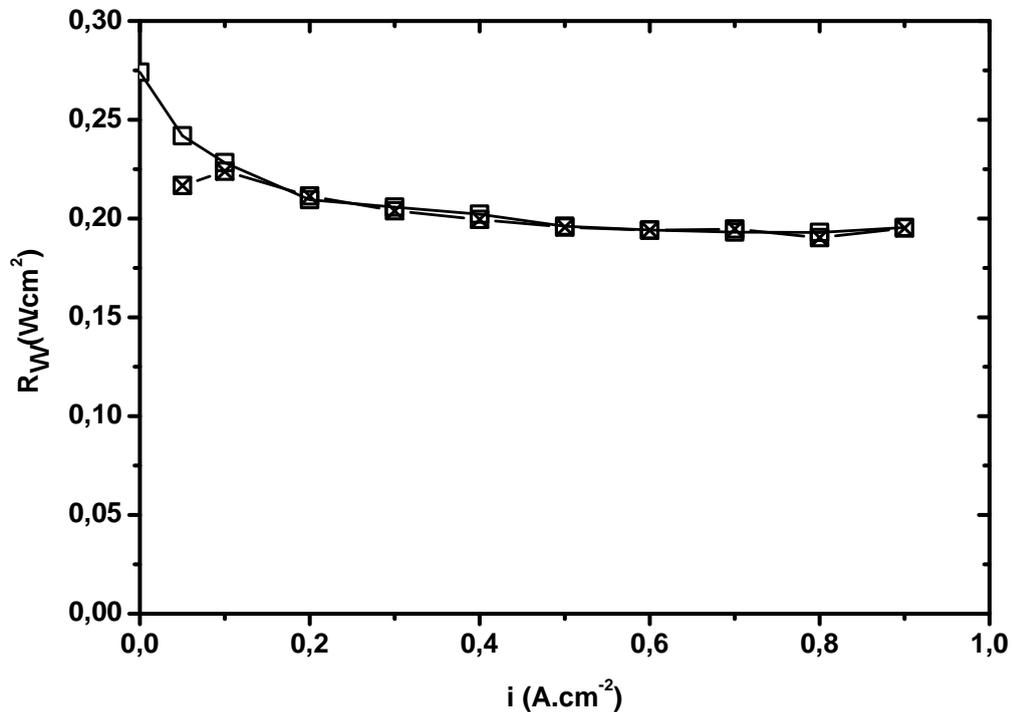


FIGURE III.13 – Evolution de la résistance ohmique  $R_{\Omega}$  en fonction de la densité de courant  $i$  et du temps (□ au début - ⊠ à la fin) - Support de référence HEXCEL #5 50 % d'humidité relative

En supposant que la résistance protonique de la membrane ne change pas en fonction du support de diffusion, c'est-à-dire que la résistance protonique du support de référence #4 est identique à celle du support de référence #5, la différence de résistance ohmique est donc équivalente à une différence de résistance électrique. Par conséquent, la différence de résistance ohmique entre le support de référence #4 et le support de référence #5 à 50 % doit être identique à celle à 80 % d'humidité relative. Or, cette différence dépend de l'humidité relative (figure III.14). En conclusion, l'écart de résistance ohmique n'est pas uniquement égal à un écart de résistance électrique. Etant donné que les supports de référence #4 et #5 sont issus de lots différents, cela laisse penser que d'une part leurs propriétés électriques sont potentiellement différentes, d'autre part que cela engendre une hydratation de la membrane et des couches catalytiques différente.

L'écart entre les valeurs de résistances ohmiques pour ces deux supports de référence décroît lorsque l'humidité relative augmente. Le tableau III.6 résume les écarts mesurés sur ces deux supports de référence pour les trois humidités relatives. Les valeurs sont données pour une densité de courant de  $0,9 A.cm^{-2}$  pour 30 % et 50 % et de  $0,8 A.cm^{-2}$  pour 80 % d'humidité relative.

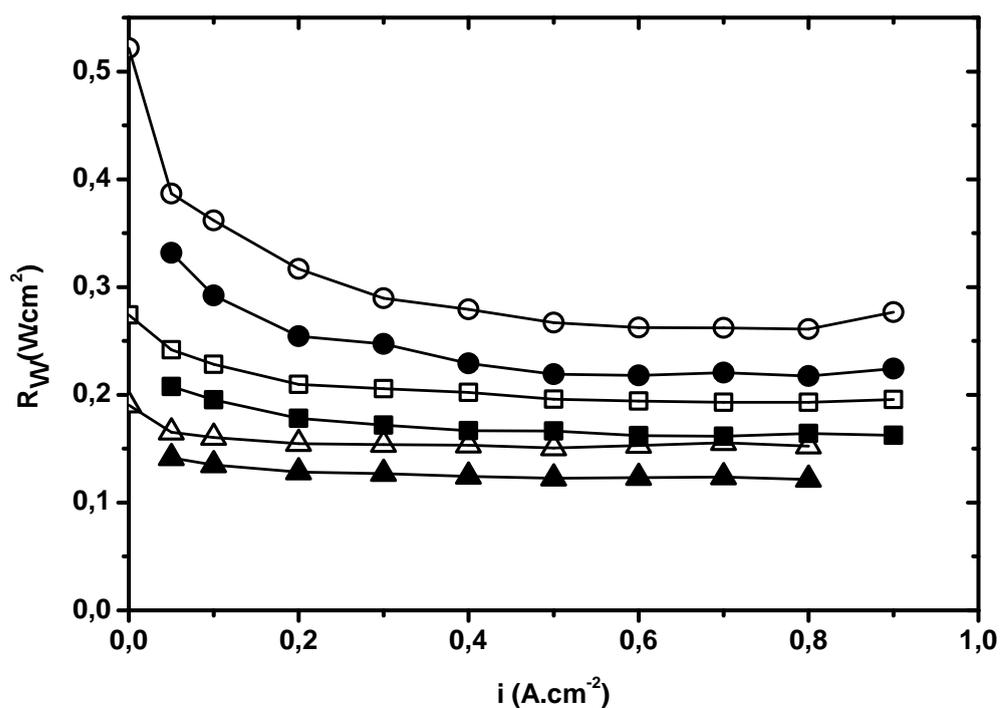


FIGURE III.14 – Résistance ohmique  $R_{\Omega}$  en fonction de la densité de courant  $i$  et de l'humidité relative pour les supports de référence HEXCEL #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) - ( $\circ$ ) 30 %, ( $\square$ ) 50 %, ( $\triangle$ ) 80 %

Humidité relative (%)	Ecart de résistance ohmique ( $m\Omega.cm^2$ )	Equivalence en chute ohmique (mV)
30	52,2	46,8
50	33,2	29,8
80	31,0	24,7

TABLE III.6 – Ecart de résistance ohmique et de chute ohmique mesuré entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 à  $0,9 A.cm^{-2}$  pour 30 %, 50 % et à  $0,8 A.cm^{-2}$  80 % d'humidité relative

### III.4 Détermination de la surtension d'activation cathodique

$$\eta_{ORR}$$

#### III.4.a Principe et mise en œuvre de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique consiste à faire varier la différence de potentiel, entre une électrode de travail et une électrode de référence, et à mesurer des courants d'oxydation et de réduction résultants, correspondant à des couples rédox associés. Cette technique électrochimique permet de mettre en évidence les couples rédox présents, plus particulièrement le couple  $H^+/H_2$ .

La différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est variée, dans un ordre croissant puis décroissant, entre deux valeurs limites de potentiel (Wu et al., 2008). La figure III.15 est un voltampérogramme et représente le courant mesuré en fonction du potentiel imposé.

Sur cette figure, trois types de phénomènes peuvent être observés :

- les pics d'adsorption et de désorption des atomes d'hydrogène
- la capacité de double couche
- l'oxydation des atomes de platine et des atomes de carbone et la réduction de l'oxyde de platine

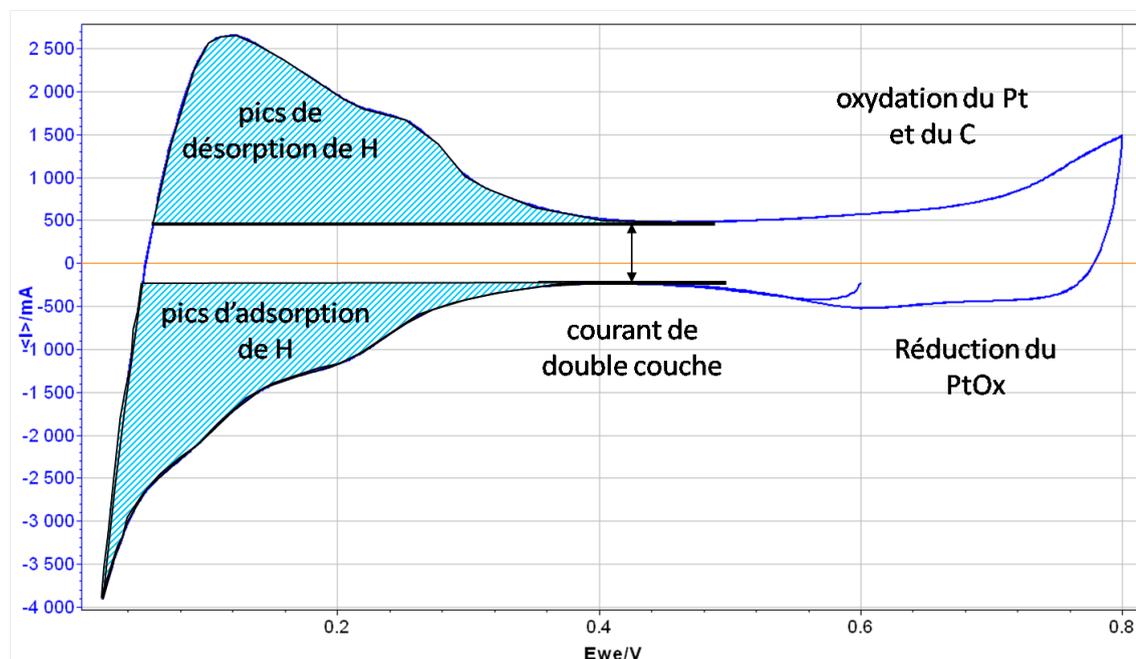


FIGURE III.15 – Voltampérométrie cyclique pour le support de référence #5 à 50 % et avec une vitesse de variation de potentiel de  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Dans notre cas, seule la cathode a été caractérisée. Un tel choix est justifié par la vitesse de réaction beaucoup plus rapide à l'anode qu'à la cathode. Ainsi, la cathode est balayée en azote humidifié tandis que l'anode est toujours alimentée en hydrogène humidifié. Une fois de plus, l'anode sert simultanément d'électrode de référence et de contre-électrode.

De plus, la gamme de potentiel et la vitesse de variation de potentiel imposées sont choisies de telle sorte à accéder à la surface de platine accessible pour les réactions électrochimiques  $A_{Pt,el}$  ou au courant de perméation  $i_x$ .

De même que pour les mesures de spectroscopie d'impédance, les mesures de voltampérométrie cyclique ont été effectuées aux trois niveaux d'humidité relative 30 %, 50 % et 80 % (figure III.18). A chaque niveau d'humidification, les débits de gaz et d'eau, injectés à l'anode et à la cathode, sont ajustés de telle sorte que le taux d'humidification dans la cellule lors de la voltampérométrie cyclique soit équivalent à l'humidité relative moyenne lors d'un fonctionnement à  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ . Pour cela, avant de procéder à la voltampérométrie cyclique, une mesure de résistance ohmique par spectroscopie d'impédance est effectuée. Par exemple pour le support de référence #5 à 50 % d'humidité relative, la résistance ohmique mesurée avant la voltampérométrie cyclique vaut  $0,193 \Omega.\text{cm}^2$  tandis qu'elle vaut  $0,202 \Omega.\text{cm}^2$  à  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Dans le cas où l'assemblage a été asséché, le voltampérogramme a une allure similaire à celle en bleu de la figure III.16. L'assèchement de l'assemblage n'a pas été observé sur toutes les nuances. Nous pensons que ce phénomène est observé sur les cellules lorsque le balayage en azote à la cathode a été trop long.

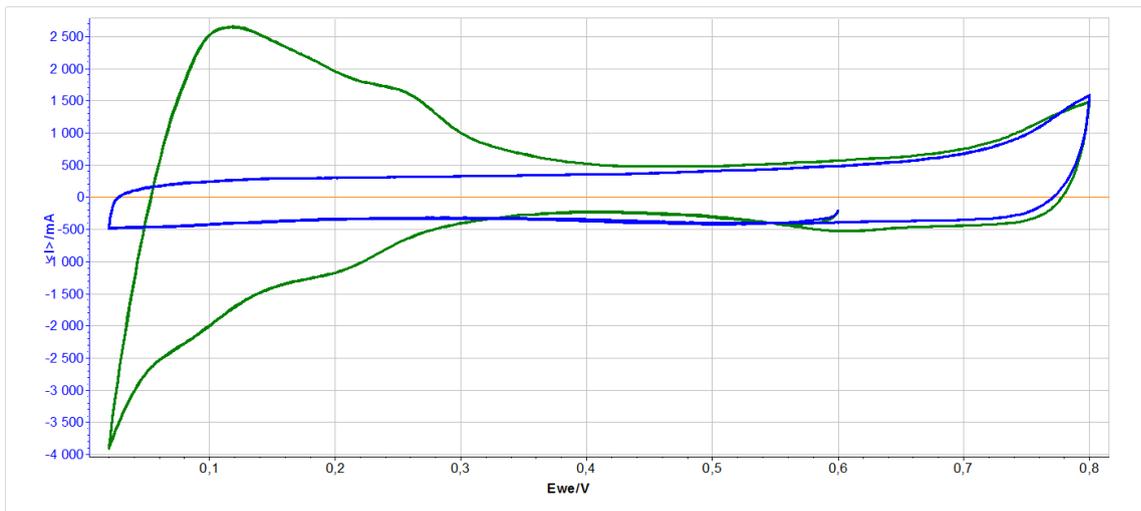


FIGURE III.16 – Voltampérométrie cyclique pour le support de référence #5 à 50 % et avec une vitesse de variation de potentiel de  $200 \text{ mV.s}^{-1}$  - en bleu : assemblage asséché - en vert : assemblage dans les conditions de fonctionnement équivalent à  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$

### III.4.b Détermination de la surface de platine électrochimiquement active $A_{Pt,el}$

La surface de platine électrochimiquement active  $A_{Pt,el}$  est mesurée dans une fenêtre de potentiel comprise entre 0,02 V et 0,8 V avec une vitesse de variation de potentiel de l'ordre de 100  $mV.s^{-1}$  à 200  $mV.s^{-1}$ .

La surface de platine électrochimiquement active est obtenue en mesurant l'aire sous le pic de désorption de l'hydrogène  $\int I.dE$  correspondant à la zone hachurée de la figure III.15. Cette aire est corrigée de la capacité de double couche.

La charge Q correspondant au pic de désorption de l'hydrogène est proportionnelle à la vitesse de variation de potentiel. La relation qui relie la charge Q à la vitesse de variation de potentiel  $v_b$  est donnée dans l'équation III.13.

$$Q = \frac{\int I.dE}{v_b} \quad (III.13)$$

Dans notre étude, deux voltampérométries cycliques ont été effectuées, l'une avec une vitesse de variation de potentiel de 100  $mV.s^{-1}$  et l'autre avec une vitesse de variation de potentiel de 200  $mV.s^{-1}$ . La figure III.17 représente les voltampérogrammes du support de référence #5 à 50 % d'humidité relative en fonction des différentes vitesses de variation de potentiel.

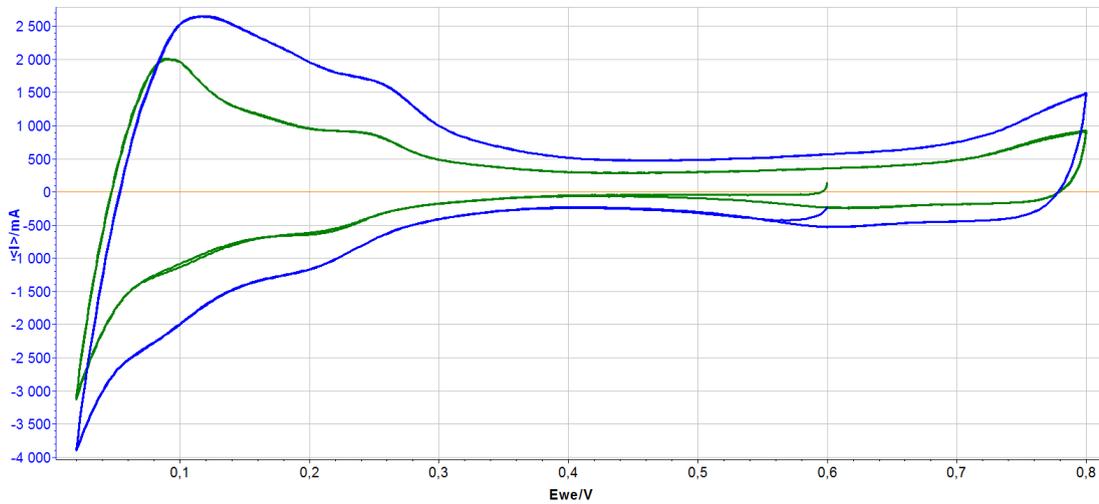


FIGURE III.17 – Voltampérométrie cyclique pour le support de référence #5 à 50 % d'humidité relative en fonction de la vitesse de variation de potentiel - vert 100  $mV.s^{-1}$ , bleu 200  $mV.s^{-1}$

La correspondance entre la surface de platine électrochimiquement active  $A_{Pt,el}$ , exprimée en  $cm_{Pt}^2.mg_{Pt}^{-1}$ , et la charge Q est donnée dans l'équation III.14 (Gasteiger et al., 2003).

$$A_{Pt,el} = \frac{Q}{210.L_{ca}A_g} 10^5 \quad (III.14)$$

où Q désigne la charge mesurée en Coulomb (C),  $L_{ca}$  désigne le chargement en platine de la cathode ( $mg_{Pt}.cm^{-2}$ ) et  $A_g$  désigne la surface géométrique de l'électrode ( $cm^2$ ). Le chiffre

210 représente la charge ( $\mu\text{C}\cdot\text{cm}_{Pt}^{-2}$ ) correspondant à la désorption d'une monocouche d'atomes d'hydrogène par une surface d'un  $\text{cm}^2$  de platine.

Les charges  $Q$  mesurées et les surfaces de platine électrochimiquement actives  $A_{Pt,el}$  correspondant à la figure III.17 sont fournies dans le tableau III.7. On constate que la charge correspondante est plus importante à  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  qu'à  $200\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . En diminuant la vitesse de variation de potentiel, les phénomènes capacitifs sont réduits. Par conséquent, la charge correspondant à une vitesse de variation de potentiel de  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sera utilisée.

Vitesse de variation de potentiel $v_b$ ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Charge mesurée $Q$ (C)	Surface de platine électrochimiquement active $A_{Pt,el}$ ( $\text{cm}_{Pt}^2\cdot\text{mg}_{Pt}^{-1}$ )
100	2,1	1071
200	1,8	933

TABLE III.7 – Ordre de grandeur des charges  $Q$  mesurées et des surfaces de platine électrochimiquement active  $A_{Pt,el}$  calculées pour le support de référence #5 à 50 % d'humidité relative

Comme il a été annoncé précédemment, les voltampérométries cycliques ont été obtenues à 30 %, 50 % et 80 % d'humidité relative. La figure III.18 montre les voltampérométries du support de référence #5 aux différentes humidités relatives avec une vitesse de variation de potentiel de  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . On remarque que plus l'humidité relative augmente, plus la surface de platine accessible aux réactions électrochimiques  $A_{Pt,el}$  augmente. Ceci est également observé dans la littérature (Lindstrom et al., 2010), (Xu et al., 2007). Cela peut être interprété par une meilleure hydratation de la couche catalytique, lorsque l'humidité relative augmente, donnant accès à davantage de particules de platine.

Les valeurs correspondant au support de référence #5 avec une vitesse de variation de potentiel de  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  sont données dans le tableau III.8.

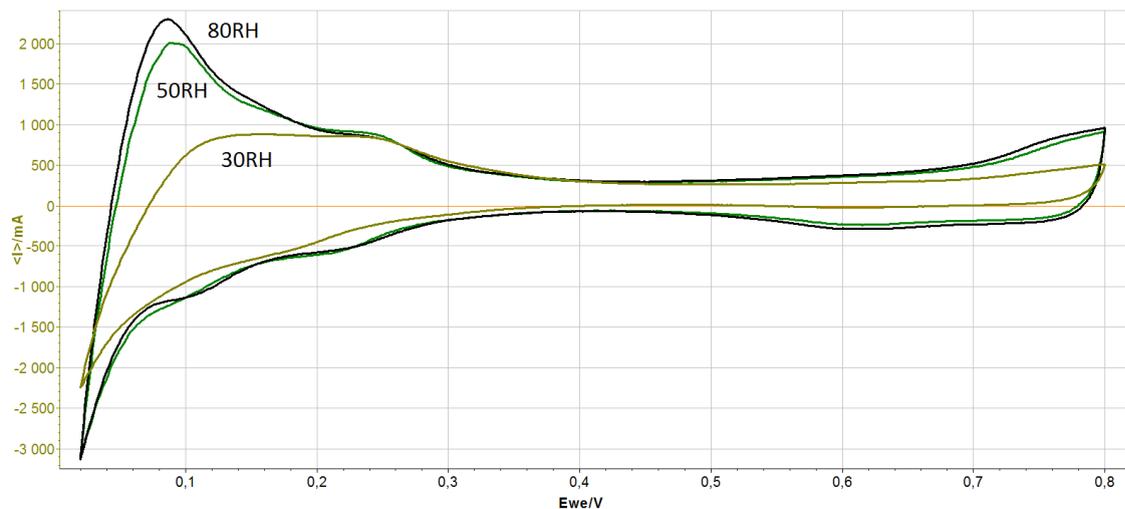


FIGURE III.18 – Voltampérométrie cyclique pour le support de référence #5 à  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Humidité relative (%)	Charge mesurée Q (C)	Surface de platine électrochimiquement active $A_{Pt,el}$ ( $cm_{Pt}^2 \cdot mg_{Pt}^{-1}$ )
30	1,2	593
50	2,1	1071
80	2,3	1149

TABLE III.8 – Ordre de grandeur des charges Q mesurées avec une vitesse de variation de potentiel de  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  et des surfaces de platine électrochimiquement active  $A_{Pt,el}$  calculées pour le support de référence #5 aux différentes humidités relatives

### III.4.c Détermination du courant de perméation $i_x$

Le courant de perméation  $i_x$  est mesuré, par voltampérométrie cyclique, dans une fenêtre de potentiel comprise entre 0,02 V et 0,6 V avec une vitesse de variation de potentiel faible, de l'ordre de  $4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Avec une vitesse de variation de potentiel aussi faible, le courant mesuré ne peut être attribué qu'à l'oxydation de l'hydrogène qui traverse la membrane de l'anode vers la cathode.

Le courant de perméation  $i_x$  est mesuré pour un potentiel de 0,4 V par rapport à une électrode normale à hydrogène. Cette valeur est retenue car à ce potentiel les phénomènes d'adsorption / désorption et d'oxydation / réduction n'interviennent pas. La figure III.19 montre le voltampérogramme correspondant au support de référence #5 à 50 % d'humidité relative. Elle permet de lire la valeur du courant de perméation. En réalité, il existe deux valeurs : 101 mA et 114 mA. Ces deux valeurs seront moyennées et converties en densité de courant. Dans le cas de la figure III.19, le courant de perméation est donc de l'ordre de  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

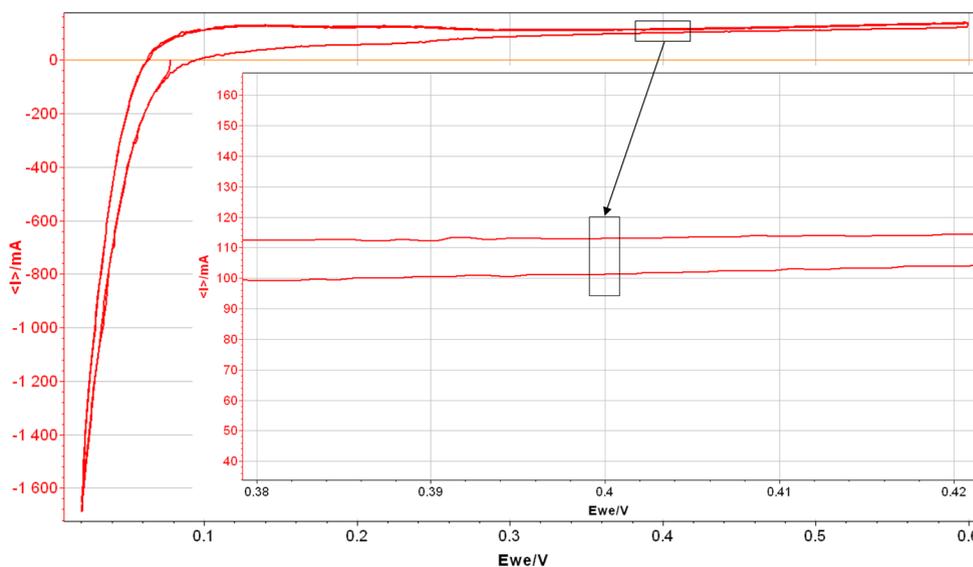


FIGURE III.19 – Voltampérométrie cyclique avec une vitesse de variation de potentiel de  $4 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  - Support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative

### III.4.d Détermination de la pente de Tafel $b$ et de la densité de courant d'échange spécifique $i_{0,s}$

Pour déterminer la pente de Tafel  $b$  et la densité de courant d'échange spécifique  $i_{0,s}$ , on fait l'hypothèse que les résistances protoniques à l'anode  $R_{H^+,an}^{eff}$  et à la cathode  $R_{H^+,ca}^{eff}$  sont intégrées dans le terme des pertes par transport  $\eta_{tx}$ . De plus, on travaille à faible densité de courant, soit dans une zone où les pertes par transport peuvent être négligées. La limite de cette zone est donnée par un courant limite  $i_{lim,Tafel}$  qui fera l'objet d'une discussion dans le paragraphe III.4.e-i. Ainsi, l'équation III.1 peut être simplifiée et est exprimée par l'équation III.15. Cette dernière équation est valable tant que la densité de courant est inférieure ou égale à  $i_{lim,Tafel}$ .

$$E_{cell} = E_{rev} - i \cdot R_{\Omega} + \eta_{ORR} \quad (\text{III.15})$$

On note  $E_{iR-free}$  la tension de cellule corrigée des pertes ohmiques, représentée dans l'équation III.16.

$$E_{iR-free} = E_{cell} + i \cdot R_{\Omega} = E_{rev} + \eta_{ORR} \quad (\text{III.16})$$

Après remaniement et simplification, la surtension d'activation cathodique est donnée par l'équation III.17

$$\eta_{ORR} = E_{iR-free} - E_{rev} \quad (\text{III.17})$$

En combinant les équations III.10 et III.17, on obtient l'équation III.18.

$$\eta_{ORR} = E_{iR-free} - E_{rev} = b \log(i + i_x) - b \log(L_{ca} A_{Pt,el} i_{0,s}(T, P_{O_2})) \quad (\text{III.18})$$

Ainsi, en traçant  $E_{iR-free} - E_{rev}$  en fonction de  $\log(i + i_x)$ , on obtient une droite de pente  $b$ , la pente de Tafel, et d'ordonnée à l'origine  $-b \log(L_{ca} A_{Pt,el} i_{0,s}(T, P_{O_2}))$ . Dans ce dernier terme, on remarque que seuls  $A_{Pt,el}$  et  $i_{0,s}(T, P_{O_2})$  varient. Cependant, comme l'ordonnée à l'origine est une constante  $-b \log(L_{ca} A_{Pt,el} i_{0,s}(T, P_{O_2}))$  à une humidité relative fixée, cela implique que le produit  $A_{Pt,el} i_{0,s}$  est constant à cette même humidité relative.

En pratique, il n'est pas vraiment nécessaire de déterminer les valeurs de ces deux termes car seule l'ordonnée à l'origine nous intéresse. Néanmoins, la mesure de la surface de platine électrochimiquement active  $A_{Pt,el}$  dans les différentes conditions d'humidification apporte un élément d'information supplémentaire et permet par la même occasion de calculer la densité de courant d'échange spécifique  $i_{0,s}$ . En effet, la mesure de la surface de platine électrochimiquement active  $A_{Pt,el}$  permet de vérifier qu'il n'y a pas assèchement de la cellule (Escribano, 1995).

Après réorganisation de l'équation III.18,  $i_{0,s}$  est déterminée à partir de l'équation III.19.

$$i_{0,s}(T, P_{O_2}) = \frac{1}{L_{ca} A_{Pt,el}} \exp \left[ \frac{-\ln 10}{b} (E_{iR-free} - E_{rev} - b \log(i + i_x)) \right] \quad (\text{III.19})$$

Ainsi, dans tout ce travail, la surtension d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  sera déterminée à partir des pentes de Tafel et des ordonnées à l'origine, soit en utilisant l'équation III.18.

Pour définir les valeurs de ces deux paramètres avec plus de précision, il est nécessaire de disposer d'un ensemble de données correspondant aux faibles densités de courant, soit en dessous de la valeur limite. C'est pourquoi les spectres d'impédance ont été mesurés de 0,001 à 0,1 A.cm<sup>-2</sup> (tableau III.3). Les deux séries de spectres d'impédance, pour des densités de courant inférieures et supérieures à 0,1 A.cm<sup>-2</sup> sont réunies et seules les mesures faites en-dessous de 0,1 A.cm<sup>-2</sup> sont prises en compte dans ce calcul de  $b$  et  $i_{0,s}$ .

### III.4.e Cas d'étude : support de référence HEXCEL

Prenons le support de référence #5 comme exemple d'application de l'équation III.18. Les résistances ohmiques sont déterminées comme développé dans le paragraphe III.3.d, les valeurs de tension et de courant sont mesurées lors de l'acquisition des spectres d'impédance et le courant de perméation est quantifié comme indiqué dans le paragraphe III.4.c. La figure III.20 représente  $E_{iR-free}-E_{rev}$  en fonction de  $\log(i+i_x)$ . Les points décrivent une droite de régression linéaire de pente « pente de Tafel  $b$  » et d'ordonnée à l'origine.

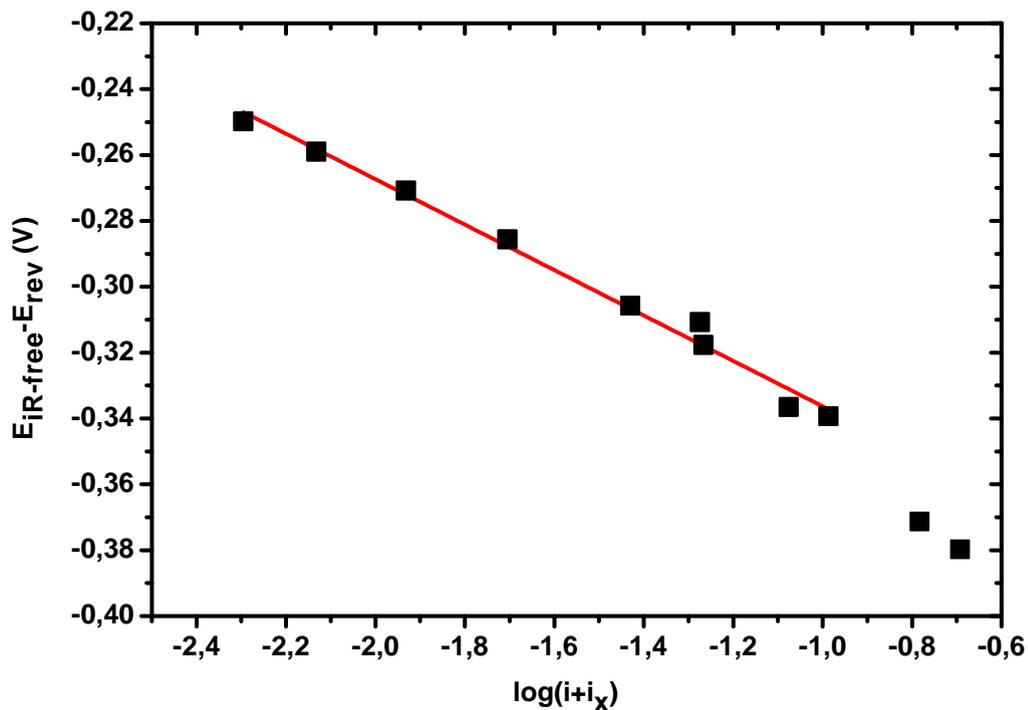


FIGURE III.20 – Exemple de tracé de  $E_{iR-free}-E_{rev}$  en fonction de  $\log(i+i_x)$  pour déterminer la densité de courant limite pour le calcul de la pente de Tafel (cas de  $i_{lim,Tafel} = 0,1$  A.cm<sup>-2</sup>) -  $i$  et  $i_x$  sont exprimées en A.cm<sup>-2</sup>

Pour cet exemple, la densité de courant limite  $i_{lim,Tafel}$  choisie pour le calcul de ces deux paramètres est de 0,1 A.cm<sup>-2</sup>. Cette valeur sera discutée par la suite. Les valeurs des paramètres de régression linéaire ainsi obtenues sont fournies dans le tableau III.9, ce qui correspond à une pente de Tafel de -0,069 V.decade<sup>-1</sup> et une ordonnée à l'origine de -0,405 V. A partir de ces valeurs, la surtension d'activation cathodique peut être évaluée en appliquant l'équation III.10.

### III.4.e-i Discussion sur la valeur limite de densité de courant $i_{lim,Tafel}$ pour le calcul de la pente de Tafel $b$ et de la densité de courant d'échange spécifique $i_{0,s}$

En traçant  $E_{iR-free}$  en fonction de  $\log(i+i_x)$ , Gasteiger *et al.* (Gasteiger *et al.*, 2003) observent que la pente de Tafel apparente augmente considérablement à partir des densités de courant supérieures à  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$  pour une cellule alimentée en air (figure III.21). D'après eux, ce phénomène est connu et souvent observé dans la littérature (Ralph and Hogarth, 2002), (Wilson *et al.*, 1995), (Rho *et al.*, 1994). Pour un fonctionnement en air, ceci est attribué à des pertes par transport qui se développent rapidement du fait de la dilution de l'oxygène par l'azote. Ainsi, dans leur cas, les pertes par transport sont négligeables pour des densités de courant inférieures à  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ .

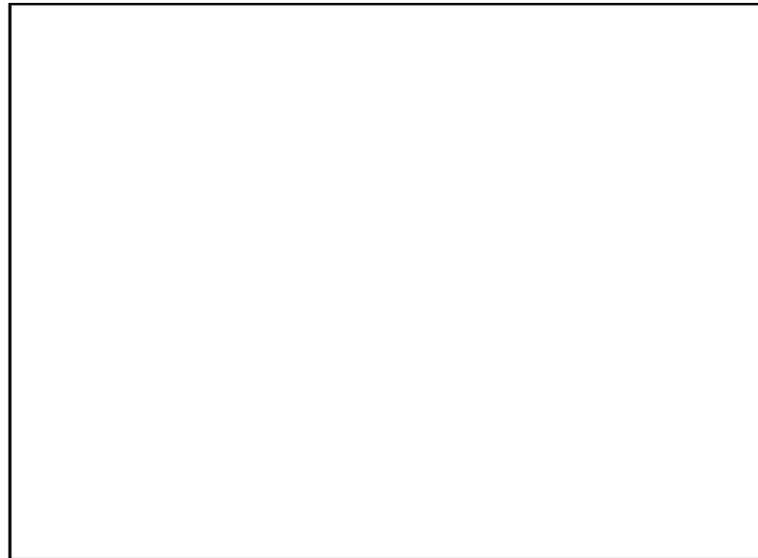


FIGURE III.21 – Densité de courant limite pour le calcul de la pente de Tafel et pour différents chargements de platine à la cathode - (○)  $0,4 \text{ mgPt.cm}^{-2}$ , (□)  $0,24 \text{ mgPt.cm}^{-2}$ , (△)  $0,15 \text{ mgPt.cm}^{-2}$  (Gasteiger *et al.*, 2003)

En pratique, pour calculer la pente de Tafel, on trace la droite de régression linéaire de  $E_{iR-free}-E_{rev}$  en fonction de  $\log(i+i_x)$ . La densité de courant limite  $i_{lim,Tafel}$  est choisie de manière à obtenir un coefficient de régression linéaire correspondant au meilleur coefficient de corrélation en tenant compte d'un maximum de données. Le tableau III.9 résume les valeurs des coefficients de corrélation obtenues pour différentes densités de courant limite  $i_{lim,Tafel}$ . Ainsi, pour la figure III.20, la densité de courant limite  $i_{lim,Tafel}$  choisie est de  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ , ce qui correspond à un coefficient de corrélation de 0,989. Dans le cadre de cette étude, cette valeur limite de densité de courant  $i_{lim,Tafel}$  est toujours identique et est prise égale à  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ . En maximisant le coefficient de corrélation, les erreurs de calcul sur la surtension d'activation cathodique sont minimisées.

Densité de courant limite (A.cm <sup>-2</sup> )	Pente (V.decade <sup>-1</sup> )	Ordonnée à l'origine (V)	Coefficient de corrélation
0,1	-0,069	-0,405	0,989
0,15	-0,075	-0,416	0,972
0,2	-0,079	-0,423	0,971

TABLE III.9 – Paramètres calculés à partir d'une régression linéaire des points  $E_{iR-free} - E_{rev}$  en fonction de  $\log(i+i_x)$  en fonction de la densité de courant limite choisie

#### III.4.e-ii Evolution de la surtension d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ en fonction de la densité de courant $i$

Dans la figure III.22, la surtension d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  est représentée en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  pour le support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative. La surtension d'activation augmente lorsque la densité de courant augmente. Jusqu'à 0,2 A.cm<sup>-2</sup>, la surtension d'activation augmente rapidement. Au-delà, son évolution est plus faible et semble atteindre une asymptote. Pour des densités de courant inférieures à 0,2 A.cm<sup>-2</sup>, les stœchiométries ne correspondent pas à celles demandées du fait de la précision de la régulation. C'est pourquoi les débits de gaz sont plus importants que ceux correspondant à une stœchiométrie de 15 et 7, à l'anode et à la cathode, respectivement.

Les phénomènes d'activation sont prédominants à faible densité de courant. C'est pourquoi il est important d'évaluer au mieux la pente de Tafel afin de réduire les erreurs faites sur l'estimation de la surtension d'activation cathodique.

#### III.4.e-iii Evolution de la surtension d'activation cathodique $\eta_{ORR}$ en fonction de l'humidité relative

La figure III.23 représente  $\eta_{ORR}$  en fonction de la densité de courant et de l'humidité relative pour le support de référence #5. Elle montre que lorsque l'humidité relative augmente, la surtension d'activation cathodique diminue. Par ailleurs, la différence de surtension d'activation à une même densité de courant diminue lorsque l'humidité relative augmente. En d'autres termes, l'écart entre 30 % et 50 % d'humidité relative est plus important que celui entre 50 % et 80 %. Une surtension d'activation plus faible avec une humidité relative plus importante peut s'expliquer par une meilleure hydratation du ionomère dans l'électrode. Comme il a été discuté auparavant (paragraphe III.4.b), ceci est conforté par la figure III.18 et le tableau III.8 où lorsque l'humidité relative augmente, la surface de platine électrochimiquement active augmente (Escribano, 1995), (Lindstrom et al., 2010), (Xu et al., 2007).

Le tableau 11 donne les valeurs des différents paramètres permettant de calculer la surtension d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  pour le support de référence #5 aux trois humidités relatives. Il est à noter que plus l'humidité relative augmente, plus la pente de Tafel se rapproche des valeurs de la littérature, 0,065 V.decade<sup>-1</sup> (Gasteiger et al., 2003) ou

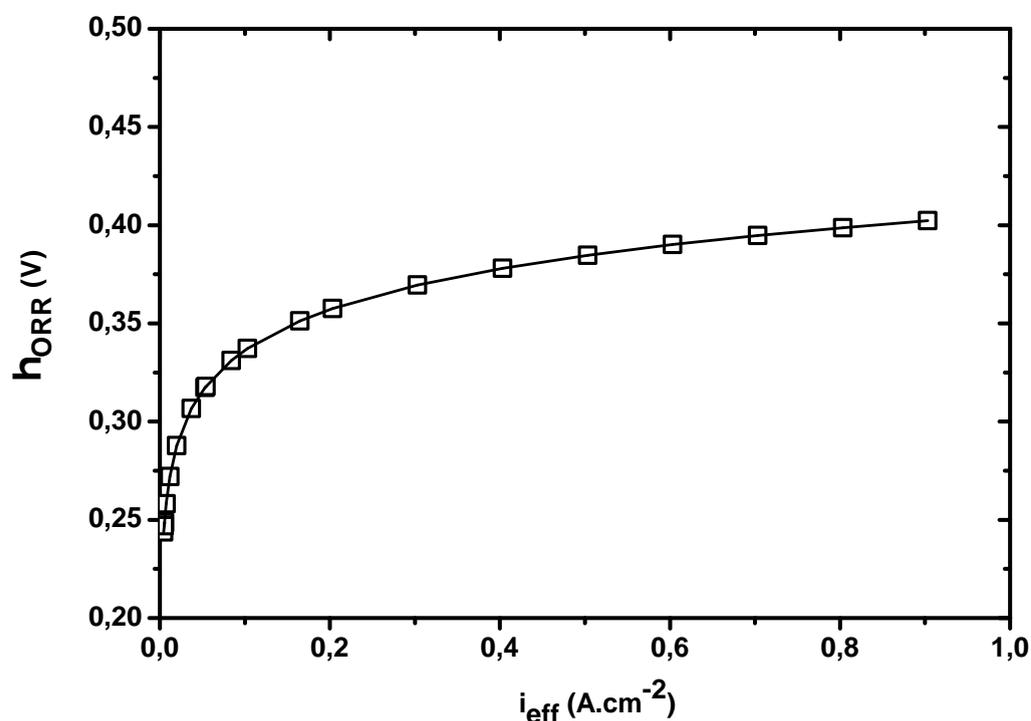


FIGURE III.22 – Evolution de la surtension d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  - Support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative

0,060 V.decade<sup>-1</sup> (Kocha, 2003). De plus, lorsque l'humidité relative augmente, le produit  $A_{Pt,el} \cdot i_{0,s}(T, P_{O_2})$  diminue, donc  $i_{0,s}$  aussi. Les valeurs de  $i_{0,s}$  obtenues pour le support de référence #5 sont comparables à celle obtenue par Gasteiger *et al.* (Gasteiger *et al.*, 2003), de l'ordre de  $6,7 \cdot 10^{-9}$  A.cm<sub>Pt</sub><sup>-2</sup>.

Humidité relative (%)	Pente (V.decade <sup>-1</sup> )	Ordonnée à l'origine (V)	$A_{Pt,el} \cdot i_{0,s}$ (A.mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	$A_{Pt,el}$ (cm <sub>Pt</sub> <sup>2</sup> .mg <sub>Pt</sub> <sup>-1</sup> )	$i_{0,s}$ (A.cm <sub>Pt</sub> <sup>-2</sup> )
30	-0,092	-0,454	$3,00 \cdot 10^{-5}$	593	$5,06 \cdot 10^{-8}$
50	-0,069	-0,405	$3,34 \cdot 10^{-6}$	1071	$3,12 \cdot 10^{-9}$
80	-0,061	-0,404	$5,57 \cdot 10^{-7}$	1149	$4,84 \cdot 10^{-10}$

TABLE III.10 – Valeurs des paramètres permettant de calculer la surtension d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  pour le support de référence #5 aux différentes humidités relatives

#### III.4.e-iv Reproductibilité des mesures

De la même manière que pour les courbes de polarisation et que pour les résistances ohmiques, la figure III.24 représente les valeurs minimales et maximales des surtensions d'activation cathodiques calculées pour les supports de référence #4 et #5 et pour les trois humidités relatives. Comme pour le paragraphe III.3.d-iv, les symboles vides correspondent

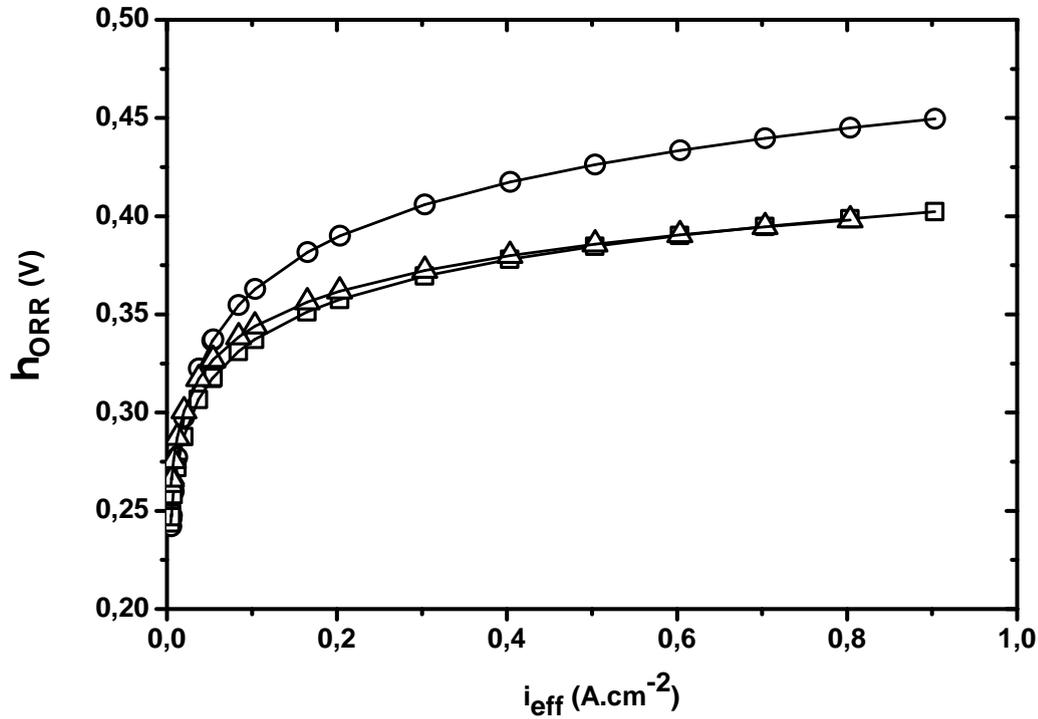


FIGURE III.23 – Evolution de la surtension d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  pour le support de référence #5 en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative - (○) 30 %, (□) 50 %, (△) 80 %

au support de référence #5 tandis que les symboles pleins se rapportent au support de référence #4.

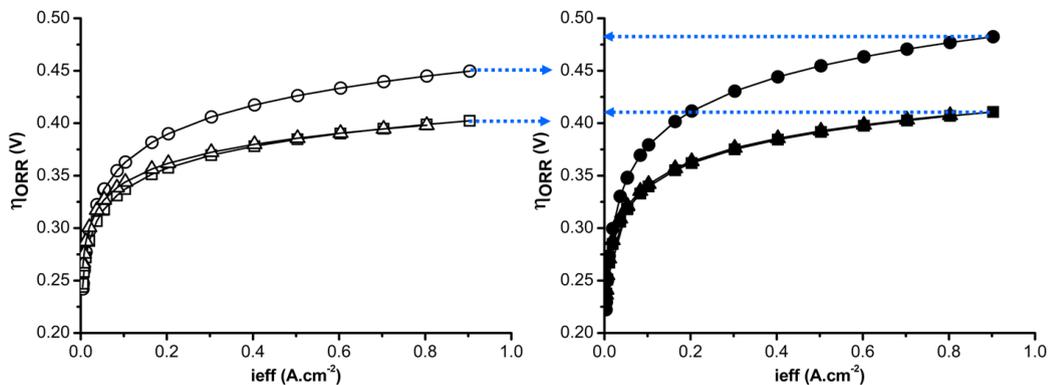


FIGURE III.24 – Comparaison de surtensions d'activation cathodiques  $\eta_{ORR}$  en fonction de la densité de courant  $i$  et de l'humidité relative pour les supports de référence #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) - (○) 30 %, (□) 50 %, (△) 80 %

De la même manière que pour le support de référence #5, les paramètres permettant de calculer la surtension d'activation cathodique du support de référence #4 sont fournis dans le tableau III.11. Une fois de plus, les valeurs des pentes de Tafel et des ordonnées à l'origine diminuent lorsque l'humidité relative augmente. Cependant, on ne remarque pas de tendance du produit  $A_{Pt,el} \cdot i_{0,s}(T, P_{O_2})$  en fonction de l'humidité relative sur les supports de référence #4 et #5. De plus, il existe une grande dispersion sur ce produit entre les supports de référence #4 et #5. C'est pourquoi, par la suite, les paramètres servant à calculer les surtensions d'activation cathodique seront fournis en annexe C mais ne seront pas discutés.

Humidité relative (%)	Pente (V.decade <sup>-1</sup> )	Ordonnée à l'origine (V)	$A_{Pt,el} \cdot i_{0,s}$ (A.mgPt <sup>-1</sup> )	$A_{Pt,el}$ (cmPt <sup>2</sup> .mgPt <sup>-1</sup> )	$i_{0,s}$ (A.cmPt <sup>-2</sup> )
30	-0,109	-0,487	$5,57 \cdot 10^{-7}$	593	$5,06 \cdot 10^{-8}$
50	-0,075	-0,414	$7,79 \cdot 10^{-6}$	non mesuré	non calculé
80	-0,070	-0,411	$3,68 \cdot 10^{-6}$	non mesuré	non calculé

TABLE III.11 – Valeurs des paramètres permettant de calculer la surtension d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  pour le support de référence #4 aux différentes humidités relatives

L'écart de  $\eta_{ORR}$  entre les deux supports de référence est plus important à 30 % d'humidité relative qu'à 50 % ou 80 %. Le tableau III.12 résume les écarts calculés sur ces deux supports de référence pour les trois niveaux d'humidification : à 0,9 A.cm<sup>-2</sup> pour 30 % et 50 % et à 0,8 A.cm<sup>-2</sup> pour 80 % d'humidité relative. Ces écarts observés permettent d'estimer les bornes de l'incertitude du terme de surtension d'activation cathodique. Par la suite, on considèrera les écarts comme significatifs dès lors que la surtension sortira des limites minimale et maximale obtenues pour le support de référence HEXCEL.

Humidité relative (%)	Ecart de surtension d'activation cathodique (mV)
30	32,8
50	8,5
80	9,6

TABLE III.12 – Ecart de surtension d'activation cathodique calculé entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 à 0,9 A.cm<sup>-2</sup> pour 30 % et 50 % et à 0,8 A.cm<sup>-2</sup> pour 80 % d'humidité relative

### III.5 Détermination des pertes par transport sur le support de référence HEXCEL

Grâce à l'ensemble des hypothèses simplificatrices énoncées précédemment, l'équation III.1 se réduit à l'équation III.20.

$$E_{cell} = E_{rev} - i.R_{\Omega} + \eta_{ORR} - \eta_{tx} \quad (III.20)$$

En isolant les pertes par transport, l'équation III.21 est obtenue. Chacun des termes de l'équation III.21 a été déterminé auparavant, soit par calcul, soit par mesure. Il est important de se rappeler que les termes de résistances protoniques à l'anode  $R_{H^+,an}^{eff}$  et à la cathode  $R_{H^+,ca}^{eff}$  sont inclus dans ce terme de pertes par transport (paragraphe III.2.f).

$$\eta_{tx} = E_{rev} - E_{cell} - i.R_{\Omega} + \eta_{ORR} \quad (III.21)$$

Dans (Gasteiger et al., 2003), pour vérifier l'hypothèse faite sur les pertes par transport, Gasteiger *et al.* déduisent leurs valeurs en appliquant le modèle d'analyse. Pour une cellule fonctionnant en hydrogène et en air totalement humidifiés avec une stœchiométrie de 2 à l'anode et à la cathode, une température de cellule de 80 °C, une pression de 2,7 bar et une humidité relative de 100 %, ils considèrent que les pertes par transport sont négligeables jusqu'à une densité de courant de 0,5 A.cm<sup>-2</sup>, ce qui correspond à des pertes par transport inférieures à 20 mV (figure III.25).

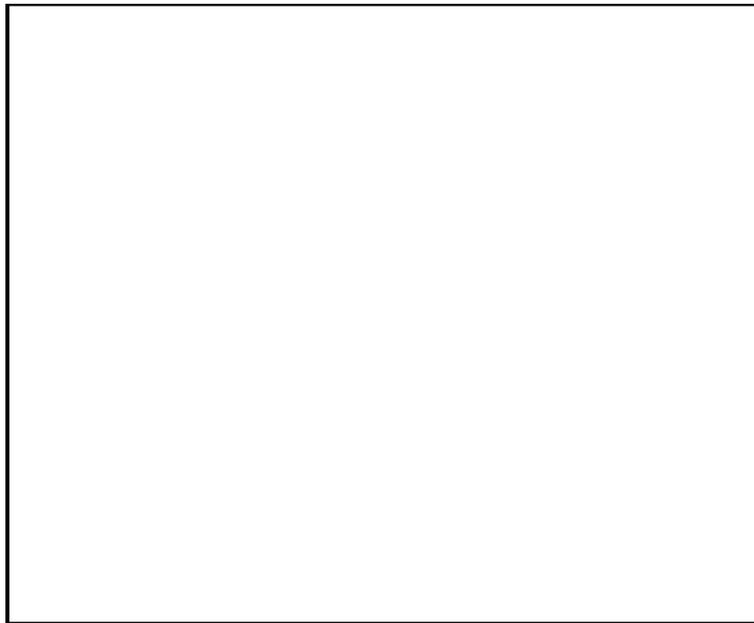


FIGURE III.25 – Ordre de grandeur des pertes par transport pour différents chargements de platine à la cathode - (○) 0,4 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, (□) 0,24 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup>, (△) 0,15 mg<sub>Pt</sub>.cm<sup>-2</sup> - fonctionnement en H<sub>2</sub> / air (stœchiométrie de 2,0 et 2,0), T = 80 °C, P = 2,7 bar et 100 % d'humidité relative (Gasteiger et al., 2003)

Dans le cadre de notre étude, les pertes par transport sont considérées comme négligeables lorsqu'elles n'excèdent pas 15 mV, ce qui correspond à une densité de courant de  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Par ailleurs, comme il a déjà été signalé dans les paragraphes III.3.d-i et III.4.d, les deux séries de spectres d'impédance (tableau III.2 et tableau III.3) sont réunies pour appliquer ce modèle d'analyse. Ceci a pour conséquence une discontinuité des mesures. C'est pourquoi, dans toutes les figures illustrant  $\eta_{tx}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$ , des discontinuités seront visibles à  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $0,6 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $0,7 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Le terme de surtension de transport  $\eta_{tx}$  est déduit des termes, issus de mesures ou de calculs, obtenus antérieurement. Comme il ne nécessite pas de mesures spécifiques, contrairement aux deux paragraphes précédents (III.3 et III.4), la structure de ce présent paragraphe sera différente.

### III.5.a Evolution des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de la densité de courant $i$

Les pertes par transport  $\eta_{tx}$  sont représentées en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  dans la figure III.26 pour le support de référence #5. Elles augmentent lorsque la densité de courant augmente.

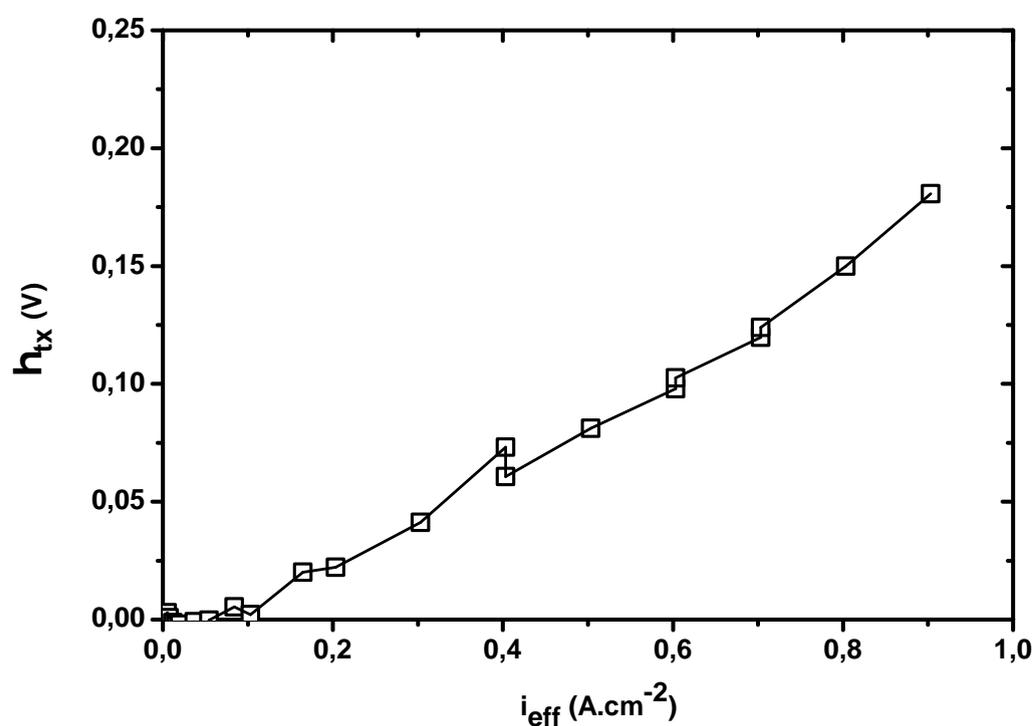


FIGURE III.26 – Evolution des pertes par transport  $\eta_{tx}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  - Support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative

Si on compare les ordres de grandeurs des pertes par transport entre l'étude de Gasteiger *et al.* (Gasteiger *et al.*, 2003), où ils travaillent à 100 % d'humidité relative (figure III.25), et notre étude (figure III.26), où l'humidité relative est inférieure à 100 %, les pertes par transport mesurées dans notre étude sont supérieures à même densité de courant. A  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $\eta_{tx}$  vaut au maximum 10 mV pour l'étude de Gasteiger *et al.* tandis qu'elle vaut le double pour notre étude. De même, à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $\eta_{tx}$  vaut environ 20 mV pour l'étude de Gasteiger *et al.* tandis qu'elle vaut environ 80 mV pour notre étude. Une telle différence est due d'une part à des supports de diffusion et des couches catalytiques différents, d'autre part, à une pression plus importante et par conséquent à des pressions partielles en gaz réactifs environ deux fois plus importantes dans l'étude de de Gasteiger *et al.* ( $P_{H_2} = 2,23 \text{ bar}$ ,  $P_{O_2} = 0,47 \text{ bar}$ ) par rapport à notre étude (cf. tableau III.1). Dans cette étude et d'après la démarche suivie par les auteurs, seul le terme de résistance protonique est inclus dans le terme de surtension de transport.

### III.5.b Evolution des pertes par transport $\eta_{tx}$ en fonction de l'humidité relative

Dans la figure III.27, les pertes par transport du support #5 de référence HEXCEL sont représentées en fonction de la densité de courant effective et de l'humidité relative. Autant sur les figures III.11 et III.23, l'effet de l'humidité sur les résistances ohmiques et les surtensions d'activation cathodiques est visible, autant il est difficile de distinguer l'effet de l'humidité relative sur les pertes par transport, comme le montre la figure III.27. Lorsque l'humidité relative augmente, les pertes par transport ne varient pas.

### III.5.c Reproductibilité des mesures

Comme pour les courbes de polarisation, les résistances ohmiques et les surtensions d'activation cathodique, les pertes par transport ont été calculées pour les supports de référence #4 et #5 en fonction de l'humidité relative. Elles sont représentées en fonction de la densité de courant effective dans la figure III.28. On rappelle que cette étude de reproductibilité a été faite à partir de différents échantillons de support de référence HEXCEL. Les symboles vides correspondent au support de référence #5 tandis que les symboles pleins se rapportent au support de référence #4.

De même que pour les résistances ohmiques, et comme le montre le tableau III.13, on peut constater que l'écart de  $\eta_{tx}$  entre les deux supports de référence diminue lorsque l'humidité relative augmente. Par ailleurs, l'écart entre les supports de référence #4 et #5 étant faibles, nous pouvons considérer que ces deux supports possèdent les mêmes propriétés de transport.

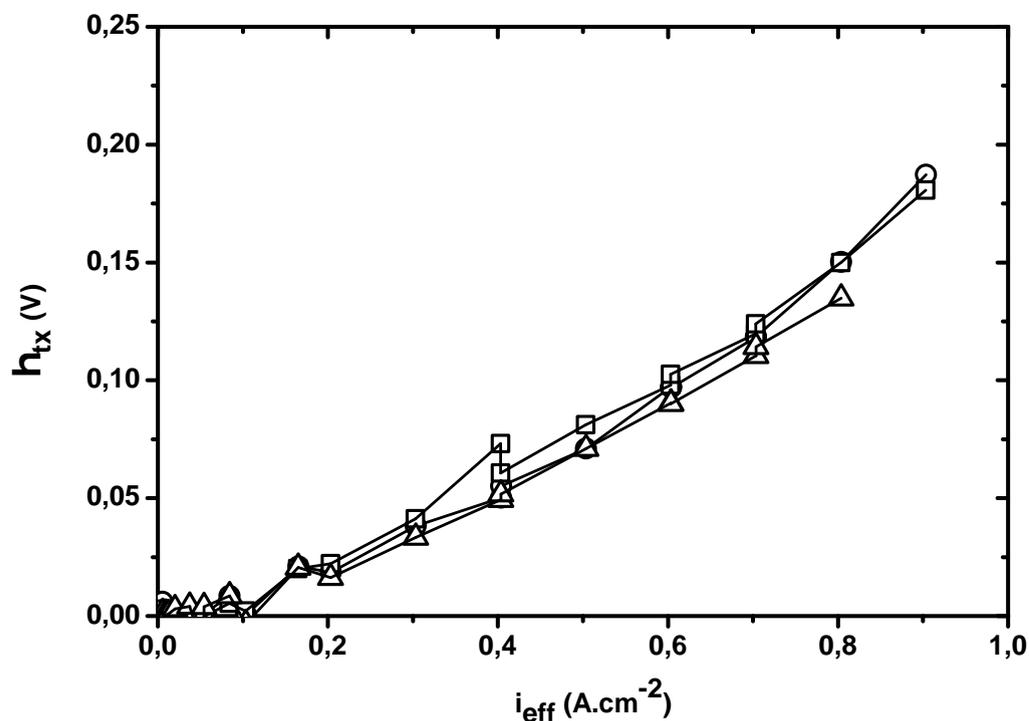


FIGURE III.27 – Evolution des pertes par transport  $\eta_{tx}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative pour le support de référence #5 - (○) 30 %, (□) 50 %, (△) 80 %

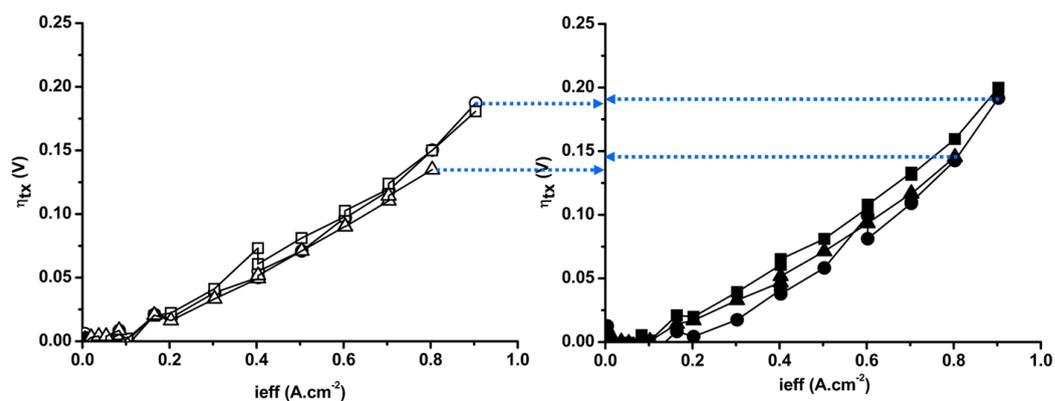


FIGURE III.28 – Comparaison des pertes par transport  $\eta_{tx}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative pour les supports de référence #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) - (○) 30 %, (□) 50 %, (△) 80 %

### III.6 Discussion autour du support de référence HEXCEL

Dans ce paragraphe, seules les données relatives au support de référence #5 seront discutées.

Humidité relative (%)	Ecart de pertes par transport (mV)
30	7,6
50	9,5
80	10,5

TABLE III.13 – Ecart de pertes par transport calculé entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 à 0,8 A.cm<sup>-2</sup> pour 30 %, 50 % et 80 % d'humidité relative

Les figures III.29 et III.30 permettent de comparer chaque contribution : ohmique, activation ou transport, en fonction de la densité de courant pour différentes humidités relatives.

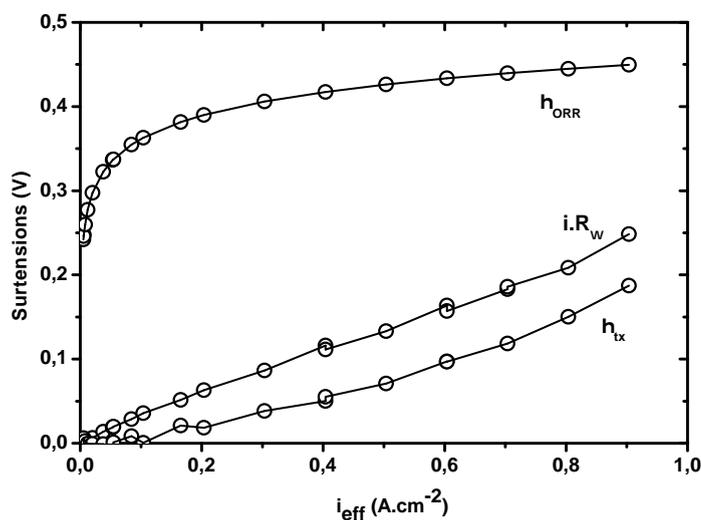


FIGURE III.29 – Evolution des surtensions d'activation, pertes ohmiques et pertes par transport pour le support de référence HEXCEL #5 à 30 % d'humidité relative (○)

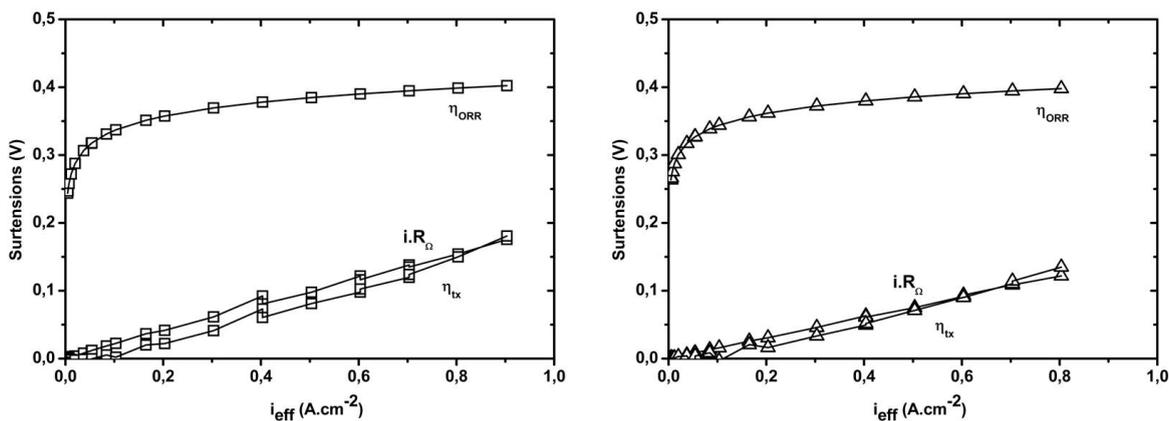


FIGURE III.30 – Evolution des surtensions d'activation, pertes ohmiques et pertes par transport pour le support de référence HEXCEL #5 à 50 % d'humidité relative (□) et 80 % d'humidité relative (△)

### III.6.a Surtension d'activation cathodique

Les surtensions d'activation cathodique sont supérieures aux autres sources de pertes de performance. Etant donné que les « 3 couches » utilisés sont des produits commerciaux et que l'objectif de cette étude est d'optimiser un nouveau support de diffusion, la majeure partie des discussions qui suivront ne portera pas sur l'ordre de grandeur des surtensions d'activation ou sur la manière de les réduire. Néanmoins, il est à noter que pour un chargement en platine deux fois plus important à l'anode, soit un chargement de  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ , et un chargement comparable à la cathode, les valeurs trouvées par Gasteiger *et al.* (figure III.31) sont du même ordre de grandeur, bien que les conditions d'humidité relative et de pression soient différentes.



FIGURE III.31 – Ordre de grandeur des surtensions d'activation pour différents chargements en platine à la cathode - (○)  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ , (□)  $0,24 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ , (△)  $0,15 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Gasteiger *et al.*, 2003) - chargement en platine à l'anode de  $0,4 \text{ mg}_{Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$

### III.6.b Pertes ohmiques et pertes par transport

A 30 % d'humidité relative, les chutes ohmiques sont plus élevées que les pertes par transport (figure III.29). Ceci peut s'expliquer par une hydratation de la membrane faible, ce qui rend la membrane plus résistive qu'à une humidité relative plus importante. En effet, si l'humidité relative d'entrée est de 30 %, sa résistance protonique varie entre  $241 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $737 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Tandis que si elle est de 80 %, la résistance protonique varie entre  $44 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  et  $87 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Ces valeurs sont reprises du tableau III.5.

A 50 % et 80 % d'humidité relative, les pertes ohmiques et les pertes par transport sont du même ordre de grandeur (figure III.30). Le tableau III.14 donne les valeurs des chutes ohmiques et des pertes par transport pour le support de référence #5 à  $0,8 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  à 50 % à 80 % d'humidité relative.

Humidité relative (%)	Chute ohmique (mV)	Pertes par transport (mV)
50	154	150
80	122	135

TABLE III.14 – Surtensions du support de référence HEXCEL #5 à  $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$  pour 50 % et 80 % d'humidité relative

### III.6.c Quelques limitations du modèle d'analyse

Bien que ce modèle d'analyse ait été développé pour un fonctionnement à 100 % d'humidité relative, il est appliqué pour une gamme d'humidité relative allant de 30 % à 80 %, dans le cadre de cette étude. Ainsi, les hypothèses faites sur certains termes du modèle d'analyse ne sont pas forcément valables dans nos conditions opératoires et soulèvent de nombreuses questions.

En effet, à 100 % d'humidité relative, la cellule fonctionne de façon homogène sur toute la surface. Par conséquent, aucune distinction n'est faite entre l'humidité relative en entrée et en sortie. Pour des conditions d'humidification inférieures à 100 %, l'humidité relative de la cellule varie entre l'entrée et la sortie. Pour l'application de ce modèle d'analyse, seule l'humidité relative en entrée est connue, soit 30 %, 50 % ou 80 %. Ainsi, seule cette humidité relative sera prise en compte pour les calculs.

De plus, la différence dent / canal est d'autant plus marquée que l'humidité relative et les pressions partielles en oxygène diminuent (Carter and Gu, 2008). Or, aucune distinction dent / canal n'est faite dans le modèle.

Par conséquent, cela donne accès à un chargement en eau de la membrane et des paramètres de Tafel (pente de Tafel et ordonnée à l'origine) uniques alors qu'il semble plus réaliste qu'ils varient sur l'ensemble de la surface de la cellule.

Par ailleurs, l'hypothèse faite sur l'activité des protons n'est plus valable lorsque l'humidité relative est inférieure ou égale à 30 % d'humidité relative (Neyerlin et al., 2005).

De plus, lorsque l'humidité relative diminue de 100 % à 30 % et que la densité de courant augmente, les termes de surtension d'activation anodique et de résistance protonique à l'anode ne sont pas nécessairement négligeables. Dans une configuration de pompe à protons, Neyerlin *et al.* (Neyerlin et al., 2005) montrent qu'en diminuant l'humidité relative de 100 % à 35 % et en fonctionnant à  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ , l'ordre de grandeur de la surtension d'activation anodique vaut au maximum 1,2 mV. Au-delà de  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  et en dessous de 35 % d'humidité relative, aucune étude n'a montré que ce terme était toujours négligeable.

Finalement, tout ce qui ne peut être mesuré ou estimé, ne peut être décorrélé et se retrouve dans le terme de surtensions de transport. C'est le cas par exemple, des résistances protoniques dans les couches catalytiques.

Bien qu'ayant connaissance de ces limitations, ce modèle d'analyse est néanmoins appliqué pour une gamme d'humidité relative variant de 30 % à 80 %.

### III.7 Comparaison avec un support de diffusion commercial : Freudenberg H2315

Afin de compléter l'analyse faite sur les assemblages constitués des supports de diffusion commercialisés par Freudenberg, le modèle d'analyse est appliqué aux supports H2315 / H2315 et H2315T10A / H2315. Le support nommé à gauche du « / » correspond au support placé à l'anode. On rappelle que le support H2315 n'a subi aucun traitement hydrophobe tandis que le support H2315T10A contient 10 % wt de PTFE.

L'application du modèle d'analyse à ces deux assemblages permet de comparer les surtensions d'activation, les pertes ohmiques et les pertes par transport pour ces deux assemblages et pour les trois humidités relatives. Les remarques concernant l'influence de l'humidité relative sur les chutes ohmiques et sur les surtensions d'activation cathodique faites sur le support de référence HEXCEL dans les paragraphes III.3.d et III.4.e restent valables pour le support Freudenberg H2315 : ces surtensions diminuent lorsque l'humidité relative augmente.

L'analyse des supports Freudenberg H2315 sera comparée à celle des deux supports de référence #4 et #5 précédemment discutés. On rappelle que le support de référence #4 est représenté par des symboles pleins tandis que le support de référence #5 est représenté par des symboles vides.

#### III.7.a Influence du PTFE® à l'anode - Comparaison H2315 / H2315 et H2315T10A / H2315

La comparaison faite dans la figure III.32 montre que l'assemblage H2315T10A / H2315 (en bleu avec des symboles pleins) a de meilleures performances que l'assemblage H2315 / H2315 (en bleu avec des symboles vides). Ceci est vrai quelle que soit l'humidité relative. Seules les courbes de polarisation correspondant à 50 % d'humidité relative sont données ici. Les courbes de polarisation correspondant aux autres humidités relatives sont fournies en annexe D.

Le modèle d'analyse macroscopique révèle que cet écart est principalement dû aux pertes ohmiques. En effet, la figure III.33 montre que les chutes ohmiques de l'assemblage H2315 / H2315 sont supérieures de 40 mV à 130 mV à celles de l'assemblage H2315T10A / H2315. L'écart des pertes ohmiques entre ces deux assemblages diminue lorsque l'humidité relative augmente. Par ailleurs, les figures III.34 et III.35 indiquent qu'il existe une différence entre les surtensions d'activation cathodique et les pertes par transport entre ces deux cellules. Ces écarts ne sont pas significatifs et sont donnés dans le tableau III.15 à 0,9 A.cm<sup>-2</sup> pour 30 % et 50 % et à 0,8 A.cm<sup>-2</sup> pour 80 % d'humidité relative.

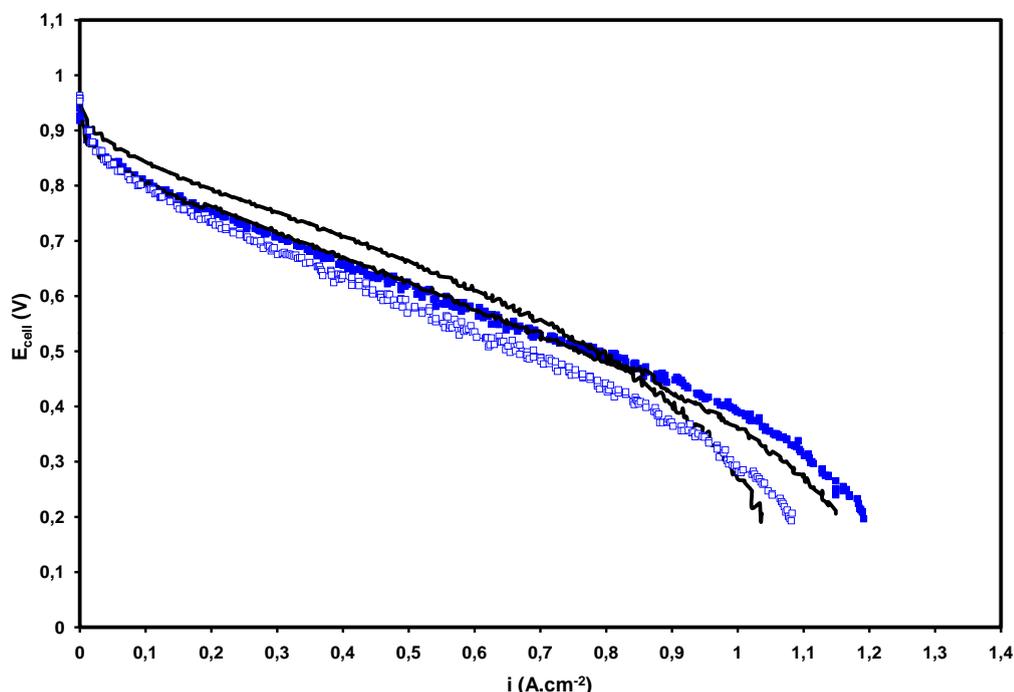


FIGURE III.32 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et des supports Freudenberg (bleu) H2315 / H2315 (symboles vides) et H2315T10A / H2315 (symboles pleins) à 50 % d'humidité relative

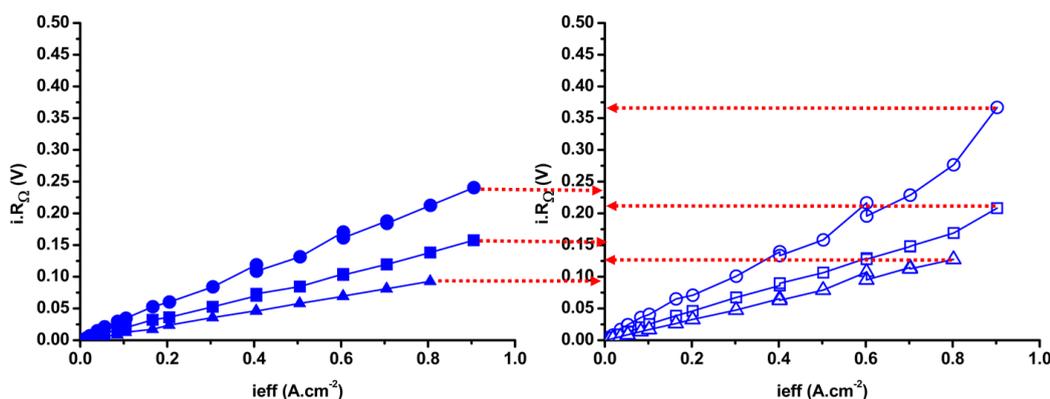


FIGURE III.33 – Comparaison des chutes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative pour deux supports Freudenberg - symboles pleins : H2315T10A / H2315, symboles vides : H2315 / H2315 - (○) 30 %, (□) 50 %, (△) 80 %

La figure III.36 montre que l'écart de résistance ohmique à 50 % et 80 % d'humidité relative entre les assemblages H2315 / H2315 et H2315T10A / H2315 est quasi constant, de l'ordre de  $46 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ . On rappelle que la résistance ohmique comprend à la fois un terme de résistance protonique et un terme de résistance électrique. Comme la résistance électrique ne dépend ni de l'humidité relative, ni de la densité de courant, par conséquent,

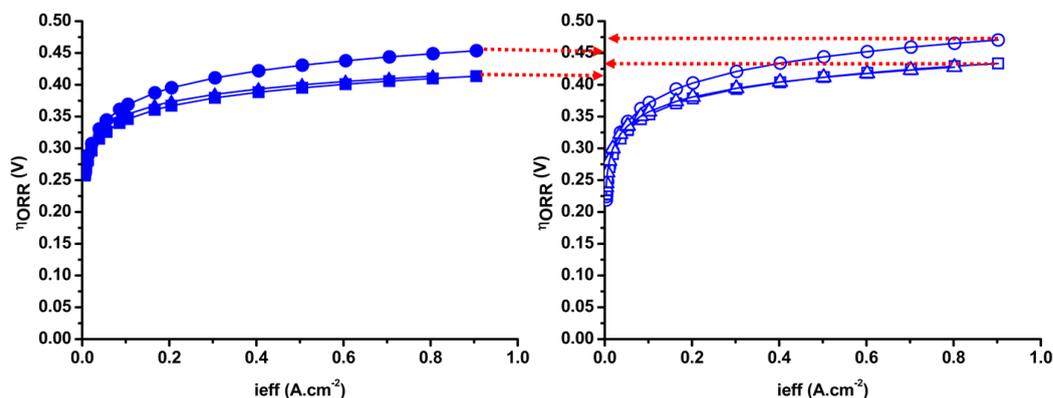


FIGURE III.34 – Comparaison des pertes par activation  $\eta_{ORR}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative pour deux supports Freudenberg - symboles pleins : H2315T10A / H2315, symboles vides : H2315 / H2315 - (○) 30 %, (□) 50 %, (△) 80 %

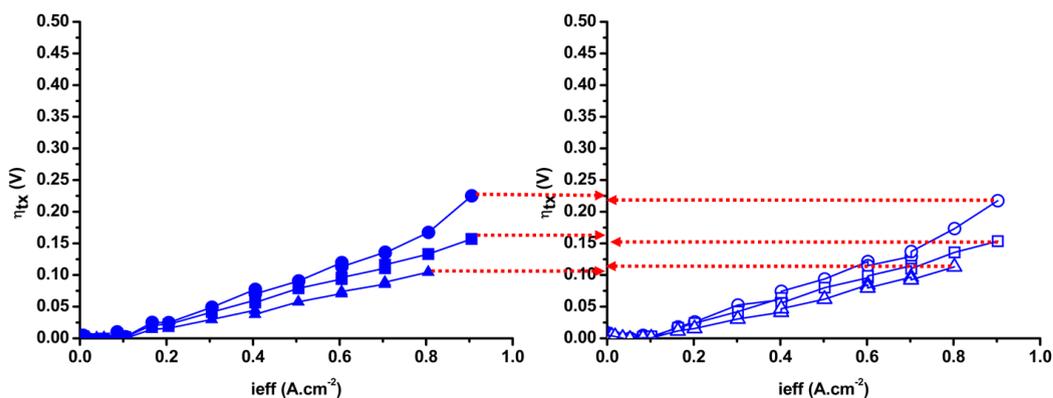


FIGURE III.35 – Comparaison des pertes par transport  $\eta_{tx}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative pour deux supports Freudenberg - symboles pleins : H2315T10A / H2315, symboles vides : H2315 / H2315 - (○) 30 %, (□) 50 %, (△) 80 %

Humidité relative (%)	$i.R_{\Omega}$ (mV)	$\eta_{ORR}$ (mV)	$\eta_{tx}$ (mV)
30	-126	-17	8
50	-51	-20	-3
80	-34	-14	-8

TABLE III.15 – Ecart de surtensions entre l'assemblage Freudenberg H2315T10A / H2315 et Freudenberg H2315 / H2315 à 0,9 A.cm<sup>-2</sup> pour 30 % et 50 % et à 0,8 A.cm<sup>-2</sup> pour 80 % d'humidité relative

la différence de résistance ohmique entre ces deux assemblages mesurée à 50 % et 80 % d'humidité relative peut être attribuée à une différence de résistance électrique.

Or, le PTFE<sup>®</sup> étant un isolant électrique, on peut penser que le rajout de PTFE<sup>®</sup> sur le support H2315 aura tendance à augmenter la résistance électrique. Ceci est en contradiction avec ce qui peut être observé dans la figure III.36. Les résistances ohmiques sont plus importantes pour l'assemblage H2315 / H2315 que pour l'assemblage H2315T10A / H2315.

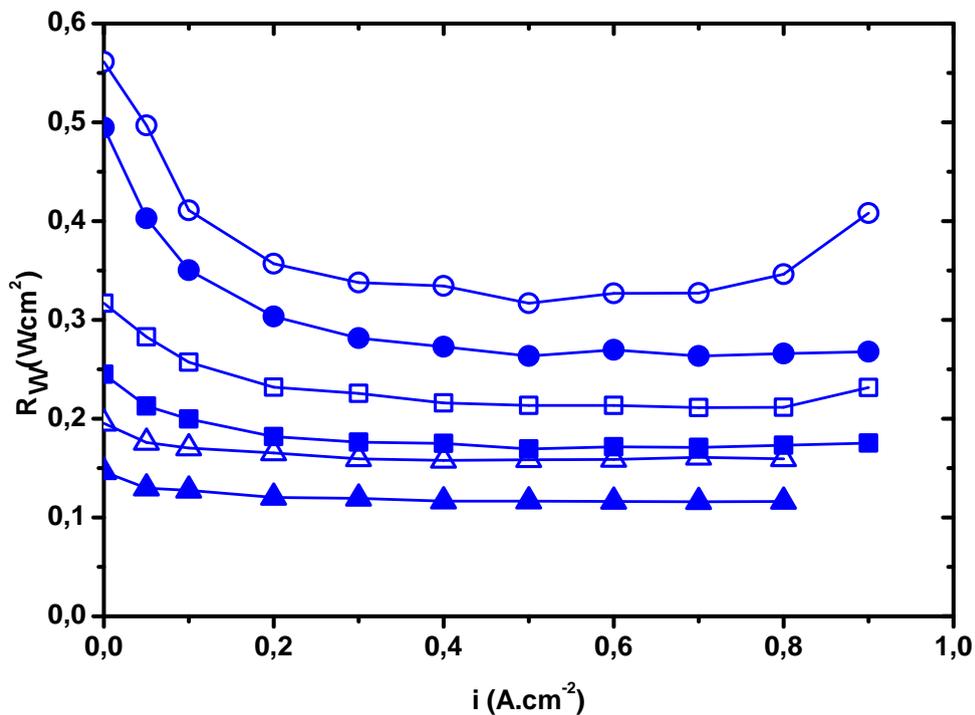


FIGURE III.36 – Résistance ohmique  $R_{\Omega}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative pour deux supports Freudenberg - symboles vides : H2315 / H2315, symboles pleins : H2315T10A / H2315 - ( $\circ$ ) 30 %, ( $\square$ ) 50 %, ( $\triangle$ ) 80 %

### III.7.b Avantage du support HEXCEL - Comparaison H2315 / H2315 et support de référence HEXCEL

Les figures III.37, III.38 et III.39 montrent que plus l'humidité relative augmente, plus la différence de chutes ohmiques entre le support de référence HEXCEL et le support Freudenberg H2315 diminue. En terme de pertes ohmiques, le support de référence HEXCEL est d'autant plus intéressant que l'humidité relative est faible.

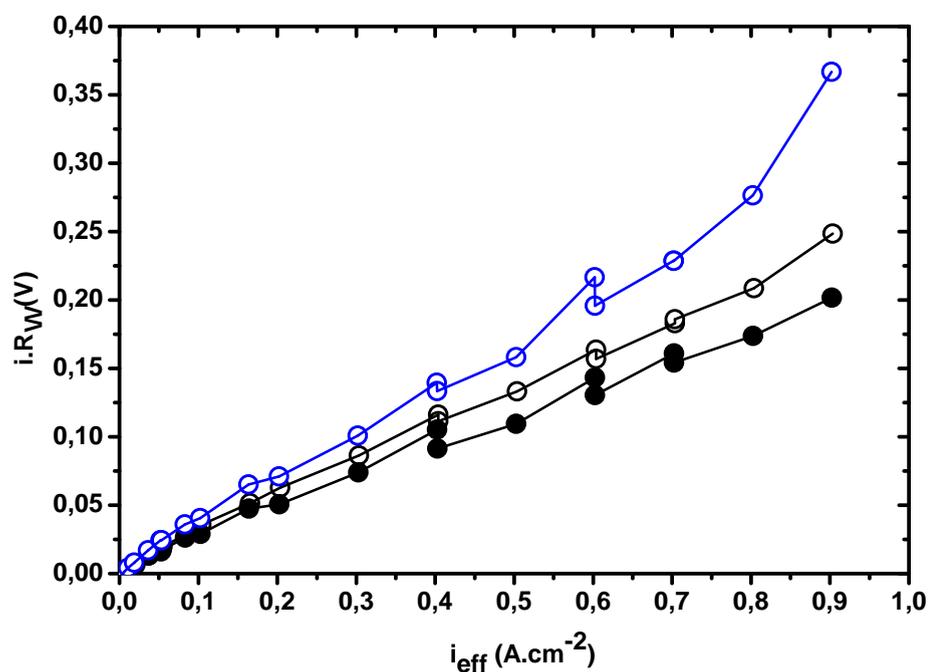


FIGURE III.37 – Comparaison des chutes ohmiques  $i \cdot R_{\Omega}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 (noir) et le support Freudenberg H2315 / H2315 (bleu) à 30 % d'humidité relative

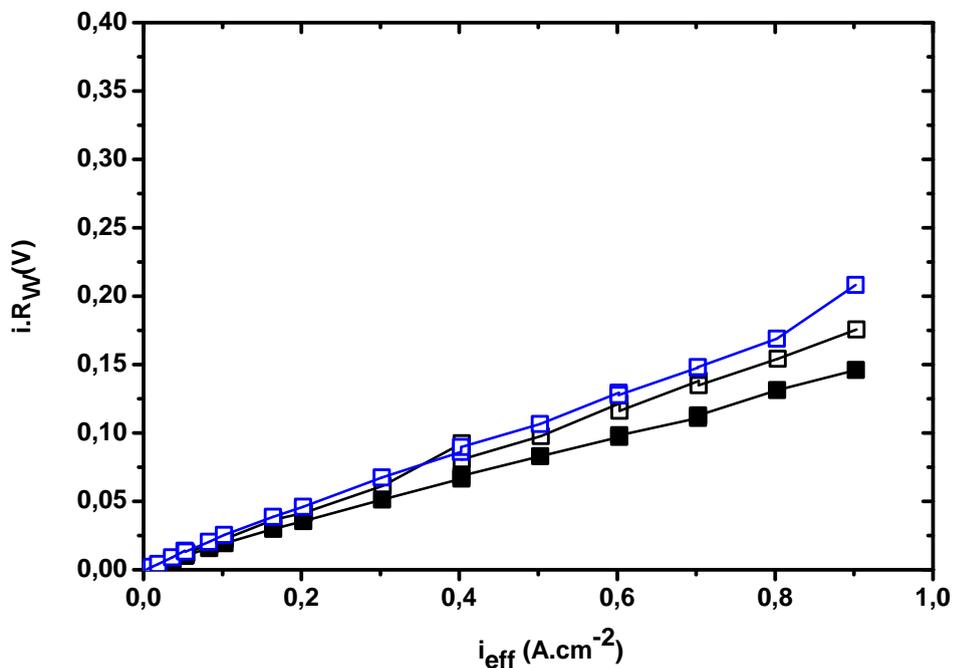


FIGURE III.38 – Comparaison des chutes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 (noir) et le support Freudenberg H2315 / H2315 (bleu) à 50 % d'humidité relative

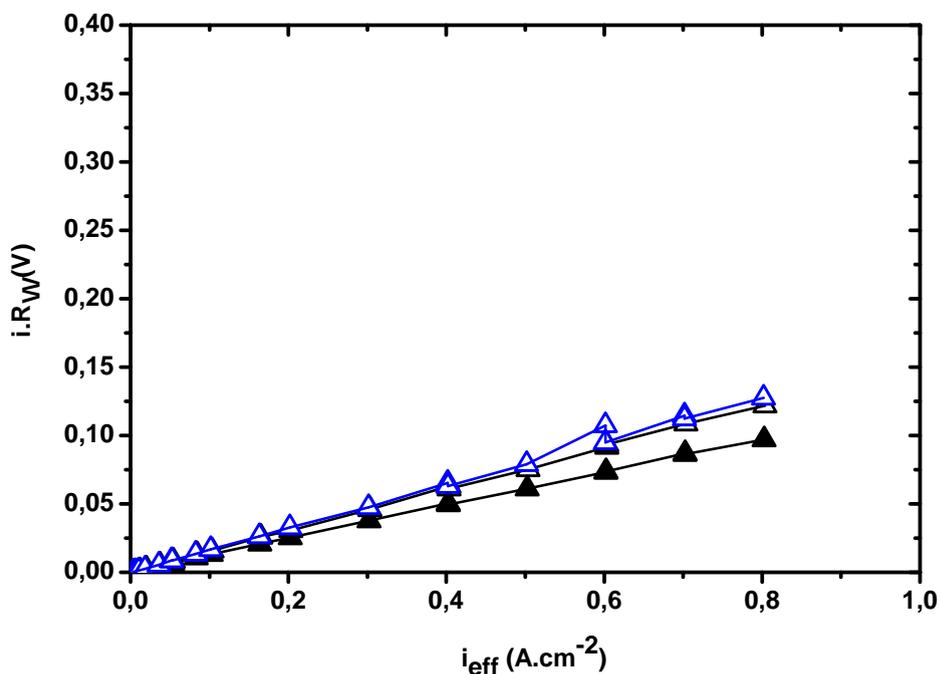


FIGURE III.39 – Comparaison des chutes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 (noir) et le support Freudenberg H2315 / H2315 (bleu) à 80 % d'humidité relative

Par ailleurs, la comparaison des surtensions d'activation montre qu'il n'existe pas d'écart à 30 % d'humidité relative entre le support de référence HEXCEL et le support Freudenberg H2315 (III.40), tandis que l'écart est plus important de 20 mV à 30 mV à 50 % et 80 % d'humidité relative (figures III.41 et III.42). Les raisons d'une telle différence ne sont pas claires et restent à discuter.

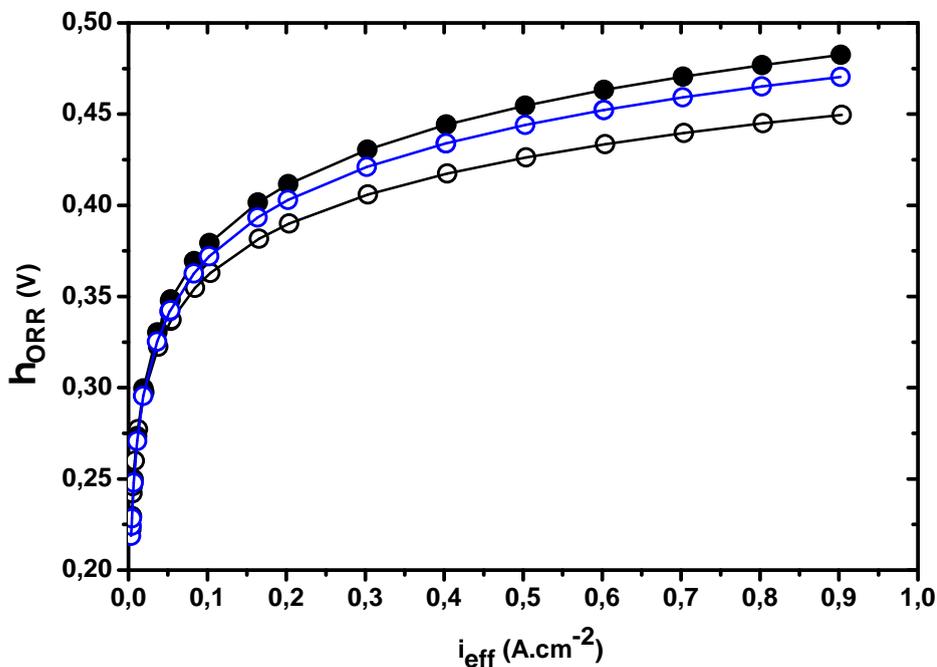


FIGURE III.40 – Comparaison des pertes par activation  $\eta_{ORR}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 (noir) et le support Freudenberg H2315 / H2315 (bleu) à 30 % d'humidité relative

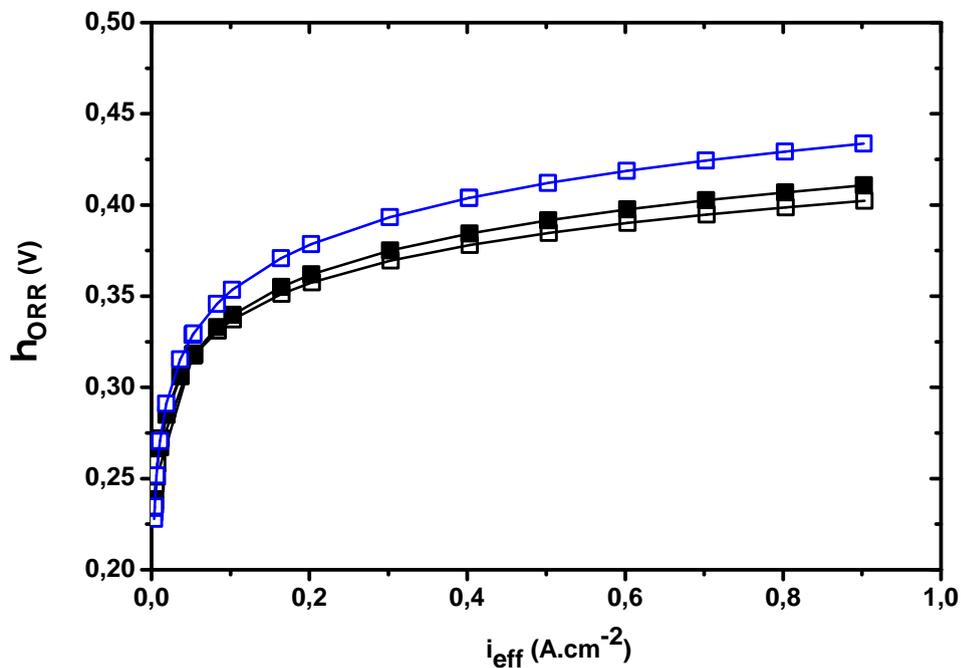


FIGURE III.41 – Comparaison des pertes par activation  $\eta_{ORR}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 (noir) et le support Freudenberg H2315 / H2315 (bleu) à 50 % d'humidité relative

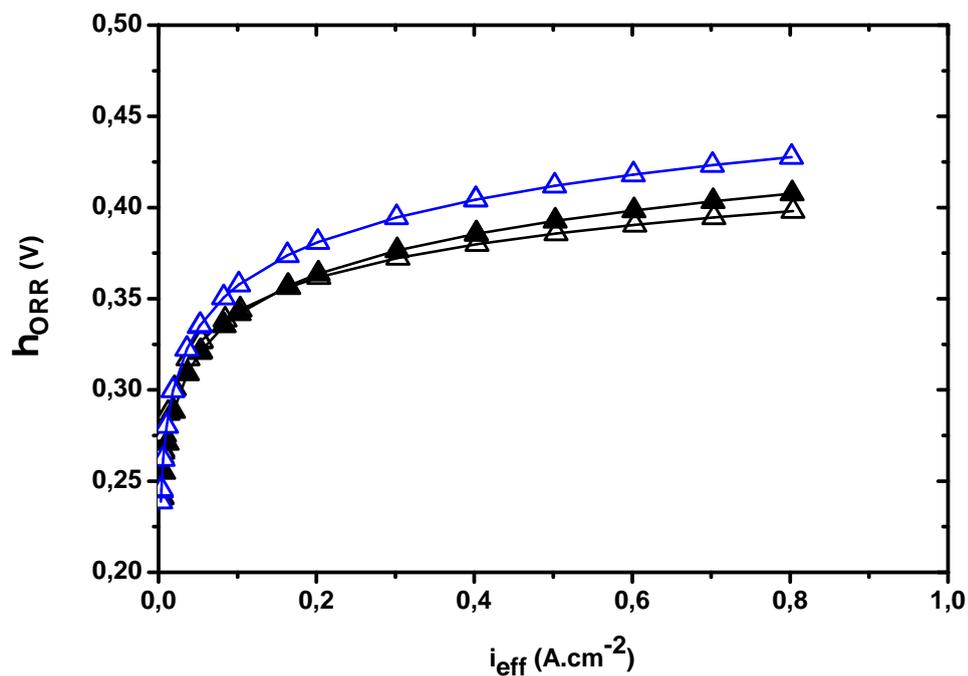


FIGURE III.42 – Comparaison des pertes par activation  $\eta_{ORR}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 (noir) et le support Freudenberg H2315 / H2315 (bleu) à 80 % d'humidité relative

La figure III.43 représente les surtensions de transport en fonction de la densité de courant effective à 50 % d'humidité relative. A 30 % d'humidité relative, les pertes par transport sont plus importantes pour le H2315 / H2315 que pour le support de référence HEXCEL alors que c'est l'opposé qui se passe à 50 % et 80 % d'humidité relative. C'est ce qu'illustre la figure III.44. Le tableau III.16 fournit les valeurs des écarts de pertes par transport qu'il existe entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support commercial H2315 / H2315.

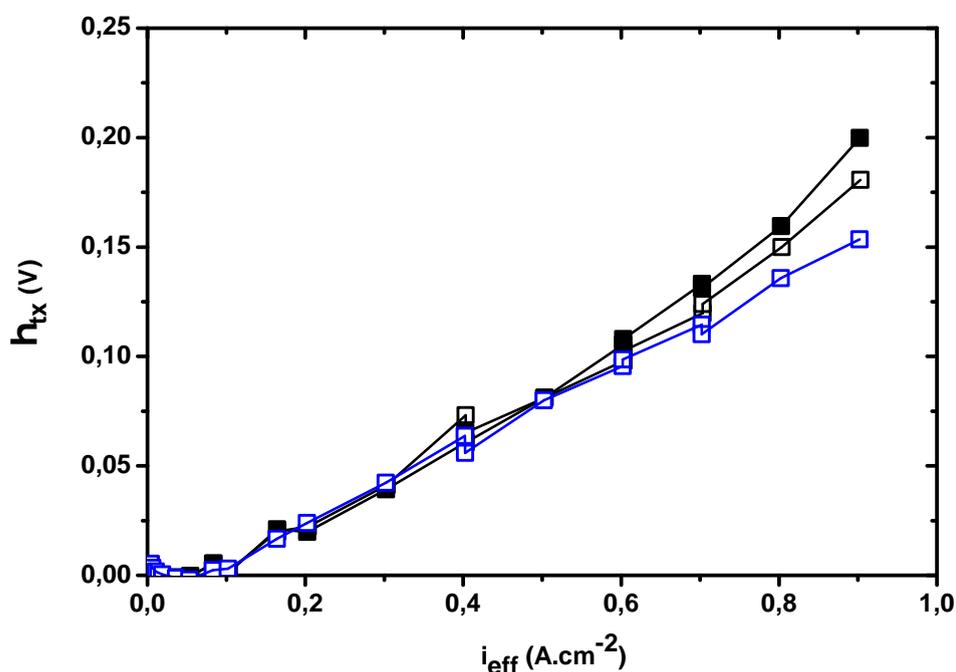


FIGURE III.43 – Comparaison des pertes par transport  $\eta_{tx}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 (noir) et le support Freudenberg H2315 / H2315 (bleu) à 50 % d'humidité relative

Humidité relative (%)	Ecart de pertes par transport (H2315 / H2315) - Ref#4 (mV)	Ecart de pertes par transport (H2315 / H2315) - Ref#5
30	-25	-30
50	46	27
80	32	22

TABLE III.16 – Ecart de pertes par transport entre le support Freudenberg H2315 / H2315 et les supports de référence HEXCEL #4 et #5 à  $0,9 A.cm^{-2}$  pour 30 % et 50 % et à  $0,8 A.cm^{-2}$  pour 80 % d'humidité relative

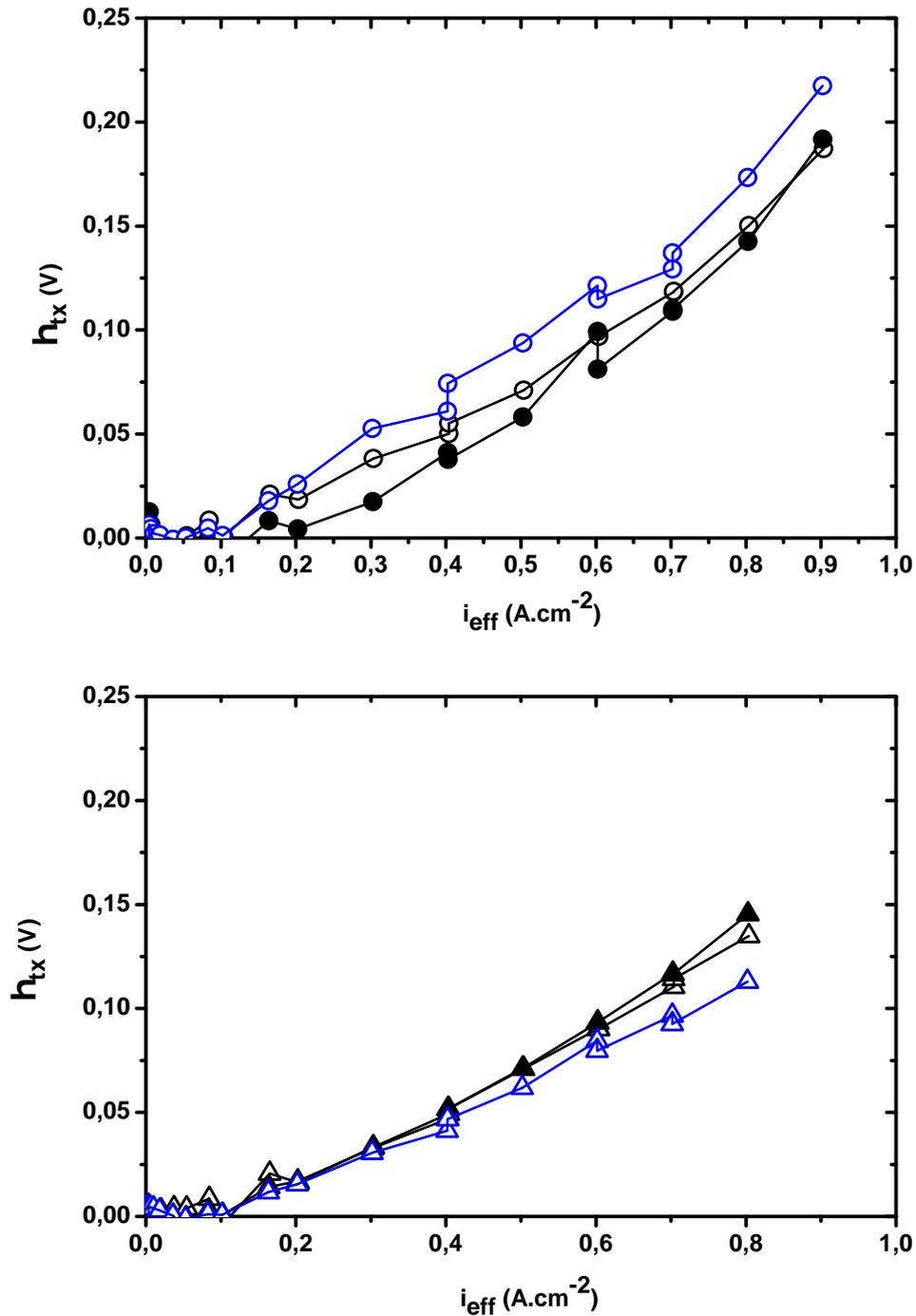


FIGURE III.44 – Comparaison des pertes par transport  $\eta_{tx}$  en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  et de l'humidité relative entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 (noir) et le support Freudenberg H2315 / H2315 (bleu) à 30 % (○) et 80 % (△) d'humidité relative

Cette comparaison entre le support de diffusion Freudenberg H2315 / H2315 et les supports de référence HEXCEL montre l'intérêt de travailler sur ce dernier. Le support de référence HEXCEL est d'autant plus intéressant que l'on fonctionne à faible humidité relative, soit à 30 %. A plus fortes humidités relatives, 50 % et 80 %, le modèle d'analyse indique qu'il est possible d'améliorer les performances du support de référence HEXCEL en optimisant les pertes par transport. On rappelle que les deux supports de référence #4 et #5 discutés jusqu'à présent ont un comportement hydrophile. Ainsi, un moyen d'améliorer les pertes par transport serait de traiter ce support de diffusion afin de modifier ses propriétés de mouillabilité.

### III.8 Conclusions

Ce chapitre a permis d'introduire et d'appliquer le modèle utilisé pour analyser les performances des assemblages constitués des différentes nuances de support de diffusion. Ce modèle d'analyse s'est inspiré de celui proposé par Gasteiger *et al.* (Gasteiger *et al.*, 2003). Il a été développé pour un fonctionnement à 100 % d'humidité relative et est appliqué dans le cadre de nos travaux à une humidité relative différente, variant de 30 % à 80 %.

Par l'utilisation de ce modèle d'analyse faite dans notre étude, certaines interrogations, non exhaustives, sont soulevées. Par ailleurs, ce modèle ne permet pas de donner des préconisations pour optimiser les supports de diffusion mais permet d'identifier les principales sources de chutes de performances afin de nous indiquer où les gains les plus probables peuvent être obtenus.

L'application du modèle d'analyse a été effectuée sur deux piles contenant le support de référence HEXCEL. Ceci nous permet de discuter des différences des surtensions, reliées à la reproductibilité des performances. Ceci nous permet par la même occasion de donner une limite inférieure et supérieure aux différentes surtensions pour les cellules contenant les supports de diffusion HEXCEL et d'en déduire si les différences observées sont significatives ou non. Lorsque l'humidité relative augmente, les écarts des différentes surtensions entre les supports de référence #4 et #5 diminuent de 46,8 mV à 24,7 mV pour les chutes ohmiques et de 32,8 mV à 8,5 mV pour les surtensions d'activation cathodique, et ils augmentent de 7,6 mV à 10,5 mV pour les surtensions de transport.

La comparaison des résistances ohmiques mesurées montre que la différence de résistance ohmique ne correspond pas uniquement à une différence de résistance électrique. Par conséquent, ceci indique que la résistance protonique de la membrane varie en fonction de la densité de courant et de l'humidité relative et donc confirme que le fonctionnement n'est pas homogène sur l'ensemble de la cellule.

Les chutes ohmiques et les surtensions d'activation cathodique diminuent lorsque l'humidité relative augmente, dû à une meilleure hydratation du ionomère présent dans la membrane et dans les couches catalytiques.

Finalement, ce modèle d'analyse est aussi appliqué à un support de diffusion com-

mercial, Freudenberg de type H2315. La comparaison des différentes surtensions entre le support de référence HEXCEL et l'assemblage H2315 / H2315 met en évidence des chutes ohmiques inférieures pour le support de référence HEXCEL. Par ailleurs, comparativement à l'assemblage H2315 / H2315, les pertes par transport sont inférieures pour le support de référence HEXCEL à 30 % d'humidité relative tandis qu'elles sont supérieures à 50 % et 80 %. Ceci laisse penser que les propriétés de transport sont inférieures pour le support de référence HEXCEL par rapport au produit commercial, notamment à une humidité relative supérieure ou égale à 50 %. Le support de référence HEXCEL est d'autant plus intéressant que l'humidité relative est faible. Néanmoins, pour élargir le fonctionnement à une humidité relative plus importante que 30 %, il sera nécessaire d'améliorer les propriétés de transports de ce support. Ainsi, dans le chapitre [IV](#), plusieurs modifications ont été réalisées afin d'améliorer ce point.

## Chapitre IV

# Modification et optimisation des supports de diffusion HEXCEL

### SOMMAIRE

---

IV.1 INTRODUCTION	118
IV.2 TRAITEMENT HYDROPHOBE PAR GREFFAGE ÉLECTROCHIMIQUE	120
IV.2.a Motivations	120
IV.2.b Protocole expérimental	120
IV.2.c Performances du support de référence greffé	122
IV.2.d Analyse des performances du support de référence greffé	126
IV.2.e Conclusions	133
IV.2.f Perspectives	134
IV.3 EFFET DU DRAPAGE	135
IV.3.a Motivations	135
IV.3.b Protocole expérimental	135
IV.3.c Reproductibilité des performances en pile	135
IV.3.d Comparaison avec le support de diffusion de référence	138
IV.3.e Conclusions	138
IV.4 EFFET DE L'ÉPAISSEUR - VARIATION DU NOMBRE DE PLIS	140
IV.4.a Motivations	140
IV.4.b Modification de l'épaisseur du support de diffusion	140
IV.4.c Performances du support de diffusion « épaisseur »	141
IV.4.d Analyse des performances du support de diffusion « épaisseur »	144
IV.4.e Conclusions	153
IV.5 EFFET DE L'AIGUILLETAGE	154
IV.5.a Motivations	154
IV.5.b Support de diffusion « sans aiguilletage »	154
IV.5.c Support de diffusion « double aiguilletage »	158
IV.5.d Support de diffusion de mauvaise qualité d'aiguilletage	169
IV.5.e Conclusions	175
IV.6 CONCLUSIONS	177

---

## IV.1 Introduction

Ce chapitre est destiné à présenter les résultats en pile des différents supports de diffusion modifiés. Par conséquent, chaque nuance sera comparée au support de référence HEXCEL. Plus particulièrement, les performances des différentes nuances seront comparées aux courbes de polarisation minimum et maximum du support de référence présentées dans le paragraphe II.4.c du chapitre II. De plus, la comparaison faite à partir de la décomposition des trois sources de pertes sera faite avec les supports de référence #4 et #5, représentés respectivement par des symboles pleins et vides, et discutés tout au long du chapitre III. On rappelle que tous ces supports de diffusion, sauf pour le cas particulier du support de référence greffé (paragraphe IV.2), sont désensimés, n'ont pas subi de traitement hydrophobe et ne possèdent aucune couche microporeuse. Par ailleurs, lorsqu'aucune précision n'est donnée pour l'aiguilletage, c'est qu'il a été effectué sur une seule face extérieure du support de diffusion. Il sera alors appelé « simple aiguilletage ».

Une synthèse des différents supports de diffusion testés est donnée dans la figure IV.1 à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  et dans la figure IV.2 à  $0,6 \text{ V}$ . Ces deux figures permettent de comparer leurs performances à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative. Leurs études seront détaillées tout au long de ce chapitre. Par ailleurs, les observations faites dans le chapitre III sur le comportement des supports de diffusion en fonction de l'humidité relative restent vraies pour les supports de diffusion développés dans ce présent chapitre. Les résistances ohmiques, les paramètres de Tafel (pente et ordonnée à l'origine) diminuent lorsque l'humidité relative augmente.

Les modifications faites sur les supports de diffusion fabriqués ont été effectuées de façon empirique. Il n'est pas si évident de savoir si une modification sera fructueuse ou non. Elles portent sur le traitement hydrophobe et sur la structure : épaisseur, drapage et aiguilletage. Les choix sur ces modifications ont été orientés par les possibilités offertes en terme de simplicité, de rapidité et de coût tout en ayant en tête de réduire les pertes ohmiques et les pertes par transport.

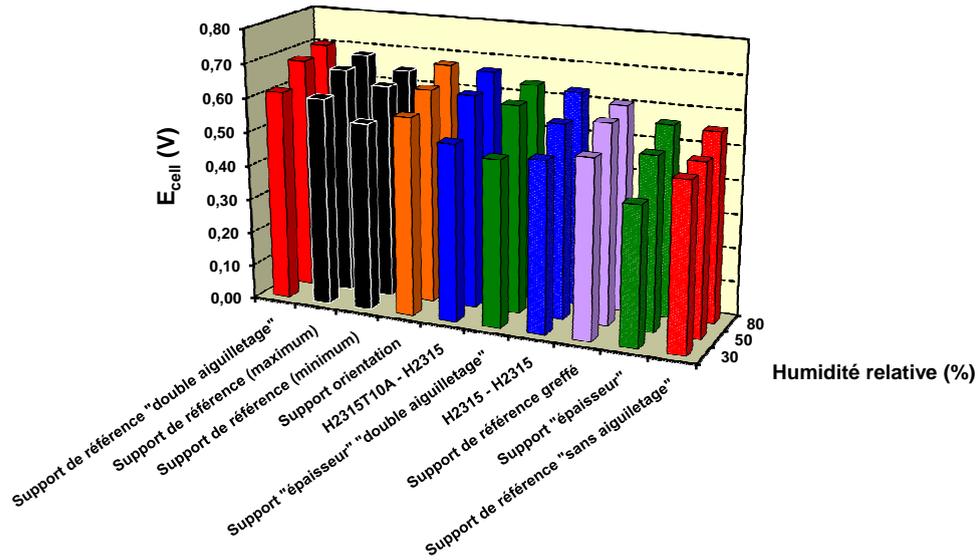


FIGURE IV.1 – Différences de performances entre chaque nuance étudiée à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  à 30 %, 50 % et 80% d’humidité relative

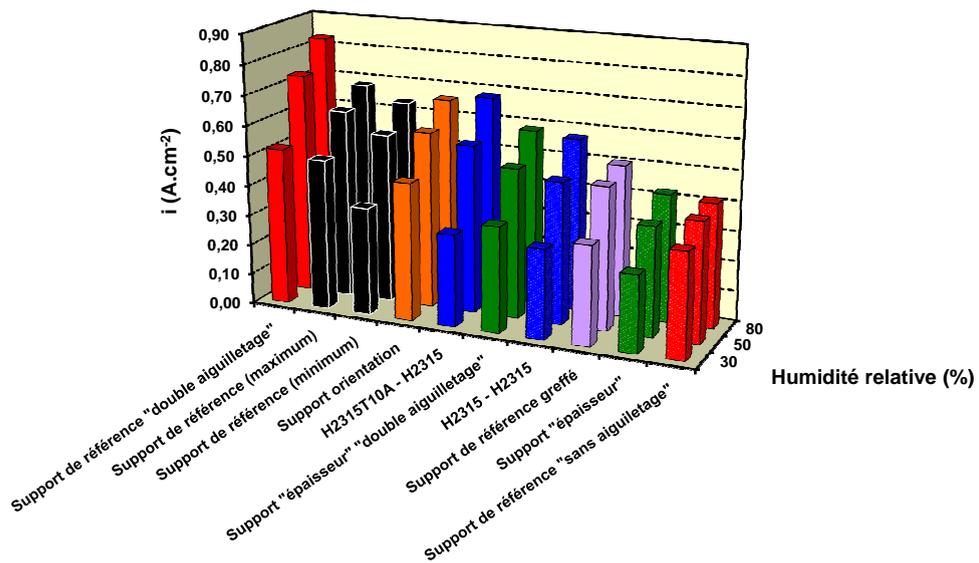


FIGURE IV.2 – Différences de performances entre chaque nuance étudiée à  $0,6 \text{ V}$  à 30 %, 50 % et 80% d’humidité relative

## IV.2 Traitement hydrophobe par greffage électrochimique

### IV.2.a Motivations

L'état de l'art réalisé dans le chapitre I indique que le traitement hydrophobe est classiquement effectué par imprégnation. Du fait de ce procédé, l'étude bibliographique souligne que souvent, la répartition de Téflon<sup>®</sup> n'est pas optimale car elle se fait surtout en surface du support de diffusion et bouche les pores pour l'accès des gaz.

C'est pourquoi un autre procédé de traitement hydrophobe a été adopté afin d'optimiser la répartition des zones hydrophiles / hydrophobes au sein du support de diffusion. Il s'agit du greffage de molécules fluorées par voie électrochimique. Plus précisément, il s'agit de réduire un sel de diazonium sur les fibres de carbone. Cette technique est développée par Pinson *et al.* (Delamar *et al.*, 1992) (Pinson and Podvorica, 2005).

Malgré les conditions d'humidification choisies, inférieures à 100 %, et bien que le rôle du traitement hydrophobe ne soit pas bien compris, un traitement hydrophobe a été réalisé sur le support de référence. Dans toute cette étude de développement de supports de diffusion, c'est la seule fois où un support hydrophobe a été testé. Dans tous les autres cas, les supports ont toujours été utilisés directement après traitement thermique, c'est-à-dire, sans traitement hydrophobe.

De plus, les essais réalisés avec le support de diffusion commercial Freudenberg H2315, présentés dans le chapitre III, paragraphe III.7, témoignent de l'intérêt d'utiliser des supports de diffusion hydrophobes notamment à fortes humidités relatives et pendant les phases transitoires, de démarrage et d'arrêt.

Ainsi, ce traitement hydrophobe s'imposera peut-être à terme pour un fonctionnement dans des conditions représentatives.

### IV.2.b Protocole expérimental

Dans cette partie, conformément à ce qui a été annoncé dans le chapitre II, paragraphe II.4.a-ii, le support de diffusion greffé et donc hydrophobe est testé en pile. Il a été testé à l'anode et à la cathode simultanément. La face premièrement aiguilletée est toujours en contact avec les plaques monopolaires.

Le greffage électrochimique permet de lier des groupements fluorés à la surface des fils de carbone, de façon covalente, grâce à la réduction d'un sel d'aryle diazonium par volt-ampérométrie cyclique ou par chronoampérométrie. Ce dernier a été synthétisé à partir d'un composé commercial, le 3-(heptadecafluorooctyl)aniline. Le protocole de synthèse est fourni en annexe E car le cœur du travail réalisé pour cette étude s'est concentré sur l'optimisation des conditions de dépôt.

Le greffage est réalisé dans un solvant organique, l'acétonitrile anhydre CH<sub>3</sub>CN, rendu conducteur par l'utilisation d'un sel de fond, le tétrabutylammonium de tétrafluoroborate

$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ . Ce mélange est appelée la solution électrolytique.

Comme toute méthode électrochimique potentiométrique, trois électrodes sont utilisées :

- une électrode de référence : une électrode Ag/AgCl
- une contre-électrode : deux grilles de platine
- une électrode de travail : notre support de diffusion en contact avec un fil de platine (figure IV.4) ou une électrode commerciale à carbone vitreux

Le dispositif expérimental utilisé est représenté dans la figure IV.3.

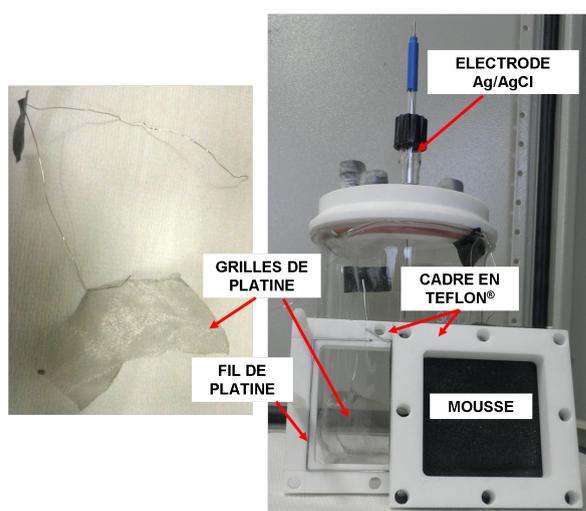


FIGURE IV.3 – Cellule électrochimique utilisée pour l'électro-réduction du sel d'aryle diazonium sur le support de diffusion HEXCEL

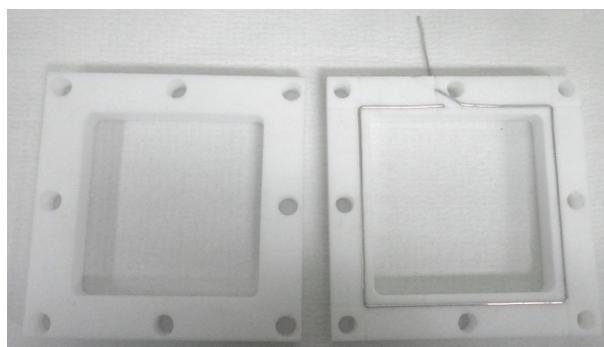


FIGURE IV.4 – Cadre en Téflon® servant à maintenir les supports de diffusion pendant le greffage et fil de platine servant à faire le contact électrique avec les supports de diffusion

Plusieurs essais de greffage ont été effectués sur l'électrode à carbone vitreux afin d'optimiser la quantité de molécules fluorées déposées. Cette électrode a été choisie car elle est assez aisée à caractériser et à nettoyer après greffage. Tout d'abord, l'électrode à carbone vitreux est caractérisée par voltampérométrie cyclique par une solution à 20 mM de ferrocène dans 0,1 M de solution électrolytique, afin de vérifier qu'aucun dépôt ne soit présent

avant greffage. Ensuite, le greffage est effectué sur cette électrode en faisant varier certains paramètres discutés dans ce qui suit. Enfin, l'électrode à carbone vitreux est à nouveau caractérisée par voltampérométrie cyclique par une solution à 20 mM de ferrocène dans 0,1 M de solution électrolytique, afin de vérifier que l'électrode devient bloquante, signe que le dépôt a bien été réalisé.

La quantité de molécules fluorées déposée peut être contrôlée en modifiant :

- la concentration de la solution en aryle diazonium
- le nombre de cycles imposés et vitesse de variation de potentiel dans le cas d'une voltampérométrie cyclique
- le temps de dépôt dans le cas d'une chronoampérométrie

Une fois les conditions de dépôt optimisées, le greffage peut être réalisé sur le support de diffusion. Ainsi, plusieurs conditions ont été testées sur le support de référence HEXCEL. Cependant seule une condition de greffage fera l'objet de cette partie. Il s'agit d'un greffage réalisé par chronoampérométrie avec une solution à 2 mM de sel d'aryle diazonium dans 0,1 M de solution électrolytique et un potentiel de -0,5 V imposé pendant 0,1s. Ce support traité est ensuite nettoyé dans de l'eau et de l'acétone, puis séché à l'étuve à 80 °C pendant 10 minutes.

#### IV.2.c Performances du support de référence greffé

Les performances pour ces supports greffés, testés simultanément à l'anode et à la cathode, sont fournies par les figures IV.5, IV.6 et IV.7. Quelle que soit l'humidité relative, les performances du support de référence greffé sont moins bonnes que celles du support de référence sans traitement hydrophobe. Les figures IV.8 et IV.9 indiquent la différence de performance induite par le traitement hydrophobe à 0,5 A.cm<sup>-2</sup> et 0,6 V, respectivement. Quelle que soit l'humidité relative, l'écart de performance entre le support de référence et le support de référence greffé est de l'ordre de 80 - 90 mV à 0,5 A.cm<sup>-2</sup>. Par ailleurs, l'écart de densité de courant entre le support de référence et le support de référence greffé varie entre 0,03 A.cm<sup>-2</sup> et 0,18 A.cm<sup>-2</sup> à 0,6 V.

Ce résultat vient à l'encontre des idées reçues et confirme qu'il ne suffit pas d'avoir un traitement hydrophobe pour améliorer les performances. En effet, si la répartition du dépôt hydrophobe est mauvaise, alors il ne sert pas et est même néfaste pour les performances en pile.

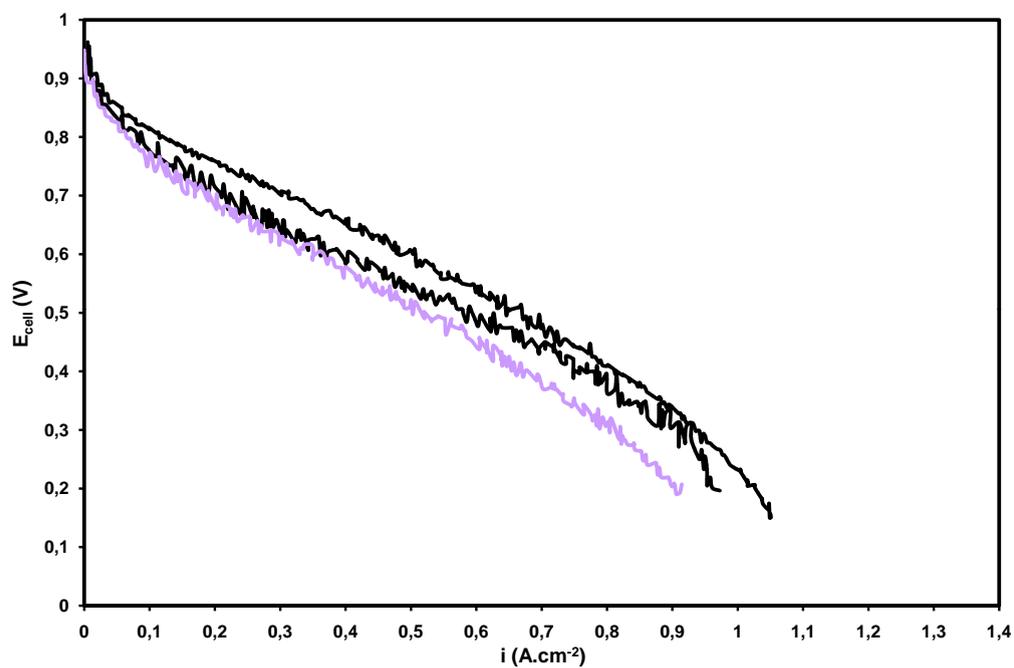


FIGURE IV.5 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et du support de référence greffé (violet) à 30 % d'humidité relative

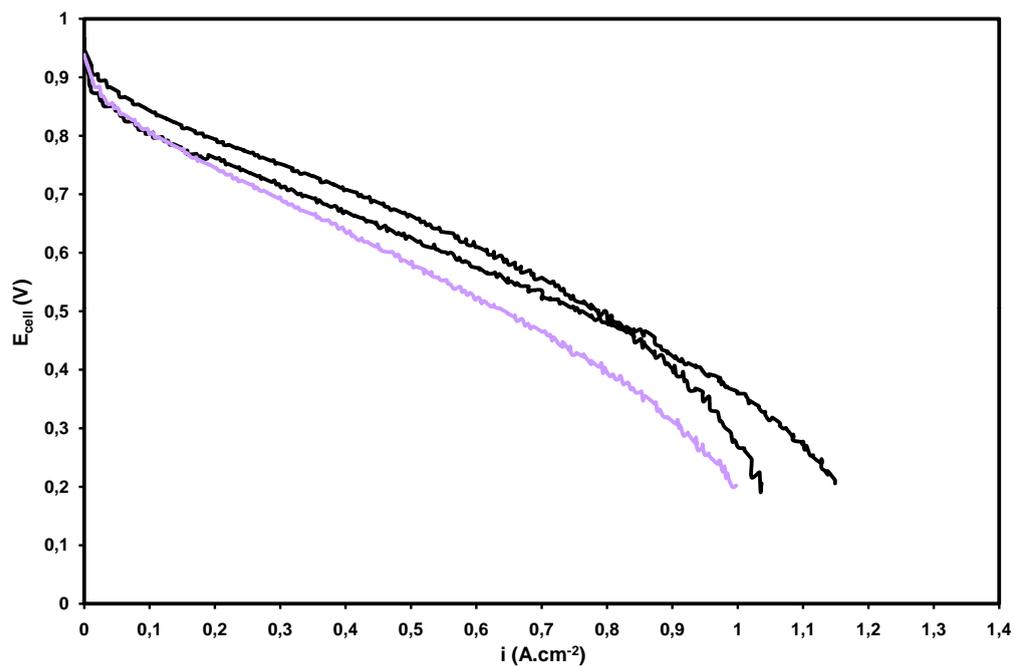


FIGURE IV.6 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et du support de référence greffé (violet) à 50 % d'humidité relative

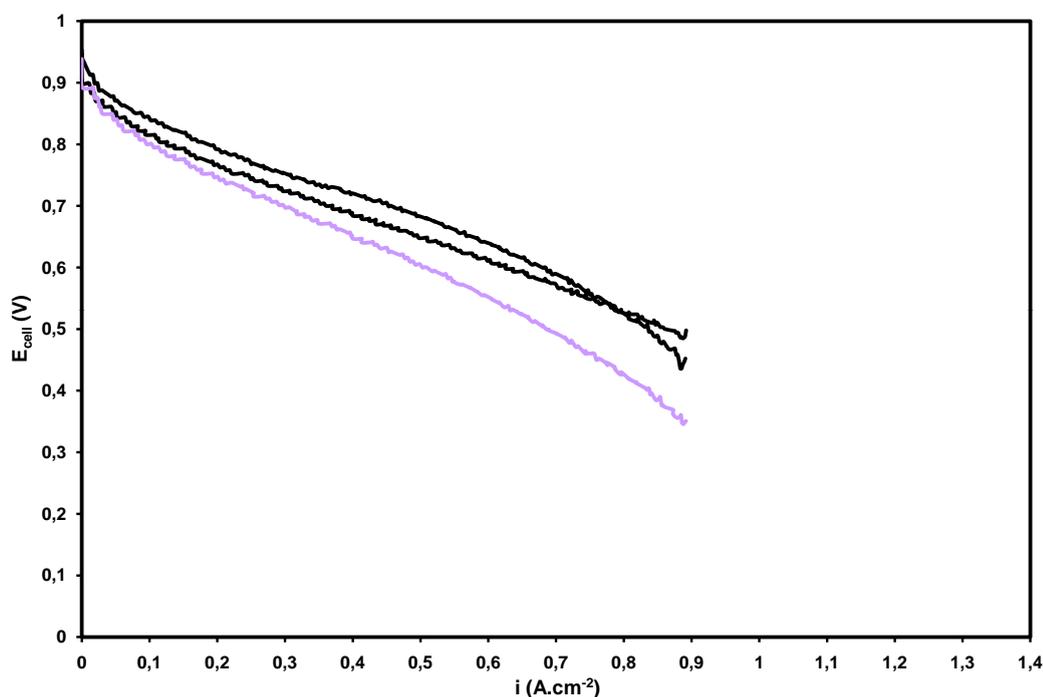


FIGURE IV.7 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et du support de référence greffé (violet) à 80 % d'humidité relative

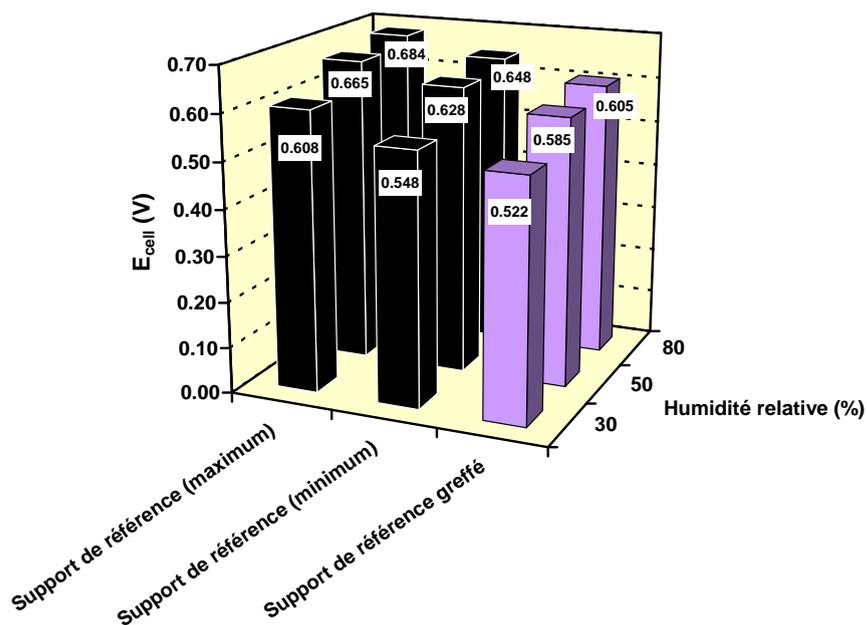


FIGURE IV.8 – Comparaison des tensions mesurées pour le support de référence HEXCEL (noir) et le support de référence greffé (violet) à 0,5 A.cm<sup>-2</sup> et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative

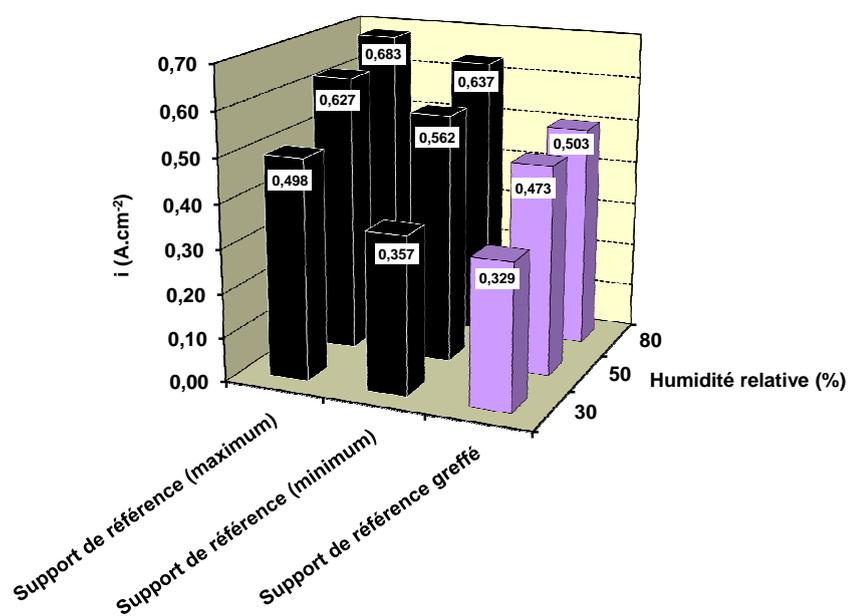


FIGURE IV.9 – Comparaison des densités de courant mesurées pour le support de référence HEXCEL (noir) et le support de référence greffé (violet) à 0,6 V et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative

## IV.2.d Analyse des performances du support de référence greffé

### IV.2.d-i Résistances ohmiques

La figure IV.10 représente les résistances ohmiques mesurées par spectroscopie d'impédance en fonction du courant et de l'humidité relative. On remarque d'une part qu'entre  $0 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ , l'écart de résistances ohmiques entre deux niveaux d'humidification n'est pas constant en fonction du courant puisque le fonctionnement à stoechiométrie constante est respecté à partir de  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ . D'autre part, l'écart de résistance ohmique est différent entre 30 % et 50 % et entre 50 % et 80 % d'humidité relative. Cela montre que la différence de résistance ohmique ne correspond pas uniquement à une différence de résistance électrique.

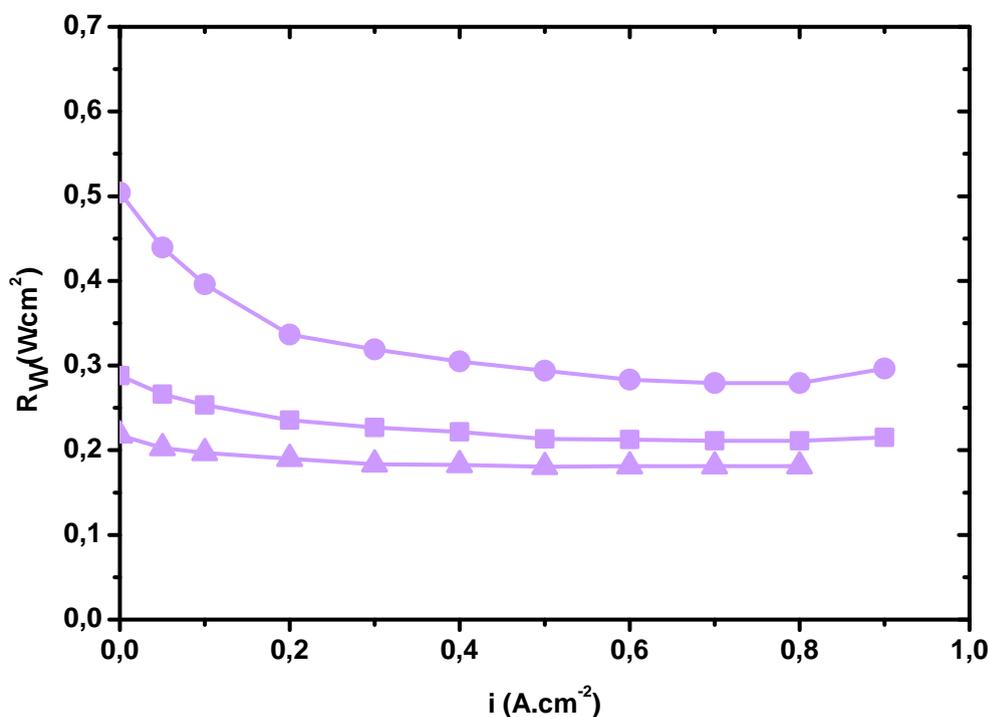


FIGURE IV.10 – Evolution de la résistance ohmique  $R_{\Omega}$  du support de référence greffé en fonction de la densité de courant  $i$  et de l'humidité relative  $RH$  - ( $\circ$ ) 30 %, ( $\square$ ) 50 %, ( $\triangle$ ) 80 %

La comparaison avec le support de diffusion sans traitement hydrophobe (figures IV.11, IV.12 et IV.13) révèle que, quelle que soit l'humidité relative, les résistances ohmiques augmentent en présence de ce dépôt hydrophobe. Entre  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $0,9 \text{ A.cm}^{-2}$ , l'écart observé entre le support de référence #5 et le support de référence greffé est presque constant. Il est en moyenne de  $22 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  à 30 %, de  $20 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  à 50 % et de  $30 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  à 80 % d'humidité relative. Dans la figure IV.11, on observe qu'à 30 % d'humidité relative, la résistance ohmique à courant nul est modifiée lorsque le support de référence est greffé. Pour le moment, seule une modification des propriétés électriques peut expliquer une telle mesure.

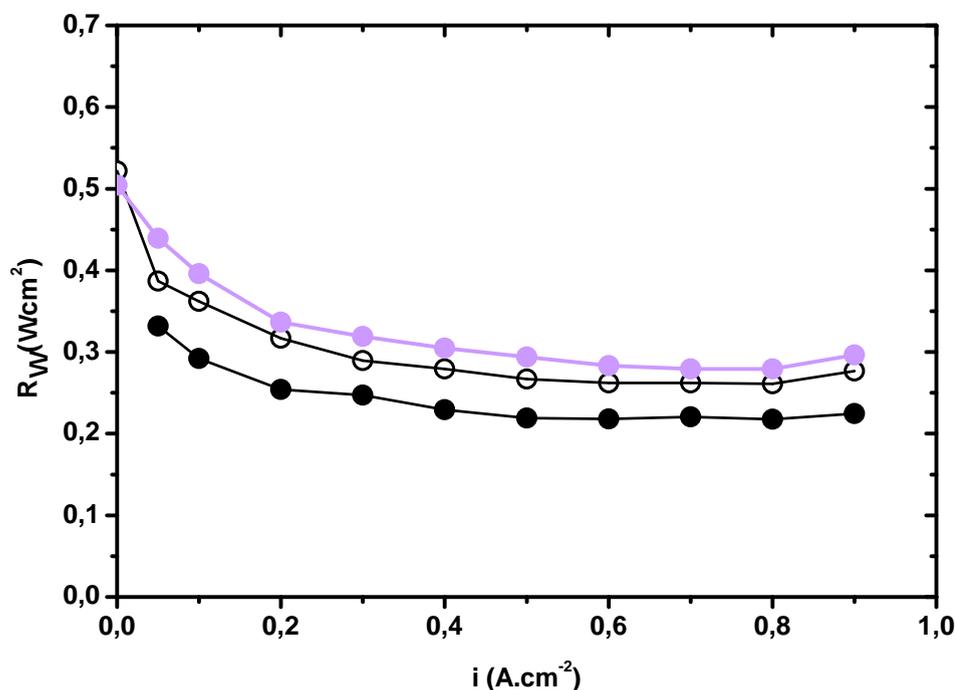


FIGURE IV.11 – Comparaison des résistances ohmiques  $R_\Omega$  des supports de référence non traités (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence greffé (violet) en fonction de la densité de courant  $i$  à 30 % d'humidité relative

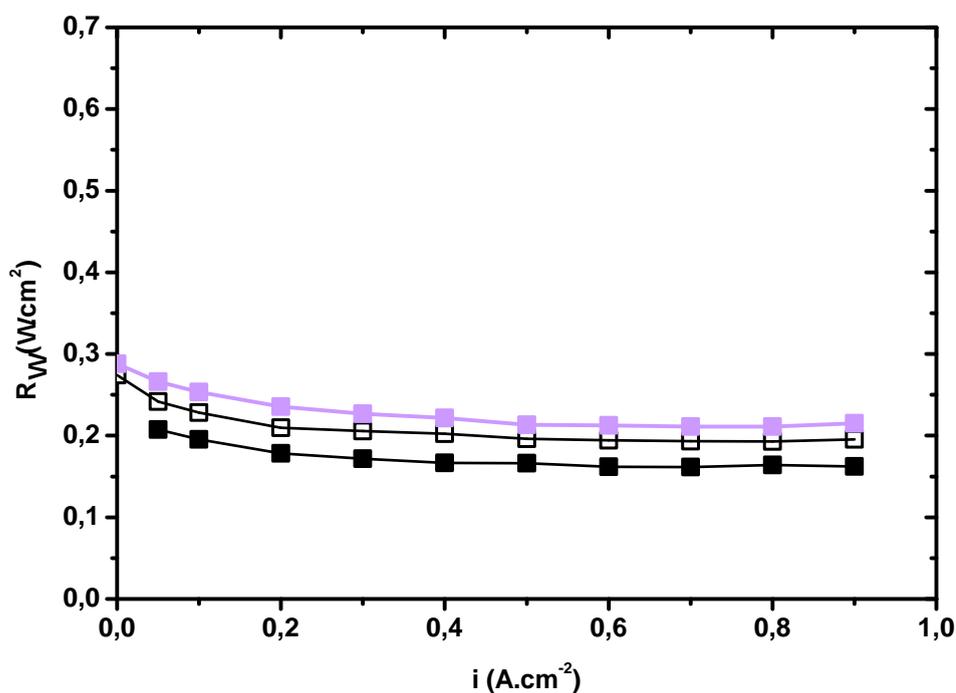


FIGURE IV.12 – Comparaison des résistances ohmiques  $R_\Omega$  des supports de référence non traités (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence greffé (violet) en fonction de la densité de courant  $i$  à 50 % d'humidité relative

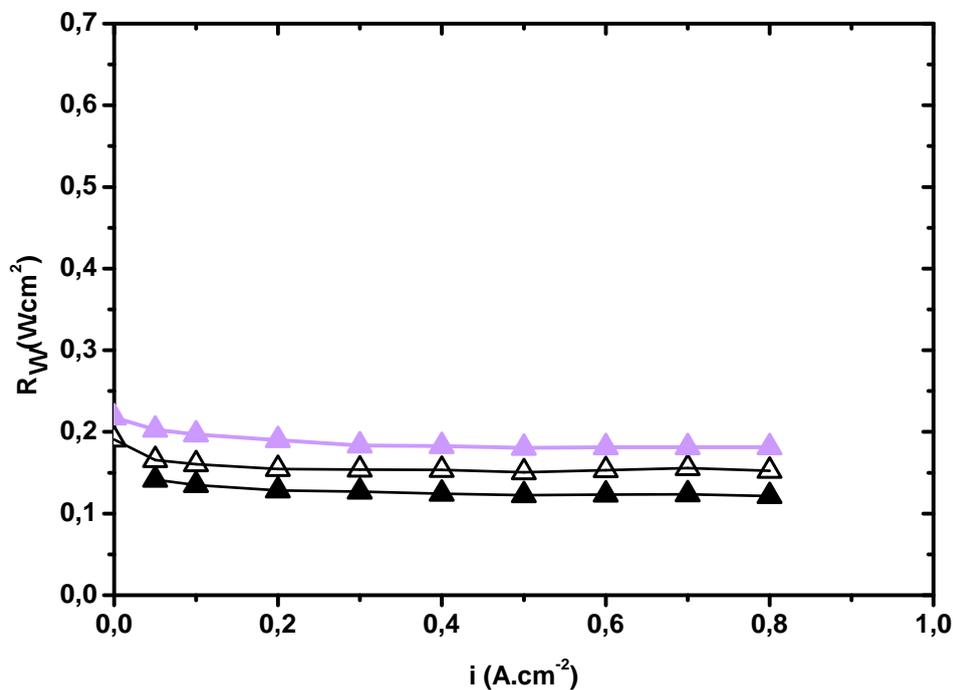


FIGURE IV.13 – Comparaison des résistances ohmiques  $R_{\Omega}$  des supports de référence non traités (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence greffé (violet) en fonction de la densité de courant  $i$  à 80 % d'humidité relative

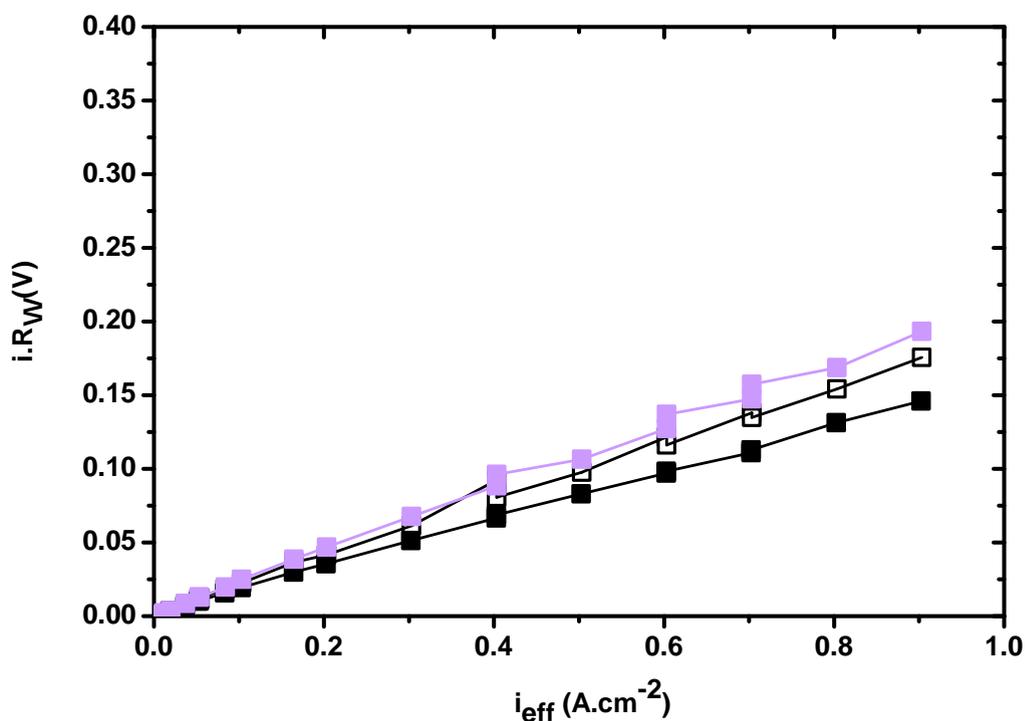


FIGURE IV.14 – Comparaison des chutes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  des supports de référence non traités (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence greffé (violet) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative

La différence de résistances ohmiques entre un support non hydrophobe et un support hydrophobe est faible mais elle n'est pas négligeable car elle permet d'expliquer une partie de la diminution des performances observée après greffage. La figure IV.14 représente les chutes ohmiques entre ces deux supports, traité et non traité, à 50 % d'humidité relative. Une légère augmentation des chutes ohmiques, de l'ordre de 20 mV à 50 mV à  $0,9 \text{ A.cm}^{-2}$  et à 50 % d'humidité relative, est observée lorsqu'il y a présence de dépôt hydrophobe. Le tableau IV.1 donne les valeurs des différences de chutes ohmiques entre le support de diffusion de référence non traité et traité à  $0,9 \text{ A.cm}^{-2}$  pour 30 % et 50 % et à  $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$  pour 80 % d'humidité relative.

Humidité relative (%)	Différence de chute ohmique Ref #4 - Ref greffée (mV)	Différence de chute ohmique Ref #5 - Ref greffée (mV)
30	-65	-18
50	-47	-18
80	-48	-23

TABLE IV.1 – Ecart de résistance ohmique et de chute ohmique mesuré entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support de référence greffé à  $0,9 \text{ A.cm}^{-2}$  pour 30 %, 50 % et à  $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$  80 % d'humidité relative

Une observation du support greffé au microscope électronique à balayage (MEB) accompagnée d'une analyse par émission de rayons X (EDS) (figure IV.15), permet de vérifier que le polymère déposé lors du greffage électrochimique se fait principalement en surface des fils de carbone. Néanmoins, comme le montre la figure IV.16, le dépôt ne se fait pas uniquement en surface des fils car le sel d'aryle diazonium peut se polymériser et forme alors des agrégats de polymère fluoré. Dans la figure IV.15, l'image en haut à droite (rouge) correspond à la cartographie du carbone tandis que l'image en bas à gauche (jaune) correspond au fluor.

Le polymère déposé contient des chaînes fluorées et est donc un isolant électrique, tout comme le Téflon<sup>®</sup>. Donc, le dépôt de polymère fluoré, tel qu'il a été effectué, a augmenté la résistance électrique du support de référence. D'où l'augmentation des résistances ohmiques pour un support greffé. La résistance électrique, telle qu'elle a été définie dans l'équation III.6 du chapitre III, correspond à la somme de la résistance électrique intrinsèque au support de diffusion et des résistances de contact. Seules les résistances de contact peuvent être modifiées par un tel traitement. Par conséquent, ce dépôt hydrophobe a augmenté les résistances de contact du support de référence.

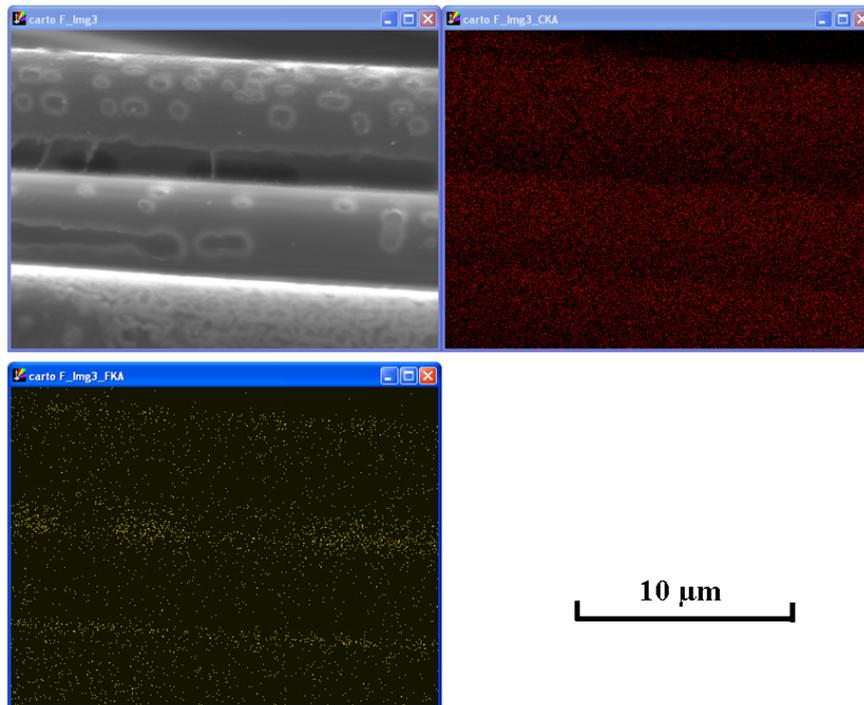


FIGURE IV.15 – Image MEB et EDS du support de référence greffé - en rouge : cartographie du carbone - en jaune : cartographie du fluor

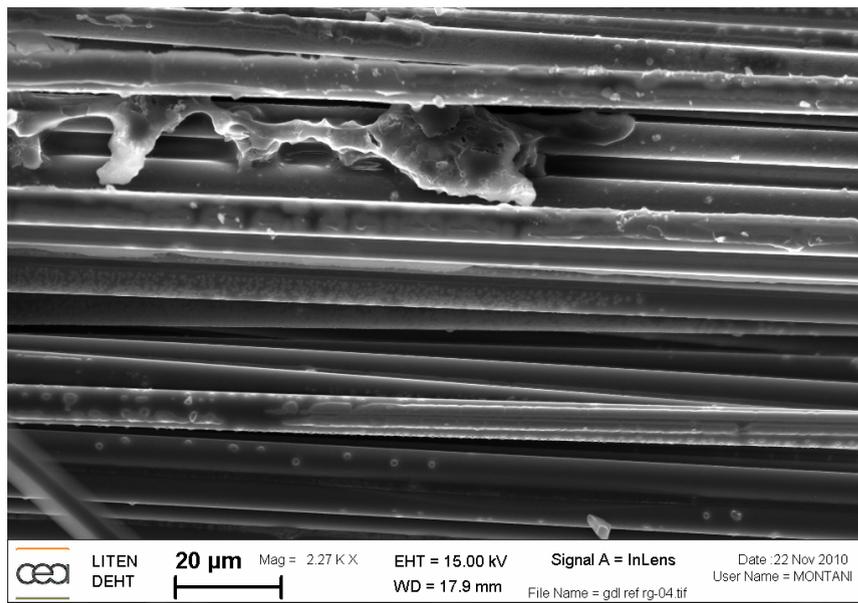


FIGURE IV.16 – Image MEB du support de référence greffé - Présence d'un agrégat de polymère fluoré à l'intersection des fils de carbone

## IV.2.d-ii Surtensions d'activation cathodique

Comme le montrent les figures IV.17, IV.18 et IV.19, quel que soit le taux d'humidification des gaz d'entrée, les écarts entre les surtensions d'activation des supports de référence avec ou sans traitement hydrophobe ne sont pas significatifs.

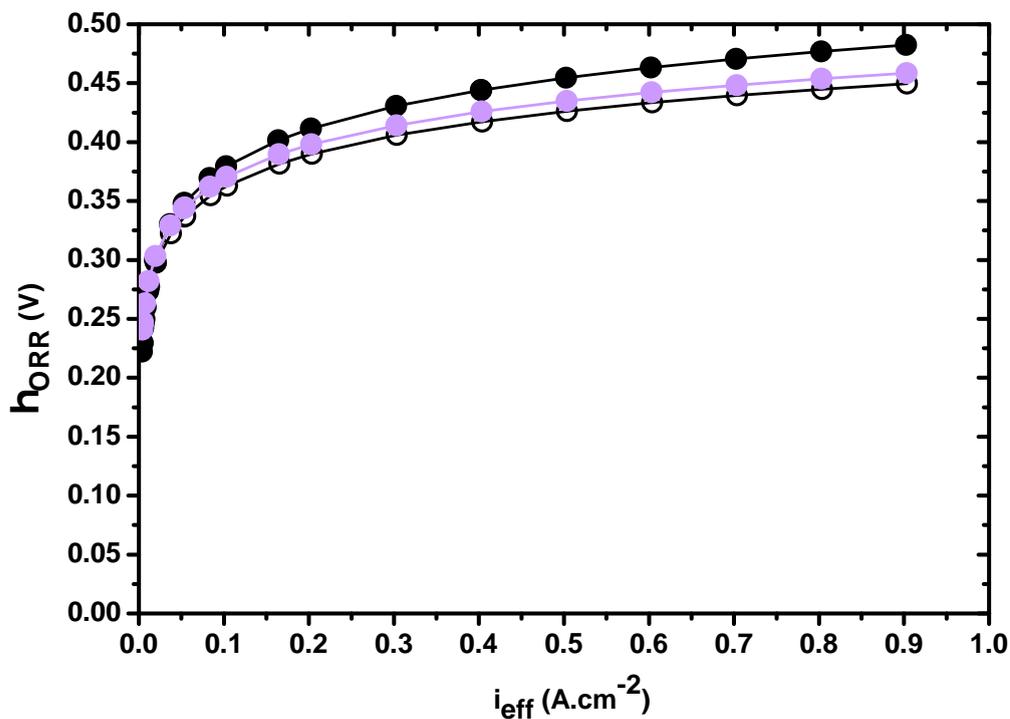


FIGURE IV.17 – Comparaison des surtensions d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  des supports de référence non traités (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence greffé (violet) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 30 % d'humidité relative

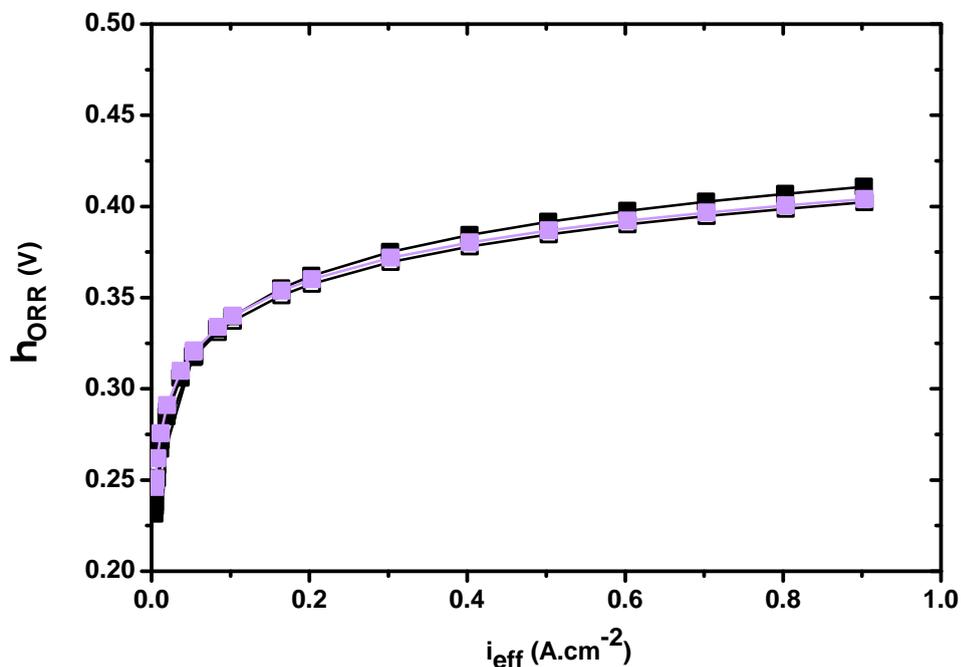


FIGURE IV.18 – Comparaison des surtensions d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  des supports de référence non traités (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence greffé (violet) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative

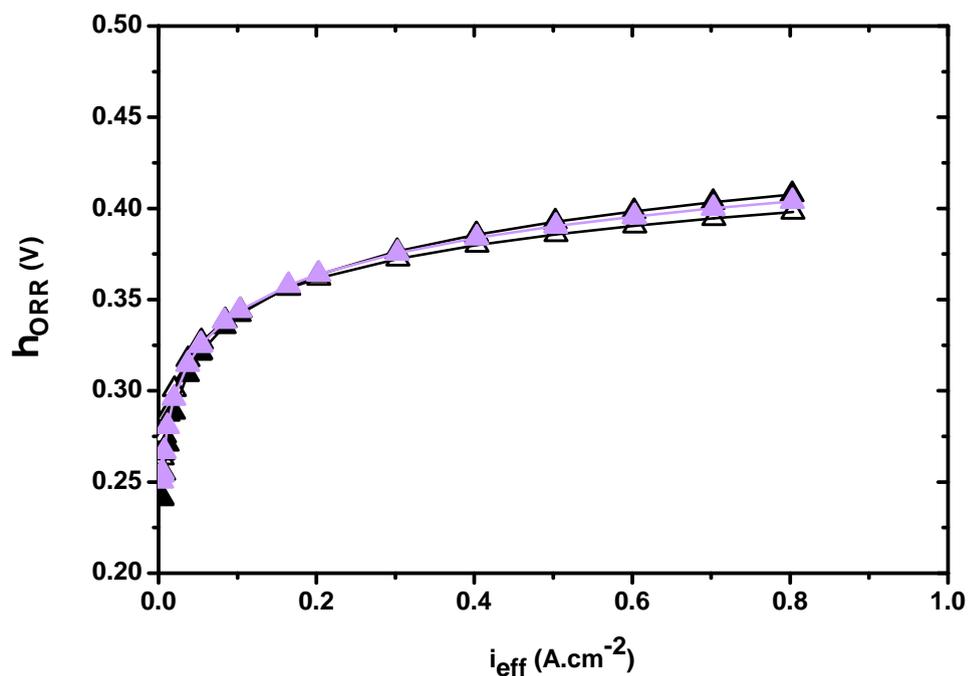


FIGURE IV.19 – Comparaison des surtensions d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  des supports de référence non traités (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence greffé (violet) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 80 % d'humidité relative

### IV.2.d-iii Pertes par transport

Comme le montre la figure IV.20, les pertes par transport augmentent en présence d'un dépôt hydrophobe. Les écarts maximum des pertes par transport entre les supports de référence #4 et #5 et le support de référence greffé sont résumés dans le tableau IV.2 en fonction de l'humidité relative pour une densité de courant de  $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ . En moyenne, plus l'humidité relative augmente, plus l'écart des pertes par transport entre un support non greffé et un support greffé augmente. Ces valeurs sont à comparer avec l'écart de pertes par transport mesuré pour le support de référence non traité, inférieur à 30 mV sur toute la gamme de densités de courant ou ceux donnés dans le tableau III.13. Par conséquent, ces écarts des pertes par transport sont significatifs.

Humidité relative (%)	Support de référence #4 - référence greffée (mV)	Support de référence #5 - référence greffée (mV)
30	-42	-34
50	-29	-39
80	-38	-49

TABLE IV.2 – Ecart des pertes par transport entre les supports de référence #4 et #5 et le support de référence greffé à  $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$

Une telle augmentation des pertes par transport est synonyme de problèmes de transport des gaz jusqu'aux couches catalytiques. Ceci est confirmé par la présence d'amas de polymères, visibles à l'intersection de fils de carbone, observés dans la figure IV.16 et qui bouchent partiellement les pores et ralentissent la diffusion des gaz, comme ce qui peut être observé dans la littérature (paragraphe I.4).

### IV.2.e Conclusions

Un traitement hydrophobe spécifique a été effectué sur le support de référence HEXCEL par électro-réduction de molécules fluorées. Avec un tel traitement, on s'attendait à améliorer les performances, notamment à 80 % d'humidité relative, ou à obtenir des performances équivalentes à 30 % ou 50 % d'humidité relative. Contrairement à ce qui a été attendu, les performances obtenues après un tel traitement ne sont pas bénéfiques. Grâce à l'application du modèle d'analyse détaillé dans le chapitre III et à des observations de la microstructure du support de référence greffé au microscope électronique à balayage, les causes de ce résultat peuvent être identifiées. D'une part, les chutes ohmiques augmentent de 20 à 65 mV lorsque le traitement hydrophobe est présent. Cela est dû à des fils de carbone partiellement isolés électriquement les uns des autres, ce qui augmente les résistances de contact et par conséquent les résistances ohmiques. D'autre part, les surtensions de transport augmentent de 30 à 50 mV. En effet, du fait de la polymérisation des molécules, certains pores du support de référence sont bouchés, empêchant les gaz réactifs d'accéder aux sites catalytiques et réduisant la diffusion des gaz.

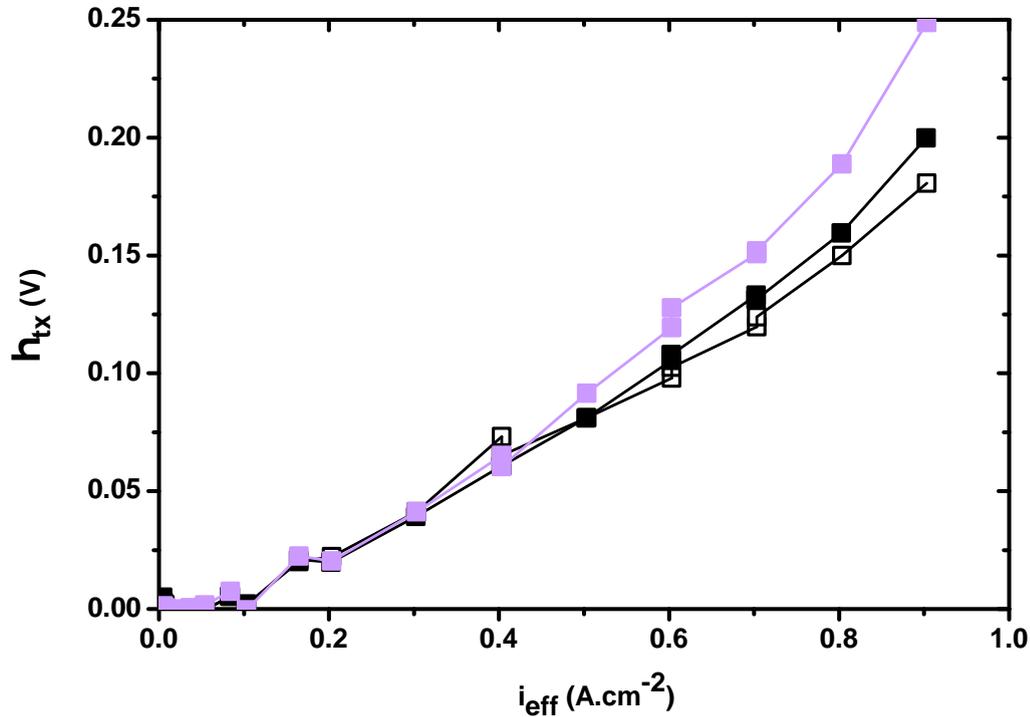


FIGURE IV.20 – Comparaison des pertes par transport  $\eta_{tx}$  des supports de référence non traités (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence greffé (violet) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative

Néanmoins, cette étude a permis de montrer que la réduction de ces molécules fluorées sur les supports carbonés est possible. Cette étude est à comparer à un traitement hydrophobe par imprégnation. Jusqu'à présent, dans la littérature, un traitement par imprégnation avait tendance à répartir un polymère fluoré sur les surfaces extérieures d'un support de diffusion et par conséquent, favorisait le bouchage des pores. Contrairement à une imprégnation, ce procédé permet de traiter de façon plus uniforme à la fois dans le volume et localement, à la surface des fils de carbone. Ainsi, ce type de traitement devient plus intéressant qu'une imprégnation, en terme de répartition des zones hydrophobes et hydrophiles. Cependant, en réalité, la répartition du polymère fluoré n'est pas tout à fait homogène, du fait de la formation d'amas. Pour que le greffage des molécules fluorées soit intéressant pour le traitement des supports de diffusion, il est nécessaire d'optimiser le protocole expérimental.

#### IV.2.f Perspectives

Tout d'abord, pour ne pas réduire les contacts électriques existants du support de diffusion et ainsi pour éviter le dépôt entre les intersections des fils de carbone, il faudrait envisager d'utiliser un cadre ou une grille rigide permettant de comprimer le support de diffusion lors du greffage électrochimique.

Ensuite, il faudrait améliorer le contact entre le support de diffusion et le fil de platine placé comme dans la figure IV.4, le tout représentant l'électrode de travail. Plus préci-

sément, il faudrait optimiser la distance et la géométrie entre le support de diffusion et le fil de platine. Pour cela, on pourrait imaginer disposer une grille de platine de part et d'autre du support de diffusion. Ceci permet de réduire la différence de potentiel au sein de l'électrode de travail et d'améliorer l'homogénéité du dépôt.

Finalement, une seule cellule constituée du support de référence greffé a été testée en pile. Bien que plusieurs essais ont été réalisés sur une électrode en carbone vitreux afin d'optimiser les conditions de dépôt, il est néanmoins possible d'optimiser davantage ces conditions de dépôt sur ce type de support de diffusion afin de réduire la polymérisation des chaînes fluorées. Comme il a déjà été dit dans le paragraphe IV.2.b, il s'agit par exemple d'optimiser la concentration de la solution en aryle diazonium ou de modifier le temps de dépôt lors de la chronoampérométrie.

## IV.3 Effet du drapage

### IV.3.a Motivations

Jusqu'à présent, les modifications faites concernent le traitement hydrophobe du support de référence.

Comme cela a été dit précédemment dans le paragraphe II.2.b, le procédé de fabrication décrit dans le paragraphe permet aisément de modifier la structure d'un support de diffusion. La variation la plus facile à mettre en œuvre est le drapage, consistant à changer l'orientation des plis entre eux.

L'idée de base de cette modification était de changer l'enchevêtrement des fils de carbone entre eux et par conséquent de modifier les propriétés de transport fluïdique, autrement dit de réduire les surtensions de transport.

### IV.3.b Protocole expérimental

Comparativement au support de référence pour lequel l'orientation des plis est  $0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$ , le support de diffusion nommé « orientation » a une orientation des plis orientés suivant  $0^\circ/45^\circ/90^\circ/135^\circ$ . Autrement dit, toute chose égale par ailleurs (grammage, nombre de plis, aiguilletage), les plis sont orientés de  $45^\circ$  les uns par rapport aux autres, comme l'illustre la figure IV.21.

### IV.3.c Reproductibilité des performances en pile

Une étude de reproductibilité des performances sur ce support de diffusion orientation a aussi été réalisée. Quatre cellules ont été testées, numérotées de 1 à 4, avec le support de référence HEXCEL à l'anode et le support orientation à la cathode. Comme il a été précisé dans le paragraphe II.4.a-ii, les supports de diffusion orientation #1, #2 et #3 ont été placés en pile de telle sorte que la couche  $0^\circ$  soit perpendiculaire à la direction principale des canaux et en contact avec la plaque monopolaire. La cellule #4 est également telle que

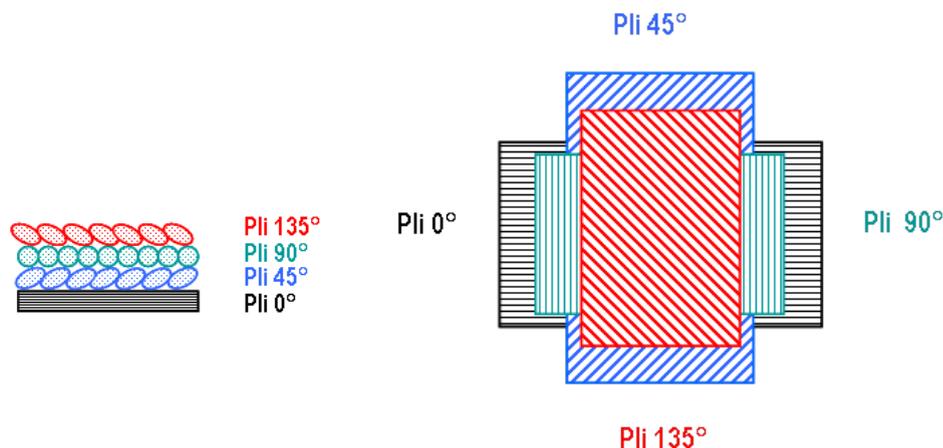


FIGURE IV.21 – Drapage des nappes 0°/45°/90°/135° (à gauche : coupe , à droite : vue du dessus)

la direction des fils de la couche 0° soit perpendiculaire à la direction principale des canaux, mais c'est la couche 135° qui est en contact avec la plaque monopolaire.

Par ailleurs, il est à noter que les cellules #1, #2 et #4, ont été testées à stœchiométrie constante comme il a été précisé dans le paragraphe II.4.a-iii tandis que la cellule #3 a été testée à débit constant, correspondant à une stœchiométrie de 15 et 7 à un courant équivalent à  $0,9 \text{ A.cm}^{-2}$  pour l'hydrogène et l'air, respectivement.

Bien que les configurations et les conditions opératoires soient différentes, la figure IV.22 compare les courbes de polarisation des supports de diffusion orientation #1 à #4 à 50 % d'humidité relative. Les courbes correspondant à 30 % et 80 % d'humidité relative sont données en annexe F. Comme pour le support de référence, les performances peuvent être considérées comme reproductibles, sauf à fortes densités de courant.

Cette étude de reproductibilité des performances vient enrichir celle faite sur le support de référence (cf. paragraphe II.4.c). Les résultats obtenus pour cette nuance nous conforte davantage sur la reproductibilité des résultats en pile.

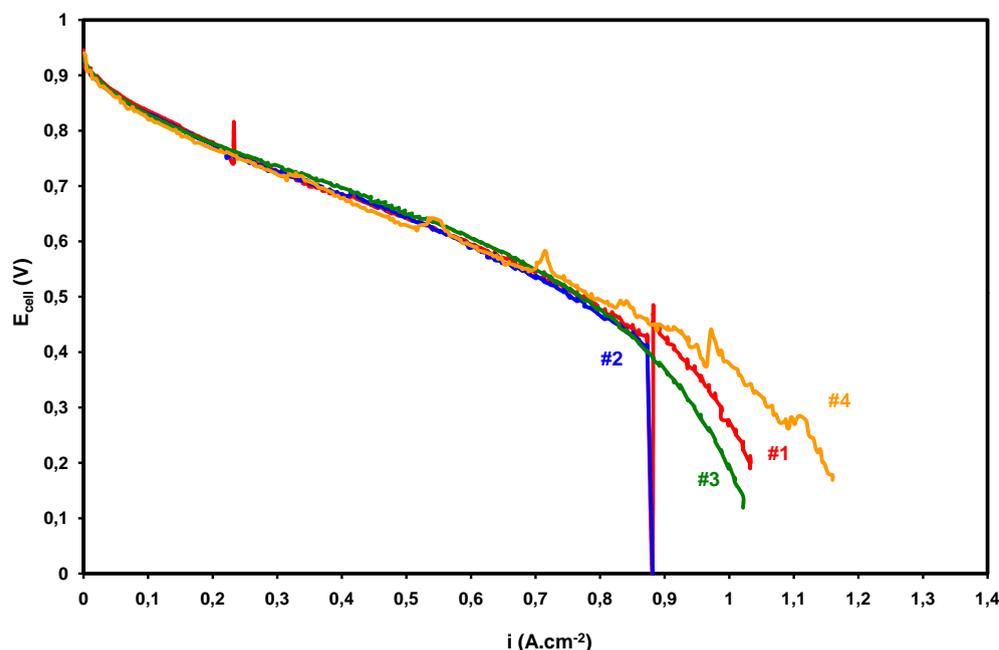


FIGURE IV.22 – Courbes de polarisation du support orientation à la cathode à 50 % d’humidité relative

#### IV.3.c-i Débit constant ou stœchiométrie constante

Tout d’abord, si on compare les supports orientation #1, #2 et #3 de la figure IV.22, on remarque l’absence des pics pour la cellule #3. Les pics des cellules #1 et #2 sont dus aux changements d’électrovannes. En effet, étant donné que ces deux cellules ont fonctionné à stœchiométrie constante, les débits de gaz varient lorsque le courant évolue. Pour travailler avec plus de précision, plusieurs débit-mètres de gammes différentes ont été utilisés. Ainsi, si on se situe à la limite d’une gamme de débit-mètre, c’est l’autre débit-mètre qui prend le relais et les électrovannes basculent.

Cette étude montre qu’il n’y a pas de différence entre fonctionner à débit constant ou fonctionner à stœchiométrie constante, sauf à fortes densités de courant ou à forte humidité relative.

#### IV.3.c-ii Configuration du support de diffusion par rapport à la plaque monopolaire

Ensuite, si on compare les supports orientation #1, #2 et #4 de la figure IV.22, on remarque que la configuration du support par rapport à plaque monopolaire a peu d’importance pour les performances en pile sauf aux fortes densités de courant, plus importantes pour la cellule #4. Néanmoins, les instabilités visibles pour cette cellule sont attribuées au noyage. Il est malheureusement difficile de conclure de façon définitive car aucune mesure complémentaire n’a été faite sur ces cellules contenant les supports de diffusion orientation

à la cathode et ne permet pas d'appliquer le modèle d'analyse décrit dans le chapitre III.

#### IV.3.d Comparaison avec le support de diffusion de référence

La figure IV.23 permet de comparer les performances du support de diffusion placé à la cathode avec celles du support de référence à 50 %. Une fois de plus, les courbes correspondant à 30 % et 80 % d'humidité relative sont données en annexe F. Les figures IV.24 et IV.25 et permettent de comparer les tensions des supports de référence et « orientation » à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  et les densités de courant de ces supports à  $0,6 \text{ V}$ , respectivement.

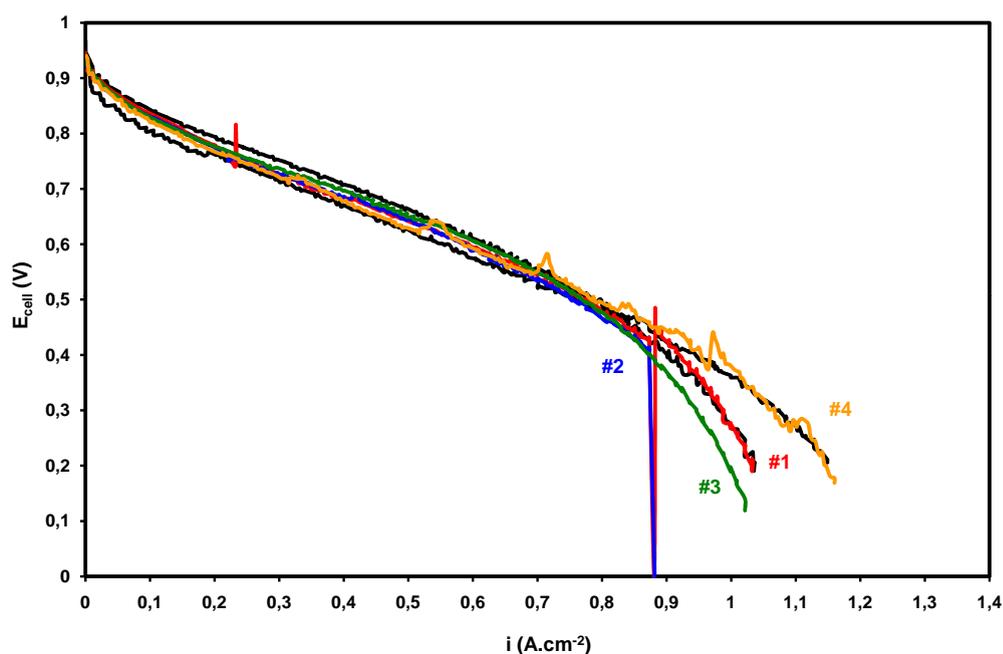


FIGURE IV.23 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et du support de diffusion orientation à 50 % d'humidité relative

Comme la structure du support de diffusion a été modifiée, on s'attendait à ce que les performances en pile soient différentes. Or, les performances de ces deux types de support sont identiques, quelle que soit la configuration par rapport à la plaque monopolaire et quelles que soient les conditions opératoires, plus particulièrement vis-à-vis de la stœchiométrie et de l'humidité relative.

#### IV.3.e Conclusions

Bien qu'aucune mesure de spectroscopie d'impédance et de voltampérométrie cyclique n'aient été faites, dans le cas particulier de cette étude sur l'effet du drapage de quatre plis à la cathode, on peut en conclure que le drapage des nappes de carbone n'a pas d'influence sur les performances en pile. Par ailleurs, malgré les oscillations de la cellule orientation #4, signes de noyage, et malgré la différence aux fortes densités de courant, la configuration

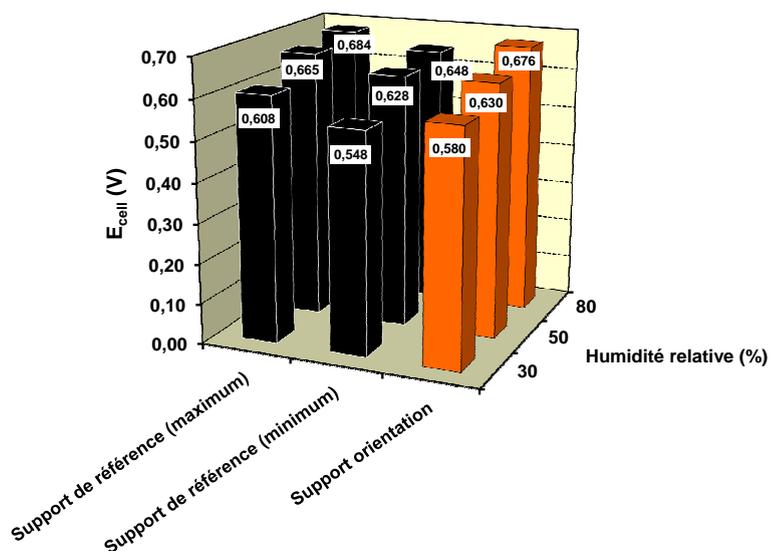


FIGURE IV.24 – Comparaison des tensions mesurées pour le support de référence HEXCEL (noir) et le support de diffusion orientation (orange) à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative

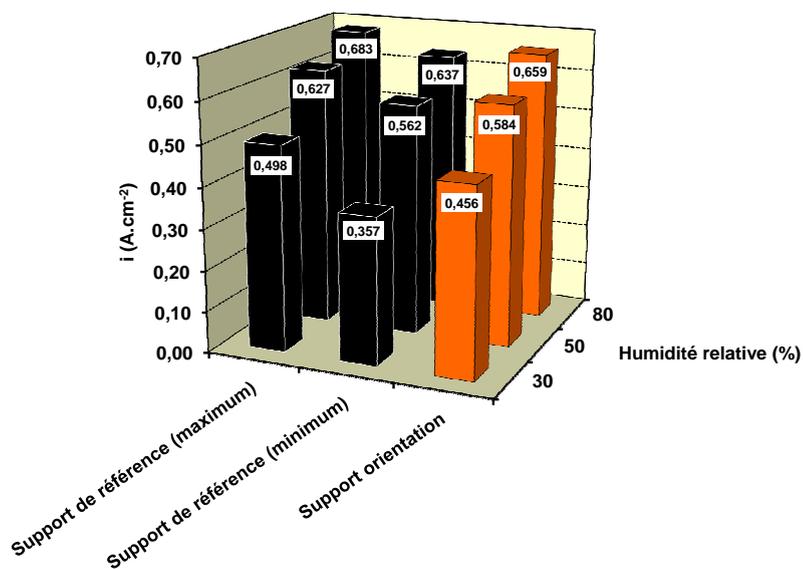


FIGURE IV.25 – Comparaison des densités de courant mesurées pour le support de référence HEXCEL (noir) et le support de diffusion orientation (orange) à 0,6 V et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative

du support orientation par rapport à la plaque monopolaire a peu d'importance.

Par rapport à la dispersion du support de référence, aucune différence significative n'a pu être mise en évidence.

Ce support « orientation » présente alors peu d'intérêt, d'autant plus qu'il est plus difficile à manipuler du fait de la couche 135° extérieure.

## IV.4 Effet de l'épaisseur - Variation du nombre de plis

### IV.4.a Motivations

Ce paragraphe s'intéresse à la modification de l'épaisseur. Malheureusement, comme il a été relevé dans la conclusion du procédé de fabrication des supports de diffusion HEXCEL (paragraphe II.2.e), il est difficile de modifier une propriété du support sans modifier les autres. Par conséquent, on parlera autant de modification dans le procédé que de modification d'une propriété. C'est pourquoi, dans le cas de ce paragraphe, la caractéristique principale de la variation du nombre de plis est la variation de l'épaisseur.

Parmi les modifications possibles, celle sur l'épaisseur est l'une des plus immédiate et est relativement aisée à mettre en œuvre grâce au procédé de fabrication.

Par ailleurs, cette étude s'est fondée sur un a priori : si l'épaisseur du support de diffusion est réduite, alors la résistance électrique du support devrait elle aussi être diminuée, ce qui permettrait de réduire les chutes ohmiques.

### IV.4.b Modification de l'épaisseur du support de diffusion

Nous rappelons que les supports de diffusion étudiés sont fabriqués par drapage de plusieurs plis de fils de carbone. Ainsi, nous pouvons facilement comprendre que selon le grammage et le nombre de plis choisis pour former la nappe de carbone, l'épaisseur peut être modifiée.

La modification de l'épaisseur du support de diffusion la plus immédiate est celle faisant varier le nombre de plis. La quantité de plis utilisable est assez vaste car elle peut varier de deux à autant de plis désirés. Le nombre minimum est déterminé par la mise en œuvre du procédé de fabrication car il faut nécessairement une couche 0° pour la manipulation des nappes de carbone. Par ailleurs, pour ne pas trop augmenter l'épaisseur totale du support de diffusion, le nombre maximal sera limité à quatre ou cinq.

L'autre modification réalisable concerne la modification du grammage. A savoir que le grammage d'un ou de plusieurs plis peut varier. Chaque pli peut avoir un grammage différent des autres.

Dans ce paragraphe, nous avons fait le choix de ne pas modifier le grammage des plis mais de changer le nombre de plis. Ainsi, le support de diffusion d'épaisseur modifiée, noté support de diffusion « épaisseur », est composé de trois plis de  $50 \text{ g.m}^{-2}$  orientés  $0^\circ/90^\circ/0^\circ$ . Il sera comparé au support de référence, constitué de quatre plis de  $50 \text{ g.m}^{-2}$  orientés  $0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$ . En d'autres termes, par rapport au support de référence, un pli  $90^\circ$  au centre a été supprimé pour réduire l'épaisseur du support (figure IV.26). Sous une compression de 1 MPa, les supports de référence et « épaisseur » ont une épaisseur de  $226 \mu\text{m}$  et de  $176 \mu\text{m}$ , respectivement.

Par ailleurs, il est à noter que les paramètres d'aiguilletage de ces deux supports, référence et « épaisseur », sont identiques, et que l'aiguilletage a été réalisé sur une seule face. Les paramètres d'aiguilletage choisis sont : une profondeur d'aiguilles de 12 mm et un nombre de coups de  $138 \text{ coups.cm}^{-2}$ .

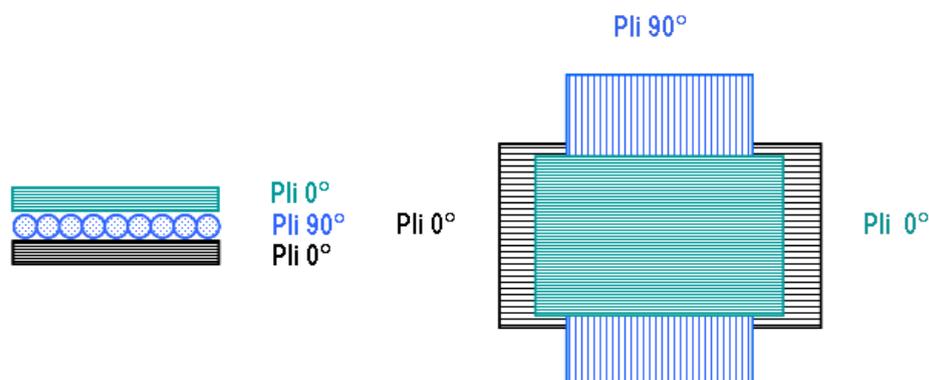


FIGURE IV.26 – Drapage des nappes  $0^\circ/90^\circ/0^\circ$  (à gauche : coupe , à droite : vue du dessus)

#### IV.4.c Performances du support de diffusion « épaisseur »

Les figures IV.27, IV.28 et IV.29 permettent de comparer les performances du support de diffusion « épaisseur » avec celles du support de référence HEXCEL à 30 %, 50 % et 80 % d'humidité relative, respectivement. Quelle que soit l'humidité relative, les performances du support « épaisseur » sont inférieures à celle du support de référence.

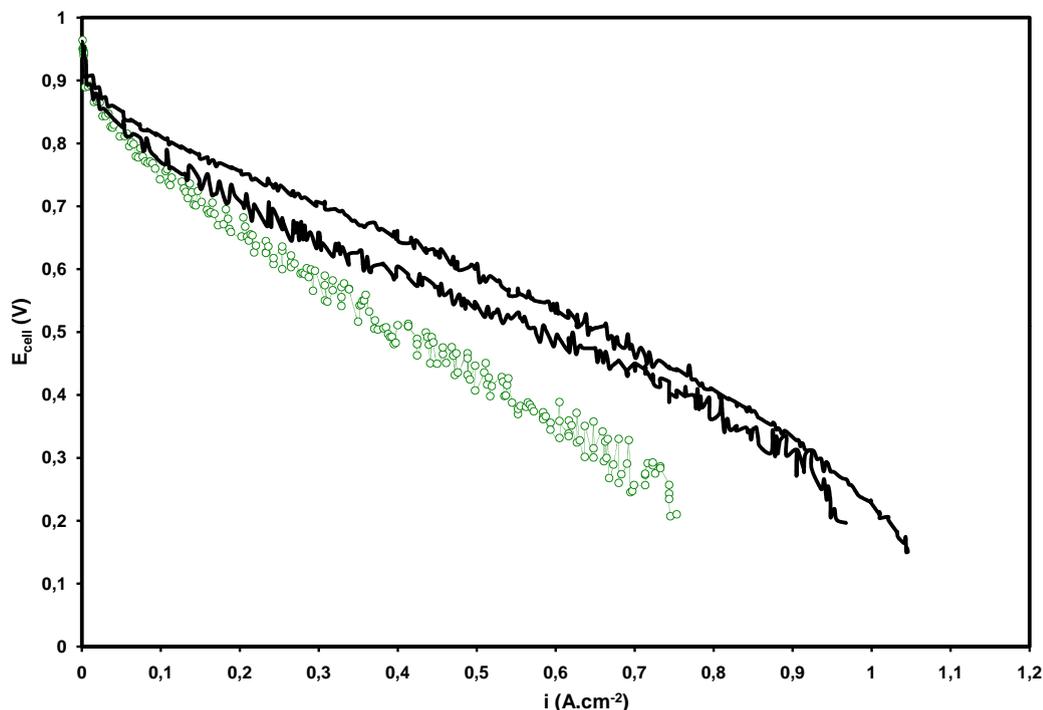


FIGURE IV.27 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et du support « épaisseur » (vert) à 30 % d'humidité relative

La figure IV.30 permet d'évaluer la différence de performances en terme de tension à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ . On peut remarquer que l'écart de tension qui existe entre le support de référence et le support « épaisseur » diminue lorsque l'humidité relative augmente. Il est au maximum de l'ordre de 200 mV à 30 % tandis qu'il vaut au maximum 120 mV à 80 %. Les écarts de tension mesurés entre ces deux supports de diffusion sont suffisamment significatifs pour conclure que réduire l'épaisseur du support de diffusion en enlevant un pli  $90^\circ$  par rapport au support de référence ne permet pas d'améliorer les performances.

De même, la figure IV.31 montre la différence en terme de densité de courant à 0,6 V. A tension constante, l'écart de densité de courant entre ces deux types de support de diffusion augmente lorsque l'humidité relative augmente. Il augmente de  $0,103 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $0,212 \text{ A.cm}^{-2}$  par rapport à l'enveloppe minimum du support de référence tandis qu'il évolue beaucoup moins par rapport à l'enveloppe maximum du support de référence (de  $0,244 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $0,258 \text{ A.cm}^{-2}$ ).

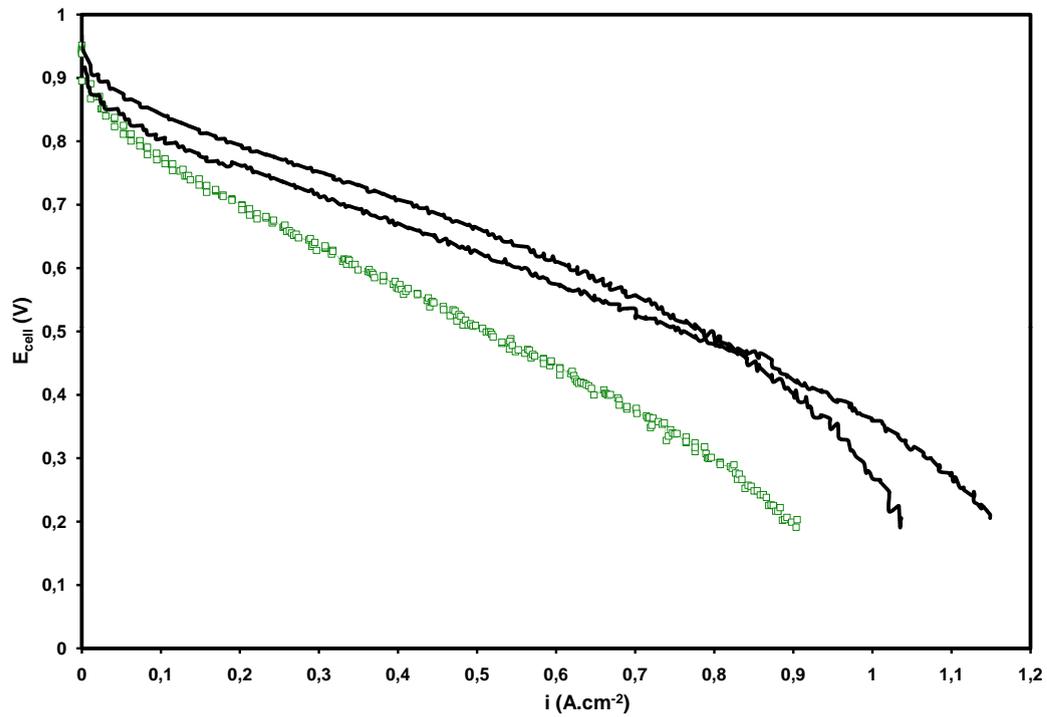


FIGURE IV.28 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et du support « épaisseur » (vert) à 50 % d'humidité relative

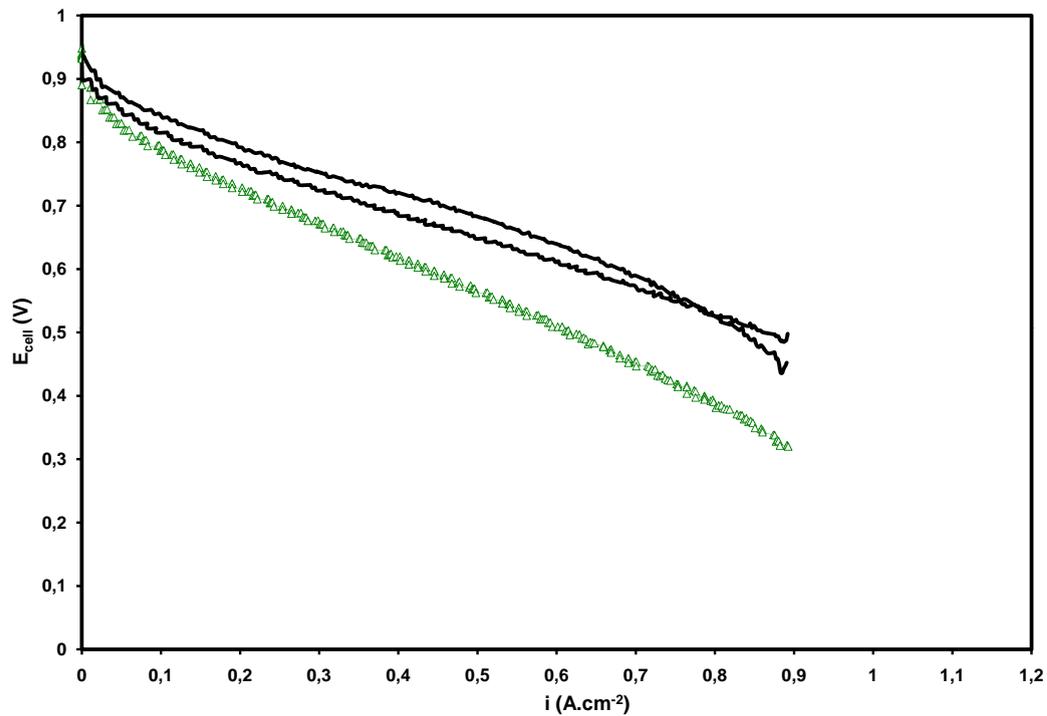


FIGURE IV.29 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et du support « épaisseur » (vert) à 80 % d'humidité relative

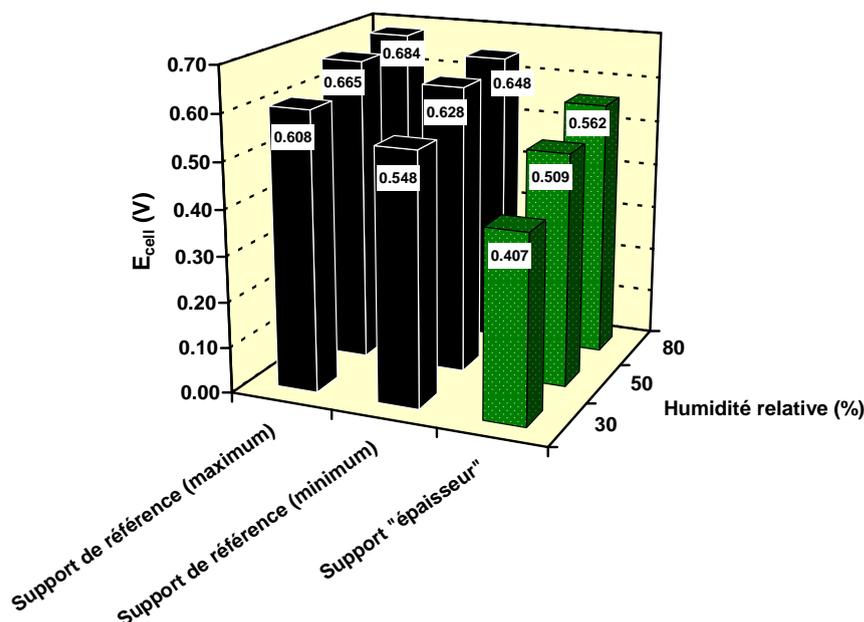


FIGURE IV.30 – Comparaison des tensions mesurées pour le support de référence HEXCEL (noir) et le support « épaisseur » (vert) à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  et à 30 %, 50 % et 80% d’humidité relative

En considérant que la résistivité de ces deux nuances est constante, si l’épaisseur du support de diffusion « épaisseur » est inférieure à celle du support de référence, alors la résistance du support « épaisseur » doit être plus faible que celle du support de référence. Or, les performances du support de diffusion « épaisseur » sont inférieures à celles du support de référence, contenant un pli supplémentaire par rapport au support « épaisseur » (figures IV.27, IV.28 et IV.29). Le modèle d’analyse des performances, développé dans le paragraphe suivant, apporte des éléments de réponses pour interpréter ces résultats.

#### IV.4.d Analyse des performances du support de diffusion « épaisseur »

##### IV.4.d-i Résistances ohmiques

Les mesures de résistances ohmiques pour le support « épaisseur » sont représentées dans les figures IV.32, IV.33 et IV.34 pour 30 %, 50 % et 80 % d’humidité relative respectivement, et permettent de comparer leurs valeurs à celles du support de référence.

Quelle que soit l’humidité relative, les résistances ohmiques mesurées pour le support de diffusion « épaisseur » sont supérieures à celles du support de référence HEXCEL. L’écart est d’autant plus important que l’humidité relative est faible.

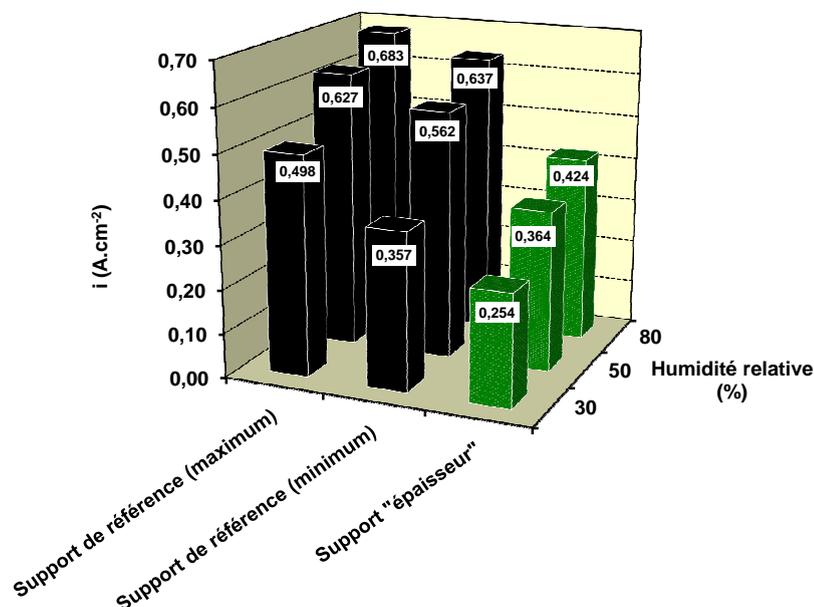


FIGURE IV.31 – Comparaison des densités de courant mesurées pour le support de référence HEXCEL (noir) et le support « épaisseur » (vert) à 0,6 V et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative

Par exemple, par rapport au support de référence #5, les résistances ohmiques du support « épaisseur » sont supérieures de  $144 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  à 30 % contre  $115 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  à 50 % et  $108 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$  à 80 %. Ces valeurs représentent la valeur moyenne des résistances ohmiques mesurées pour une humidité relative fixée entre  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $0,9 \text{ A.cm}^{-2}$ , où la stœchiométrie est constante.

Une fois de plus, la différence de résistance ohmique ne correspond pas uniquement à une différence de résistance électrique. Il faut tenir compte de la contribution de la membrane.

En faisant l'hypothèse que le chargement en eau de la membrane est homogène entre l'entrée et la sortie de la cellule et qu'il est constant pour une humidité relative donnée, la résistance protonique est constante quelle que soit la densité de courant. Les valeurs de résistances protoniques fournies dans le tableau III.5 peuvent être utilisées. En déduisant la résistance protonique de la membrane des résistances ohmiques mesurées, on obtient la résistance électrique  $R_{bulk} + R_c$ . Le tableau IV.3 fournit les valeurs des résistances électriques calculées, entre  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $0,9 \text{ A.cm}^{-2}$ , pour le support de diffusion « épaisseur » en fonction de l'humidité relative. Ce tableau nous montre que la résistance électrique  $R_{bulk} + R_c$  augmente lorsque l'humidité relative augmente. Or, par définition, une résistance électrique ne dépend pas du courant. Par contre, seule une résistance protonique est liée au courant via l'hydratation. Par conséquent, cela remet en cause les hypothèses d'un

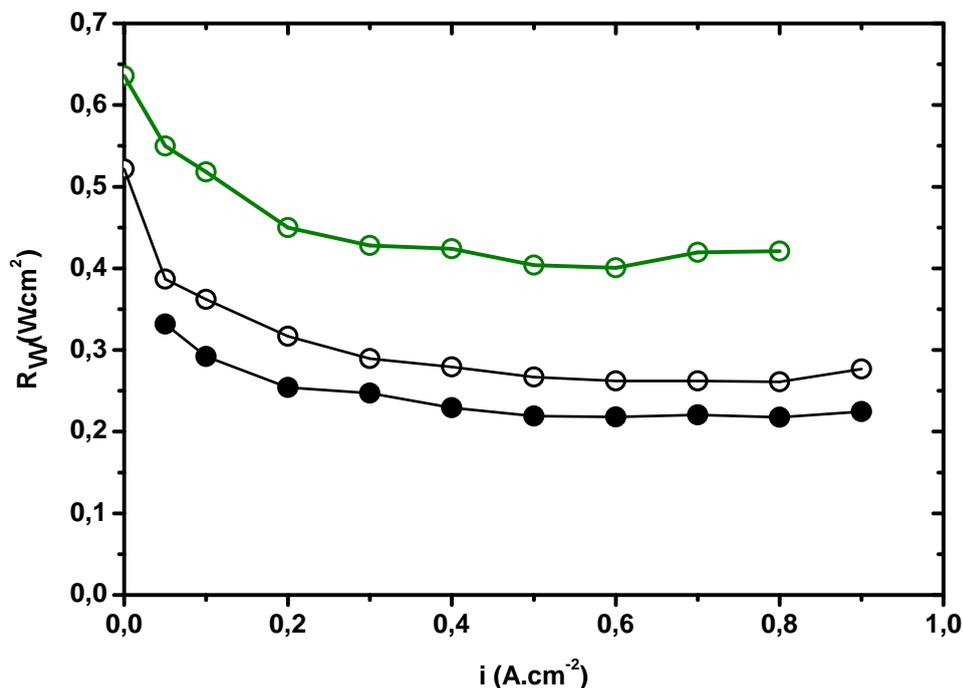


FIGURE IV.32 – Comparaison des résistances ohmiques  $R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support « épaisseur » (vert) en fonction de la densité de courant  $i$  à 30 % d'humidité relative

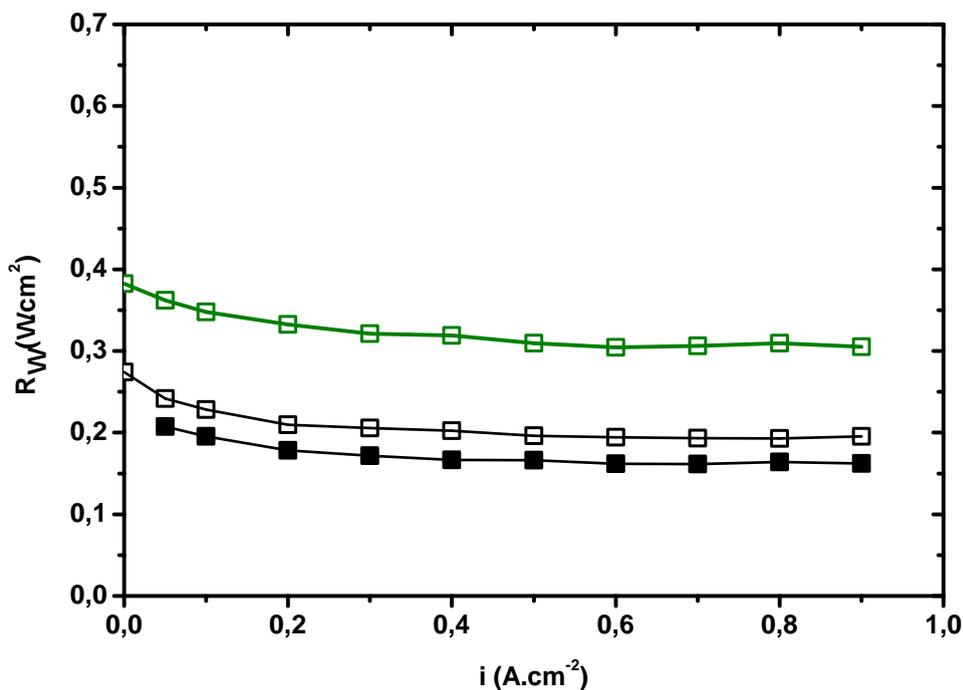


FIGURE IV.33 – Comparaison des résistances ohmiques  $R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support « épaisseur » (vert) en fonction de la densité de courant  $i$  à 50 % d'humidité relative

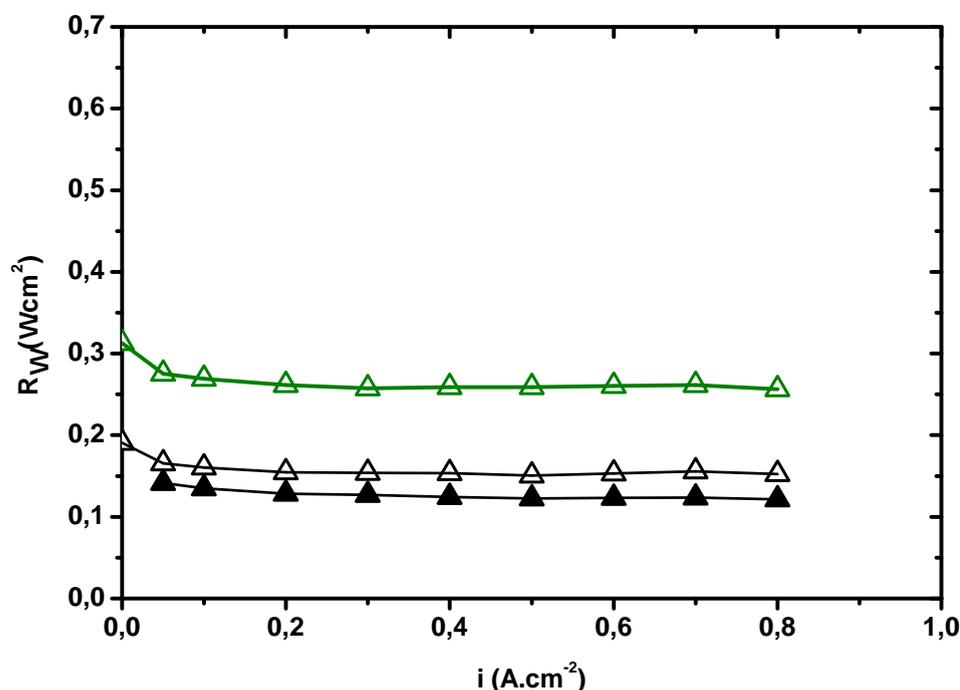


FIGURE IV.34 – Comparaison des résistances ohmiques  $R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support « épaisseur » (vert) en fonction de la densité de courant  $i$  à 80 % d'humidité relative

chargement en eau de la membrane constant et du fonctionnement homogène. Par conséquent, la résistance protonique de la membrane n'est pas constante. Or, lorsque l'humidité relative augmente, la membrane se charge davantage en eau, ce qui améliore sa conductivité protonique.

Humidité relative (%)	Résistance électrique calculée ( $m\Omega.cm^2$ )
30	101
50	149
80	209

TABLE IV.3 – Résistance électrique moyenne calculée entre  $0,2 A.cm^{-2}$  et  $0,9 A.cm^{-2}$  du support de diffusion « épaisseur » en fonction de l'humidité relative

Des mesures *ex-situ* de conductivité électrique, dans l'épaisseur et dans le plan, et des mesures de résistances de contact apportent des éléments de réponses complémentaires. Les valeurs des résistances électriques, dans l'épaisseur et dans le plan associées, et les valeurs de résistances de contact mesurées sont fournies dans le tableau IV.4.

Ces valeurs sont difficiles à relier avec les mesures de résistances ohmiques. Cependant, conformément à ce qui a été imaginé, les ordres de grandeur montrent qu'en réduisant l'épaisseur du support de diffusion comme nous l'avons fait, la résistance électrique dans l'épaisseur est bien réduite. Par contre, la résistance électrique dans le plan et les résis-

Nuance	Support « épaisseur »	Support de référence
$R_{el}$ dans l'épaisseur ( $m\Omega.cm^2$ )	$29 \pm 6$	$53 \pm 22$
$R_{el}$ dans le plan ( $m\Omega.cm^2$ )	$263 \pm 82$	$168 \pm 71$
$R_c$ ( $m\Omega.cm^2$ )	$981 \pm 168$	$543 \pm 114$

TABLE IV.4 – Mesures de résistances électriques dans l'épaisseur et dans le plan et de résistances de contact mesurées à 1 MPa pour les supports « épaisseur » et de référence

tances de contact augmentent considérablement, d'où des performances moins bonnes pour le support « épaisseur ».

Malgré la dispersion de ces valeurs, un certain niveau de confiance peut être donnée à ces tendances car elles sont retrouvées et discutées dans les paragraphes IV.5.c-iii et IV.5.c-iv.

Cette différence de résistances ohmiques entre support de référence et support de diffusion « épaisseur » implique des pertes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  plus importantes pour le support « épaisseur ». La figure IV.35 montre la différence de chutes ohmiques entre les supports de référence #4 et #5 et le support de diffusion « épaisseur » en fonction de la densité de courant à 50 % d'humidité relative. Les écarts de chutes ohmiques entre ces supports sont à  $0,8 A.cm^{-2}$  dans le tableau IV.5. En augmentant l'humidité relative de 30 % à 80 %, la chute ohmique diminue de 50 mV environ.

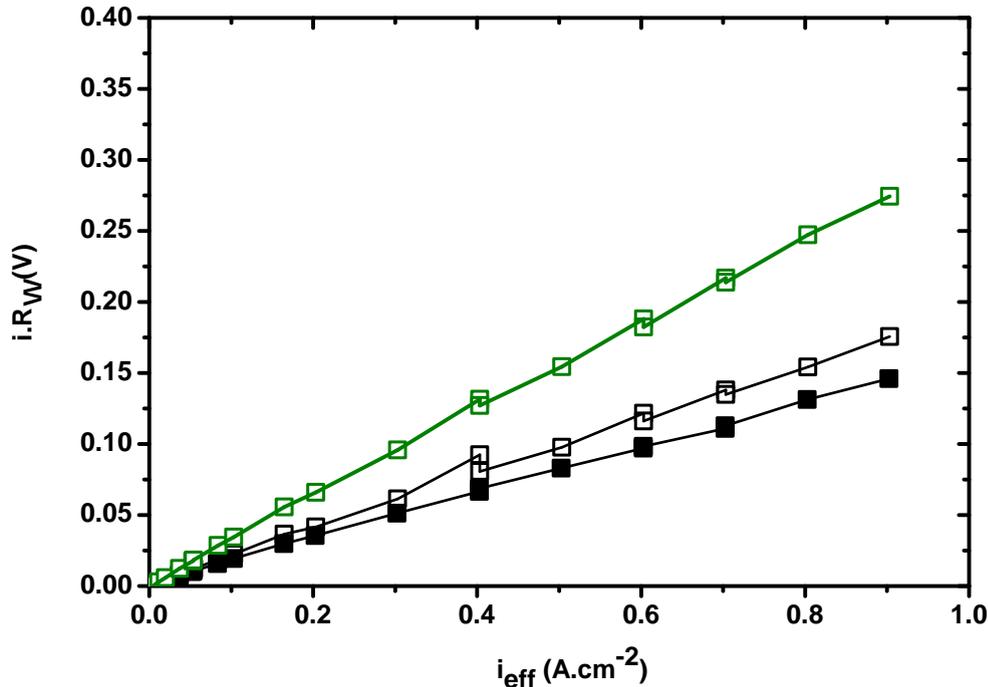


FIGURE IV.35 – Evolution des chutes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support « épaisseur » (vert) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative

Humidité relative (%)	Ecart de chute ohmique Ref #4 - « épaisseur » (mV)	Ecart de chute ohmique Ref #5 - « épaisseur » (mV)
30	-162	-128
50	-116	-93
80	-108	-83

TABLE IV.5 – Ecart de chute ohmique entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support de diffusion « épaisseur » à  $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$  en fonction de l'humidité relative

#### IV.4.d-ii Surtensions d'activation cathodique

Les surtensions d'activation cathodique des supports de référence et « épaisseur » sont fournies dans les figures IV.36, IV.37 et IV.38 à 30 %, 50 % et 80 % d'humidité relative, respectivement.

On peut remarquer que les surtensions d'activation sont identiques entre ces deux supports de diffusion à 30 % d'humidité relative (figure IV.36), tandis qu'elles sont plus élevées pour le support « épaisseur » à 50 % (figure IV.37) et 80 % d'humidité relative (figure IV.38).

Les raisons pour lesquelles les surtensions d'activation sont différentes lorsque l'humidité relative augmente en fonction du support de diffusion ne sont pas claires.

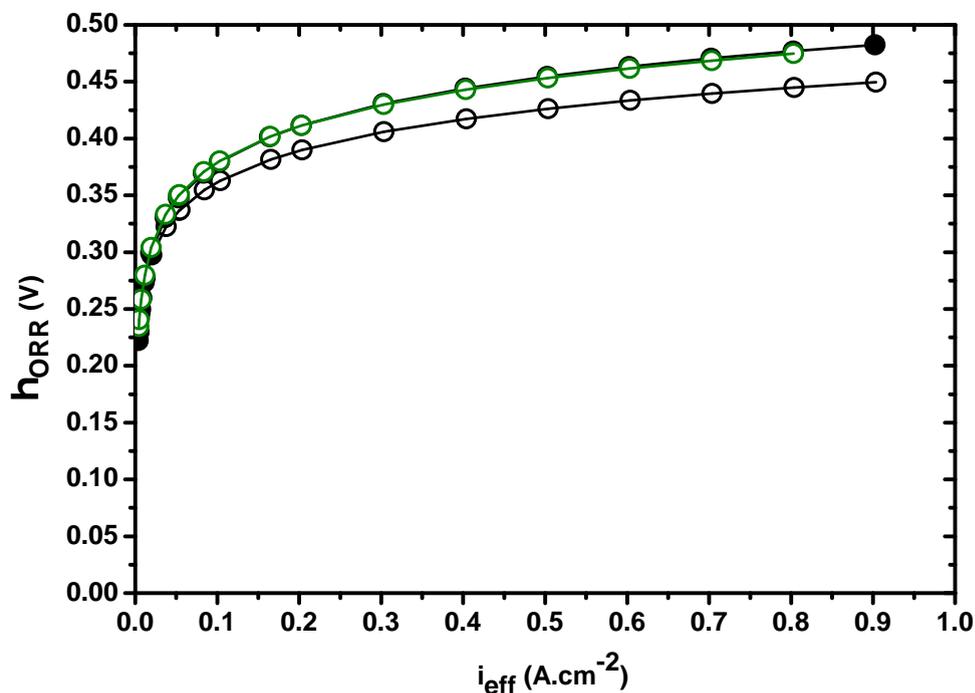


FIGURE IV.36 – Comparaison des surtensions d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  du support de référence HEXCEL (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support « épaisseur » (vert) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 30 % d'humidité relative

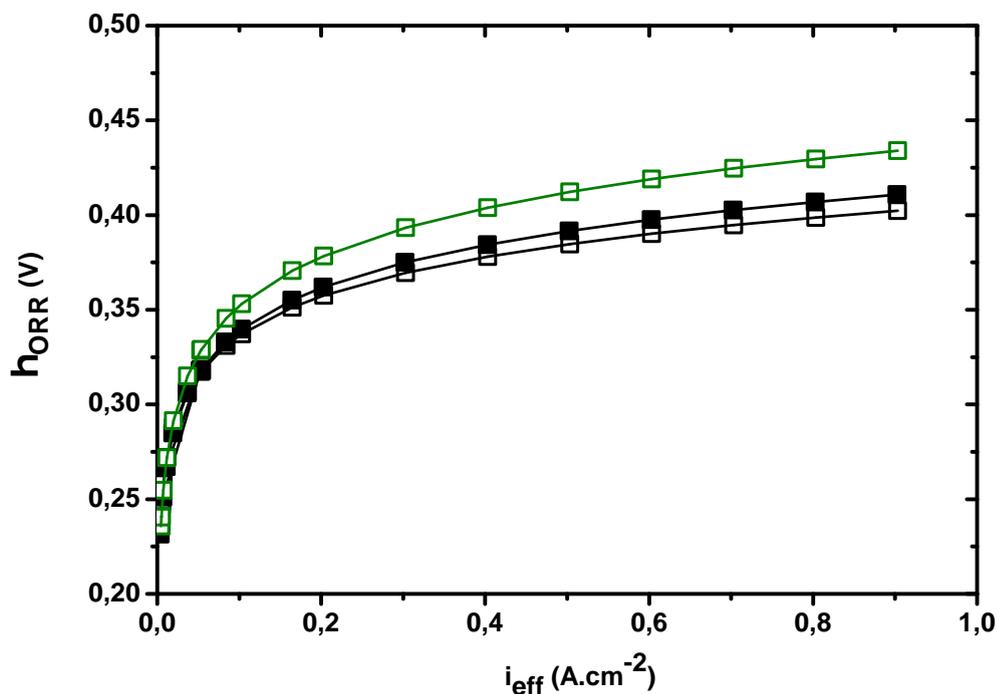


FIGURE IV.37 – Comparaison des surtensions d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  du support de référence HEXCEL (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support « épaisseur » (vert) en fonction de la densité de courant  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative

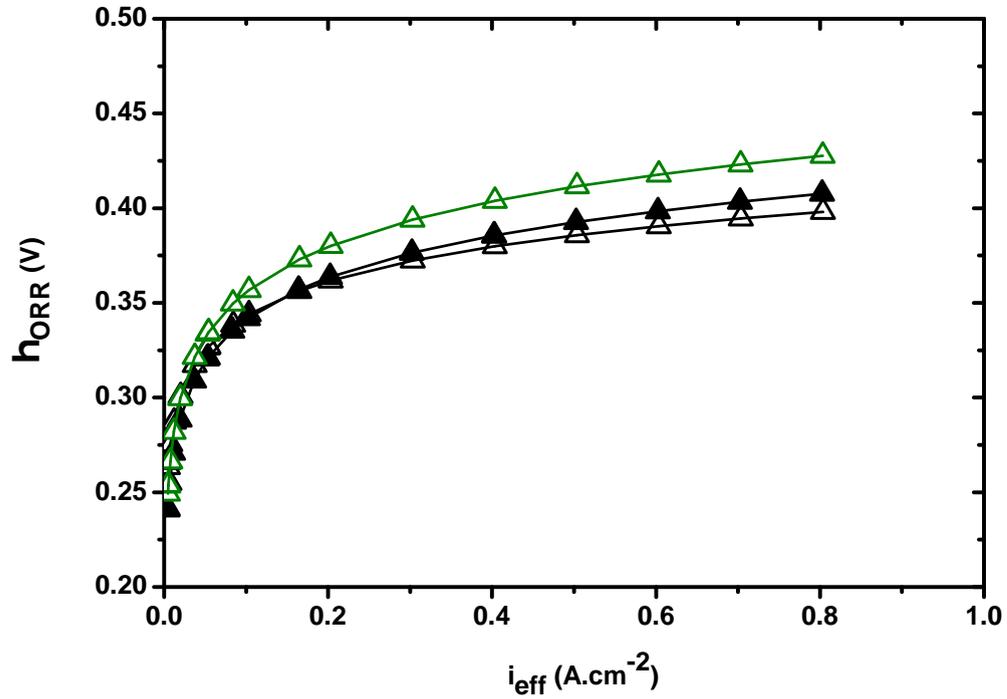


FIGURE IV.38 – Comparaison des surtensions d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  du support de référence HEXCEL (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support « épaisseur » (vert) en fonction de la densité de courant  $i_{eff}$  à 80 % d'humidité relative

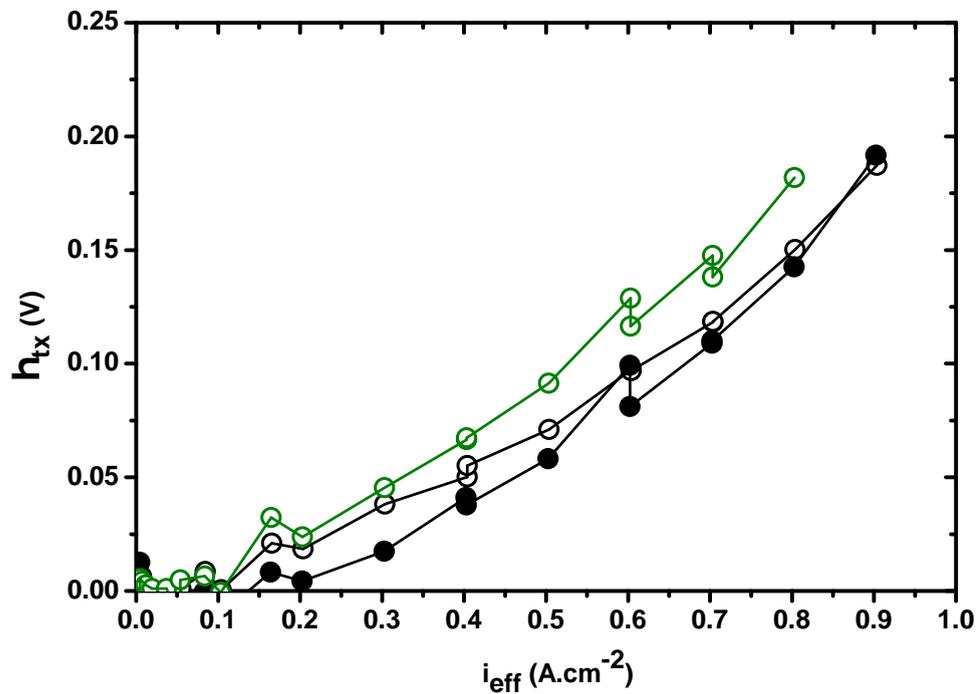


FIGURE IV.39 – Comparaison des surtensions de transport  $\eta_{tx}$  du support de référence HEXCEL (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support « épaisseur » (vert) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 30 % d'humidité relative

#### IV.4.d-iii Surtensions de transport

La figure IV.39 permet de comparer les surtensions de transport des supports de référence et du support « épaisseur » à 30% d'humidité relative. On remarque que, contrairement aux surtensions d'activation, les surtensions de transport pour ces deux types de supports sont supérieures de plus de 40 mV à ce niveau d'humidification. En comparaison, ce n'est pas du tout le cas à 50 % et 80 % d'humidité relative, comme on peut le voir sur les figures IV.40 et IV.41, respectivement. Au - delà de 50 % d'humidité relative, les surtensions de transport sont quasi identiques pour les deux types de support de diffusion.

Le tableau IV.6 donne la différence de surtensions de transport entre les supports de référence #4 et #5 et le support de diffusion « épaisseur » à 0,8 A.cm<sup>-2</sup> en fonction de l'humidité relative.

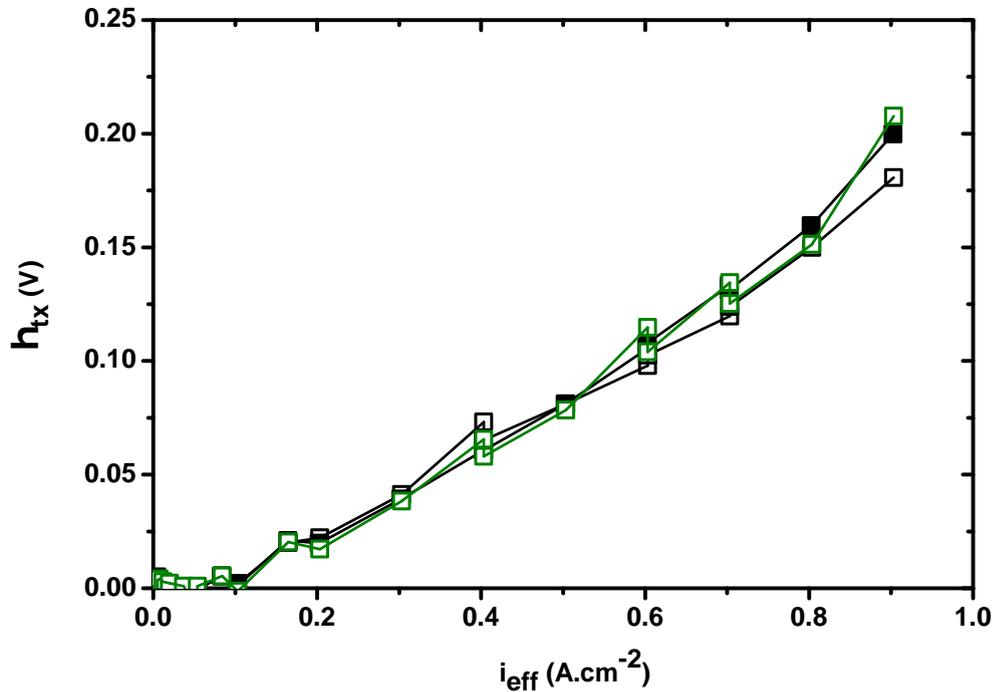


FIGURE IV.40 – Comparaison des surtensions de transport  $\eta_{tx}$  du support de référence HEXCEL (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support « épaisseur » (vert) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative

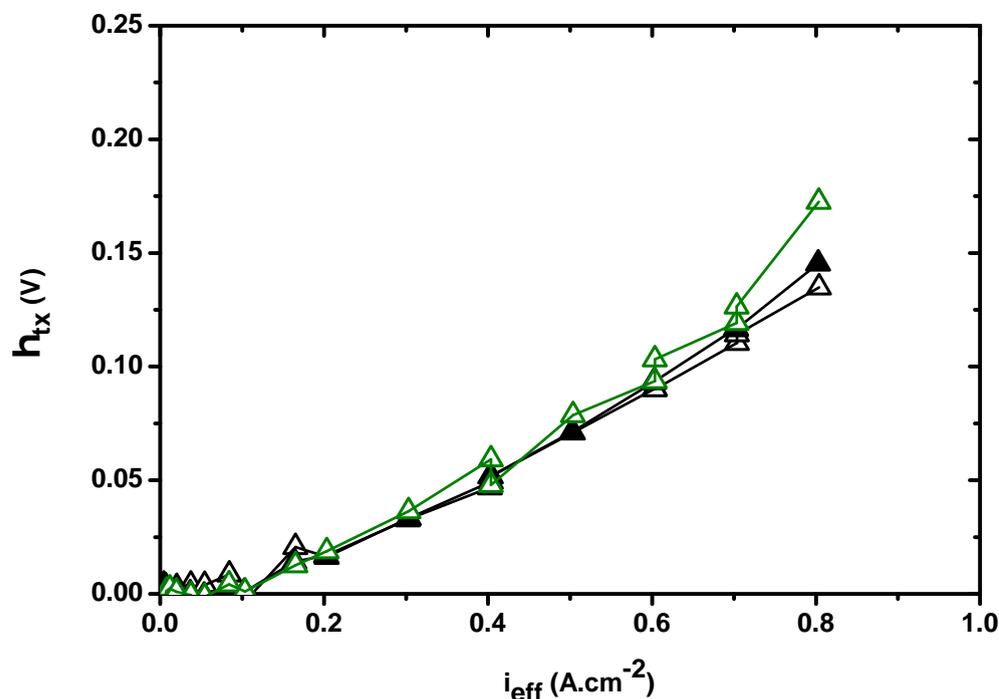


FIGURE IV.41 – Comparaison des surtensions de transport  $\eta_{tx}$  du support de référence HEXCEL (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support « épaisseur » (vert) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 80 % d'humidité relative

Humidité relative (%)	Ecart de $\eta_{tx}$	
	Ref #4 - « épaisseur » (mV)	Ref #5 - « épaisseur » (mV)
30	-30	-32
50	-8	-1
80	-30	-38

TABLE IV.6 – Ecart de surtensions de transport entre les supports de référence HEXCEL #4 et #5 et le support de diffusion « épaisseur » à  $0,8 A.cm^{-2}$  en fonction de l'humidité relative

#### IV.4.e Conclusions

En réduisant l'épaisseur du support de diffusion, on comptait réduire les résistances électriques. Cependant, réduire l'épaisseur du support de diffusion de référence en retirant un pli au centre, a certes, permis de réduire la résistance électrique dans l'épaisseur mais cela a augmenté la résistance électrique dans le plan et les résistances de contact. C'est pourquoi les résistances ohmiques mesurées par spectroscopie d'impédance sont supérieures pour le support de diffusion « épaisseur » que pour le support de référence. Ceci est en accord avec les courbes de polarisation obtenues.

Par ailleurs, l'application du modèle d'analyse au support de diffusion « épaisseur » met en évidence des surtensions d'activation cathodique supérieures à 50 % et 80 % d'humidité relative par rapport au support de référence, ce qui est inexplicable, et donnant lieu à des

surtensions de transport plus faible pour le support de diffusion « épaisseur ». A 30 % d'humidité relative, la différence de surtension d'activation cathodique entre ces deux nuances de supports n'est pas significative, ce qui donne lieu à des surtensions de transport plus importantes pour le support de diffusion « épaisseur ».

Cette étude a permis de montrer que réduire l'épaisseur du support de diffusion de la sorte ne permettait pas d'améliorer les propriétés électriques mais à les dégrader.

## IV.5 Effet de l'aiguilletage

### IV.5.a Motivations

Lors de l'étude de reproductibilité des performances sur le support de référence, nous nous sommes rendus compte que l'étape d'aiguilletage avait beaucoup plus d'importance qu'une simple tenue mécanique. En plus des cinq cellules de référence citées dans le paragraphe II.4.c, une autre cellule contenant le support de référence à l'anode et à la cathode a été testée en pile. Les performances différentes obtenues pour cette dernière cellule a permis d'identifier l'aiguilletage comme étant le paramètre défectueux. Les performances de ce dernier essai seront détaillées ci-dessous (paragraphe IV.5.d-ii).

Ainsi, pour approfondir la réflexion développée sur l'effet de l'aiguilletage sur les performances en pile, trois niveaux d'aiguilletage ont été définis :

- « sans aiguilletage » pour les nappes qui n'auront subi aucun aiguilletage
- « simple aiguilletage » pour les nappes ayant subies un aiguilletage sur une des faces extérieures
- « double aiguilletage » pour les nappes ayant subies un aiguilletage sur les deux faces extérieures

Pour tous les supports de diffusion HEXCEL présentés jusqu'à présent, le niveau d'aiguilletage n'a pas été précisé. Néanmoins, tous ces supports de diffusion HEXCEL ont subi un « simple aiguilletage ».

### IV.5.b Support de diffusion « sans aiguilletage »

#### IV.5.b-i Fabrication du support « sans aiguilletage » - Protocole expérimental

D'un point de vue pratique, le support de référence « sans aiguilletage » a été fabriqué à la main. Il a été obtenu après drapage de quatre plis de  $50 \text{ g.m}^{-2}$ . Les plis sont solidarités les uns aux autres grâce à la résine époxy E01, couramment utilisée chez HEXCEL. Afin d'obtenir la même surface de travail que pour un support de diffusion aiguilleté, soit de  $53 \times 53 \text{ mm}^2$ , le support de diffusion « sans aiguilletage » a une surface de  $54 \times 54 \text{ mm}^2$  sur laquelle la résine est déposée sur une largeur de 1 mm sur le périmètre. La figure IV.42 montre une nappe drapée à la main et sans aiguilletage.

Les plis extérieurs sont alors orientés  $0^\circ$  et cette direction est perpendiculaire à la direction principale des canaux. Contrairement à un support aiguilleté, où l'alignement des

fibres est modifié par l'aiguilletage, le support de référence « sans aiguilletage » possède des fils de carbone tous parallèles les uns aux autres (figure IV.42).

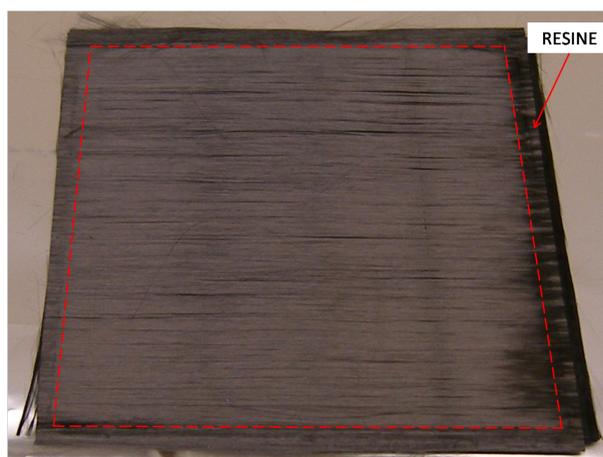


FIGURE IV.42 – Nappe 0/90/90/0 de 50 g.m<sup>-2</sup> drapée à la main

Il est aussi important de retenir que les supports « sans aiguilletage » ont été testés uniquement à la cathode. A l'anode, le support de référence a été utilisé. Deux cellules ont été montées de la sorte. Malheureusement, la cellule contenant le support « sans aiguilletage » #1 n'a pu être testée qu'à 50 % avant d'être endommagée. Après avoir acquis les points de la courbe de polarisation à 50 %, la tension avait fortement chuté, laissant penser à une dégradation. Seule la cellule support « sans aiguilletage » #2 a été testée aux trois humidités relatives. Malheureusement, le modèle d'analyse ne peut pas être appliqué à ces supports « sans aiguilletage » car les mesures par spectroscopie d'impédance n'ont pas été réalisées.

#### IV.5.b-ii Comparaison des performances des supports de référence « sans aiguilletage » et « simple aiguilletage »

Les performances du support de référence « sans aiguilletage » sont illustrées dans les figures IV.43, IV.44, et IV.45.

Dans la figure IV.44, les performances du support de référence « sans aiguilletage » sont comparées à celles du support de référence « simple aiguilletage » à 50 % d'humidité relative. Les performances du support de référence « simple aiguilletage » sont supérieures à celles du support « sans aiguilletage ». Par ailleurs, les courbes de polarisation des supports « sans aiguilletage » #1 et #2 sont presque confondues jusqu'à 0,45 A.cm<sup>-2</sup>. Il semblerait que la dispersion entre supports de référence « simple aiguilletage » soit plus importante que pour les supports « sans aiguilletage » à 50 % d'humidité relative.

Dans le paragraphe II.4.c, nous avons mis en évidence de fortes oscillations de tension en fonction de la densité de courant, notamment à 80 %. Ces instabilités sont caractéristiques d'un noyage. Pour les supports de référence « sans aiguilletage », la tension chute brutalement à 50 % (figure IV.44) et on peut observer des oscillations identiques au support

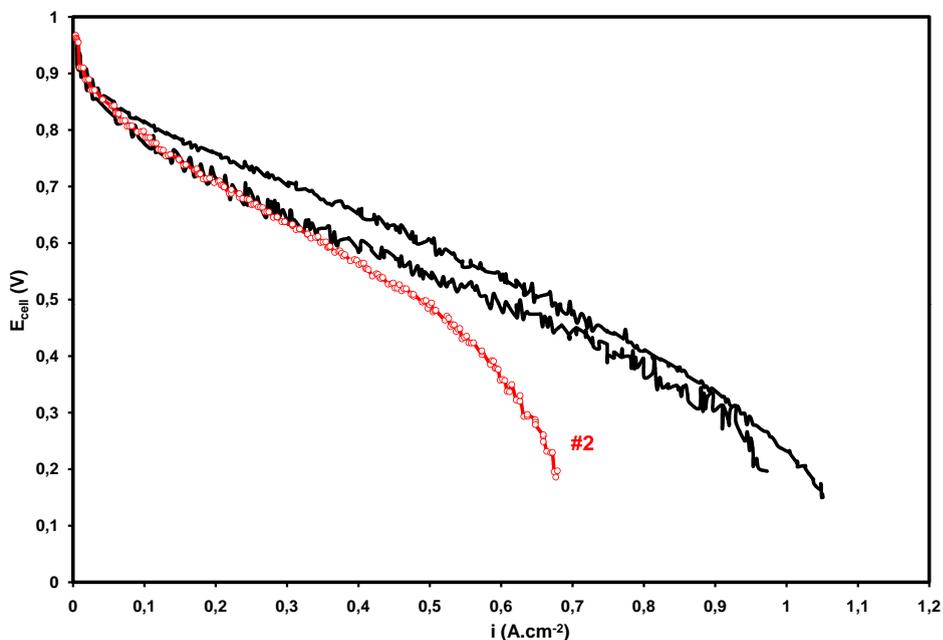


FIGURE IV.43 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et du support de référence « sans aiguilletage » (rouge) à 30 % d'humidité relative

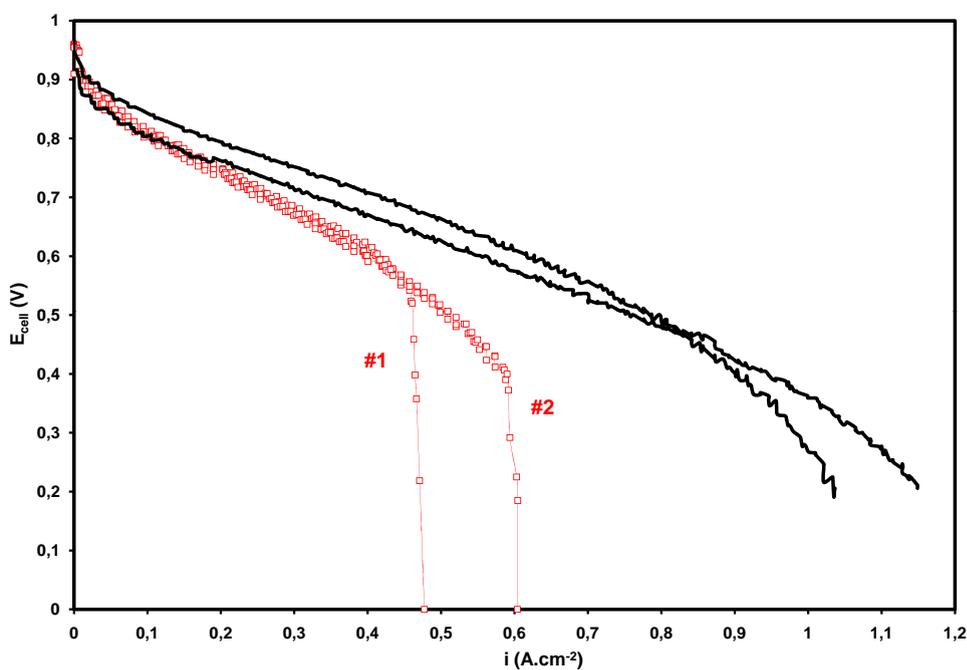


FIGURE IV.44 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et du support de référence « sans aiguilletage » (rouge) à 50 % d'humidité relative

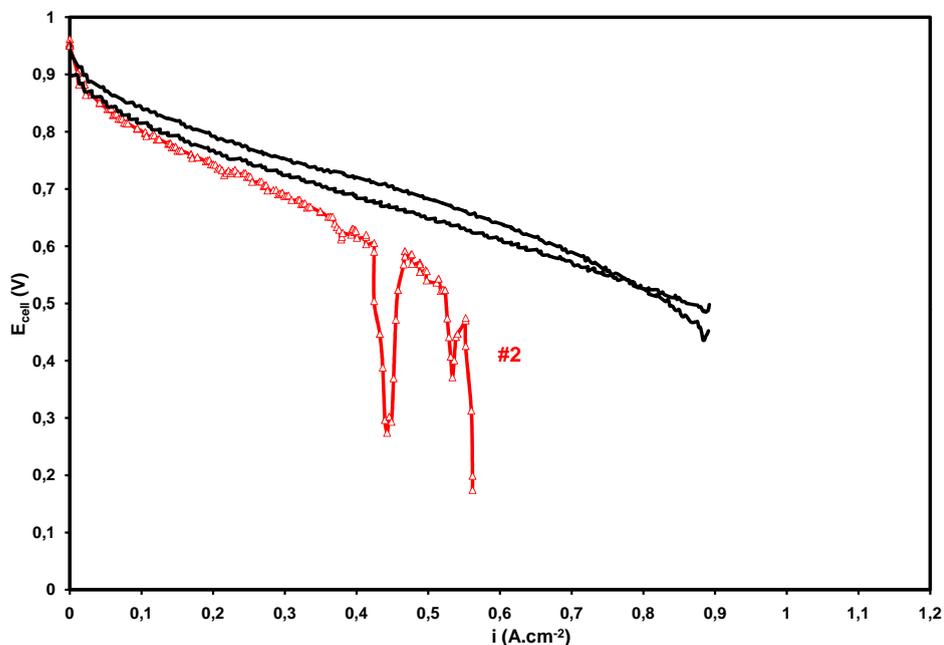


FIGURE IV.45 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et du support de référence « sans aiguilletage » (rouge) à 80 % d'humidité relative

de référence « simple aiguilletage » à 80 % d'humidité relative (figure IV.45).

Tout se passe comme si ces fils de carbone alignés et hydrophiles étaient à l'origine d'un noyage plus facile. Une fois que l'eau liquide est formée, elle aura tendance à former un film d'eau, empêchant alors les gaz de traverser le support de diffusion. La photo de la figure IV.46 montre la présence de gouttes dans les canaux des plaques monopolaires, confirmant la présence d'eau liquide lors du fonctionnement.

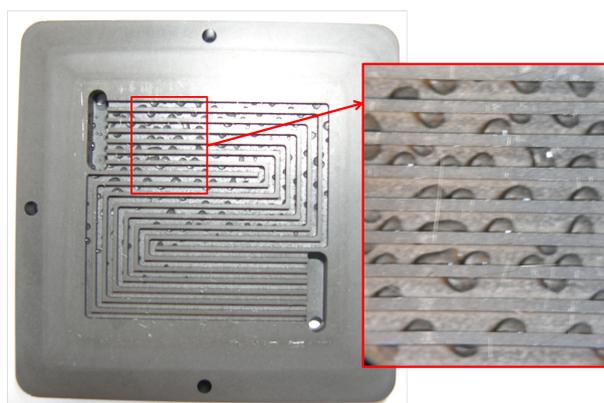


FIGURE IV.46 – Présence de gouttes d'eau dans les canaux des plaques monopolaires après démontage de la cellule contenant un support de référence « sans aiguilletage »

On peut donc en conclure que l'aiguilletage est une étape du procédé très importante pour les performances en pile, autant d'un point de vue de gain en performance que d'un point de vue de reproductibilité des performances.

### **IV.5.c Support de diffusion « double aiguilletage »**

#### **IV.5.c-i Fabrication du support « double aiguilletage » - Protocole expérimental**

Par opposition au paragraphe précédent, les supports de diffusion discutés ici ont été aiguilletés sur leurs deux faces extérieures avec les mêmes paramètres d'aiguilletage, soit une profondeur de pénétration de 12 mm et une densité de coups de 138 coups.cm<sup>-2</sup>.

Les deux nuances concernées par un double aiguilletage sont le support de référence et le support « épaisseur ». Elles ont été testées à l'anode et à la cathode simultanément.

#### **IV.5.c-ii Comparaison des performances des supports « double aiguilletage » et « simple aiguilletage »**

Les figures [IV.47](#), [IV.48](#) et [IV.49](#) permettent de comparer les courbes de polarisation des supports de référence : « simple aiguilletage » et « double aiguilletage » tandis que les figures [IV.50](#), [IV.51](#) et [IV.52](#) représentent celles des supports « épaisseur » : « simple aiguilletage » et « double aiguilletage », à 30 %, 50 % et 80 % d'humidité relative, respectivement.

Quel que soit le niveau d'humidification, les performances d'un support ayant subi un « double aiguilletage » sont toujours supérieures à celles d'un support n'ayant subi qu'un « simple aiguilletage ». Bien qu'aucune étude de reproductibilité des performances n'ait été réalisée, les tendances en passant d'un support « simple aiguilletage » à un support « double aiguilletage » sont identiques pour les supports de référence (4 plis) et pour les supports « épaisseur » (3 plis). Ceci nous conforte dans la conclusion annoncée : un « double aiguilletage » permet d'améliorer les performances, plus particulièrement en comparaison avec un support « simple aiguilletage » voire « sans aiguilletage ». Les raisons pour lesquelles un « double aiguilletage » améliorent les performances sont données dans la suite de cette discussion (paragraphe [IV.5.c-iii](#) et [IV.5.c-iv](#)).

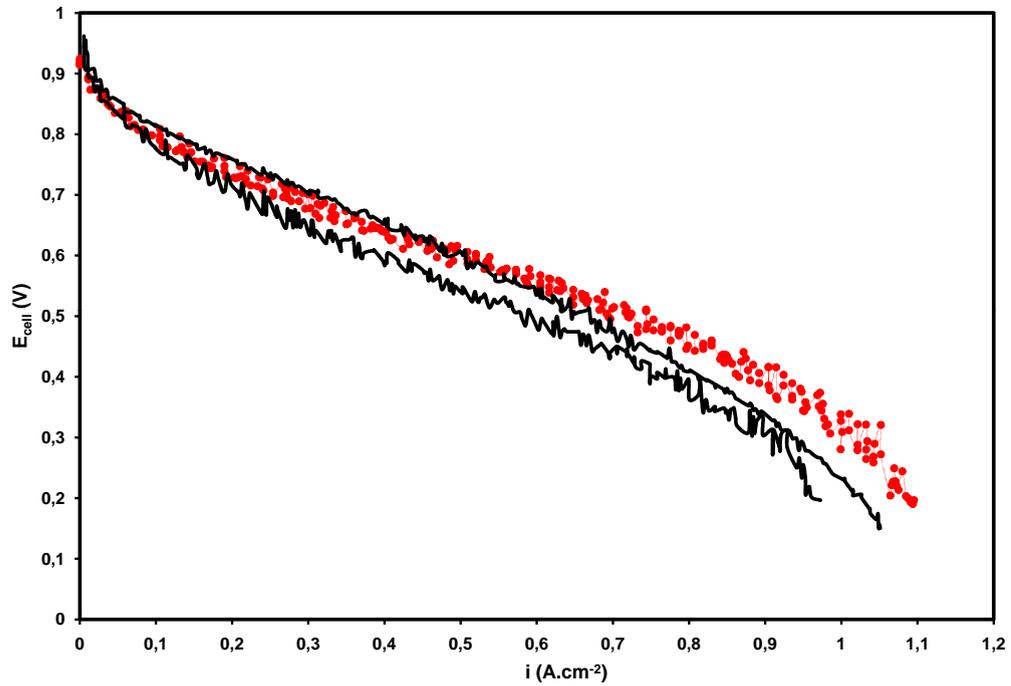


FIGURE IV.47 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et du support de référence « double aiguilletage » (rouge) à 30 % d'humidité relative

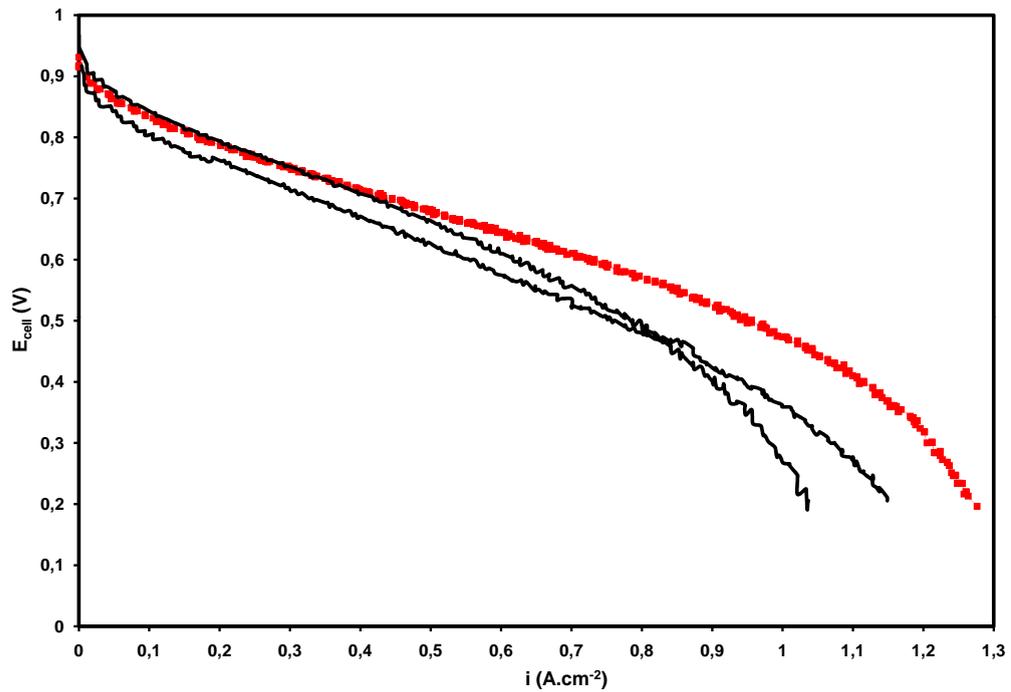


FIGURE IV.48 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et du support de référence « double aiguilletage » (rouge) à 50 % d'humidité relative

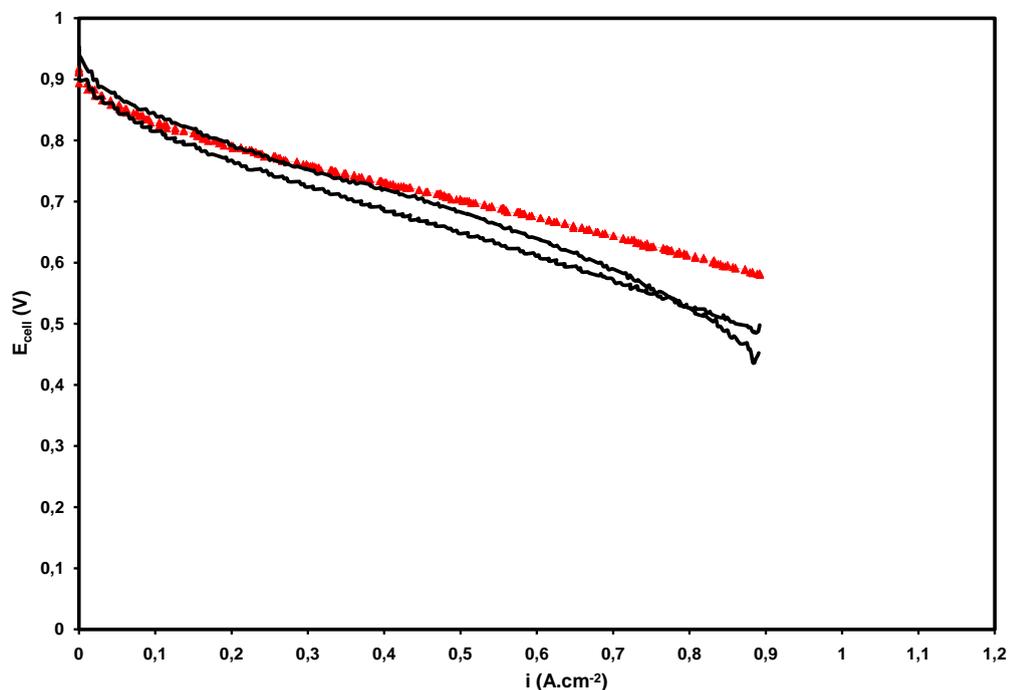


FIGURE IV.49 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et du support de référence « double aiguilletage » (rouge) à 80 % d'humidité relative

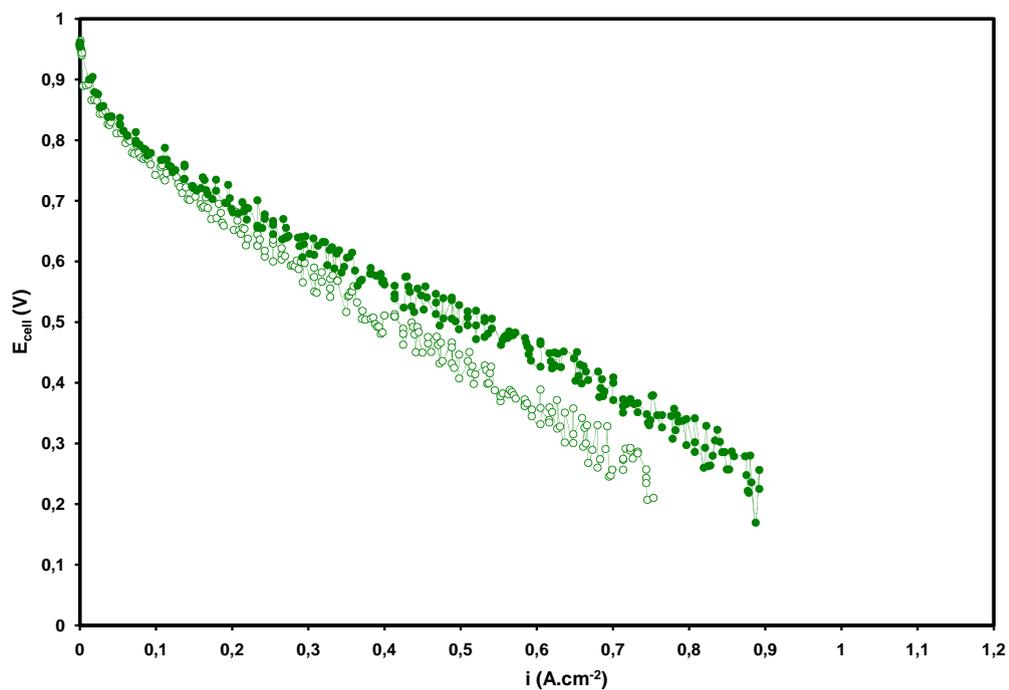


FIGURE IV.50 – Courbes de polarisation du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) à 30 % d'humidité relative

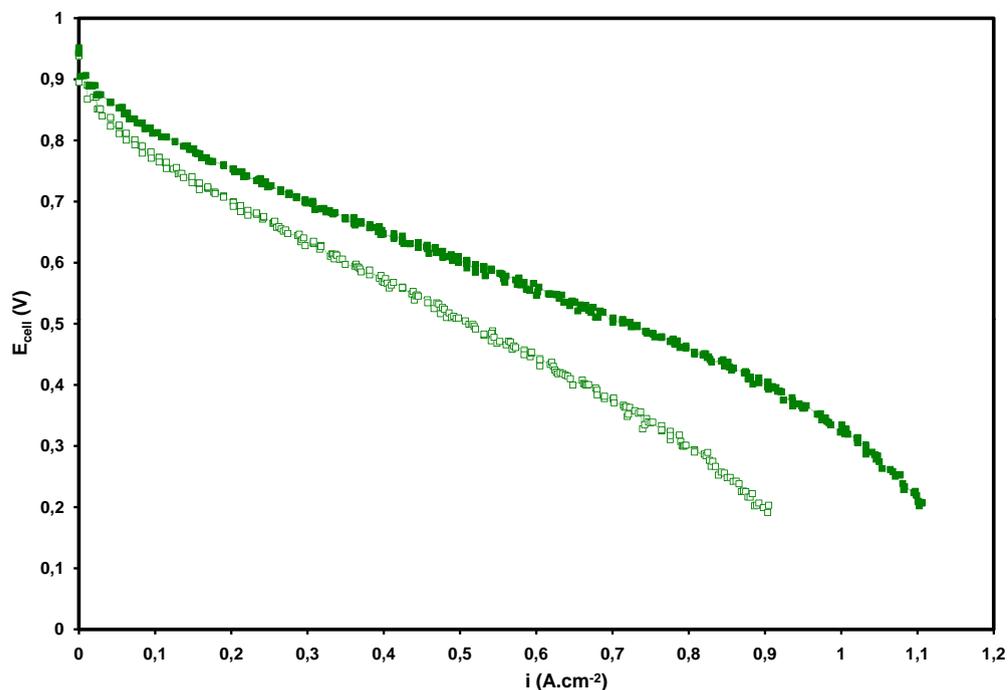


FIGURE IV.51 – Courbes de polarisation du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) à 50 % d'humidité relative

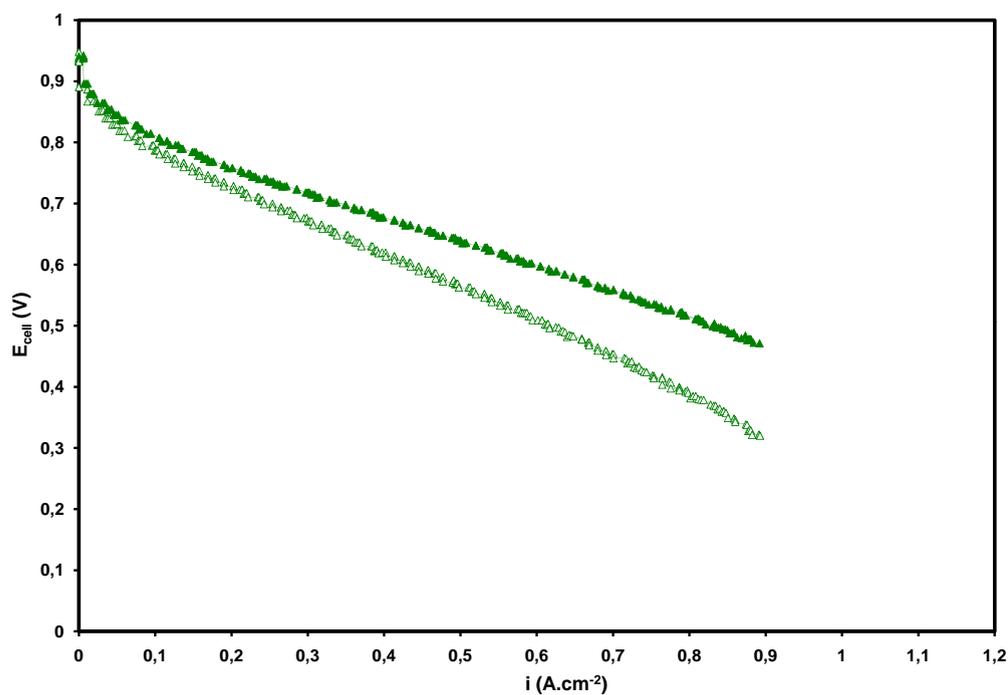


FIGURE IV.52 – Courbes de polarisation du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) à 80 % d'humidité relative

#### IV.5.c-iii Analyse des performances des supports de référence : « double aiguilletage » et « simple aiguilletage »

En terme de surtension, quelle que soit l'humidité relative, les pertes ohmiques (figure IV.53), les surtensions d'activation (figure IV.54) et les surtensions de transport (figure IV.55) sont toujours inférieures pour le support de référence « double aiguilletage », comparativement au support de référence « simple aiguilletage ». Les figures IV.53, IV.54 et IV.55 correspondent à une humidité relative de 50 %. Les figures correspondant aux autres humidités relatives sont fournies en annexe G.

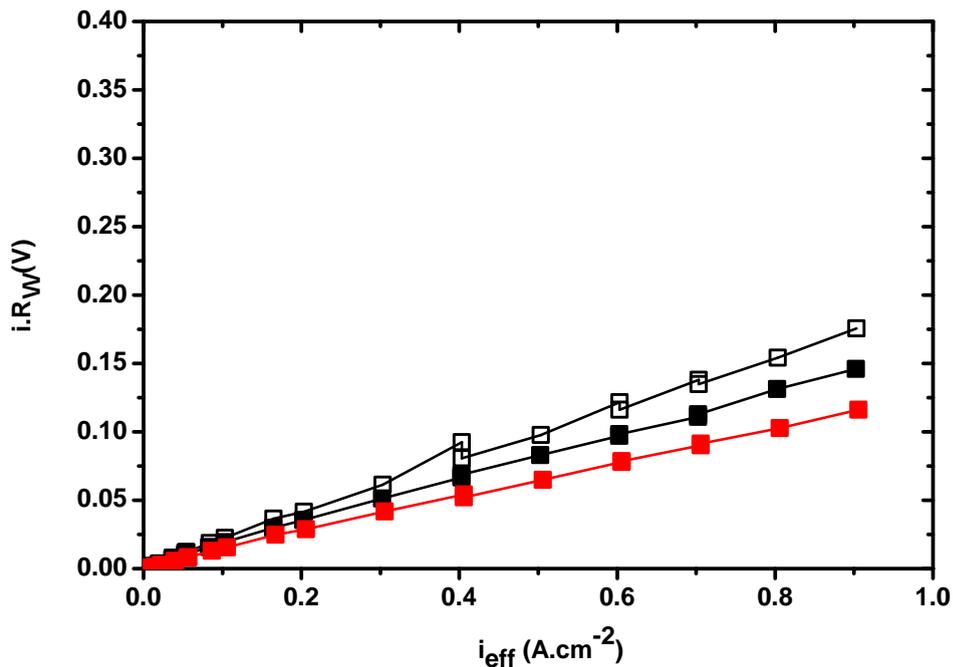


FIGURE IV.53 – Comparaison des chutes ohmiques  $i \cdot R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative

Les raisons pour lesquelles les surtensions d'activation varient lorsque le support de diffusion est modifié ne sont pas très claires. A priori, lorsque le support de diffusion est modifié, les couches catalytiques ne sont pas modifiées.

Par ailleurs, les chutes ohmiques et les surtensions de transport plus faibles dans le cas du support de référence « double aiguilletage » montrent, d'une part que les résistances ohmiques diminuent, d'autre part que les propriétés fluidiques sont améliorées avec un aiguilletage sur chacune des faces externes du support de référence.

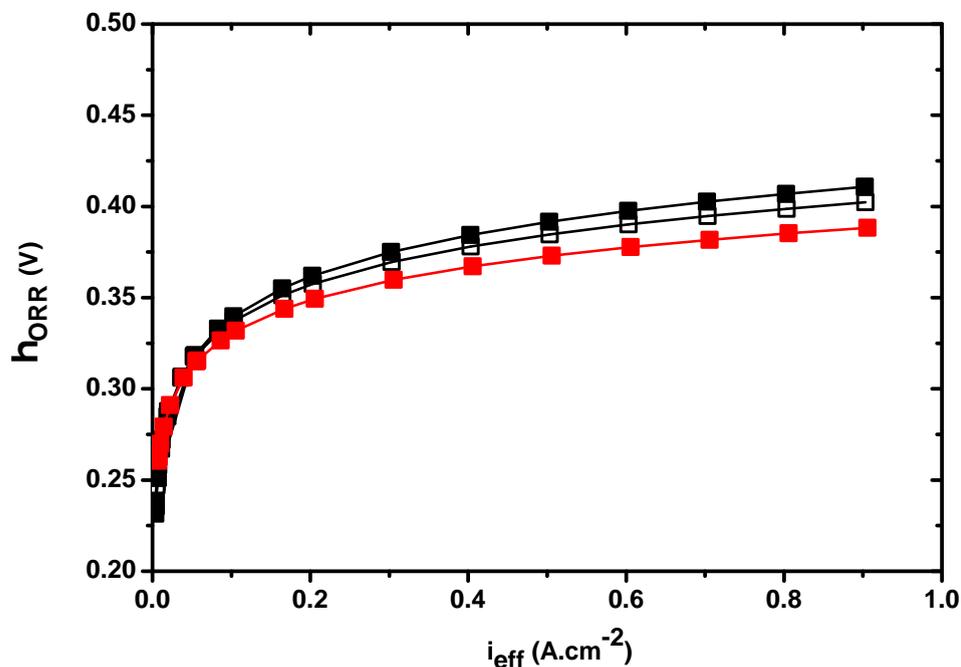


FIGURE IV.54 – Comparaison des surtensions d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative

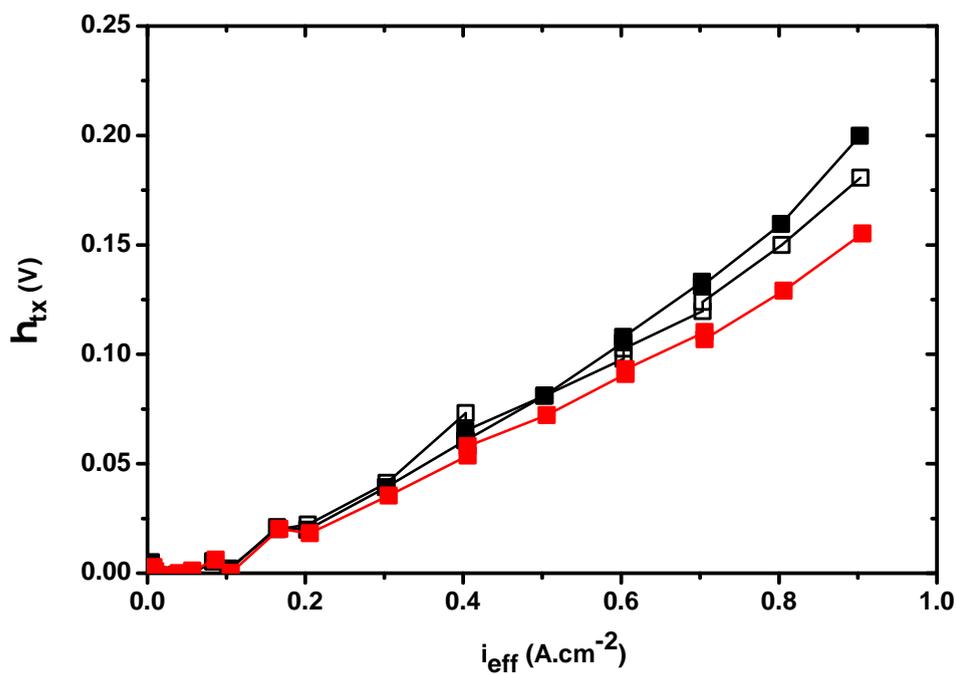


FIGURE IV.55 – Comparaison des surtensions de transport  $\eta_{tx}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative

Les valeurs de résistances ohmiques mesurées par spectroscopie d'impédance peuvent expliquer en partie le gain apporté par le double aiguilletage. La figure IV.56 représente les résistances ohmiques en fonction de la densité de courant à 50 % d'humidité relative. Sur cette figure, on peut observer l'écart de résistances ohmiques entre un support de référence « simple aiguilletage » et un support de référence « double aiguilletage » à 50 % d'humidité relative. Les figures correspondant à 30 % et 80 % sont fournies dans l'annexe G.

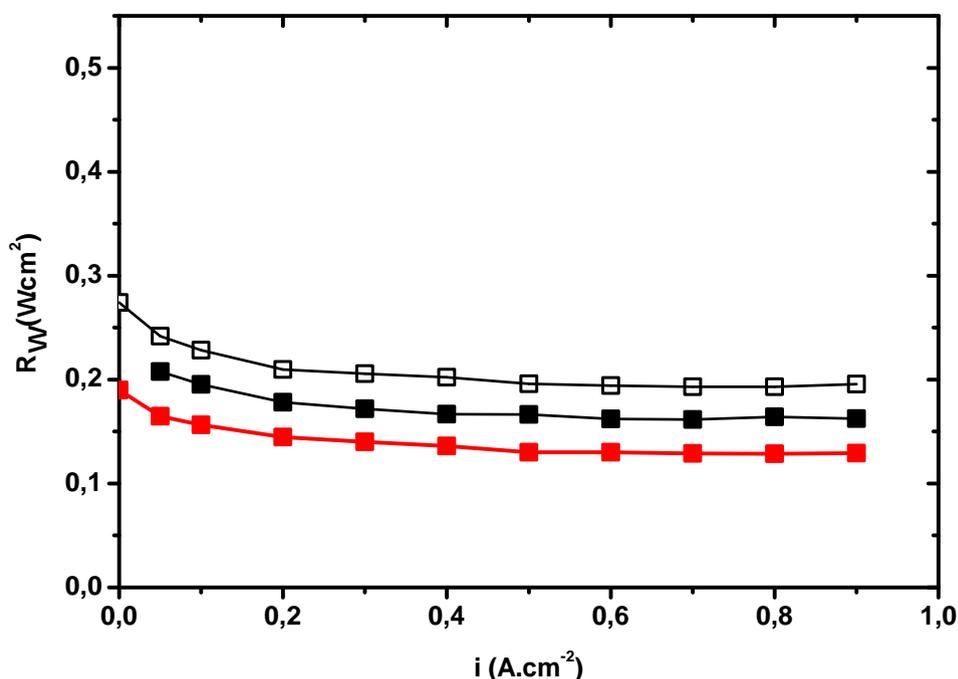


FIGURE IV.56 – Comparaison des résistances ohmiques  $R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant  $i$  à 50 % d'humidité relative

Le tableau IV.8 résume les écarts de résistances ohmiques entre le support de référence « simple aiguilletage » #5 et le support de référence « double aiguilletage ». Les valeurs sont obtenues en faisant la moyenne des écarts de résistances ohmiques entre 0,2 A.cm<sup>-2</sup> et 0,9 A.cm<sup>-2</sup>. On remarque que la différence de résistance ohmique entre 30 % et 50 % est légèrement inférieure à celle entre 50 % et 80 %, laissant penser que la différence de résistance ohmique ne correspond pas uniquement à une différence de résistance électrique.

Des mesures *ex-situ* de conductivité électrique, dans l'épaisseur et dans le plan, et des mesures de résistances de contact ont été réalisées sur ces deux nuances. Les valeurs des résistances électriques, dans l'épaisseur et dans le plan, et les valeurs de résistances de contact mesurées sont fournies dans le tableau IV.7.

Nuance	« simple aiguilletage »	« double aiguilletage »	« double aiguilletage » - « simple aiguilletage »
$R_{el}$ dans l'épaisseur ( $m\Omega.cm^2$ )	$53 \pm 22$	$40 \pm 8$	-13
$R_{el}$ dans le plan ( $m\Omega.cm^2$ )	$168 \pm 71$	$186 \pm 47$	18
$R_c$ ( $m\Omega.cm^2$ )	$543 \pm 114$	$655 \pm 244$	113

TABLE IV.7 – Mesures de résistances électriques dans l'épaisseur et dans le plan et de résistances de contact mesurées à 1 MPa pour les supports de référence « simple aiguilletage » et « double aiguilletage »

Les mesures *ex-situ* montrent que les résistances électriques dans l'épaisseur sont supérieures pour le support de référence « double aiguilletage » que pour le support de référence « simple aiguilletage ». Par contre, les résistances électriques dans le plan et les résistances de contact sont inférieures pour le support de référence « double aiguilletage » que pour le support de référence « simple aiguilletage ». Il est difficile de conclure sur les différences électriques entre les supports de référence « simple aiguilletage » et « double aiguilletage » car les valeurs sont fortement dispersées.

Humidité relative (%)	Référence « simple aiguilletage » #5 - référence « double aiguilletage » ( $m\Omega.cm^2$ )
30	74
50	65
80	60

TABLE IV.8 – Moyenne des écarts de résistance ohmiques  $R_\Omega$  mesurées entre  $0,2 A.cm^{-2}$  et  $0,9 A.cm^{-2}$  et entre le support de référence « simple aiguilletage » #5 et le support de référence « double aiguilletage » en fonction de l'humidité relative

Les raisons pour lesquelles les gains sont obtenus avec un support de référence « double aiguilletage » restent vagues. Les gains sont obtenus sur les trois surtensions : ohmique, activation et transport. Les surtensions de transport sont réduites avec un « double aiguilletage ». Il est difficile d'expliquer pourquoi ces gains sur les surtensions ohmiques et d'activation sont obtenus.

#### IV.5.c-iv Analyse des performances des supports « épaisseur » : « double aiguilletage » et « simple aiguilletage »

De même que pour le support de référence « simple aiguilletage » et le support de référence « double aiguilletage », ce paragraphe est destiné à comparer les surtensions du support « épaisseur » « simple aiguilletage » et du support « épaisseur » « double aiguilletage ».

En ce qui concerne les surtensions d'activation cathodique, les valeurs sont identiques entre le « simple aiguilletage » et le « double aiguilletage » à 30 % et 80 % d'humidité relative (figure IV.57). Par contre, ce n'est pas le cas à 50 % d'humidité relative. Une fois de plus, cette observation reste inexpiquée.

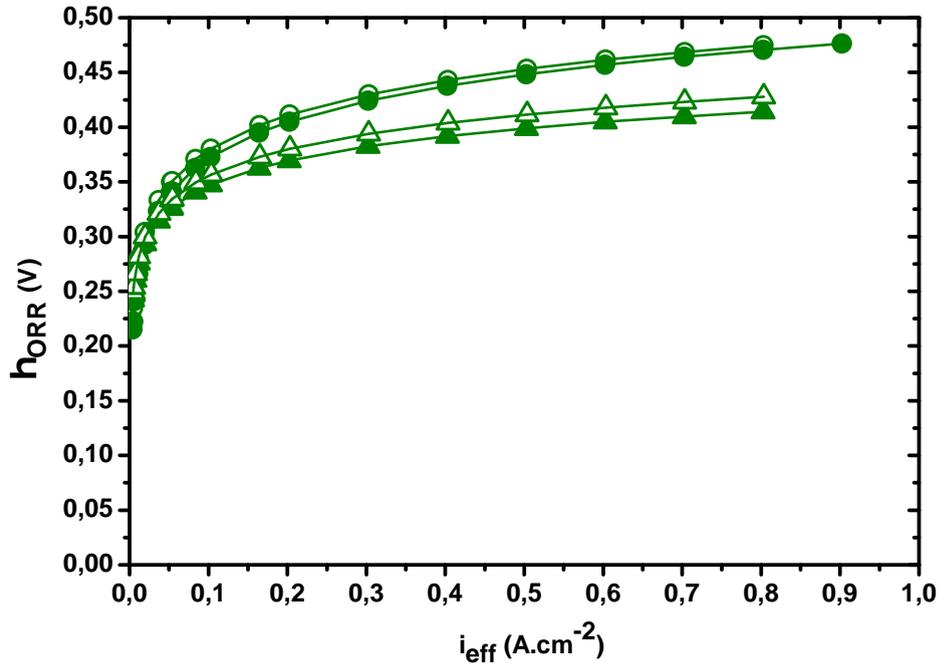


FIGURE IV.57 – Comparaison des surtensions d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 30 % (○) et 80 % (△) d'humidité relative

De même que pour le support de référence, le « double aiguilletage » permet de réduire les surtensions de transport du support « épaisseur », comme le montre la figure IV.59 à 50 % d'humidité relative. Les figures montrant les surtensions de transport en fonction de la densité de courant effective à 30 % et 80 % d'humidité relative sont fournies en annexe H. Une nouvelle fois, ceci indique que les propriétés de transport sont améliorées.

La figure IV.60 représentent les chutes ohmiques du support « épaisseur » « simple aiguilletage » et du support « épaisseur » « double aiguilletage » à 50 % d'humidité relative. Les figures correspondant à 30 % et 80 % sont fournies en annexe H. Quelle que soit l'humidité relative, les chutes ohmiques sont inférieures pour le support « épaisseur » « double aiguilletage » par rapport au support « épaisseur » « simple aiguilletage ». Les chutes ohmiques montrent que des gains résistifs sont possibles avec un « double aiguilletage ».

Comme pour le support de référence, le « double aiguilletage » permet une nouvelle fois de réduire les résistances ohmiques dans le cas du support « épaisseur » (tableau IV.10). De même, du fait de la dispersion, les mesures *ex-situ* de conductivités électriques, dans l'épaisseur et dans le plan, et les mesures de résistances de contact ne permettent pas d'expliquer les gains de résistances ohmiques obtenus grâce à un « double aiguilletage » (tableau IV.9). De plus, comparativement aux supports de référence « simple aiguilletage » et « double aiguilletage », les tendances des mesures électriques sont différentes et ne per-

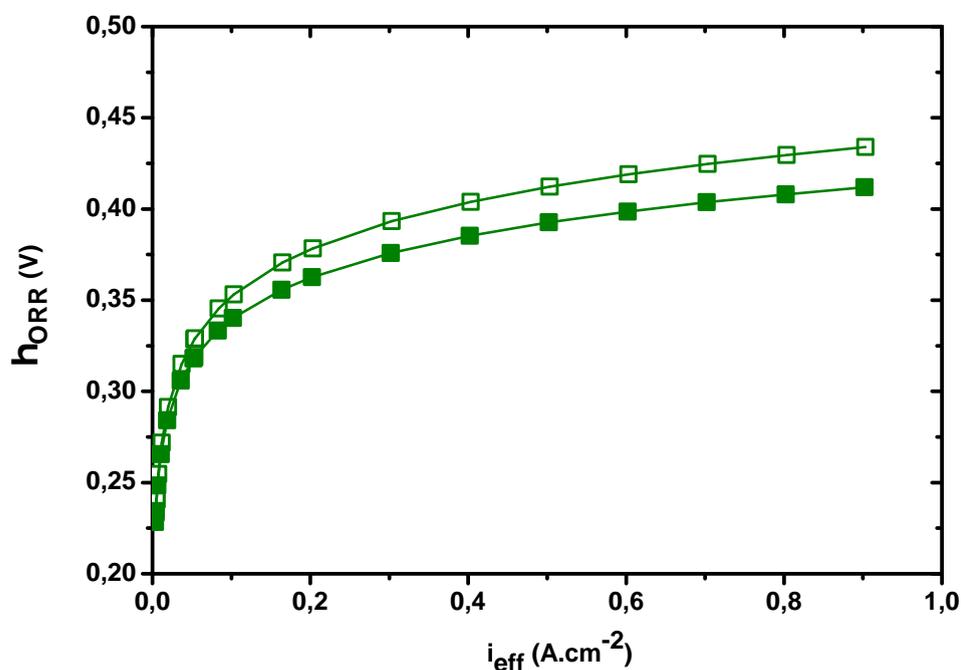


FIGURE IV.58 – Comparaison des surtensions d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative

mettent pas de conclure sur les gains de résistances ohmiques.

Néanmoins, la comparaison des mesures *ex-situ* entre le support de référence et le support « épaisseur » « double aiguilletage », comme pour les supports de référence et le support « épaisseur » « simple aiguilletage » (paragraphe IV.4.d), montre que bien que la résistance électrique dans l'épaisseur diminue lorsque l'épaisseur est réduite, la résistance électrique dans le plan et les résistances de contact augmentent.

Nuance	« simple aiguilletage »	« double aiguilletage »	« double aiguilletage » - « simple aiguilletage »
$R_{el}$ dans l'épaisseur (m $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	29 ± 6	37 ± 5	8
$R_{el}$ dans le plan (m $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	263 ± 82	304 ± 35	41
$R_c$ (m $\Omega$ .cm <sup>2</sup> )	981 ± 168	711 ± 175	-270

TABLE IV.9 – Mesures de résistances électriques dans l'épaisseur et dans le plan et de résistances de contact mesurées à 1 MPa pour les supports « épaisseur » « simple aiguilletage » et « double aiguilletage »

Par ailleurs, les écarts de résistances ohmiques entre les supports « épaisseur » « simple aiguilletage » et « double aiguilletage » diminuent lorsque l'humidité relative augmente, laissant conclure que la différence de résistance ohmique ne correspond pas uniquement à une différence de résistance électrique.

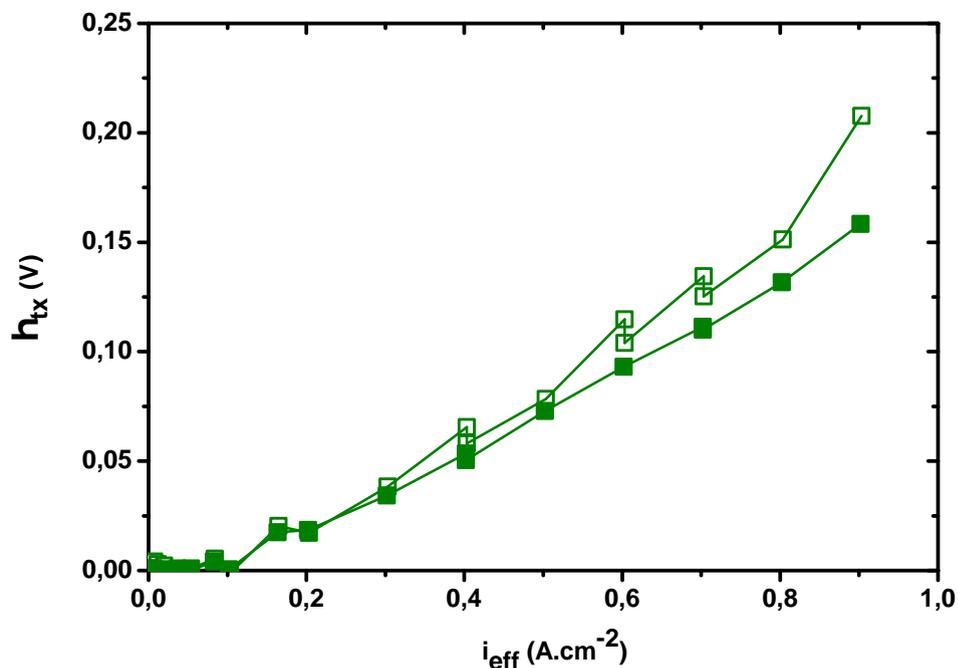


FIGURE IV.59 – Comparaison des surtensions de transport  $\eta_{tx}$  du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative

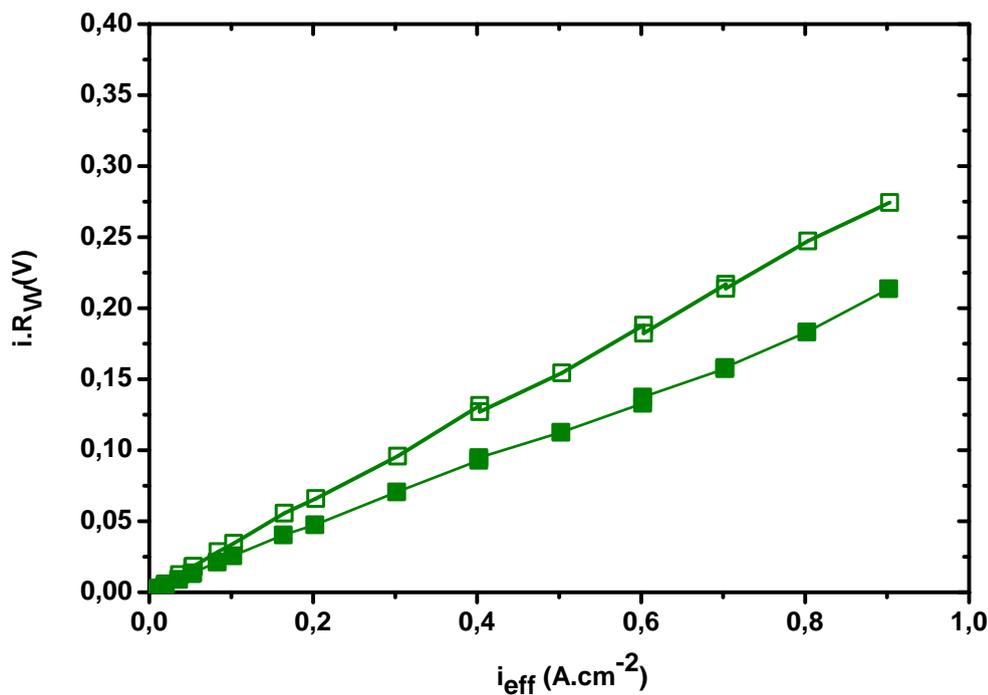


FIGURE IV.60 – Comparaison des chutes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 50 % d'humidité relative (□)

Humidité relative (%)	« épaisseur » « simple aiguilletage » - « double aiguilletage » ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
30	101
50	82
80	79

TABLE IV.10 – Moyenne des écarts de résistance ohmiques  $R_\Omega$  mesurées entre  $0,2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $0,9 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et entre le support « épaisseur » « simple aiguilletage » #5 et le support « épaisseur » « double aiguilletage » en fonction de l'humidité relative

Si on compare les valeurs du tableau IV.8 et celles du tableau IV.10, correspondant respectivement au support de référence et au support « épaisseur », on remarque que le « double aiguilletage » permet de réduire davantage les résistances ohmiques pour le support « épaisseur » que pour le support de référence. Par exemple, à 50 % d'humidité relative, l'écart de résistances ohmiques  $R_\Omega$  entre un « simple aiguilletage » et un « double aiguilletage » est de l'ordre  $65 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  pour le support de référence tandis qu'il est de l'ordre de  $82 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$  pour le support « épaisseur ». Ceci peut être dû à un « double aiguilletage » encore insuffisant dans le cas du support de référence. On rappelle que les paramètres d'aiguilletage variables sont identiques pour ces deux types de supports.

Dans le cas du support « épaisseur », des gains sont obtenus avec un « double aiguilletage ». De même que pour le support de référence, le « double aiguilletage » permet de réduire toutes les surtensions. Malheureusement, seuls les gains sur les surtensions de transport peuvent être expliqués.

#### IV.5.d Support de diffusion de mauvaise qualité d'aiguilletage

##### IV.5.d-i Validation qualitative de l'aiguilletage

Comme il a été expliqué dans le chapitre II (paragraphe II.3.b-ii et II.3.c), il ne suffit pas de réaliser un aiguilletage sur un support de diffusion. Qu'il s'agisse d'un « simple aiguilletage » ou d'un « double aiguilletage », il faut aussi s'assurer que l'aiguilletage soit bien réalisé.

Les images obtenues à la loupe binoculaire Olympus SZX12 avec un grossissement de 17,92, permettent de valider qualitativement l'aiguilletage. Les figures IV.61 et IV.62 correspondent respectivement aux supports de référence « simple aiguilletage » et « double aiguilletage ».

Qualitativement, lorsque l'aiguilletage est bien réalisé, on peut observer beaucoup plus de fils de carbone cassés sur les faces extérieures des nappes. À l'opposé, lorsque l'aiguilletage est de mauvaise qualité, on observe davantage de fils de carbone parallèles les uns aux autres.

Pour les deux cas présentés ci-dessous, le modèle n'a pas pu être appliqué par manque de mesures.



FIGURE IV.61 – Photos du support de référence « simple aiguilletage » de qualité d'aiguilletage différente - à gauche : bon aiguilletage - à droite : mauvais aiguilletage

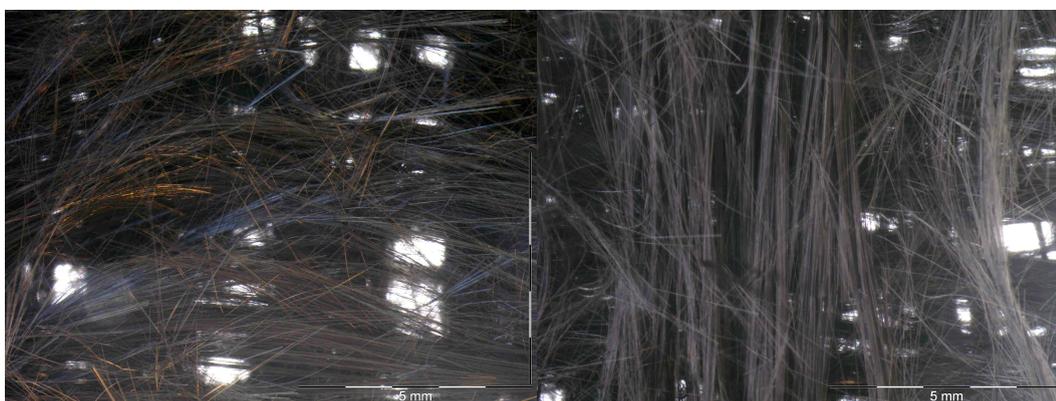


FIGURE IV.62 – Photos du support de référence « double aiguilletage » de qualité d'aiguilletage différente - à gauche : bon aiguilletage - à droite : mauvais aiguilletage

#### IV.5.d-ii Cas du support de référence « simple aiguilletage »

La figure IV.63 permet de comparer les courbes de polarisation du support de référence « simple aiguilletage » de différentes qualités d'aiguilletage, à 50 % d'humidité relative. Les courbes de polarisation correspondant à 30 % et 80 % d'humidité relative sont données en annexe I. Quelle que soit l'humidité relative, si le « simple aiguilletage » n'est pas correctement effectué, les performances chutent drastiquement.

Par ailleurs, si on compare aux performances du support de référence « sans aiguilletage » à 50 % d'humidité relative (figure ), les performances du support de référence « simple aiguilletage » de mauvaise qualité d'aiguilletage sont moins bonnes que le support de référence « sans aiguilletage ». Par ailleurs, la figure IV.64 montre l'inhomogénéité de l'aiguilletage sur la surface de travail, sur la cellule contenant le support « simple aiguilletage » de mauvaise qualité d'aiguilletage, après démontage. Il semblerait que sur environ la moitié de la cellule, l'aiguilletage soit de bonne qualité. Sur l'autre moitié, c'est comme si l'aiguilletage n'existait pas. Tout se passe comme si, seule la moitié de la surface de la cellule a travaillé. Comme le montre la figure IV.65 , si on ramène la densité de courant à une sur-

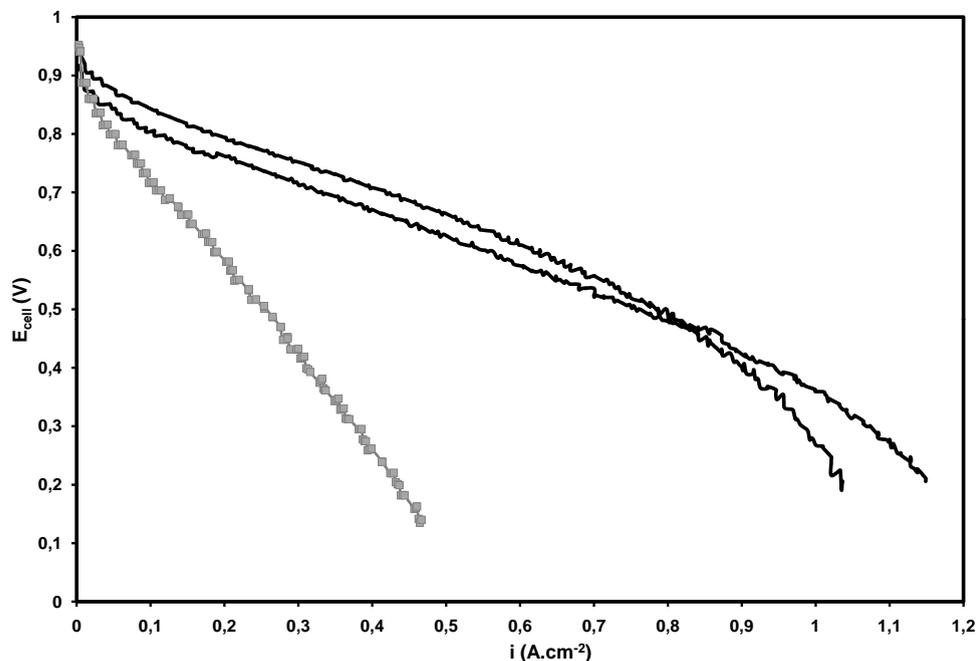


FIGURE IV.63 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » de différentes qualités d'aiguilletage - « bon aiguilletage » (noir) - « mauvais aiguilletage » (gris) à 50 % d'humidité relative

face de travail deux fois plus petite, on retrouve les performances d'un support de référence « sans aiguilletage ».

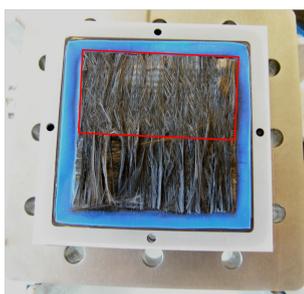


FIGURE IV.64 – Photo de la cellule support de référence « simple aiguilletage » de mauvaise qualité d'aiguilletage après démontage

#### IV.5.d-iii Cas du support de référence « double aiguilletage »

Comme on peut l'observer sur les figures IV.66, IV.67 et IV.68, lorsque la qualité du « double aiguilletage » n'est pas bonne, tout se passe comme si seul un « simple aiguilletage » avait été effectué.

Les résistances ohmiques ont été mesurées pour le support de référence « double aiguilletage » de mauvaise qualité d'aiguilletage. La comparaison des résistances ohmiques

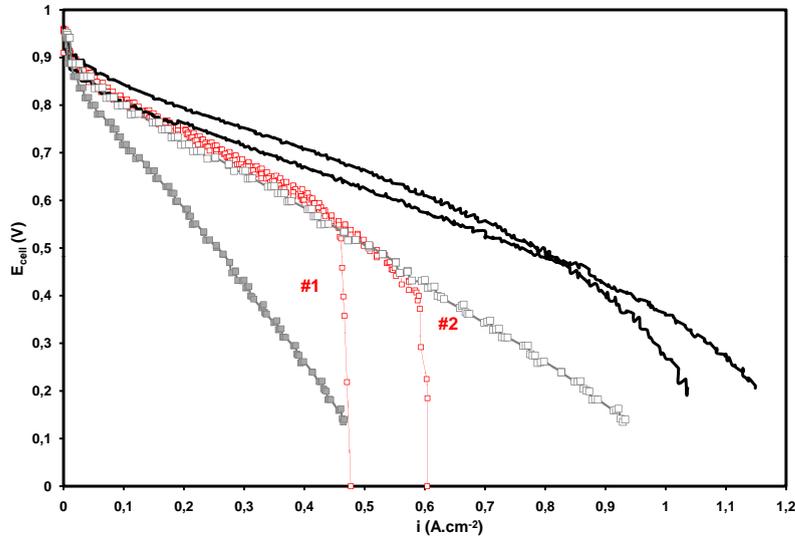


FIGURE IV.65 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » de différentes qualités d'aiguilletage - « bon aiguilletage » (noir) - « mauvais aiguilletage » (gris symboles pleins) - « mauvais aiguilletage » ramené à une surface de travail deux fois plus faible (gris symboles vides) - et du support de référence « sans aiguilletage » (rouge) à 50 % d'humidité relative

entre les supports de référence « simple aiguilletage » et « mauvais double aiguilletage » est faite à 50 % d'humidité relative dans la figure IV.69. Les mesures indiquent que les résistances ohmiques sont identiques, comme si le « mauvais double aiguilletage » n'avait aucun effet.

Malheureusement, l'application du modèle d'analyse ne peut pas être faite car l'ensemble des mesures aux densités de courant inférieures à  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  sont manquantes.

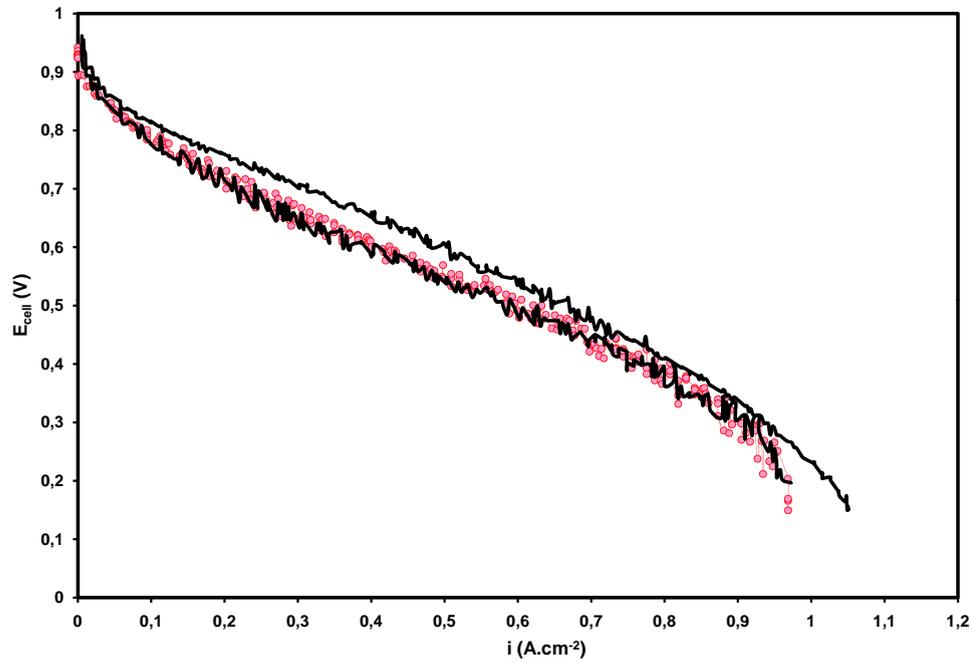


FIGURE IV.66 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » de mauvaise qualité (rose) à 30 % d'humidité relative

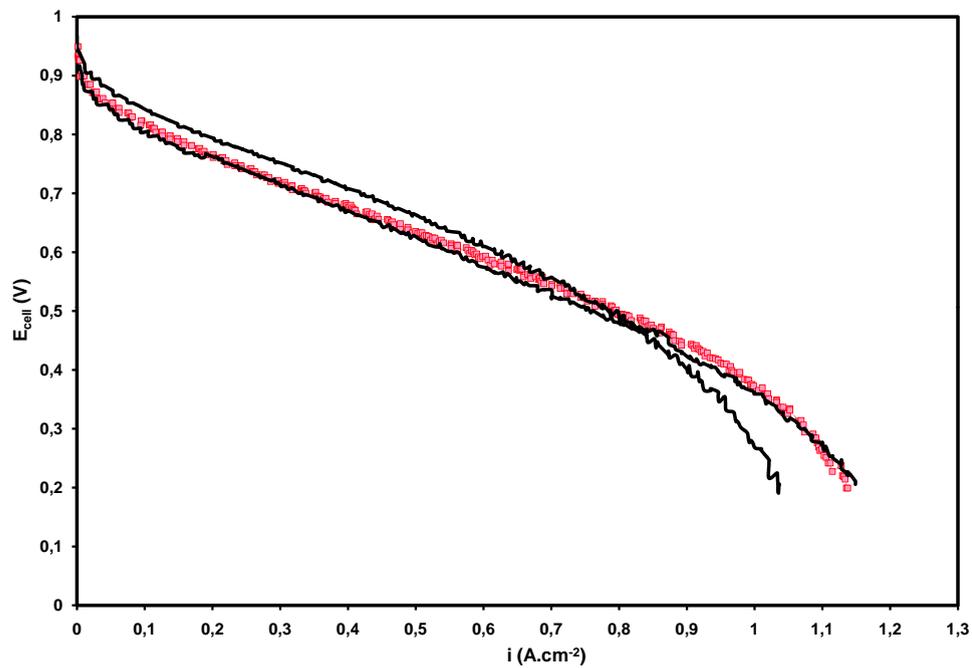


FIGURE IV.67 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » de mauvaise qualité (rose) à 50 % d'humidité relative

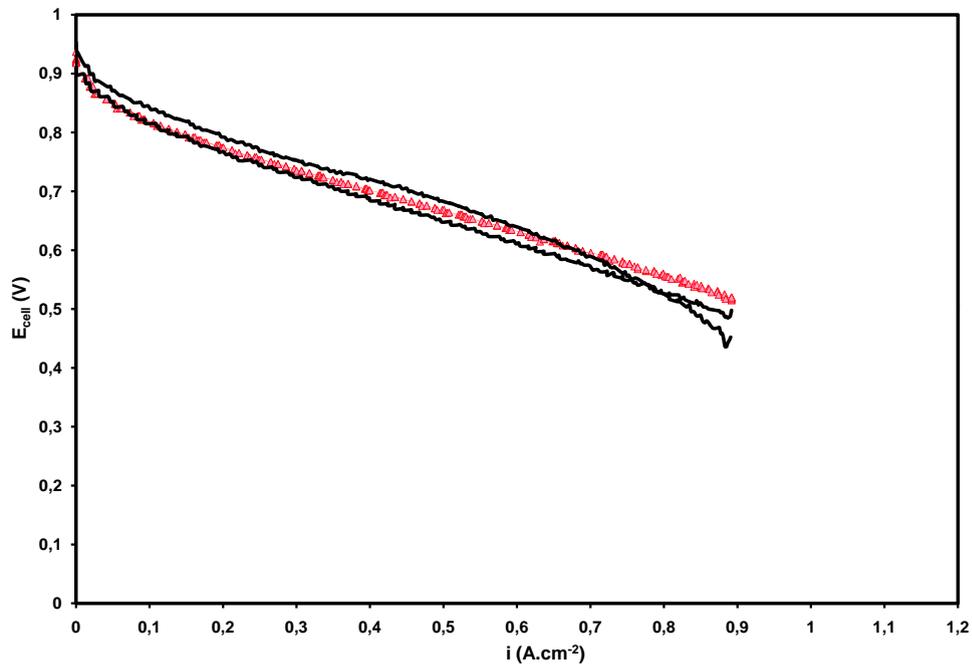


FIGURE IV.68 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » de mauvaise qualité (rose) à 80 % d'humidité relative

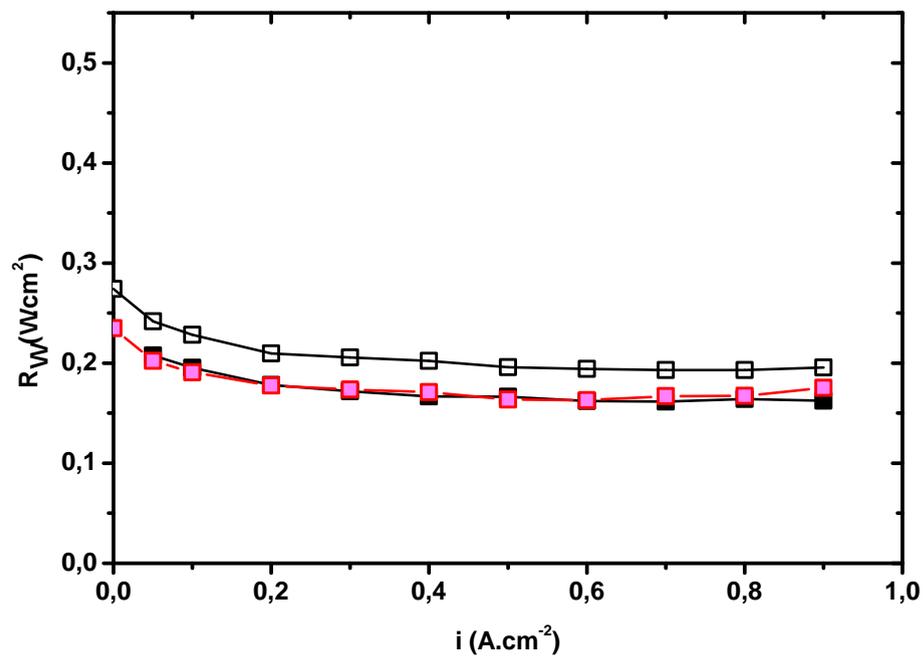


FIGURE IV.69 – Comparaison des résistances ohmiques  $R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » de mauvaise qualité (rose) en fonction de la densité de courant  $i$  à 50 % d'humidité relative

### IV.5.e Conclusions

Cette étude se concentre sur l'influence de l'aiguilletage des supports de diffusion sur les performances en pile. L'étude à partir du support de référence montre que l'aiguilletage est non seulement une étape du procédé de fabrication importante, mais il permet aussi, lorsqu'il est effectué sur les deux faces externes du support, d'améliorer les performances de l'ordre de 8 mV à 70 mV à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  (figure IV.70) ou d'augmenter la densité de courant de  $0,022 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $0,194 \text{ A.cm}^{-2}$  à 0,6 V (figure IV.71). Ceci est confirmé par la même démarche adoptée sur le support de diffusion « épaisseur ».

L'application du modèle d'analyse a permis de mettre en valeur les gains sur les trois termes de surtensions : ohmique, activation et transport. Bien que les raisons ne soient pas claires, les gains sont réels car obtenus sur deux types de supports. Nous pouvons supposer que les surtensions plus faibles pour un support « double aiguilletage » par rapport à un support « simple aiguilletage » sont obtenues grâce à des propriétés de transport améliorées.

Finalement, il ne suffit pas de procéder à un aiguilletage pour optimiser les performances, il faut aussi bien le faire. Jusqu'à présent, des critères qualitatifs ont été donnés pour qualifier l'aiguilletage. A terme, il faudrait trouver un moyen de le quantifier afin de donner des critères plus fiables.

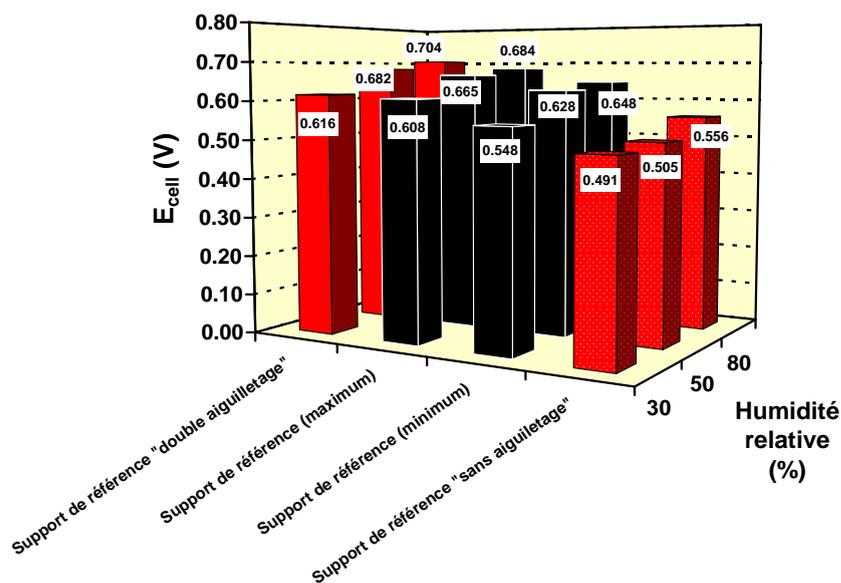


FIGURE IV.70 – Comparaison des tensions mesurées pour le support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et les support de référence HEXCEL « sans aiguilletage » et « double aiguilletage » (rouge) à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$  et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative

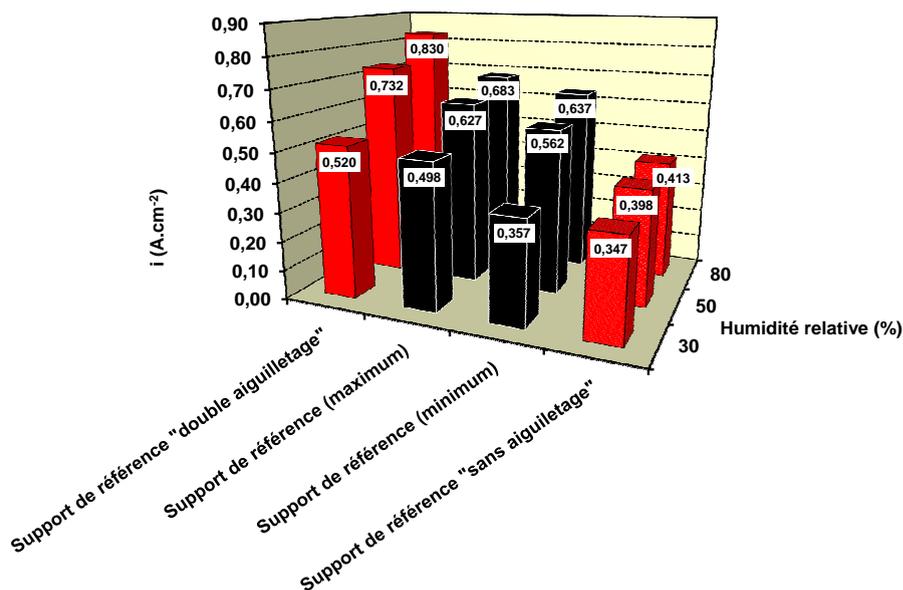


FIGURE IV.71 – Comparaison des tensions mesurées pour le support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) et les support de référence HEXCEL « sans aiguilletage » et « double aiguilletage » (rouge) à 0,6 V et à 30 %, 50 % et 80% d'humidité relative

## IV.6 Conclusions

Grâce au procédé de fabrication développé chez HEXCEL, la structure des supports de diffusion a pu être modifiée. Tous les paramètres de fabrication n'ont pas été étudiés. Il s'agit à partir d'un support de diffusion choisi comme référence de faire varier : l'énergie de surface, le drapage des plis, l'épaisseur du support et la qualité de l'aiguilletage en gardant le fil et le grammage constant.

Tout d'abord, le traitement hydrophobe tel que réalisé par greffage électrochimique sur le support de référence « simple aiguilletage », certes, a fourni des résultats moins bons que ceux d'un support de référence sans traitement, mais ils sont prometteurs. Le protocole expérimental peut être amélioré et adopté par la suite pour ces supports de diffusion afin d'éviter le bouchage partiel des pores et la réduction des contacts électriques entre fils de carbone.

Ensuite, cette étude a permis de montrer que la modification du drapage du support de référence en  $0^\circ/45^\circ/90^\circ/135^\circ$  n'avait aucun effet sur les performances en pile. Cela est intéressant d'un point de vue industriel car un support de diffusion  $0^\circ/45^\circ/90^\circ/135^\circ$  est plus difficile à manipuler qu'un support de référence, soit  $0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$ .

Par ailleurs, cette étude a aussi permis de montrer que réduire l'épaisseur du support de diffusion en retirant un pli au centre, certes, permet de réduire la résistance électrique dans l'épaisseur, mais augmente la résistance électrique dans le plan et les résistances de contact. D'où les résistances ohmiques supérieures d'au maximum  $144 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$  à 30 % d'humidité relative et des performances dégradées par rapport au support de référence.

Finalement, cette étude a montré que, non seulement l'aiguilletage est une étape de fabrication importante, mais aussi qu'il est bénéfique et peut encore être optimisé. En effet, sans cette étape, les performances sont fortement dégradées et lorsque l'aiguilletage est effectué sur les deux faces externes, il permet de réduire non seulement les résistances ohmiques donc les pertes ohmiques mais il permet aussi de réduire les surtensions d'activation cathodique et les pertes par transport, d'où l'amélioration des performances. De plus, force est de constater qu'il ne suffit pas de le faire mais qu'il faut savoir le faire correctement, ce qui imposera dans l'avenir de définir des critères plus quantitatifs que ceux définis qualitativement.

Ainsi, en modifiant les paramètres d'aiguilletage, les performances du support de référence ont été améliorées. Il est à noter que ces performances sont supérieures à celles du feutre Freudenberg H2315, surtout à faible humidité relative (figure IV.72).

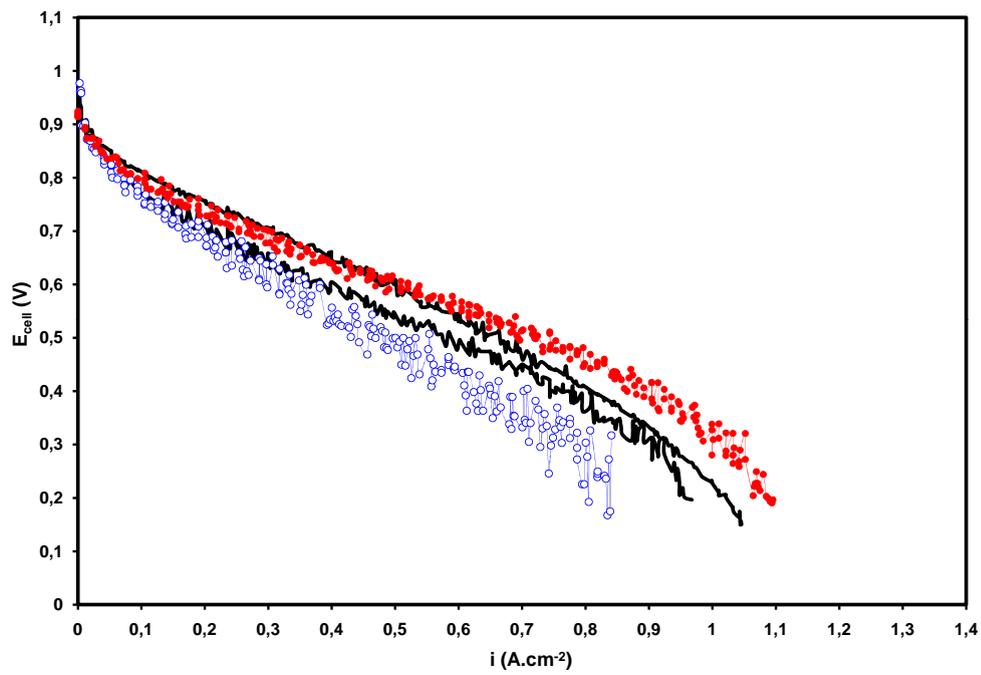


FIGURE IV.72 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir), du support de référence « double aiguilletage » (rouge) et du support H2315 / H2315 (bleu) à 30 % d'humidité relative

---

## Conclusion générale et perspectives

Les développements actuels des piles à combustibles PEMFC se concentrent sur la réduction de leur coût et l'augmentation de leur durée de vie. Par exemple, la réduction des coûts peut se faire soit sur les matériaux et par les procédés, soit par une simplification du système et des auxiliaires, plus particulièrement en fonctionnant à faible humidité relative pour l'application automobile. Parmi les composants constituant une pile, la couche de diffusion représente un coût non négligeable. De surcroît, les couches de diffusion actuellement commercialisées ne sont pas optimisées pour les piles à combustible PEMFC. Or, elles jouent un rôle important sur les performances en pile. D'où le but de ce travail de thèse, qui est de développer une couche de diffusion pour pile à combustible PEMFC et pour un fonctionnement à faible humidité relative.

Une couche de diffusion est composée d'un support de diffusion, souvent traité de manière à posséder un caractère hydrophobe, sur lequel est déposée une couche microporeuse. Les supports de diffusion sont généralement des matériaux à base de fils de carbone. Ils sont obtenus par différents procédés de fabrication adoptés des industries textiles et papetières. Du fait du manque de souplesse des procédés de fabrication adoptés par les différents fabricants, les structures des supports de diffusion sont difficilement modifiables. Par conséquent, très peu d'études se rapportent à l'influence de la structure des supports de diffusion. Il est plus facile de mettre en œuvre et de faire varier les traitements hydrophobes et les couches microporeuses. C'est pourquoi, dans la littérature, de nombreuses études se concentrent sur la modification de la couche de diffusion par le traitement hydrophobe du support de diffusion et par l'application de la couche microporeuse.

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'étude des performances d'un support de diffusion fabriqué selon un procédé de fabrication maîtrisé par HEXCEL, un industriel français. Ce partenariat a permis d'étudier l'influence des modifications des paramètres de fabrication, donc de la structure du support de diffusion, sur les performances en pile. Ainsi, des gains sur les performances ont été obtenus. L'ensemble de ce travail a abouti sur le dépôt d'un brevet ([Jonquille et al., 2010](#)).

Comme il est difficile de relier d'une part, les paramètres de fabrication aux propriétés physiques, d'autre part, les propriétés physiques aux performances en pile, cette étude se propose de relier les paramètres de fabrication aux performances en pile. En effet, il est

difficile de ne modifier qu'une seule propriété en faisant varier un paramètre de fabrication. Dans un premier temps, un support de référence HEXCEL est défini. Ensuite, certains paramètres de fabrication sont modifiés, un par un, pour réaliser de nouvelles nuances. Les paramètres de fabrication sont modifiés en fonction et autour de ceux du support de référence. Tous les paramètres de fabrication n'ont pas été étudiés.

Le support de référence choisi est composé de quatre plis de nappes unidirectionnelles, obtenues par étalement de fils HR 12K, d'un grammage de 50 g.m<sup>2</sup> chacune. Elles ont été drapées à 0°/90°/90°/0° les unes par rapport aux autres. Par ailleurs, afin d'assurer une tenue mécanique, elles ont subi un traitement mécanique par aiguilletage. Les paramètres d'aiguilletage choisis sont une profondeur de pénétration de 12 mm et une densité de coups de 138 coups.cm<sup>-2</sup>. Le support de diffusion ainsi fabriqué ne peut pas être utilisé tel quel en pile car sa conductivité électrique est bien trop faible. Il doit subir un traitement thermique appelé désensimage.

Avant toute chose, la reproductibilité des performances du support de référence a été réalisée sur cinq cellules différentes à partir de lots différents. Ces premiers résultats ont permis de montrer que :

- les performances augmentent lorsque l'humidité relative augmente, comme attendu
- les performances sont reproductibles à 60 mV près à 0,5 A.cm<sup>-2</sup> à 30 % d'humidité relative
- la dispersion diminue avec l'humidité relative

La comparaison du support de référence HEXCEL avec le feutre Freudenberg H2315, avec ou sans traitement hydrophobe, montre que :

- le support de référence HEXCEL montre des performances supérieures à ce support commercial, sauf à forte humidité relative (à partir de 80 %) et à fortes densités de courant (au-delà de 0,9 A.cm<sup>-2</sup>). En d'autres termes, le support de référence HEXCEL est particulièrement intéressant à 30 % d'humidité relative
- des améliorations sur le support de référence HEXCEL doivent être possibles car il semble posséder des propriétés de transport fluide moins bonnes que celles des produits Freudenberg, avec ou sans PTFE

Le modèle d'analyse développé par Gasteiger *et al.* a été adopté et appliqué à nos conditions opératoires et à nos composants. Celui-ci permet de dissocier et d'identifier les différentes pertes de performances : chutes ohmiques, surtension d'activation cathodique ou surtension de transport. Initialement, ce modèle a été développé pour des conditions d'humidification de 100 %. Par la suite, il a été enrichi pour des conditions d'humidité relative inférieures. Ces dernières études n'ont pas été intégrées dans ce travail et le modèle a été appliqué malgré ces limitations. Ce modèle d'analyse est alimenté par certaines mesures *in-situ*, telles que les mesures de résistances ohmiques ou de courant de perméation. Bien que la version du modèle utilisée ne soit pas la plus complète actuellement connue, les résultats obtenus ont montré l'intérêt de l'utiliser de manière plus systématique.

Etant donné qu'il est difficile de savoir comment modifier les paramètres de fabrication pour améliorer les performances en pile, cette étude s'est réalisée de façon empirique. Plusieurs modifications ont été réalisées sur ce support de référence HEXCEL : un traitement hydrophobe, un drapage différent, une réduction de l'épaisseur et des paramètres d'aiguilletage différents.

Le traitement hydrophobe par électro-réduction de molécules fluorées doit permettre d'obtenir une répartition du dépôt plus uniforme, dans le volume et localement à la surface des fils de carbone, que celle réalisée par des méthodes plus courantes, telles que l'imprégnation. Néanmoins, du fait de ce traitement, d'une part, les résistances ohmiques sont supérieures à celles d'un support de référence seul, ceci est probablement dû à des résistances de contact plus importantes, d'autre part, le dépôt n'est pas aussi uniforme que ce qui était attendu car les pores sont partiellement bouchés. Ainsi, au lieu d'améliorer les performances ou de donner des performances équivalentes à un support de référence seul, le traitement hydrophobe fournit des performances dégradées. Malgré ce résultat, cette étude a permis de montrer que ce type de traitement est possible sur les supports de diffusion fabriqués par HEXCEL. Par ailleurs, cette étude permet de donner des pistes pour améliorer ce protocole d'électro-greffage. En effet, afin de ne pas réduire les contacts électriques existants, il sera nécessaire de trouver un système permettant de comprimer le support de diffusion lors du greffage. Ensuite, afin d'améliorer l'homogénéité du dépôt, il faudrait réduire la différence de potentiel au sein de l'électrode de travail en remplaçant le fil de platine utilisé par une grille de platine. Enfin, afin d'éviter la polymérisation des molécules fluorées et ainsi éviter de boucher les pores du support de diffusion, il faudrait optimiser les conditions de dépôt.

La comparaison du support de référence ( $0^\circ/90^\circ/90^\circ/0^\circ$ ) et du support « orientation » ( $0^\circ/45^\circ/90^\circ/135^\circ$ ) montre que la modification du drapage, telle qu'elle a été réalisée, n'a aucun effet sur les performances en pile. Néanmoins, cette étude a permis de conforter les résultats reproductibles du support de référence en itérant les tests en pile avec cette nuance sur quatre cellules.

Par ailleurs, la modification de l'épaisseur ( $0^\circ/90^\circ/0^\circ$ ) en retirant un pli  $90^\circ$  au centre par rapport au support de référence n'améliore pas les performances, contrairement à ce qui était attendu sur la base de réflexions simples sur les résistances ohmiques et les pertes par transport. En effet, l'application du modèle d'analyse montre que les résistances ohmiques sont fortement augmentées en réduisant l'épaisseur du support de référence. Grâce aux mesures *ex-situ* de conductivité électrique dans l'épaisseur et dans le plan, et les mesures de résistances de contact, cette augmentation de résistance ohmique est attribuée à l'augmentation de la résistance électrique dans le plan et des résistances de contact, malgré la réduction de la résistance électrique dans l'épaisseur.

Enfin, cette étude a mis en évidence l'importance de l'étape d'aiguilletage qui, en plus de servir à la tenue mécanique du support de diffusion, permet de réduire les résistances ohmiques. En effet, un aiguilletage effectué sur les deux faces extérieures d'un support de diffusion HEXCEL, permet à la fois de réduire les résistances ohmiques et d'améliorer

rer les propriétés de transport fluidique. Les résultats obtenus sur le support de référence « double aiguilletage » sont meilleurs que ceux obtenus sur le support de référence « simple aiguilletage », et meilleurs que ceux obtenus sur le produit commercial Freudenberg H2315.

Cette étude sur l'influence de l'aiguilletage incite à optimiser et fiabiliser cette étape car il ne suffit pas de réaliser un aiguilletage mais il faut aussi le faire correctement, comme le montrent les performances obtenues avec des aiguilletages de mauvaises qualités. Cela implique de donner des critères quantitatifs pour juger de la qualité de l'aiguilletage. Par la même occasion, cela pourrait permettre d'améliorer la reproductibilité des performances en pile.

Par conséquent les perspectives de ce travail de thèse peuvent être définies sous différents axes. Tout d'abord, d'un point de vue technologique, soit au niveau de la fabrication, il est nécessaire d'optimiser le procédé d'aiguilletage. Par ailleurs, comme la littérature nous l'enseigne, un traitement hydrophobe adéquat et une couche microporeuse adaptée permettrait d'améliorer davantage les performances. A titre d'exemple, les performances du support de référence « double aiguilletage » sont comparées sur la figure 1 avec celles d'une cellule contenant les supports commerciaux H2315T10A et H2315T10AC1 et celles d'une autre cellule contenant les supports commerciaux H2315T10A et SGL 25BC, respectivement à l'anode et à la cathode. Ces deux cellules utilisent des supports de diffusion hydrophobes et possédant une couche microporeuse. Cette figure montre davantage l'intérêt du support de référence « double aiguilletage », n'ayant subi aucun traitement, par rapport aux supports de diffusion actuellement commercialisés. D'autre part, cette figure montre les limites du support de référence « double aiguilletage », notamment à fortes densités de courant. D'où l'importance de développer un traitement hydrophobe adapté à la structure du support de diffusion.

Ensuite, d'un point de vue expérimental soit au niveau des conditions opératoires, il serait intéressant d'imposer une stoechiométrie encore plus importante afin d'assurer des conditions les plus homogènes possibles sur la surface d'étude, de réduire davantage l'humidité relative, ce qui permettrait de supprimer les systèmes d'humidification, d'étudier le comportement des supports de diffusion HEXCEL pour l'application stationnaire et vis-à-vis de leurs durées de vie.

De plus, le modèle d'analyse adopté nécessite des améliorations. Il serait intéressant d'exprimer ou de mesurer les résistances de contact protoniques dans les couches catalytiques et le terme de transport diffusif afin d'enrichir le modèle d'analyse.

Finalement, ce travail de thèse pourrait être complété par les liens à établir entre d'une part, les paramètres de fabrication des supports de diffusion et leurs propriétés physico-chimiques et d'autre part, les propriétés physico-chimiques et les performances en pile. Cela peut se faire par exemple, par une meilleure connaissance des coefficients de diffusion des supports de diffusion et par la mise en place d'un modèle phénoménologique le plus descriptif possible.

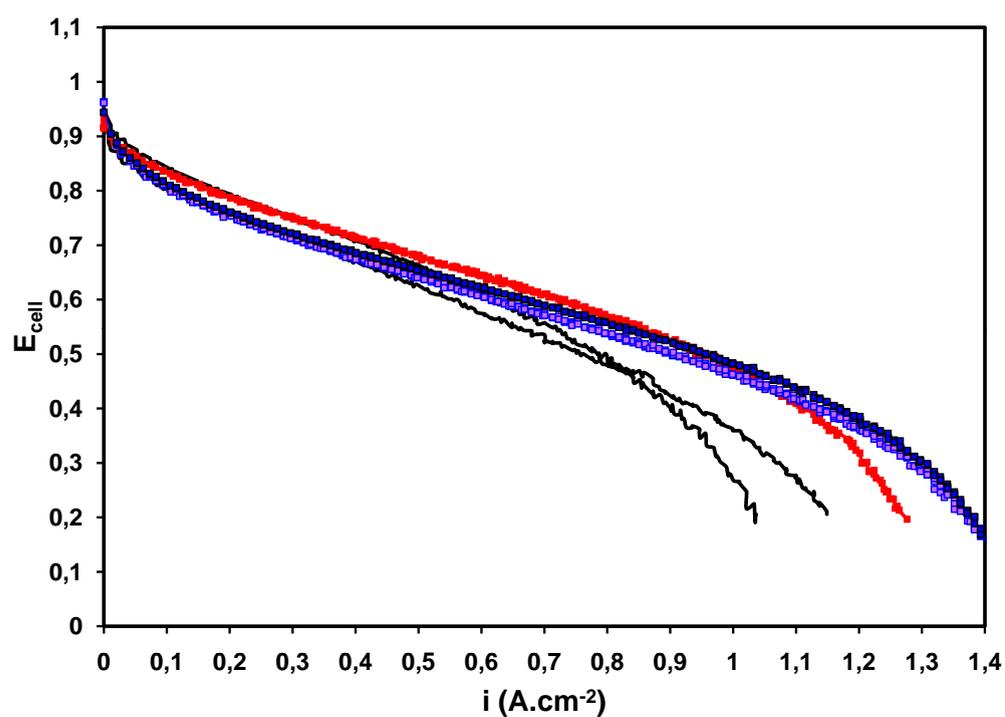


FIGURE 1 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir), du support de référence « double aiguilletage » (rouge), du support H2315T10A / H2315T10AC1 (violet) et du support H2315T10A / SGL 25BC (bleu) à 50 % d'humidité relative



---

## Bibliographie

- (Astrath et al., 2009) Astrath, N., Shen, J., Song, D., Rohling, J., Astrath, F., Zhou, J., Navessin, T., Liu, Z., Gu, C., and Zhao, X. (2009). The effect of relative humidity on the binary gas diffusion. *Journal of Physical Chemistry A*, 113 : 8369–8374.
- (Bahl et al., 1998) Bahl, O., Shen, Z., Lanvin, J. G., and Ross, R. A. (1998). *Carbon fibers*, chapter 1 Manufacture of carbon fibers, pages 1–83. Marcel Dekker.
- (Ballard, 2009) Ballard (2009). Gas diffusion layer products. [http://www.ballard.com/Carbon\\_Fiber/Gas\\_Diffusion\\_Layer\\_Products/](http://www.ballard.com/Carbon_Fiber/Gas_Diffusion_Layer_Products/).
- (Bernardi and Verbrugge, 1992) Bernardi, D. M. and Verbrugge, M. W. (1992). A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(9) : 2477–2491.
- (Caramaro, 2005) Caramaro, L. (2005). Fibres et fils à usage technique. Technical report, Techniques de l'ingénieur.
- (Caramaro, 2006) Caramaro, L. (2006). Textiles à usage technique. Technical report, Techniques de l'ingénieur.
- (Carter and Gu, 2008) Carter, R. N. and Gu, W. (2008). Quantification of PEMFC voltage loss terms at low RH and low oxygen pressure conditions. *ECS Meeting Abstracts*, 802(11) : 1087–1087.
- (Cetech, 2007) Cetech (2007). Carbon paper : Sheet type. <http://www.ce-tech.com.tw/english/GDL-01.html>.
- (Chen et al., 2008) Chen, J., Xu, H., Zhang, H., and Yi, B. (2008). Facilitating mass transport in gas diffusion layer of PEMFC by fabricating micro-porous layer with dry layer preparation. *Journal of Power Sources*, 182(2) : 531–539.
- (Cooper and Smith, 2006) Cooper, K. and Smith, M. (2006). Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement. *Journal of Power Sources*, 160(2) : 1088–1095.
- (de Bruijn et al., 2008) de Bruijn, F. A., Dam, V. A. T., and Janssen, G. J. M. (2008). Review : Durability and degradation issues of PEM fuel cell components. *Fuel Cells*, 8(1) : 3–22.
- (Delamar et al., 1992) Delamar, M., Hitmi, R., Pinson, J., and Savéant, J.-M. (1992). Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts. *Journal of the American Chemical Society*, 114 : 5883–5884.

- (DOE, 2007) DOE (2007). Technical plan - Fuel cell. [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel\\_cells.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf).
- (Dupont, 2011) Dupont (2011). Teflon FEP resin and film. [http://www2.dupont.com/Teflon\\_Industrial/en\\_US/products/product\\_by\\_name/teflon\\_fep/index.html](http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/products/product_by_name/teflon_fep/index.html).
- (Dupuret, 2008) Dupuret, G. (2008). Fibres de carbone. Technical report, Techniques de l'ingénieur.
- (Eikerling and Kornyshev, 1999) Eikerling, M. and Kornyshev, A. (1999). Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 475(2) : 107–123.
- (Escribano, 1995) Escribano, S. (1995). *Optimisation de nouvelles électrodes pour piles à combustible hydrogène / oxygène à membrane électrolyte polymère*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- (Freudenberg, 2010) Freudenberg (2010). Freudenberg gas diffusion layers for PEMFC and DMFC. [http://www.freudenbergfct.com/GDL%20Technical%20Data%20and%20Recommendation\\_engl\\_2010.pdf](http://www.freudenbergfct.com/GDL%20Technical%20Data%20and%20Recommendation_engl_2010.pdf).
- (Furuya and Mineo, 2007) Furuya, N. and Mineo, N. (2007). Preparation of a concentrated carbon black-PTFE dispersion for micro-porous layer of PEMFC. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 10 : 205–208.
- (Gamry, 2010) Gamry (2010). Electrochemical impedance spectroscopy. [http://www.gamry.com/App\\_Notes/EIS\\_Primer/Basics\\_Of\\_%20EIS.pdf](http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/Basics_Of_%20EIS.pdf).
- (Gasteiger et al., 2003) Gasteiger, H., Gu, W., Makharia, R., Mathias, M., and Sompalli, B. (2003). *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, Applications*, chapter 46 Beginning-of-life MEA performance - Efficiency loss contributions, pages 593–610. John Wiley & Sons.
- (Gasteiger et al., 2005) Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., and Wagner, F. T. (2005). Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B : Environmental*, 56(1-2) : 9–35.
- (Ge et al., 2006) Ge, J., Higier, A., and Liu, H. (2006). Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 159(2) : 922–927.
- (Gerbaux, 1996) Gerbaux, L. (1996). *Modélisation d'une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- (Gostick et al., 2006) Gostick, J. T., Fowler, M. W., Pritzker, M. D., Ioannidis, M. A., and Behra, L. M. (2006). In-plane and through-plane gas permeability of carbon fiber electrode backing layers. *Journal of Power Sources*, 162(1) : 228–238.
- (Gostick et al., 2009) Gostick, J. T., Ioannidis, M. A., Fowler, M. W., and Pritzker, M. D. (2009). On the role of the microporous layer in PEMFC operation. *Electrochemistry Communications*, 11(3) : 576–579.
- (Gottesfeld and Zawodzinski, 1997) Gottesfeld, S. and Zawodzinski, T. A. (1997). *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, volume 5 of *Advances in Electrochemical Sciences and Engineering*, chapter Polymer Electrolyte Fuel Cells, pages 195–301. WILEY-VCH Verlag GmbH.

- (Gu et al., 2009) Gu, W., Baker, D. R., Liu, Y., and Gasteiger, H. A. (2009). *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, Applications*, chapter 43 Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) down-the-channel performance model, pages 631–658. John Wiley & Sons.
- (Inoue, 2002) Inoue, M. (2002). Carbon fiber paper for solid polymer fuel cells - US6489051B1.
- (James and Kalinoski, 2009a) James, B. D. and Kalinoski, J. A. (2009a). Mass production cost estimation for direct H<sub>2</sub> PEM fuel cell system for automotive applications. FY2009 Annual progress report.
- (James and Kalinoski, 2009b) James, B. D. and Kalinoski, J. A. (2009b). Mass production cost estimation for direct H<sub>2</sub> PEM fuel cell systems for automotive applications : 2008 update. Technical report, Directed Technologies, Inc.
- (Jonquille et al., 2010) Jonquille, J., Morin, A., Pauchet, J., Béraud, J. M., and Sénécot, J. M. (2010). Couche de diffusion d'un dispositif électrochimique et procédé de réalisation d'une telle couche de diffusion - FR1053009.
- (Jordan et al., 2000a) Jordan, L., Shukla, A., Behrsing, T., Avery, N., Muddle, B., and Forsyth, M. (2000a). Effect of diffusion-layer morphology on the performance of polymer electrolyte fuel cells operating at atmospheric pressure. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30(6) : 641–646.
- (Jordan et al., 2000b) Jordan, L. R., Shukla, A. K., Behrsing, T., Avery, N. R., Muddle, B. C., and Forsyth, M. (2000b). Diffusion layer parameters influencing optimal fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 86(1-2) : 250–254.
- (Jorder et al., 2003) Jorder, K., Schafer, W., Rettig, H., Salama, K., Bock, A., Wagener, S., and Helmbold, A. (2003). Conductive nonwovens - US2003/0109189 A1.
- (Kamath et al., 2004) Kamath, M. G., Dahiya, A., and Hegde, R. R. (2004). Needle punched nonwovens. <http://www.engr.utk.edu/mse/Textiles/Needle%20Punched%20Nonwovens.htm>.
- (Karan et al., 2007) Karan, K., Atiyeh, H., Phoenix, A., Halliop, E., Pharoah, J., and Peppley, B. (2007). An experimental investigation of water transport in PEMFCs. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(2) : B34–B38.
- (Karimi et al., 2010) Karimi, G., Li, X., and Teertstra, P. (2010). Measurement of through-plane effective thermal conductivity and contact resistance in PEM fuel cell diffusion media. *Electrochimica Acta*, 55(5) : 1619–1625.
- (Kitahara et al., 2008) Kitahara, T., Konomi, T., Nakajima, H., Tateishi, Y., Murata, M., Haak, N., and Wilde, P. (2008). Best combination of gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cell under cathode condition of very low humidity. *ECS Transactions*, 16(2) : 1603–1613.
- (Kocha, 2003) Kocha, S. S. (2003). *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, Applications*, chapter 43 Principles of MEA preparation, pages 538–565. John Wiley & Sons.
- (Kundu et al., 2008) Kundu, S., Karan, K., Fowler, M., Simon, L. C., Peppley, B., and Halliop, E. (2008). Influence of micro-porous layer and operating conditions on the

- fluoride release rate and degradation of PEMFC membrane electrode assemblies. *Journal of Power Sources*, 179(2) : 693–699.
- (Lee et al., 2009) Lee, C.-M., Pai, Y.-H., Zen, J.-M., and Shieu, F.-S. (2009). Characterization of teflon-like carbon cloth prepared by plasma surface modification for use as gas diffusion backing in membrane electrode assembly. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1) : 151–155.
- (Li et al., 2008) Li, H., Tang, Y., Wang, Z., Shi, Z., Wu, S., Song, D., Zhang, J., Fatih, K., Zhang, J., Wang, H., Liu, Z., Abouattallah, R., and Mazza, A. (2008). A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 178(1) : 103–117.
- (Lim and Wang, 2004) Lim, C. and Wang, C. Y. (2004). Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell. *Electrochimica Acta*, 49(24) : 4149–4156.
- (Lin and Nguyen, 2005) Lin, G. and Nguyen, T. V. (2005). Effect of thickness and hydrophobic polymer content of the gas diffusion layer on electrode flooding level in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(10) : A1942–A1948.
- (Lindstrom et al., 2010) Lindstrom, R. W., Kortsdottir, K., Wesselmarm, M., Oyarce, A., Lagergren, C., and Lindbergh, G. (2010). Active area determination of porous Pt electrodes used in polymer electrolyte fuel cells : Temperature and humidity effects. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(12) : B1795–B1801.
- (Litster and McLean, 2004) Litster, S. and McLean, G. (2004). Pem fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130(1-2) : 61–76.
- (Makharia et al., 2005) Makharia, R., Mathias, M. F., and Baker, D. R. (2005). Measurement of catalyst layer electrolyte resistance in PEFCs using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5) : A970–A977.
- (Mathias et al., 2003) Mathias, M., Roth, J., Fleming, J., and Lehnert, W. (2003). *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, Applications*, chapter 42 Diffusion media materials and characterisation, pages 517–537. John Wiley & Sons. Wolf Vielstich and Hubert A. Gasteiger and Arnold Lamm.
- (Mittelstaedt and Liu, 2009) Mittelstaedt, C. and Liu, H. (2009). *Handbook of Fuel Cells : Fundamentals, Technology, Applications*, chapter 23 Conductivity, permeability, and ohmic shorting of ionomeric membranes, pages 345–358. John Wiley & Sons.
- (Miwa et al., 1993) Miwa, K., Shimizu, K., and Fukui, H. (1993). Electrode substrate for fuel cell and process for producing the same - EP0286945B1.
- (Morgan, 2005) Morgan, P. (2005). *Carbon fibers and their composites*, chapter 21 Manufacturing techniques for carbon fiber reinforced composites in thermoset and thermoplastic matrices, pages 861–934. CRC Press.
- (Morin, 2007) Morin, A. (2007). Etat de l'art sur la fabrication des couches de diffusion. Technical report, CEA.
- (Nakamura et al., 2007) Nakamura, M., Hosako, Y., Ohashi, H., Hamada, M., and Mihara, K. (2007). Porous carbon electrode substrate and its production method and carbon fiber paper - US7297445B2.

- (Neyerlin et al., 2005) Neyerlin, K. C., Gasteiger, H. A., Mittelsteadt, C. K., Jorne, J., and Gu, W. (2005). Effect of relative humidity on oxygen reduction kinetics in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(6) : A1073–A1080.
- (Neyerlin et al., 2007a) Neyerlin, K. C., Gu, W., Jorne, J., Alfred Clark, J., and Gasteiger, H. A. (2007a). Cathode catalyst utilization for the ORR in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2) : B279–B287.
- (Neyerlin et al., 2006) Neyerlin, K. C., Gu, W., Jorne, J., and Gasteiger, H. A. (2006). Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(10) : A1955–A1963.
- (Neyerlin et al., 2007b) Neyerlin, K. C., Gu, W., Jorne, J., and Gasteiger, H. A. (2007b). Study of the exchange current density for the hydrogen oxidation and evolution reactions. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(7) : B631–B635.
- (Paganin et al., 1996) Paganin, V. A., Ticianelli, E. A., and Gonzalez, E. R. (1996). Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 26 : 297–304.
- (Park et al., 2004) Park, G.-G., Sohn, Y.-J., Yang, T.-H., Yoon, Y.-G., Lee, W.-Y., and Kim, C.-S. (2004). Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *Journal of Power Sources*, 131(1-2) : 182–187. Selected papers presented at the Eighth Grove Fuel Cell Symposium.
- (Park et al., 2006) Park, S., Lee, J.-W., and Popov, B. N. (2006). Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 163(1) : 357–363. Special issue including selected papers presented at the Second International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells together with regular papers.
- (Park et al., 2008) Park, S., Lee, J.-W., and Popov, B. N. (2008). Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 177(2) : 457–463.
- (Parry et al., 2010) Parry, V., Appert, E., and Joud, J.-C. (2010). Characterisation of wettability in gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells. *Applied Surface Science*, 256(8) : 2474–2478.
- (Passalacqua et al., 2001) Passalacqua, E., Squadrito, G., Lufrano, F., Patti, A., and Giorgi, L. (2001). Effects of the diffusion layer characteristics on the performance of polymer electrolyte fuel cell electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 : 449–454.
- (Pauchet, 2010) Pauchet, J. (2010). Projet PAN'H 2006 chameau : rapport final de synthèse. Technical Report RT/DEHT/DR/2010/080, CEA.
- (Pauchet, 2011) Pauchet, J. (2011). Projet PAN'H 2006 chameau : synthèse des essais de performance. Technical Report DRT/DEHT/DL/2011/017, CEA.
- (Pinson and Podvorica, 2005) Pinson, J. and Podvorica, F. (2005). Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chemical Society Reviews*, 34 : 429–439.
- (Qi and Kaufman, 2002) Qi, Z. and Kaufman, A. (2002). Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 109(1) : 38–46.

- (Ralph and Hogarth, 2002) Ralph, T. R. and Hogarth, M. P. (2002). Catalysis for low temperature fuel cells. *Platinum metals review*, 46(3) : 117–135.
- (Rho et al., 1994) Rho, Y. W., Srinivasan, S., and Kho, Y. T. (1994). Mass transport phenomena in proton exchange membrane fuel cells using O<sub>2</sub>/He, O<sub>2</sub>/Ar, and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(8) : 2089–2096.
- (Sondhelm, 2000) Sondhelm, W. S. (2000). *Handbook of technical textiles*, chapter 4 Technical Fabric Structures - 1. Woven Fabrics, pages 62–94. Woodhead Publishing.
- (Stevens et al., 2000) Stevens, P., Novel-Cattin, F., Hammou, A., Lamy, C., and Cassir, M. (2000). Piles à combustible. Technical report, Techniques de l'ingénieur.
- (Thompson et al., 2008) Thompson, E. L., Jorne, J., Gu, W., and Gasteiger, H. A. (2008). PEM fuel cell operation at -20°C. ii. ice formation dynamics, current distribution, and voltage losses within electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(9) : B887–B896.
- (Toray, 2009) Toray (2009). Carbon paper. [http://www.torayca.com/properties/en/images/report\\_eng09\\_2.html](http://www.torayca.com/properties/en/images/report_eng09_2.html).
- (Utaka et al., 2009) Utaka, Y., Tasaki, Y., Wang, S., Ishiji, T., and Uchikoshi, S. (2009). Method of measuring oxygen diffusivity in microporous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(15-16) : 3685–3692.
- (Wang et al., 2006) Wang, X., Zhang, H., Zhang, J., Xu, H., Tian, Z., Chen, J., Zhong, H., Liang, Y., and Yi, B. (2006). Micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(23) : 4909–4915.
- (Wilde et al., 2006) Wilde, P., Maendle, M., Leinfelder, H., and Steinhart, J. (2006). Carbon fiber electrode substrate for electrochemical cells - US7144476B2.
- (Wilde et al., 2004) Wilde, P., Mändle, M., Murata, M., and Berg, N. (2004). Structural and physical properties of GDL and GDL/BPP combinations and their influence on PEMFC performance. *Fuel Cells*, 4(3) : 180–184.
- (Wilde et al., 2009) Wilde, P., Schweiss, R., Steeb, M., Damjanovic, T., Foster, S., and Haak, N. (2009). Water management in PEM fuel cells, a GDL structural approach. In Forum, E. F. C., editor, *15th EUROPEAN FUEL CELL FORUM*.
- (Williams et al., 2004a) Williams, M. V., Begg, E., Bonville, L., Kunz, H. R., and Fenton, J. M. (2004a). Characterization of gas diffusion layers for PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(8) : A1173–A1180.
- (Williams et al., 2004b) Williams, M. V., Kunz, H. R., and Fenton, J. M. (2004b). Influence of convection through gas-diffusion layers on limiting current in PEMFCs using a serpentine flow field. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10) : A1617–A1627.
- (Wilson et al., 1995) Wilson, M. S., Valerio, J. A., and Gottesfeld, S. (1995). Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers. *Electrochimica Acta*, 40(3) : 355–363. Polymer electrolyte fuel cells.
- (Wood, 2006) Wood, D. L. (2006). *Fundamental material degradation studies during long-term operation of hydrogen/air PEMFCs*. PhD thesis, University of New Mexico.

- (Wood and Borup, 2010) Wood, D. L. and Borup, I. R. L. (2010). Estimation of mass-transport overpotentials during long-term PEMFC operation. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(8) : B1251–B1262.
- (Wood et al., 2002) Wood, D. L., Wilde, P. M., Maendle, M., and Murata, M. (2002). Correlation of gas diffusion layer physical properties and PEMFC performance. In *2002 Fuel Cell Seminar and Exposition*. Fuel cell seminar. poster 574 Palm springs.
- (Wu et al., 2008) Wu, J., Yuan, X. Z., Wang, H., Blanco, M., Martin, J. J., and Zhang, J. (2008). Diagnostic tools in PEM fuel cell research : Part i electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(6) : 1735–1746.
- (Xu et al., 2007) Xu, H., Kunz, R., and Fenton, J. M. (2007). Investigation of platinum oxidation in PEM fuel cells at various relative humidities. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(1) : B1–B5.
- (Yan et al., 2007) Yan, W.-M., Hsueh, C.-Y., Soong, C.-Y., Chen, F., Cheng, C.-H., and Mei, S.-C. (2007). Effects of fabrication processes and material parameters of GDL on cell performance of PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17) : 4452–4458. Fuel Cells.
- (Yu et al., 2005) Yu, J., Yoshikawa, Y., Matsuura, T., Islam, M. N., and Hori, M. (2005). Preparing gas-diffusion layers of PEMFCs with a dry deposition technique. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8(3) : A152–A155.
- (Yuan et al., 2010) Yuan, X. Z., Song, C., Wang, H., and Zhang, J. (2010). *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells - Fundamentals and Applications*. Springer.
- (Zamel et al., 2010) Zamel, N., Astrath, N. G., Li, X., Shen, J., Zhou, J., Astrath, F. B., Wang, H., and Liu, Z.-S. (2010). Experimental measurements of effective diffusion coefficient of oxygen-nitrogen mixture in pem fuel cell diffusion media. *Chemical Engineering Science*, 65(2) : 931–937.
- (Zhang et al., 2006) Zhang, J., Tang, Y., Song, C., Zhang, J., and Wang, H. (2006). PEM fuel cell open circuit voltage (OCV) in the temperature range of 23 °C to 120 °C. *Journal of Power Sources*, 163(1) : 532–537. Special issue including selected papers presented at the Second International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells together with regular papers.



### A Essais de reproductibilité du composant Freudenberg H2315T10A / H2315T10A

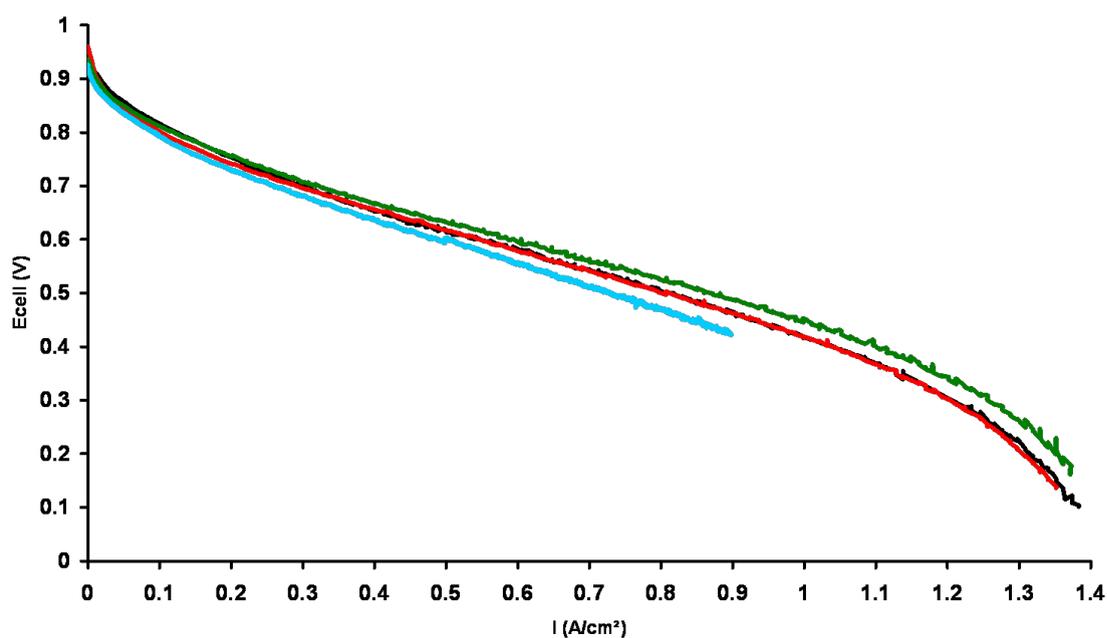


FIGURE 1 – Courbes de polarisation du support H2315T10A (anode / cathode) testé à 50 % d'humidité relative

## B Performances du support de référence HEXCEL - Etude de reproductibilité

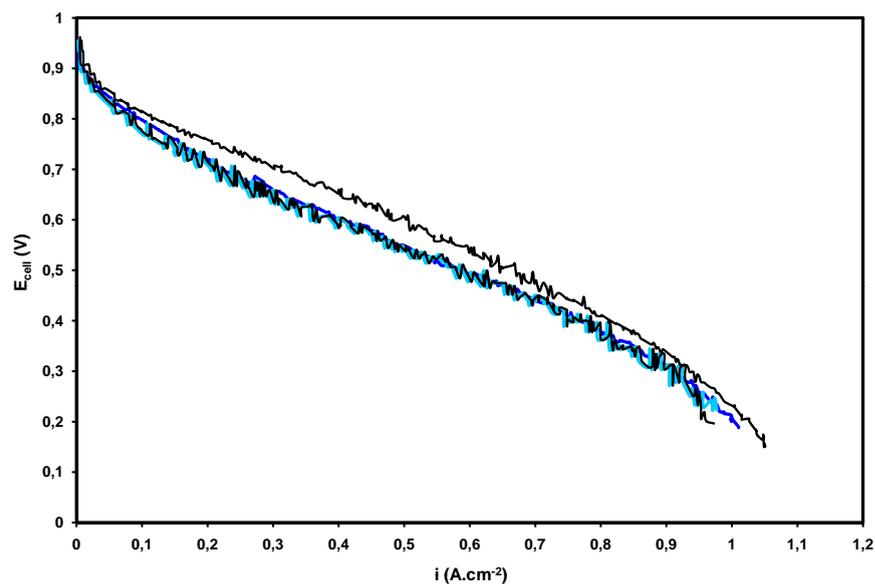


FIGURE 2 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL à 30 % d'humidité relative - enveloppe des courbes : noir - référence #4 : bleu foncé - référence #5 : bleu clair

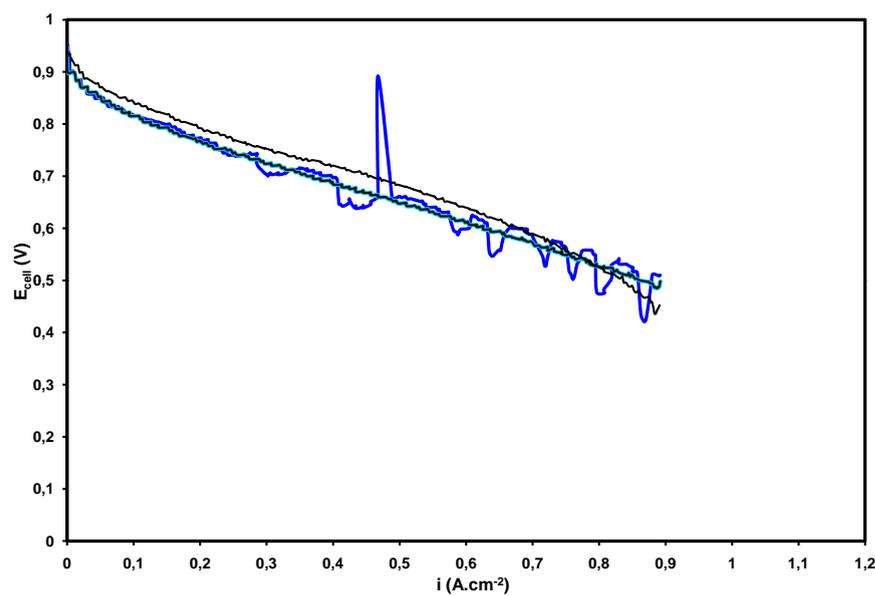


FIGURE 3 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL à 80 % d'humidité relative - enveloppe des courbes : noir - référence #4 : bleu foncé - référence #5 : bleu clair

## C Synthèse des essais réalisés

### C.a Tests réalisés

		Anode	Cathode
1	Orientation	Ref	Orientation
2	Orientation	Ref	Orientation
3	Orientation	Ref	Orientation
1	Ref	Ref	Ref
2	Ref	Ref	Ref
3	Ref	Ref	Ref
1	Ref non aiguilletée	Ref	Ref non aiguilletée
2	Ref non aiguilletée	Ref	Ref non aiguilletée
4	Orientation retournée	Ref	Orientation retournée
4	Ref	Ref	Ref
	Ref greffée	Ref greffée contrôlée	Ref greffée contrôlée
	3 plis	0/90/0	0/90/0
	3 plis double	0/90/0 double aiguilletage	0/90/0 double aiguilletage
5	Ref	Ref	Ref
	Ref double	Ref double aiguilletage	Ref double aiguilletage
	Ref double	Ref double aiguilletage	Ref double aiguilletage
	H2315-H2315	H2315	H2315
	H2315T10A-H2315	H2315T10A	H2315

FIGURE 4 – Tableau des essais réalisés

### C.b Paramètres de Tafel utilisés pour le calcul des surtensions d'activation cathodique

Nuance	Humidité relative (%)	Pente (V.decade <sup>-1</sup> )	Ordonnée à l'origine (V)	$A_{Pt,el}i_{0,s}$ (A.mgPt <sup>-1</sup> )	$A_{Pt,el}$ (cmPt <sup>2</sup> .mgPt <sup>-1</sup> )	$i_{0,s}$ (A.cmPt <sup>-2</sup> )
Ref#4	30	-0,109	-0,487	5,57.10 <sup>-7</sup>	593	5,06.10 <sup>-8</sup>
Ref#4	50	-0,075	-0,414	7,79.10 <sup>-6</sup>	non mesuré	non calculé
Ref#4	80	-0,070	-0,411	3,68.10 <sup>-6</sup>	non mesuré	non calculé
Ref#5	30	-0,092	-0,454	3,00.10 <sup>-5</sup>	593	5,06.10 <sup>-8</sup>
Ref#5	50	-0,069	-0,405	3,34.10 <sup>-6</sup>	1071	3,12.10 <sup>-9</sup>
Ref#5	80	-0,061	-0,404	5,57.10 <sup>-7</sup>	1149	4,84.10 <sup>-10</sup>
Ref greffé	30	-0,093	-0,463	2,72.10 <sup>-6</sup>	429	6,33.10 <sup>-8</sup>
Ref greffé	50	-0,068	-0,407	2,58.10 <sup>-7</sup>	658	3,91.10 <sup>-9</sup>
Ref greffé	80	-0,067	-0,410	1,84.10 <sup>-7</sup>	1095	1,68.10 <sup>-9</sup>
« épaisseur »	30	-0,106	-0,485	6,61.10 <sup>-6</sup>	713	9,36.10 <sup>-8</sup>
« épaisseur »	50	-0,086	-0,438	1,97.10 <sup>-6</sup>	971	2,03.10 <sup>-8</sup>
« épaisseur »	80	-0,080	-0,435	8,63.10 <sup>-7</sup>	862	1,00.10 <sup>-8</sup>
« épaisseur » « double aiguilletage »	30	-0,110	-0,481	1,04.10 <sup>-5</sup>	674	1,54.10 <sup>-7</sup>
« épaisseur » « double aiguilletage »	50	-0,076	-0,415	8,30.10 <sup>-7</sup>	853	9,73.10 <sup>-9</sup>
« épaisseur » « double aiguilletage »	80	-0,075	-0,421	5,55.10 <sup>-7</sup>	825	6,72.10 <sup>-9</sup>
référence « double aiguilletage »	30	-0,080	-0,435	9,48.10 <sup>-7</sup>	621	1,53.10 <sup>-8</sup>
référence « double aiguilletage »	50	-0,061	-0,391	8,65.10 <sup>-8</sup>	994	8,70.10 <sup>-10</sup>
référence « double aiguilletage »	80	-0,055	-0,395	1,86.10 <sup>-8</sup>	1024	1,82.10 <sup>-10</sup>
H2315 / H2315	30	-0,104	-0,475	6,76.10 <sup>-6</sup>	822	8,22.10 <sup>-8</sup>
H2315 / H2315	50	-0,085	-0,437	1,71.10 <sup>-6</sup>	910	1,88.10 <sup>-8</sup>
H2315 / H2315	80	-0,078	-0,435	6,58.10 <sup>-7</sup>	1030	6,39.10 <sup>-9</sup>
H2315T10A / H2315	30	-0,090	-0,458	2,15.10 <sup>-6</sup>	625	3,43.10 <sup>-8</sup>
H2315T10A / H2315	50	-0,072	-0,417	4,15.10 <sup>-7</sup>	775	5,36.10 <sup>-9</sup>
H2315T10A / H2315	80	-0,067	-0,420	1,47.10 <sup>-7</sup>	1179	1,25.10 <sup>-9</sup>

TABLE 11 – Valeurs des paramètres permettant de calculer la surtension d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  pour le support de référence #5 aux différentes humidités relatives

### D Performances du support de référence HEXCEL et des supports Freudenberg H2315 / H2315 et H2315T10A / H2315

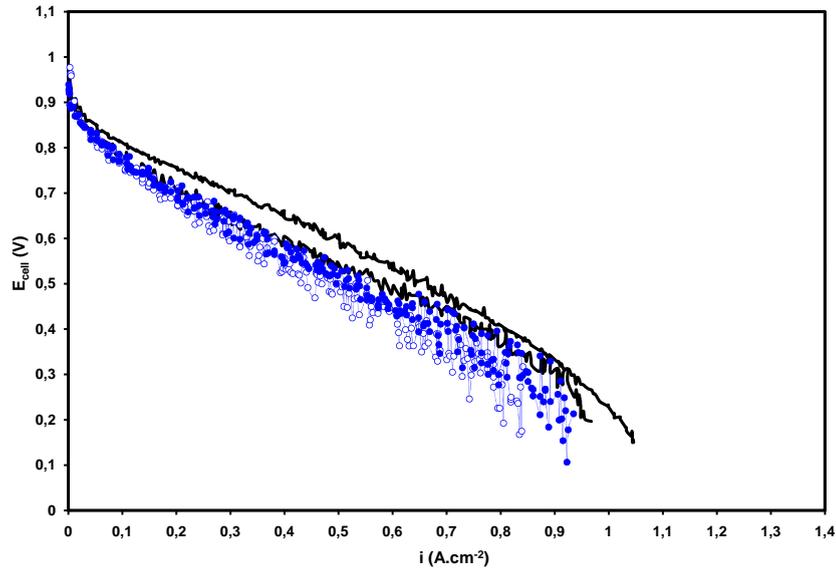


FIGURE 5 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et des supports Freudenberg (vert) H2315 / H2315 (symboles vides) et H2315T10A / H2315 (symboles pleins) à 30 % d'humidité relative

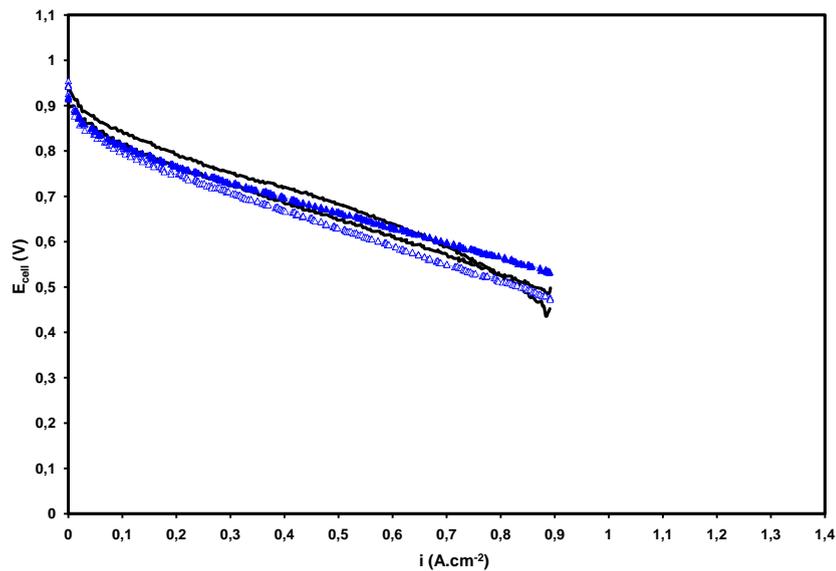


FIGURE 6 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et des supports Freudenberg (vert) H2315 / H2315 (symboles vides) et H2315T10A / H2315 (symboles pleins) à 80 % d'humidité relative

## E Synthèse du sel d'aryle diazonium

Le protocole de synthèse du sel d'aryle diazonium, ci-joint, a été élaboré et rédigé par M. Martial BILLON.

### E.a Principe de la synthèse

La synthèse du sel d'aryle diazonium est réalisée à partir du composé commercial, le 3-(heptadecafluorooctyl)aniline. Cette synthèse est conduite sous atmosphère d'argon à 0 °C en milieu acétonitrile anhydre. La nitrolystation du composé fluoré est réalisée à l'aide du sel de tétrafluoroborate de nitrosonium (NOBF<sub>4</sub>).

### E.b Mode opératoire

Dans un ballon maintenu dans un bain de glace entre 0-5 °C, est introduit sous atmosphère d'argon, 5 mL d'acétonitrile anhydre et 0,3 g (1,2 éq.) de NOBF<sub>4</sub> préalablement lavé par un mélange équimolaire d'anhydride acétique et d'acide acétique. A cette solution est ajouté 1 g (1 éq) de 4-(heptadecafluorooctyl)aniline dissous auparavant dans 5 mL d'acétonitrile anhydre. L'ensemble est abandonné sous atmosphère inerte et agitation magnétique pendant une heure. A l'issue, est additionné au milieu réactionnel 20 mL d'éther anhydre à 0 °C. Un précipité blanc apparaît au cours de cette addition qui est séparé de la solution par filtration sur verre fritté. Ce solide est séché sous vide puis conservé sous argon à basse température. Le rendement de cette synthèse est quantitatif.

### E.c Caractérisation

RMN 200 MHz <sup>1</sup>H(DMSO)(ppm) : 9,31 (d, <sup>2</sup>H) ; 9,08 (d, <sup>1</sup>H) ; 8,73 (t, <sup>1</sup>H). Le spectre infra-rouge montre une bande d'absorption à 2240 cm<sup>-1</sup> liée à la force d'élongation de la triple liaison azote-azote du groupement diazonium.

## F Comparaison des performances du support de référence et du support de diffusion orientation à 30 % et 80 % d'humidité relative

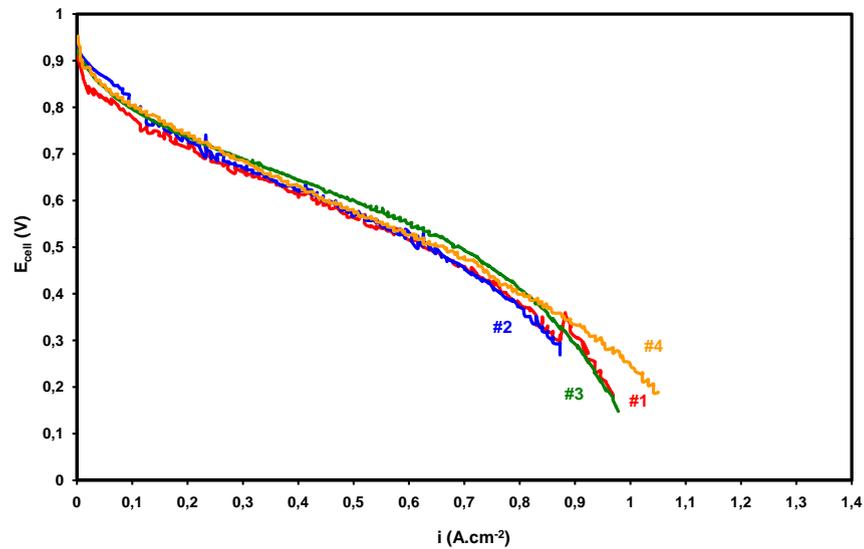


FIGURE 7 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et du support de diffusion orientation à 30 % d'humidité relative

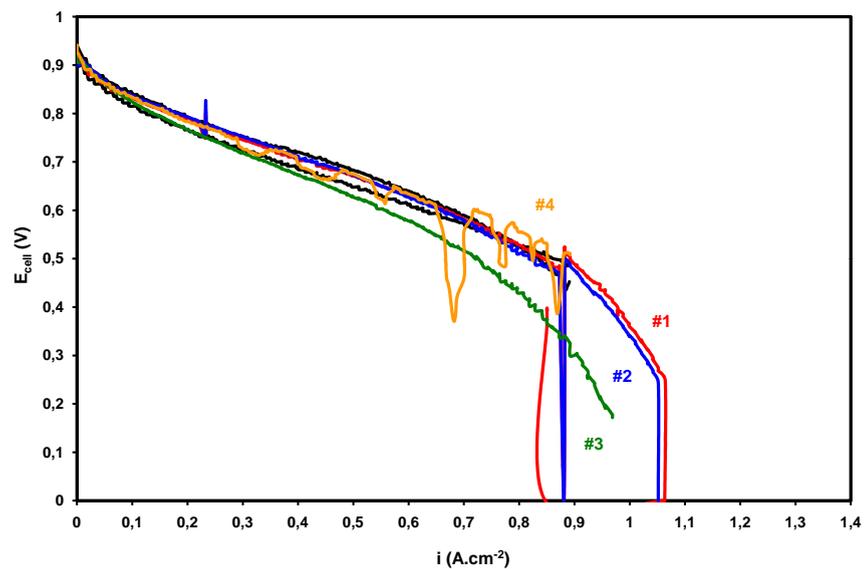


FIGURE 8 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL (noir) et du support de diffusion orientation à 80 % d'humidité relative

G Comparaison des différentes surtensions entre le support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » et le support de référence HEXCEL « double aiguilletage »

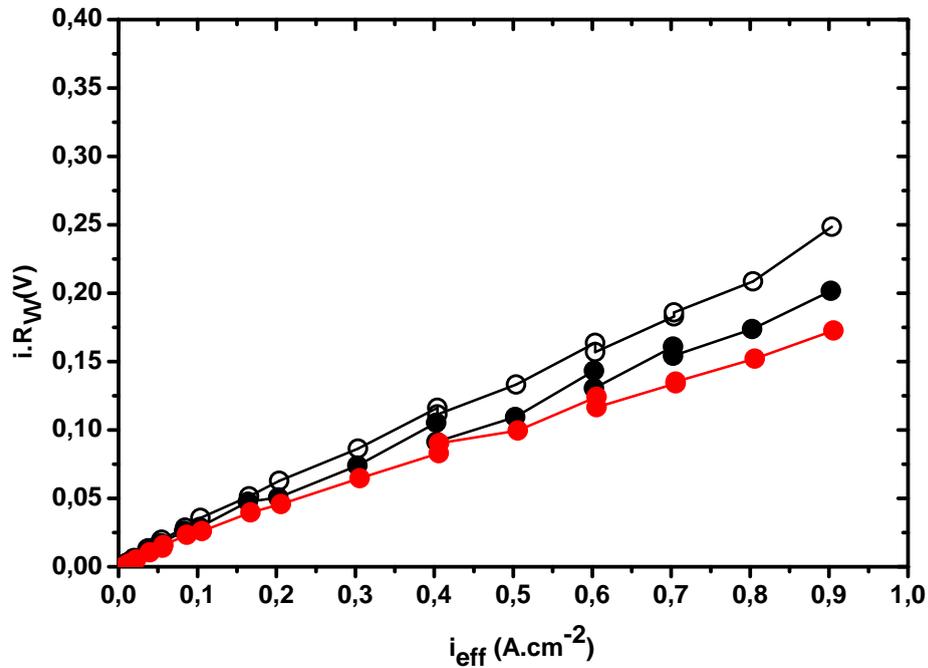


FIGURE 9 – Comparaison des chutes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 30 % d'humidité relative

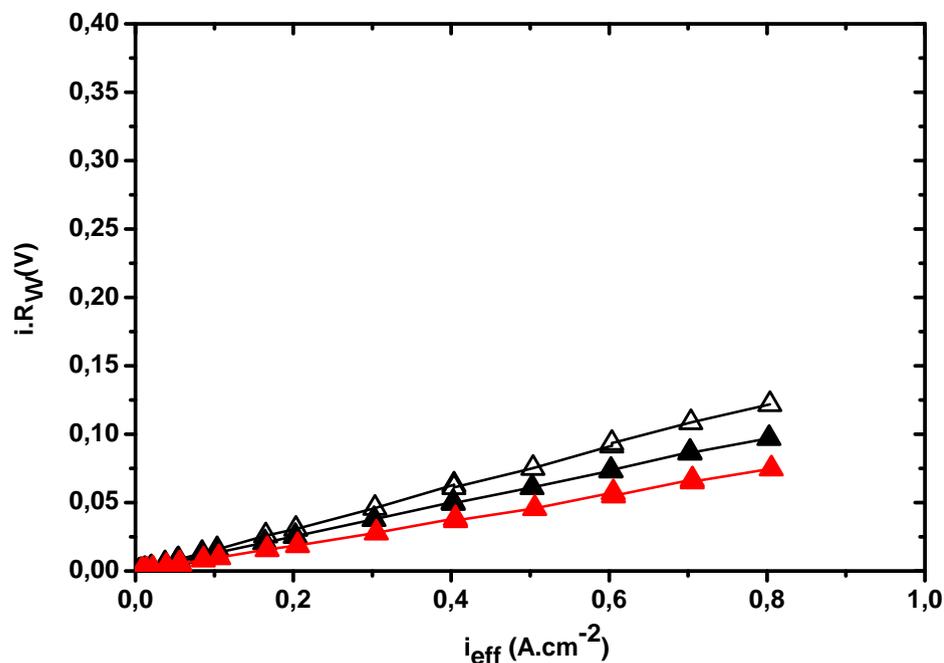


FIGURE 10 – Comparaison des chutes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 80 % d'humidité relative

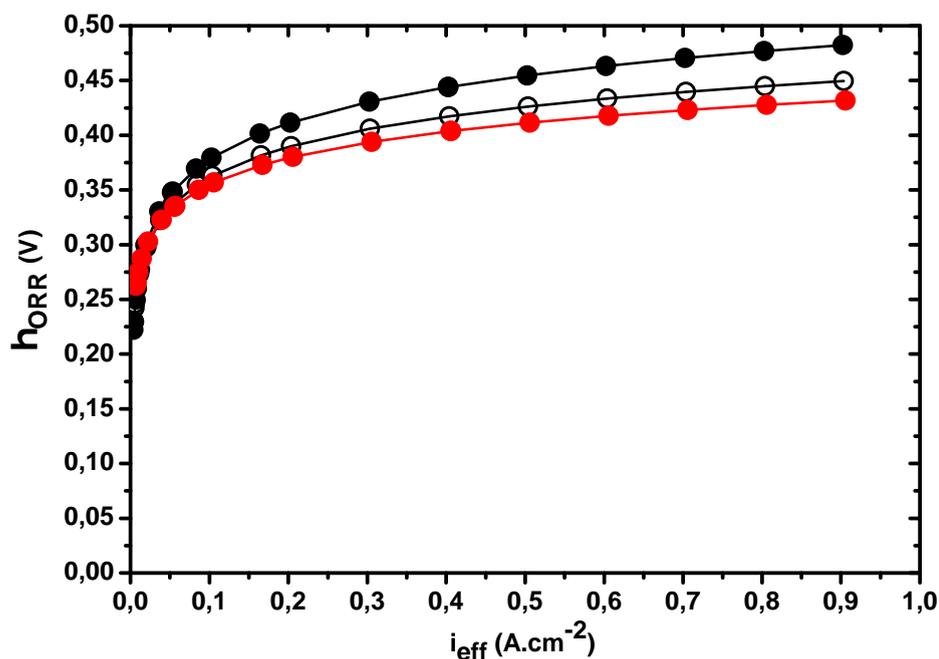


FIGURE 11 – Comparaison des surtensions d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant  $i_{eff}$  à 30 % d'humidité relative

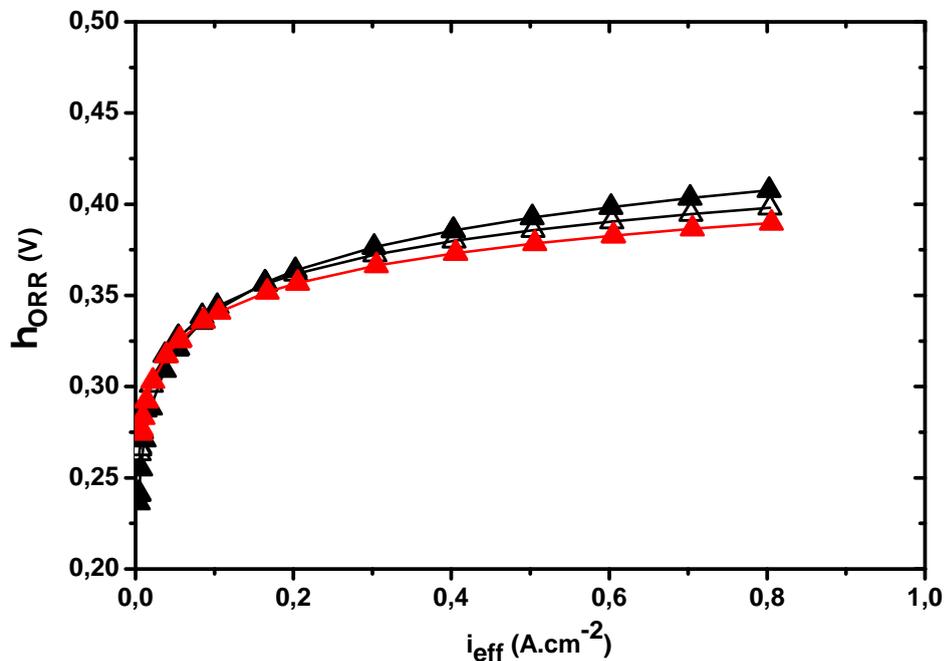


FIGURE 12 – Comparaison des surtensions d'activation cathodique  $\eta_{ORR}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant  $i_{eff}$  à 80 % d'humidité relative

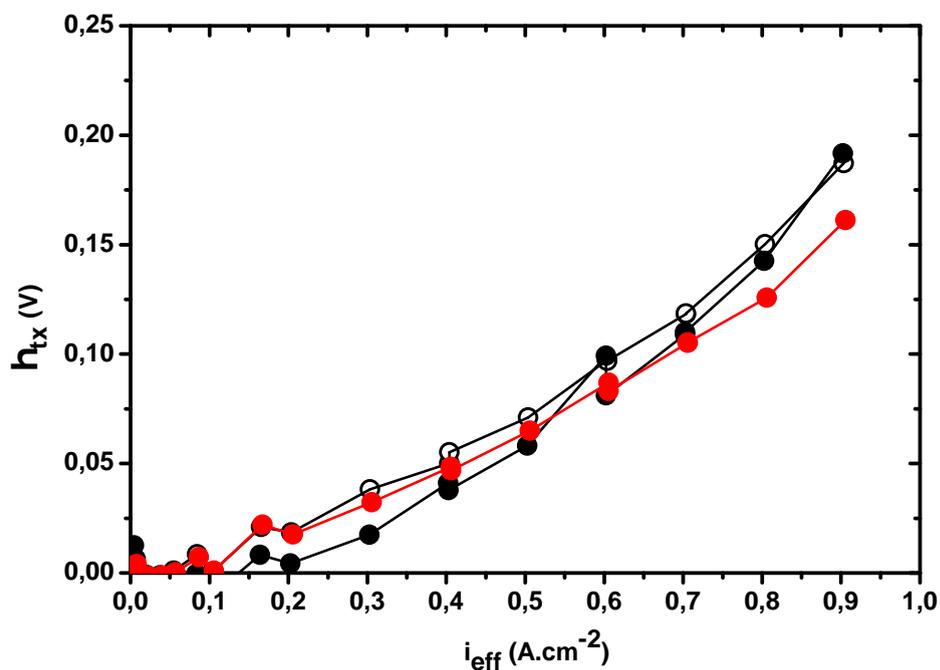


FIGURE 13 – Comparaison des surtensions de transport  $\eta_{tx}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant  $i_{eff}$  à 30 % d'humidité relative

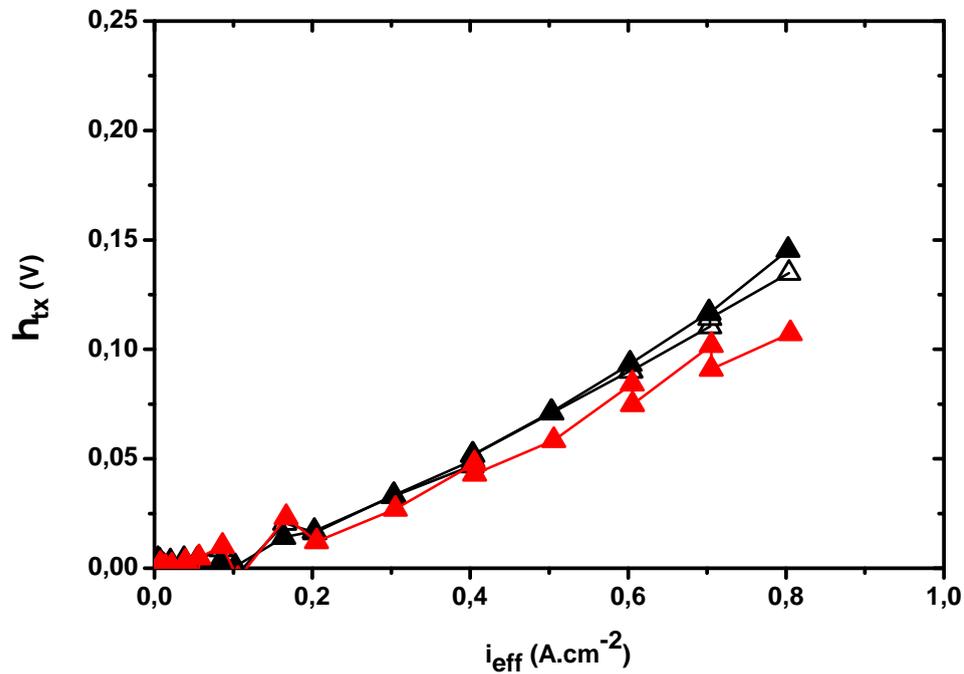


FIGURE 14 – Comparaison des surtensions de transport  $\eta_{tx}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant  $i_{eff}$  à 80 % d'humidité relative

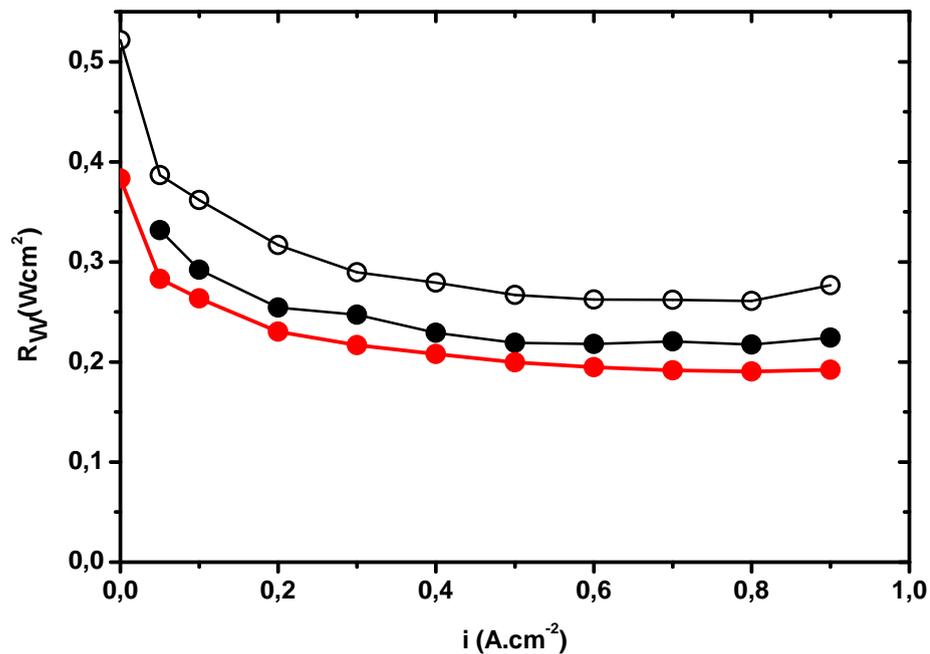


FIGURE 15 – Comparaison des résistances ohmiques  $R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant  $i$  à 30 % d'humidité relative

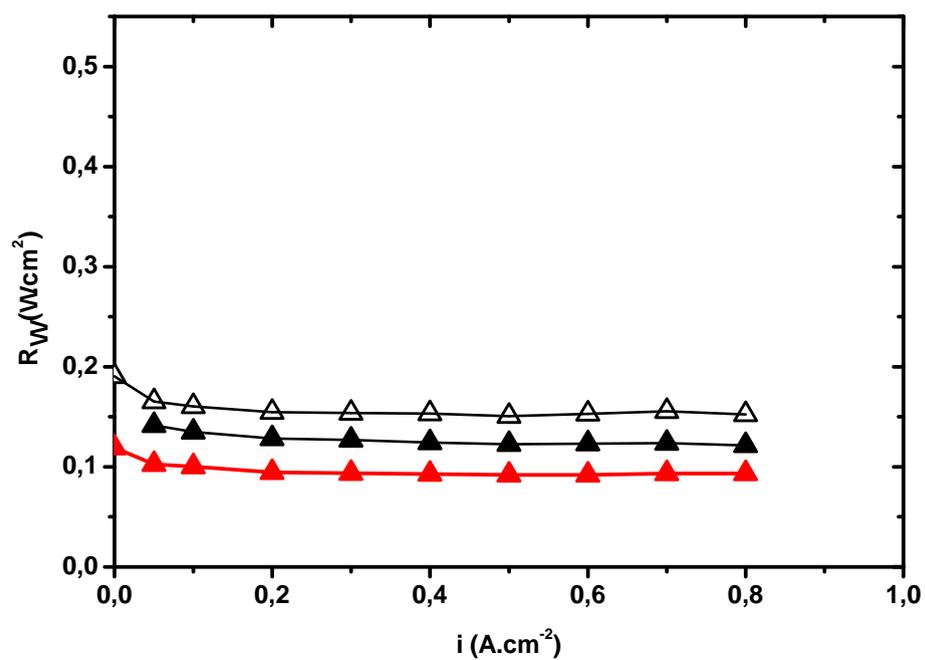


FIGURE 16 – Comparaison des résistances ohmiques  $R_{\Omega}$  du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » (noir) #4 (symboles pleins) et #5 (symboles vides) et du support de référence HEXCEL « double aiguilletage » (rouge) en fonction de la densité de courant  $i$  à 80 % d'humidité relative

## H Comparaison des différentes surtensions entre le support « épaisseur » « simple aiguilletage » et le support « épaisseur » « double aiguilletage »

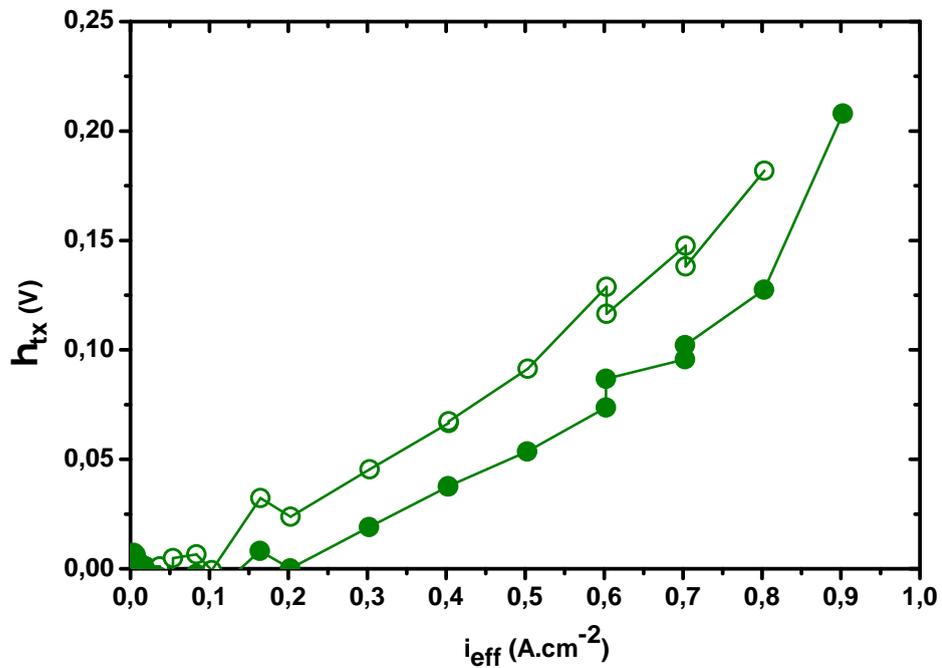


FIGURE 17 – Comparaison des surtensions de transport  $\eta_{tx}$  du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 30 % d'humidité relative

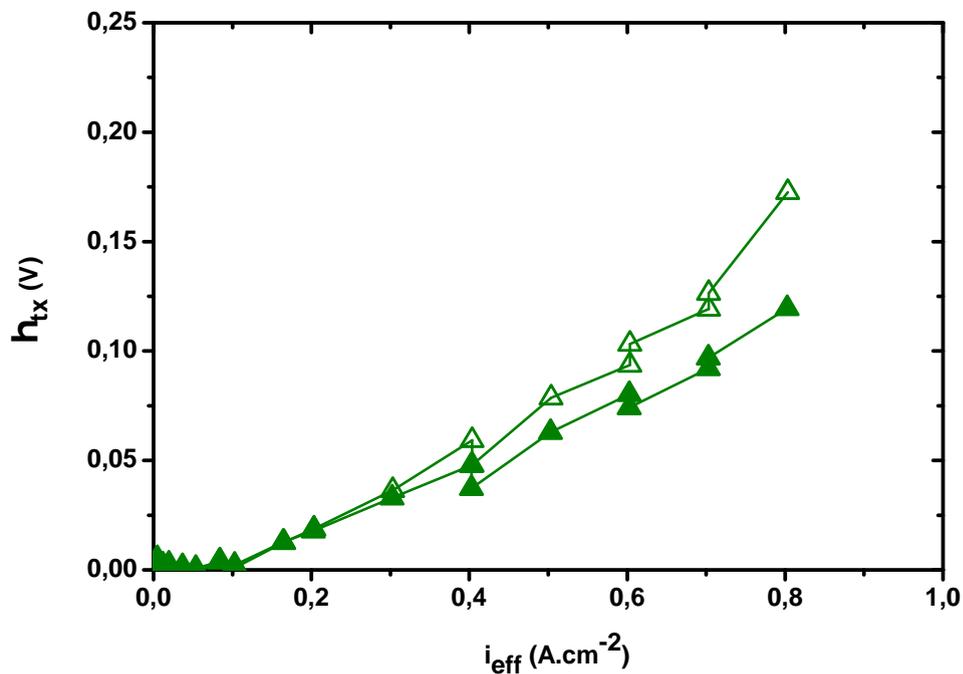


FIGURE 18 – Comparaison des surtensions de transport  $\eta_{tx}$  du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 80 % d'humidité relative

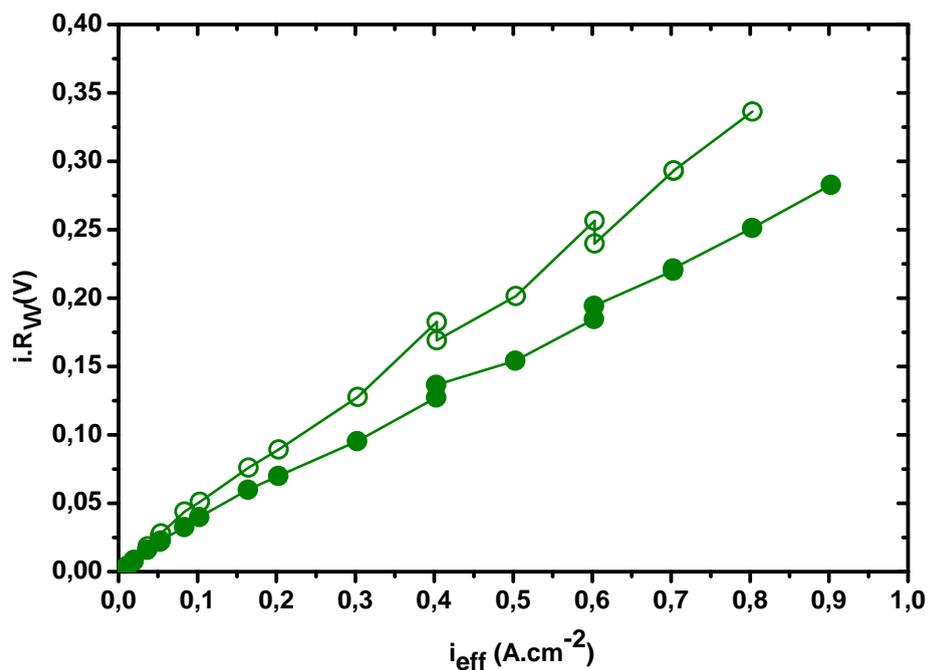


FIGURE 19 – Comparaison des chutes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 30 % d'humidité relative (□)

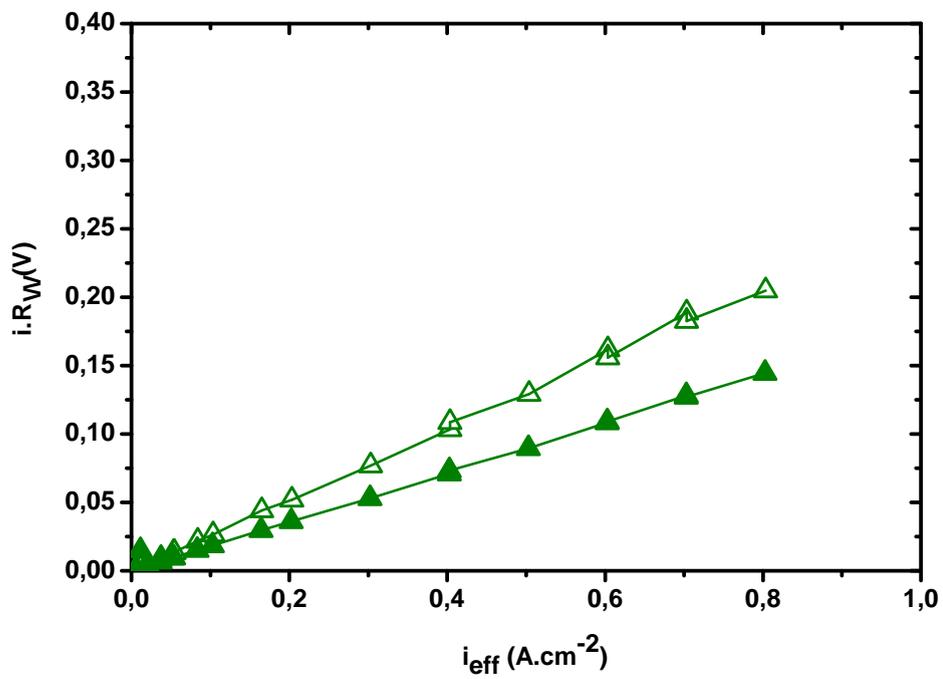


FIGURE 20 – Comparaison des chutes ohmiques  $i.R_{\Omega}$  du support « épaisseur » « simple aiguilletage » (symboles vides) et du support « épaisseur » « double aiguilletage » (symboles pleins) en fonction de la densité de courant effective  $i_{eff}$  à 80 % d'humidité relative (□)

# I Comparaison des performances du support de référence « simple aiguilletage » de différentes qualités d'aiguilletage et du support de référence « sans aiguilletage » à 30 % et 80 % d'humidité relative

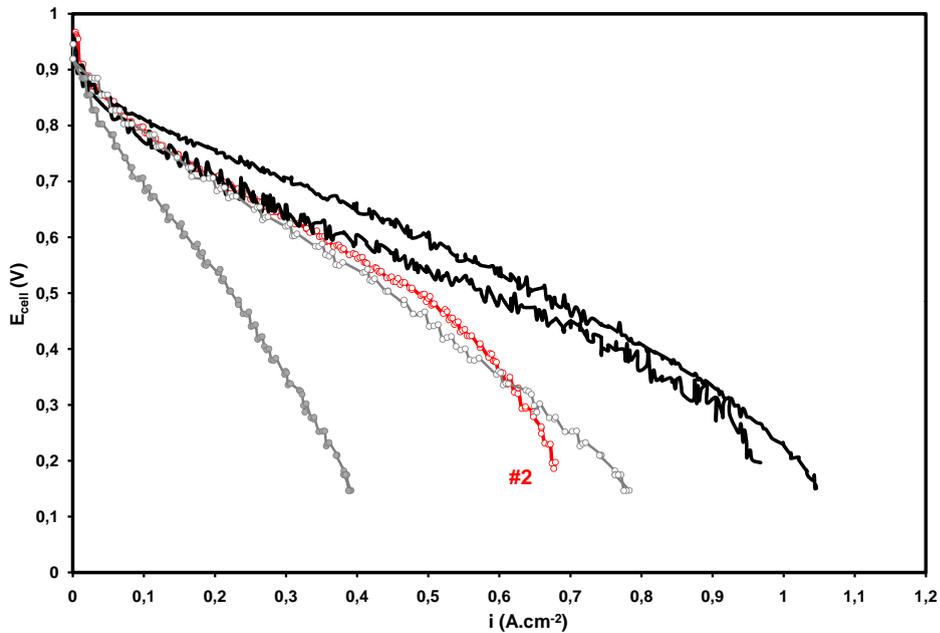


FIGURE 21 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » de différentes qualités d'aiguilletage - « bon aiguilletage » (noir) - « mauvais aiguilletage » (gris symboles pleins) - « mauvais aiguilletage » ramené à une surface de travail deux fois plus faible (gris symboles vides) - et du support de référence « sans aiguilletage » (rouge) à 30 % d'humidité relative

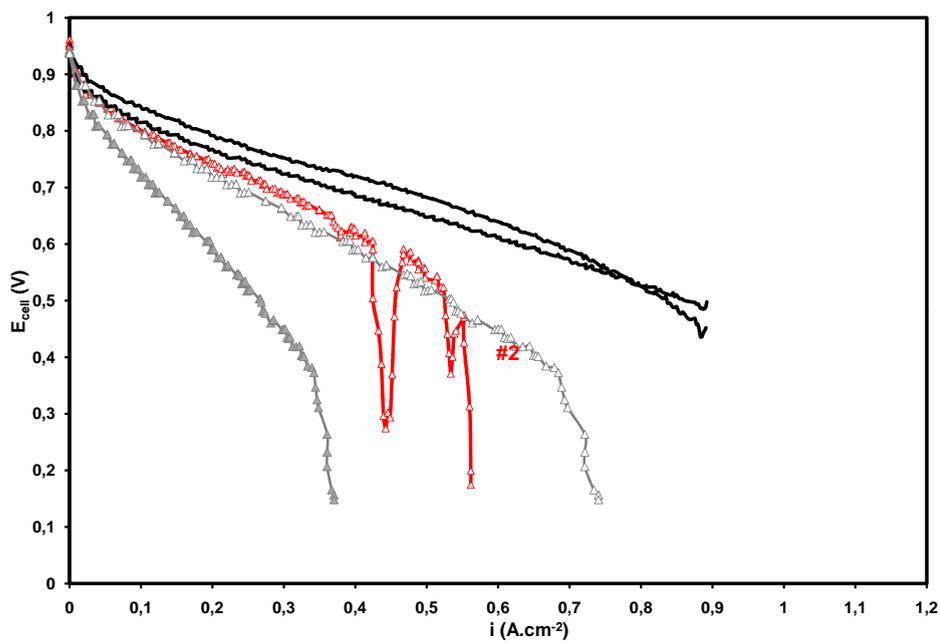


FIGURE 22 – Courbes de polarisation du support de référence HEXCEL « simple aiguilletage » de différentes qualités d'aiguilletage - « bon aiguilletage » (noir) - « mauvais aiguilletage » (gris symboles pleins) - « mauvais aiguilletage » ramené à une surface de travail deux fois plus faible (gris symboles vides) - et du support de référence « sans aiguilletage » (rouge) à 80 % d'humidité relative



# DÉVELOPPEMENT DE COUCHES DE DIFFUSION DE PILES PEMFC POUR UN FONCTIONNEMENT À FAIBLE HUMIDITÉ RELATIVE

## Résumé

Afin de favoriser la commercialisation à grande échelle des piles à combustible PEMFC, de nombreuses études sont menées dans le but de réduire les coûts et d'augmenter la durée de vie tout en améliorant les performances et de comprendre les phénomènes physiques mis en jeu.

Cette étude se concentre sur le développement de couches de diffusion pour un fonctionnement à faible humidité relative, en particulier sur l'influence de la structure du support de diffusion sur les performances. Grâce à un procédé de fabrication différent de ceux utilisés pour les produits actuellement commercialisés, la structure des supports est plus aisément modifiée. Ainsi, selon les paramètres de fabrication choisis, les propriétés physico-chimiques associées donnent accès à des niveaux de performances différents. Le modèle d'analyse mis en place permet d'expliquer ces différences observées. Par conséquent, il permet de relier les paramètres de fabrication aux propriétés physiques et aux performances en pile.

## Mots clés

Couches de diffusion, pile PEMFC, structure, performance, diffusion, faible humidité relative

---

# DEVELOPMENT OF PEMFCs GAS DIFFUSION LAYERS OPERATING AT LOW RELATIVE HUMIDITY

## Abstract

To help PEMFC development and large scale commercialization, several studies deal with reducing costs and increasing durability while trying to improve performances and to understand physical phenomena involved.

This study focuses on developing gas diffusion media which operates at low relative humidity, more particularly it deals with the influence of the structure of gas diffusion media on performances. Thanks to a process different from those used for currently commercialized gas diffusion layers, the structure of the media is more easily modified. According to the manufacturing parameters chosen, different physical and chemical properties will be obtained and thus different performances. A model is used to help analyze these differences and consequently allow the link between manufacturing parameters and physical properties and performances.

## Keywords

Gas diffusion layer, PEMFC, structure, performance, diffusion, low relative humidity