



HAL
open science

Approche multi-échelle des mécanismes de vieillissement des coeurs de pile à combustible

Gilles de Moor

► **To cite this version:**

Gilles de Moor. Approche multi-échelle des mécanismes de vieillissement des coeurs de pile à combustible. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI049 . tel-01234204

HAL Id: tel-01234204

<https://theses.hal.science/tel-01234204v1>

Submitted on 26 Nov 2015

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 GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Gilles DE MOOR

Thèse dirigée par **Lionel FLANDIN** et
codirigée par **Corine BAS**

préparée au sein du **Laboratoire d' Electrochimie et de
Physico-chimie des Matériaux et Interfaces**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Approche multi-échelle des mécanismes de vieillissement de cœurs de pile à combustible

Thèse soutenue publiquement le **5 novembre 2015**,
devant le jury composé de :

Mme Corine BAS

Professeur, LEPMI, Université Savoie Mont Blanc, co-Directeur de thèse

M. Eric CLAUDE

Directeur technique, Axane, Sassenage, Examineur

M. Xavier COLIN

Professeur, PIMM, ENSAM Paris Tech, Rapporteur

M. Lionel FLANDIN

Professeur, LEPMI, Université Savoie Mont Blanc, Directeur de thèse

Mme Deborah JONES

Professeur, ICGM, Université de Montpellier II, Rapporteur

M. Jean-Claude LEPRETRE

Professeur, LEPMI, Université Joseph Fourier, Examineur

M. Olivier LOTTIN

Professeur, LEMTA, Université de Lorraine, Président



Remerciements

Il est grand temps de refermer ce manuscrit et de reprendre une activité normale de personnel BIATSS. Toutefois ce manuscrit ne serait complet sans remerciement.

Dans un premier temps, je remercie les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. Merci à Monsieur Olivier Lottin pour avoir présidé ce jury, à Madame Deborah Jones et Monsieur Xavier Colin pour avoir rapporté ce travail, à Monsieur Eric Claude, notre partenaire industriel, avec qui c'est un grand plaisir de collaborer, à Monsieur Jean-Claude Leprêtre, notre directeur pour être venu évaluer l'un de ses personnels techniques. Ce fut un réel plaisir, quoique un peu stressant, de vous exposer l'ensemble de mes travaux et de répondre à vos questions.

Je ne sais qui remercier en premier tant Lionel, Patrice, Corine et Nicole ont apporté leur pierre à ce modeste édifice. Commençons chronologiquement en remerciant Lionel et Patrice pour cette découverte du travail en laboratoire au cours d'un projet étudiant. Merci à eux d'avoir soutenu une candidature désespérée en Master PTA, et de m'avoir finalement permis d'intégrer l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne où j'ai passé deux années formidables. Un très grand merci à Corine pour son énorme travail de suivi d'étudiants. C'est grâce au questionnaire sur notre devenir que j'ai repris contact et décroché mon premier job au laboratoire. Merci ensuite à Nicole et Patrice, qui par leur force créatrice et leur combat quotidien pour faire grandir l'IUT, m'ont permis de décrocher un poste de titulaire de l'Université de Savoie-Mont blanc. Pour finir, un très grand merci à Lionel et Corine pour avoir initié, encadré et animé l'équipe des pillistes durant toutes ces années. Il aura fallu des années à Lionel et Corine pour me convaincre de m'inscrire, mais c'est fait, on est au bout et en grande partie grâce à vous. Promis, je ne craquerai pas pour les qualifs.

Tous ces résultats n'auraient jamais vu le jour sans d'excellents partenaires de projets. Merci aux collègues d'Axane : Elisabeth, Eric, Nicolas, Johan, Marion ; du LEMTA : Olivier, Jérôme, Gaël, Sofiane, Nicolas ; du LEPMI : Marian, Frédéric, Laëtitia, Luis, Julien. Merci pour tous ces échanges et ces réunions. Pourvu que ça dure !

Les pillistes auront eu la vie belle ces dix dernières années. Merci à tous ceux qui ont participé, plus ou moins longtemps, à nos réunions du jeudi après midi. Je pense bien sûr à Anne-Sophie la pionnière, à Laëtitia, à Freddy, au "no significant change" de Sylvain, à Laurent qui a tordu le coup aux mesures d'IEC, à Frédéric (dommage que l'aventure n'ait pas duré), à Yohan et Nicolas. Et comment ne pas rendre hommage aux deux piliers (pas de comptoir et encore moins de rugby) que sont Eddy et Assma. Vous m'avez ouvert la voie, il n'y avait plus qu'à y aller. Merci pour tous ces excellents moments partagés. Parmi tous, je retiendrai tout particulièrement notre formidable remontée d'escalator à contre sens à l'aéroport de Frankfurt, une vraie course d'équipe avec un échappé, un peloton et...un Grupetto ! Et puis la pilliste team est une grande famille et on ne peut oublier nos cousins germains plaquistes, Tof et Franfoué, malgré vos différences, on vous a toujours aimé. Un grand merci également à Nicolas, mon top co-auteur, pour tout le travail d'instrumentation et de programmation réalisé au cours de ces projets.

Je remercie sincèrement l'ensemble de mes collègues ITRF : Nadège, Sylvain, Nicolas, Antonio et Vincent. Merci à vous pour votre implication sans faille dans l'IUT et le labo. C'est en partie grâce à vous si j'ai pu réaliser ce projet. Evoluer au cours de sa carrière est primordial pour son propre épanouissement. Ce travail m'a donné les clés pour peut-être ouvrir d'autres portes un jour. En attendant, j'espère pouvoir à mon tour apporter mon soutien pour réaliser vos propres projets.

Un grand merci à tous les personnels de l'IUT, en particulier Anne-Claude, Catherine G, Virginie, Pascale, Jenny, Marc, Olivier (j'adore ta plaque) et toute l'équipe de SGM pour continuer de nous accueillir, nous les expatriés, toujours avec le sourire.

Un énorme merci aux collègues du labo : Catherine P, Christiane, Anna et Marjorie, Lara, Ali, Julien, David, Sylvie, Emilie, et tous ceux, stagiaires, ATER, post-docs qui ont passé quelques mois dans nos locaux.

Si la richesse d'un labo se mesurait à la qualité de ses thésards, alors le LEPMI-LMOPS serait millionnaire. Je remercie mes "conscrits", ceux de ma génération qui étaient en plein dedans quand je suis arrivé et que j'ai bien regardé galérer en me disant : ça ne m'arrivera jamais ! Je pense à Anne-Sophie, Tarek, Julien, Marion, Grégory, Sudhersan, Nicolas, Ali, Arnaud. A

cette fine équipe s'ajoute également Géraldine, que je ne remercierai jamais assez pour m'avoir remis sur de bons rails. Et puis j'ai également laissé passer le train générationnel d'après, avec mes deux incroyables compères de bureau Antho & Tof (ah les calendriers...), mes deux compères de projet : Assma (aka la mamie du bled) & Eddy l'homme aux milles surnoms, à Sarah l'autre mamie du bled, à Franfoué l'homme qui mange des chocolatinnes et ne boit que de la menthe à l'eau, à Mathieu le maniaque du rangement, à Charles et son unité de mesure le CDG. Et puis j'ai pris le dernier wagon avec deux petites jeunes, Zeïnab et Florence qui gatent souvent nos papilles. Bon courage pour la fin, et comme le dit souvent notre grand sage : tout va bien se passer !

Je ne pourrais oublier ceux rencontrés au cours de mon parcours, du lycée au master, et qui sont restés, malgré l'éloignement, malgré les années, des amis proches ! Merci à Julien, Thomas, François et Petouze.

Je ne peux finir sans remercier ma famille si chère à mes yeux. Papa, Maman, c'est grâce à vous, votre présence et votre éducation si on en est arrivés là. Merci à ma sœur, ta chanson restera à jamais gravée dans nos mémoires, à nos loulous Automne & Malo et leurs spectacles de Hip Hop, à mon beau Fred, on attend toujours la chanson de Clauclau ! Et puis merci à ma belle famille, ou devrais-je dire ma famille depuis ce formidable 22 août 2015. Pour terminer, un grand merci à toi Maryline, car c'est finalement toi qui a réussi à me convaincre de m'inscrire pour la première fois (même si tu m'as fait abuser de ce mauvais vin tunisien...), et qui m'a remotivé tous les ans lorsqu'il fallait se ré-inscrire...Merci d'avoir eu la brillante idée de faire coïncider nos préparatifs de mariage avec la fin de rédaction...ah ben non ça c'était mon manque d'organisation...Au final on s'en est bien sortis !

MERCI.

Table des matières

Introduction générale	1
I Etat de l'art sur la durabilité des piles à combustibles PEM	5
I.1 Introduction aux systèmes piles à combustible de type PEMFC	6
I.1.1 Fonctionnement d'une pile PEMFC	6
I.1.2 Caractéristiques électrochimiques	7
I.2 Les composants de la pile	9
I.2.1 Les plaques bipolaires (PBP)	10
I.2.2 Les joints de plaque	11
I.2.3 Le cœur de pile (AME)	11
I.2.4 Les couches de diffusion des gaz (GDL)	11
I.2.5 Les couches actives	13
I.2.6 La membrane	15
I.3 Vieillessement et dégradation des cœurs de pile	20
I.3.1 Mécanisme de dégradation des couches actives	20
I.3.2 Dégradation de la membrane	25
I.3.3 Mécanisme de dégradation des joints	37
Conclusions	38
II Matériaux & Méthodes Expérimentales	51
II.1 Piles à combustible Axane	52
II.1.1 Système EVOPAC™	52
II.1.2 Cellule Axane	52
II.2 Matériaux	53
II.2.1 Assemblage Membrane Electrodes (AME)	53
II.2.2 Membranes	54
II.3 Techniques expérimentales : mesures macroscopiques	55
II.3.1 Test de fuite <i>in situ</i> par perte de pression	55
II.3.2 Test de fuite <i>ex situ</i> par bubble mapping	55
II.3.3 Test de fuite <i>ex situ</i> par caméra infrarouge	56

II.3.4	Test de fuite électronique <i>ex situ</i> par caméra infrarouge	57
II.3.5	Mesures de relaxométrie	57
II.3.6	Mesures morphologiques : calcul d'épaisseur	59
II.4	Techniques expérimentales : mesures microscopiques	61
II.4.1	Spectroscopie Mécanique Dynamique (DMA)	61
II.4.2	Analyses thermogravimétriques couplées à la spectro- métrie de masse (ATG/SM)	62
II.4.3	Caractérisation mécanique par traction	63
II.4.4	Spectroscopie Infrarouge (FTIR)	64
II.4.5	Analyse par dispersion de rayonnement X (EDX)	65
II.5	Présentation des données	65
III Understanding the Degradation of MEA in PEMFC : Defi- nition of Structural Markers and Comparison between La- boratory and On-site ageing		
		69
	Introduction	71
III.1	Materials and methods	72
III.1.1	Materials and fuel cells ageing tests	72
III.1.2	Accelerated laboratory ageing test	72
III.1.3	Real applications " <i>on-site</i> " ageing	74
III.1.4	<i>ex situ</i> postageing MEA characterization	74
III.2	Results and discussions	76
III.2.1	Microscopic scale: Thickness evolution	76
III.2.2	Macroscopic scale: Mechanical properties of MEA	77
III.2.3	Molecular scale: Main relaxation temperature evolution	80
III.2.4	Molecular scale: thermal degradation of the MEA	81
	Conclusions	85
IV Understanding Membrane Failure in PEMFC : Comparison of Diagnostic tools at different Observation Scales		
		91
	Introduction	92
IV.1	Materials and methods	93
IV.1.1	Materials and fuel cell ageing	93
IV.1.2	Stack leakage	94
IV.1.3	<i>in situ</i> Relaxometry	94
IV.1.4	Infrared thermography	94
IV.2	Results and discussions	95
IV.2.1	Stack leakage	95
IV.2.2	<i>in situ</i> Relaxometry	96
IV.2.3	Infrared thermography	97
IV.3	Validations & Limitations	100
IV.3.1	Defective Cell Identification	100
IV.3.2	Targeted Membrane Characterization	102
IV.3.3	Limitations	102

Conclusions	104
V <i>in situ</i> quantification of electronic short circuit in PEMFC stack	111
Introduction	112
V.1 Materials and methods	113
V.1.1 Self-discharge measurement	113
V.1.2 Infrared imagery (under H_2 or under voltage)	114
V.1.3 Optical Microscopy	115
V.2 Results and discussions	115
V.2.1 Fresh MEA - possible reasons for electrical short-circuit	115
V.2.2 Electronic short-circuit resistance ($R_{elec-sc}$) calibration	117
V.2.3 Effect of ageing on $R_{elec-sc}$	121
Conclusions	125
VIPFSA Membrane Degradation in The Hydrogen Inlet Region	131
Introduction	132
Part A	133
VI.1 Materials and methods	135
VI.1.1 Fuel cell ageing	135
VI.1.2 Leak tests protocols	135
VI.1.3 Segmented cell protocol	136
VI.1.4 Sample preparation for optical imagery	137
VI.1.5 Macroscopic membrane thickness measurement	137
VI.2 Results and discussions	138
VI.2.1 Fuel cell end of life state of health	138
VI.2.2 H_2 inlet / Air outlet top view degradation analysis	142
VI.2.3 H_2 inlet/Air outlet cross-section degradation analysis	144
Conclusions	151
Part B	154
VI.3 Materials and Methods	154
VI.3.1 FTIR Spectroscopy	154
VI.3.2 EDX analysis	154
VI.3.3 TGA measurements	154
VI.3.4 Sampling areas	154
VI.4 Results and Discussions	155
VI.4.1 Mapping degradation	155
VI.4.2 Subgasket degradation	161
VI.4.3 Membrane ageing	166
Conclusion générale	181
Annexe 1	189

Introduction générale

A quelques mois de l'ouverture de la Conférence de Paris sur le climat, nul ne peut encore ignorer et réfuter la lente dérive écologique que nous subissons et alimentons. Il suffit d'observer le nombre croissant ces dernières années des journées alertes pollution. L'industrialisation lourde, le bâtiment et plus particulièrement le transport sont des secteurs qui se doivent d'apporter un maximum d'engagement, de réflexion et d'innovation pour lutter contre le réchauffement climatique et réduire les émissions de gaz à effets de serre. Dans ce but, de nombreuses technologies alternatives au tout nucléaire ou énergies fossiles ont vu leur développement et intérêt grandir au cours de ces vingt dernières années. Parmi elles, nous pouvons citer le photovoltaïque, l'éolien, le stockage d'énergie, les batteries et supercapacités ou encore les piles à combustibles. Ces dernières se déclinent en plusieurs catégories selon la puissance requise. Six catégories peuvent être répertoriées : les piles à combustible alcalines (AFC), à membrane échangeuses de protons (PEMFC), à méthanol direct (DMFC), à acide phosphorique (PAFC), à carbonate fondu (MCFC) ou encore à oxyde solide (SOFC). Au cours de cette étude nous nous sommes plus spécifiquement intéressés aux piles PEMFC fonctionnant à basse température et développant des puissance moyennes de l'ordre de 2kW pour des applications stationnaires. Les piles PEMFC convertissent une énergie électrochimique en énergie électrique à partir de deux réactifs, le dioxygène de l'air et le dihydrogène. A son avantage, l'eau et la chaleur sont les seuls produits issus des réactions de combustion. Ces réactions sont mises en œuvre aux deux électrodes composant le cœur de pile. A l'anode (le pôle négatif), l'oxydation du dihydrogène (H_2) sur le catalyseur donne naissance à deux protons H^+ et deux électrons e^- . Ces protons sont acheminés vers le côté cathodique au travers un électrolyte (membrane polymère), tandis que les électrons passent par un circuit extérieur générant ainsi le courant électrique. A la cathode (le pôle positif), une réduction s'opère entre les protons, les électrons et le dioxygène de l'air pour former de l'eau. Ce

principe de fonctionnement et ces réactions simples cachent pourtant une réelle complexité qui se répercute chez tous les acteurs :

- ◊ les fabricants de pile : avec la conception et le développement de systèmes fiables et au fonctionnement homogène ;
- ◊ les fournisseurs des cœurs de pile : avec le choix des matériaux les plus performants et durables ;
- ◊ les scientifiques : avec la complexité d'analyse de matériaux multicouches hétérogènes.

La difficulté de maîtriser l'ensemble des paramètres de cette chaîne a un impact non négligeable sur la durabilité de ces systèmes. La durabilité des matériaux des cœurs de pile est en effet, un des freins majeurs au déploiement de cette technologie. Le cœur de la pile également appelé AME (Assemblage Membrane Electrode) est un complexe multicouche constitué de couches de diffusion des gaz (GDL), de couches catalytiques anodique et cathodique (un support carboné, un catalyseur et un liant polymère) et d'une membrane polymère échangeuse de protons. La dégradation prématurée du catalyseur réduit les possibilités de conversions électrochimiques aux électrodes provoquant une diminution des performances globales de la pile. La membrane échangeuse de protons est quant à elle soumise à de nombreuses contraintes mécanique, thermique, hydrique ou encore chimique. Ces contraintes sont susceptibles de conduire à la formation de micro-perforations/déchirures ne permettant plus à la membrane d'assurer son rôle de barrière aux gaz et aux électrons. Au voisinage de ces ruptures, le crossover des gaz crée un potentiel mixte pouvant inverser le potentiel de la cellule et à terme arrêter définitivement la pile. Les études sur ce sujet ont été et restent nombreuses, ce qui montre le chemin encore à parcourir pour atteindre les objectifs de durée de vie visés par des organismes tels le DOE (Department of Energy). Les études à ce sujet sont parfois controversées notamment à cause des protocoles de vieillissement utilisés qui ne reflètent pas nécessairement les situations réelles, et un grand débat est toujours d'actualité pour harmoniser ces protocoles. Bien que notre culture de laboratoire nous pousserait à alimenter ce débat et à proposer des modèles prédictif de vieillissement, nous avons au contraire choisi une orientation en relation plus directe avec l'application industrielle.

En effet, fort d'un partenariat depuis plus de dix ans avec Axane, société Grenobloise et fabricant de systèmes PEMFC pour des applications stationnaires, nous avons pu au travers de nombreux programmes de recherche, mettre en commun nos approches et savoir faire afin d'optimiser la performance et la durabilité des PEMFC. Au travers divers vieillissements laboratoires et terrains en conditions réelles d'opération (jusqu'à 13000 heures de fonctionnement), nous avons contribué, grâce à une approche multi-échelle,

à comprendre des mécanismes de dégradation mis en jeu au sein de ces systèmes dans le but d'optimiser et d'apporter certains éléments de réponse dans leurs futurs choix de développement.

Ce manuscrit retrace l'évolution de notre approche de l'étude du vieillissement de matériaux complexes. Après une bibliographie généraliste sur la pile à combustible et la dégradation des membranes échangeuse de protons et d'une partie "matériaux et méthodes", ce manuscrit s'articulera autour de 4 chapitres :

Le premier chapitre portera sur notre première approche expérimentale du vieillissement des cœurs de pile, du micro au macroscopique. Des marqueurs structuraux, parfois originaux, ont été définis au travers différentes techniques de caractérisation et comparés entre différents vieillissements en laboratoire et terrain. Cette étude, bien qu'aujourd'hui obsolète, reste néanmoins la base de notre réflexion menée dans les chapitres suivants.

Le deuxième chapitre porte sur une démarche d'analyse macroscopique initiée sur l'ensemble des AMEs issus des vieillissements. Bien que la qualité prévaut à la quantité, notre expérience nous a prouvé qu'une approche macroscopique et systématique était nécessaire voire indispensable pour appréhender les mécanismes de dégradation et les fortes hétérogénéités de vieillissement à la fois *inter-AME* mais également *intra-AME*. Ainsi des techniques d'analyse ont été développées dans notre laboratoire et par Axane et systématiquement utilisées avant, pendant et après vieillissement, soit un total d'environ 600 à 700 AMEs.

Le troisième chapitre porte sur l'étude spécifique d'une des techniques macroscopiques développée au laboratoire et intégrée "*in situ*" dans les systèmes Axane. Cette technique dite de "*relaxométrie*" consiste à brièvement charger la capacité de double couche (C_{dc}) à l'interface couche active/membrane et de mesurer l'autodécharge en circuit ouvert (décharge non forcée). La vitesse d'autodécharge est gouvernée par une résistance de fuite électronique au travers la membrane. En calibrant les vitesses de décharge à l'aide de résistances connues, nous avons mis au point un moyen rapide de calculer la résistance de court-circuit électrique créé lors de la déchirure d'une membrane. En collaboration avec Axane, l'intégration de cette mesure a été possible dans leur système et des mesures ont été réalisées au cours d'un vieillissement. Ces mesures ont permis de valider la mesure mais également de suivre l'évolution des déchirures de membrane au cours de ce fonctionnement.

Le quatrième chapitre sera divisé en deux parties. La première s'articule autour d'une des mesures les plus simples à utiliser pour quantifier le

vieillessement : l'épaisseur. Ce paramètre est utilisé dans de nombreuses études sur la dégradation, cependant, la majorité des mesures est réalisée à partir d'échelles d'analyse trop petites (généralement à partir d'imageries MEB). Ainsi, à partir des résultats du chapitre 2, nous avons concentré notre attention sur une zone favorable à la dégradation des membranes : l'entrée d'H₂ sec. A partir de centaines d'images obtenues par Microscopie Optique, nous avons mis au point une méthode originale de mesures précises et systématiques d'épaisseur sur des distances d'analyse extrêmement importantes (>1.5cm). A partir de cette méthodologie, nous avons pu cibler très précisément la zone spécifique de dégradation ainsi que le côté où s'amorce la dégradation chimique. La deuxième partie se concentre sur des caractérisation physico-chimiques dans la zone d'entrée d'hydrogène. A partir de ces mesures macroscopiques, nous avons ciblé les réelles zones d'intérêt pour comprendre comment se dégrade la membrane. Ainsi, nous avons identifié la perte après 13000 heures des pièges à radicaux présents initialement dans la membrane. Nous avons également identifié la dégradation d'un élément souvent sous-étudié, le subgasket, qui dans un milieu fortement acide et pour des durées de fonctionnement élevées, se dégrade et contamine la membrane.

Ce manuscrit est avant tout le fruit d'une longue et riche collaboration académique et industrielle. Il retranscrit parfaitement l'évolution de notre démarche d'analyse des cœurs de pile réalisée au cours de ces dernières années.

Chapitre I

Etat de l'art sur la durabilité des piles à combustibles PEM

Les études sur les piles à combustibles ont été riches en publications ces quinze dernières années. Cette première partie a pour objectif de synthétiser les travaux sur la dégradation des piles de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

Cette bibliographie s'articulera autour de trois parties :

- ◇ la première partie est consacrée au principe de fonctionnement de la pile à combustible
- ◇ la deuxième partie détaillera les différents constituants, du stack à la membrane
- ◇ enfin, la troisième et dernière partie traitera du vieillissement des cœurs de pile et leurs moyens de caractérisation

I.1 Introduction aux systèmes piles à combustible de type PEMFC

I.1.1 Fonctionnement d'une pile PEMFC

Les piles à combustible de type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) sont des cellules électrochimiques convertissant une énergie chimique en énergie électrique. Ces cellules sont principalement composées de deux électrodes où se produisent les réactions électrochimiques (une oxydation à l'anode, et une réduction à la cathode), séparées par un isolant électrique, également conducteur protonique : l'électrolyte. La figure I.1 résume le principe de fonctionnement d'une cellule élémentaire.

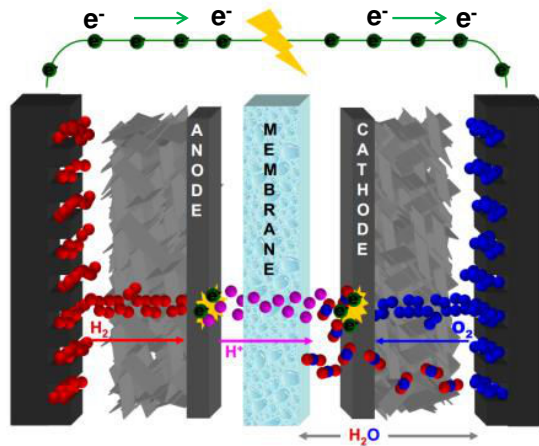
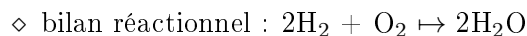
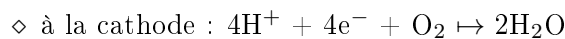
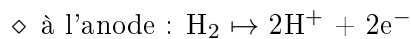


Figure I.1: Principe de fonctionnement de la pile à combustible de type PEMFC^[1]

La pile est alimentée côté anodique par un flux gazeux de dihydrogène (H_2) et par un flux d'air ou de dioxygène (O_2) à la cathode. L'oxydation du H_2 à l'anode crée 2 protons (H^+) qui seront transportés côté cathodique à travers la membrane, 2 électrons (e^-) qui circuleront à travers un circuit extérieur, créant ainsi le courant électrique. À la cathode, les électrons se recombinent avec les protons pour réduire l' O_2 et former de l'eau. L'eau et la chaleur sont les deux produits issus de cette réaction. Les demi-réactions d'oxydo-réduction aux électrodes sont les suivantes :



I.1.2 Caractéristiques électrochimiques

L'oxydation de l'hydrogène par l'oxygène est la réaction principale mise en jeu dans la pile à combustible PEMFC. A l'équilibre et dans des conditions standards de température et pression, l'équation de Nerst s'exprime de la manière suivante^[2] :

$$E_{eq}(T, P_i) = E_0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2}(a_{O_2})^{1/2}}$$

où F est la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, et a_i est l'activité des espèces i . Pour les gaz, cette activité peut-être définie en connaissant la pression partielle P_i et la pression standard P^0 .

Cette équation permet de calculer une valeur théorique de différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode à oxygène et celui de l'électrode à hydrogène de 1.23V pour le couple O_2/H_2 . Dans les faits, cette réaction est soumise à un rendement énergétique. Le rendement théorique à 25°C est de 83%. En fonctionnement et sous l'application d'une intensité de travail, la tension de la pile s'écarte de l'équilibre théorique à cause de plusieurs phénomènes de pertes irréversibles. Ces pertes irréversibles sont principalement issues de trois composantes :

- ◇ la polarisation d'activation (η_{act})

La polarisation d'activation η_{act} intervient dans la région des basses densités de courant. Elle est principalement due aux cinétiques de réactions électrochimiques aux électrodes. Un phénomène de surtension nécessaire pour franchir la barrière d'activation se produit aux électrodes (Loi de Tafel). Lorsque la pile est en fonctionnement, le potentiel aux électrodes dérive de leur équilibre. Cette chute de potentiel aux faibles densités de courant, due aux pertes de polarisation aux électrodes, peut être notée :

$$\eta_{act} = \eta_{anode} - \eta_{cathode}$$

La réaction de l'oxygène étant plus lente que l'oxydation de l'hydrogène, la perte de tension aux faibles densités de courant est principalement gouvernée par la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode.

- ◇ la polarisation ohmique (η_{ohm})

Dans la gamme intermédiaire des densités de courant, la chute de potentiel est principalement provoquée par des résistances internes comme le contact électrique entre les différents composants et la résistance protonique de la

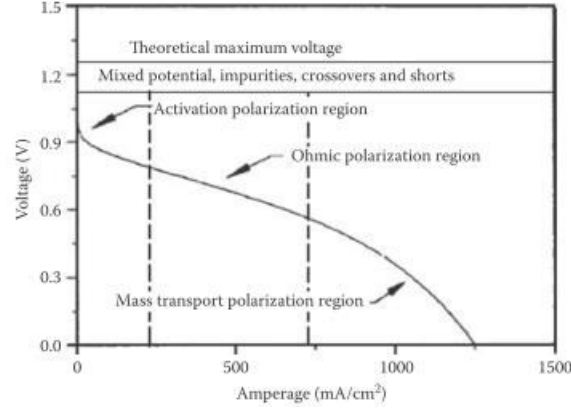


Figure I.2: Courbe de polarisation classique d'une pile PEMFC^[3]

membrane. Les résistances des électrodes suivent la loi d'*Ohm*. La perte ohmique s'exprime de la manière suivante :

$$\eta_{ohm} = i \times R$$

où i représente la densité de courant et R la résistance ohmique totale. Dans cette région, le potentiel de la cellule est linéairement dépendant de la densité de courant. La résistance protonique de la membrane intervient majoritairement dans la perte ohmique totale.

◇ la polarisation de concentration (η_{conc})

Dans la région des fortes densités de courant, le potentiel de la pile décroît très rapidement car la vitesse de transfert des réactifs est plus faible que la vitesse des réactions. Ces pertes peuvent également être appelées perte de transport et sont principalement des problèmes convectifs ou diffusifs. Les phénomènes de convection se retrouvent dans le transport des liquides (évacuation de l'eau dans les canaux) tandis que la diffusion intervient plutôt dans le transport des gaz dans les couches de diffusion. Par conséquent, aux fortes densités de courant, la limitation de transfert de masse est gouvernée à la cathode par un noyage de l'électrode liée à la grande quantité d'eau produite, et à l'anode par un assèchement du liant ionomère empêchant ainsi le transfert des protons. La différence de potentiel produite par une variation de concentration à l'électrode est ainsi appelée la polarisation de concentration η_{conc} et s'exprime par la relation suivante:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_l}\right)$$

où i_l est le courant limite de diffusion et i le courant traversant la pile.

La tension de la cellule U est ainsi mesurée par la soustraction du potentiel théorique ΔE_{th} par les différentes pertes η :

$$U_{cell} = \Delta E_{th} - (\eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc})$$

La tension de la pile est généralement présentée en fonction de la densité de courant^[3]. Les différentes pertes décrites ci-dessus apparaissent sur la courbe de polarisation suivante (cf. figure I.2). La tension théorique en circuit ouvert (OCV) de 1.23 V n'est pas accessible à cause de réactions parasites et de la perméabilité non nulle aux gaz de la membrane. En pratique, la tension à l'OCV se situe entre 0.9 et 1 V.

I.2 Les composants de la pile

Selon les besoins en puissance de la pile, les constructeurs agissent sur deux paramètres : la surface active de la cellule élémentaire et le nombre de cellules. Sachant que la tension maximale réelle d'une cellule est d'environ 1 V, les cellules élémentaires sont mises en série afin d'obtenir la tension désirée. Cet empilement de cellule est appelé *stack*. Une vue éclatée d'un stack, d'une cellule élémentaire et d'un cœur de pile est présentée sur la figure I.3.

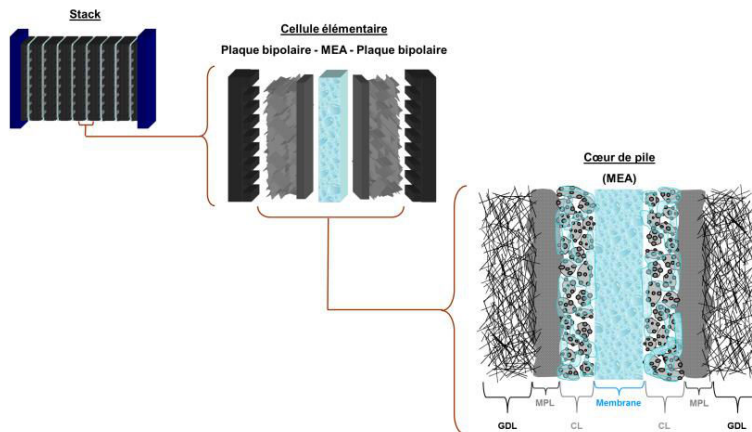


Figure I.3: Représentation schématique d'un stack et des composants de la cellule élémentaire^[1]

Chacune des cellules est constituée de deux plaques bipolaires (PBP), de joints de plaques permettant d'éviter la fuite des gaz vers l'extérieur, et d'un assemblage membrane/électrodes (AME). L'AME est composé de deux couches de diffusion des gaz (GDL), deux couches microporeuses (MPL), deux couches actives (CL) et une membrane.

I.2.1 Les plaques bipolaires (PBP)

Les plaques bipolaires ont pour mission de distribuer les réactifs aux électrodes sur l'ensemble de la surface active, mais aussi de collecter le courant généré, d'assurer le maintien mécanique du stack, de faciliter la gestion et l'évacuation de l'eau, de faciliter la gestion thermique du stack, de séparer chaque cellule d'un stack et de résister à l'environnement corrosif de la pile^[4,5]. Les matériaux généralement utilisés dans la fabrication des plaques sont de trois sortes^[6] :

- ◇ le graphite, assurant une conductivité électrique élevée mais présentant une certaine fragilité mécanique;
- ◇ les aciers inoxydables, possédant d'excellentes propriétés électriques et mécaniques, ainsi qu'un procédé de fabrication adapté à la production de masse par matricage, mais ne montrant qu'une faible résistance à la corrosion et une résistance de contact électrique élevée;
- ◇ les matériaux composites carbone/polymère permettant d'associer la facilité de mise en œuvre des matériaux polymères renforcés par des charges carbonées (fibres de carbone, graphite, noir de carbone, nanotubes de carbone, etc...) tout en assurant une résistance élevée à la corrosion^[5,7,8].

Les plaques se caractérisent également par la géométrie des canaux gaz qui ont leur importance sur le fonctionnement optimal de la pile. Différentes configurations de géométries sont présentées sur la figure I.4^[9] :

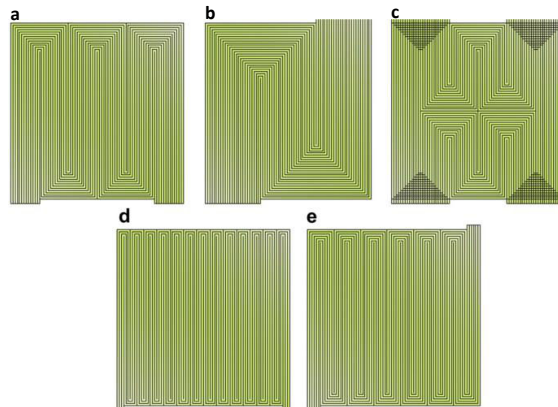


Figure I.4: Possibles géométries des canaux des plaques PBL

Mason *et al.*^[10] ont ainsi mis en évidence que les canaux en forme de serpent permettent d'obtenir les meilleures performances en pile.

I.2.2 Les joints de plaque

Afin d'assurer l'étanchéité des demi compartiments de chaque cellule, des joints sont positionnés de chaque côté de l'AME. Un subgasket recouvre généralement la membrane pour éviter le contact direct avec le joint et ralentir la dégradation d'un de ces deux éléments. Le joint peut également permettre la mise en position des cellules et permettre le contrôle de la déformation sur l'AME. La nature des joints peut être de deux types : des joints souples en élastomère PDMS ou EPDM, ou des joints rigides (PTFE)^[11].

I.2.3 Le cœur de pile (AME)

L'assemblage membrane/électrodes (AME) ou cœur de pile est un composant hétérogène constitué de 5 couches (GDLs, membrane, couches actives). On distingue généralement deux modes d'assemblage des AMEs : CCB (catalyst Coated Backing) ou CCM (Catalyst Coated Membrane)^[6,12,13]. Le procédé CCB consiste à déposer la couche active sur les couches de diffusion des gaz (GDL) pour ensuite presser ces GDE (GDL+électrodes) sur la membrane. Le procédé CCM est réalisé en déposant tout d'abord la couche active directement sur la membrane ou par procédé "decal cast"^[12-14]. Une fois l'électrode déposée sur la membrane, les couches de diffusion sont pressées à chaud sur la membrane. L'étape de pressage, pour les procédés CCB ou CCM s'opère à des températures proches de la transition vitreuse de la membrane pour favoriser le contact aux interfaces. Une étude comparative entre CCM et CCB réalisée par Tang *et al.*^[15] montre qu'à chargement identique en catalyseur, le procédé de type CCM présente une surface active plus importante. Ce procédé tend à devenir le procédé le plus utilisé pour la mise en forme des AMEs car le taux de platine utilisé est plus faible à propriétés identiques.

I.2.4 Les couches de diffusion des gaz (GDL)

Les couches de diffusion des gaz sont principalement constituées d'un tissu carboné poreux d'une épaisseur de 100 à 300 μm , sur lequel est déposé un agent hydrophobe de type PTFE, dans le but d'éviter le noyage des électrodes^[16]. Les principales caractéristiques d'une GDL sont énumérées ci-dessous^[17] :

- ◇ **perméabilité aux gaz** : acheminer l' H_2 et l' O_2 nécessaires aux réactions électrochimiques à travers les canaux gaz de la PBP (plaque bipolaire) vers les couches actives de l'AME;
- ◇ **perméabilité à l'eau** : évacuer l'eau produite au niveau des couches

actives vers les canaux gaz de la PBP;

- ◇ **conductivité électrique** : transporter les électrons issus des sites de réactions électrochimiques vers les PBP;
- ◇ **conductivité thermique** : évacuer la chaleur produite au niveau des couches actives vers les PBP;
- ◇ **résistance mécanique** : maintenir la membrane et atténuer les effets liés à la géométrie spécifique des dents/canaux.

Le principal élément constitutif de la GDL est la fibre de carbone qui est fabriquée sous forme de tissus, de papiers ou de feutres. La figure I.5 montre la structure de différentes GDLs, observées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)^[18].

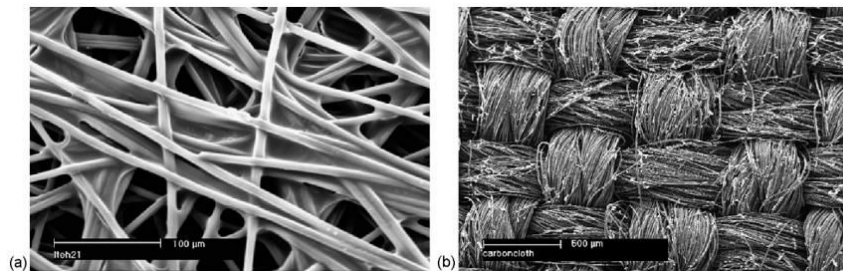


Figure I.5: Photographies MEB d'un papier de carbone (a) et d'un tissu de carbone (b)^[18]

Il a été mis en évidence que le tissu de carbone possédait de meilleures performances par rapport au papier pour des densités de courant élevées^[19]. La grande tortuosité du papier carbone limite le transport des réactifs en conditions sèches, mais dans ces conditions, il retient une plus grande quantité d'eau améliorant ainsi l'hydratation de la membrane^[18]. Le papier carbone reste donc une alternative intéressante car son coût est plus faible et le dépôt de la MPL plus aisé^[20].

La porosité de ces matériaux est élevée (de l'ordre de 80%). La taille des porosités peut varier entre 10 et 30 μm au sein d'une même GDL. Pour renforcer leur caractère hydrophobe, les fibres sont imprégnées de PTFE (5 à 35% en masse) et ainsi faciliter l'évacuation de l'eau vers les canaux des PBP^[21,22].

La couche microporeuse (MPL) est composée de noir de carbone et de PTFE et permet de faire la transition entre les GDLs et les couches actives. Les pores de cette couche sont de petites tailles (0.01-15 μm)^[23-25]. L'ajout de cette couche permet :

- ◇ d'améliorer la gestion de l'eau en créant un gradient de porosité;
- ◇ d'optimiser les contacts électriques;
- ◇ d'éviter la perforation de la membrane par les fibres de carbone.

Deux études ont clairement montré que les performances sont globalement améliorées avec l'ajout d'une MPL^[26, 27].

La MPL est différente de la GDL de part sa structure plus granuleuse et dense comme le montrent les clichés MEB de la figure I.6^[20].

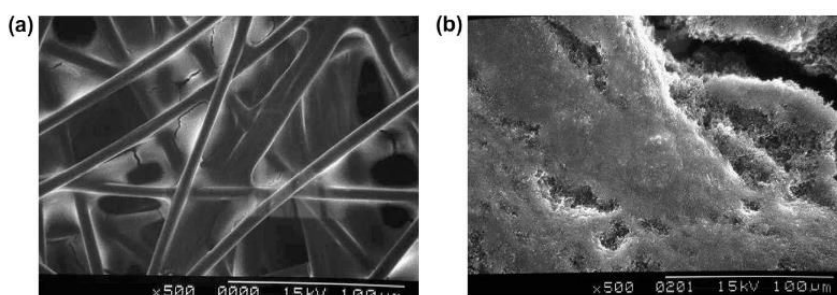


Figure I.6: Clichés MEB d'une GDL : a) sans MPL; b) avec MPL^[20]

I.2.5 Les couches actives

Les couches actives (anodique et cathodique) sont positionnées entre la GDL/MPL et la membrane. Ce sont des couches minces de l'ordre de 8 à 15 μm et sont le siège des réactions électrochimiques de la pile. Elles sont composées de trois éléments :

- ◇ un catalyseur;
- ◇ un support carboné;
- ◇ du ionomère.

Pour un fonctionnement optimal, ces trois éléments doivent être présents simultanément sur un même site comme schématisé sur la figure I.7^[1].

Les électrodes sont des matériaux poreux de fabrication et de composition extrêmement variées^[6, 14, 28, 29]. Deux types d'électrodes sont principalement rencontrés. Le premier, de type "PTFE-bound" consiste à former une suspension à base de PTFE et de poudre de Pt/C qui sera ensuite déposée sur la GDL^[30, 31]. Le deuxième, de type "thin-film" est formé d'une encre à base d'une solution de liant ionomère (souvent Nafion[®]) dans laquelle est ajouté

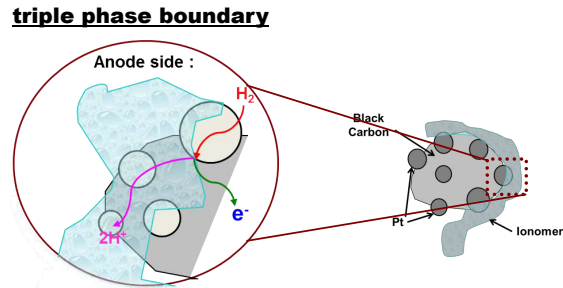


Figure I.7: Zone du "point triple" d'une électrode, nécessaire pour réaliser les réactions électrochimiques^[1]

du Pt/C. Cette dernière méthode possède une distribution plus homogène de polymère augmentant ainsi les zones actives de l'électrode^[32,33].

Catalyseur

Le catalyseur le plus couramment utilisé est le platine (Pt) du fait de sa faible surtension d'activation. Un contrôle parfait de la dispersion et de la morphologie des catalyseurs est indispensable pour optimiser les performances de la pile. Les nanoparticules de catalyseur sont dispersées sur un support carboné possédant une grande surface spécifique. Une des voies de recherche dans le domaine de la catalyse est de réduire le chargement. Pour cela, différents supports ont été étudiés^[34,35], ainsi que différentes méthodes de préparation (pulvérisation, imprégnation, aérosol)^[14,36,37]. La contamination par le monoxyde de carbone (CO) est un problème majeur pour les catalyseur de type Pt/C lors de l'utilisation d'hydrogène issu de reformages d'hydrocarbures^[38]. Pour pallier à ces difficultés, des alliages binaires de type Pt/Co, Pt/Ru, Pt/Ni, Pt/Mn^[6,39,40], ou encore tertiaires de type Pt/Ru/(Mo, Co, Cr) ont également été développés^[6]. Toutefois ces alliages souffrent encore d'un manque de stabilité en fonctionnement provoquant la disparition de l'un des éléments et la formation de particules creuses^[41,42].

Le liant ionomère

Le liant ionomère des électrodes est un co-polymère thermoplastique possédant un pourcentage de groupement ionique faible (moins de 15%). Il a pour rôle de lier le catalyseur à la membrane et d'acheminer les protons des sites anodiques vers la membrane ou de la membrane vers les sites cathodiques. La nature des ionomères utilisés dans les piles PEMFC est de même type que les membranes, c'est à dire des acides perfluorosulfonés (PFSA). Le principal ionomère utilisé est le PFSA avec de longues chaînes latérales (LSC : long

side chain) de type Nafion[®][6, 14]. D'autres types de ionomère ont également vu le jour notamment les PFSA à chaînes latérales courtes (SSC : short side chain) Aquivion[®][43-45] ou encore à chaînes latérales multi-acide[46]. Ces types de ionomère obtiennent de meilleures performances à haute densité de courant ($>1 \text{ A.cm}^{-2}$) dans des conditions humides et à plus faible température. Malgré un faible taux de chargement, ce dernier peut fortement impacter les performances de la pile en modifiant la perméabilité aux gaz, la conductivité protonique et l'accès aux sites catalytiques. En effet, l'augmentation du taux de chargement a pour effet d'obstruer les pores de l'électrode et de diminuer l'activité électrochimique[47, 48]. Ainsi un optimum en chargement doit être trouvé pour obtenir le meilleur fonctionnement de la cellule comme le montre la figure I.8[49-51].

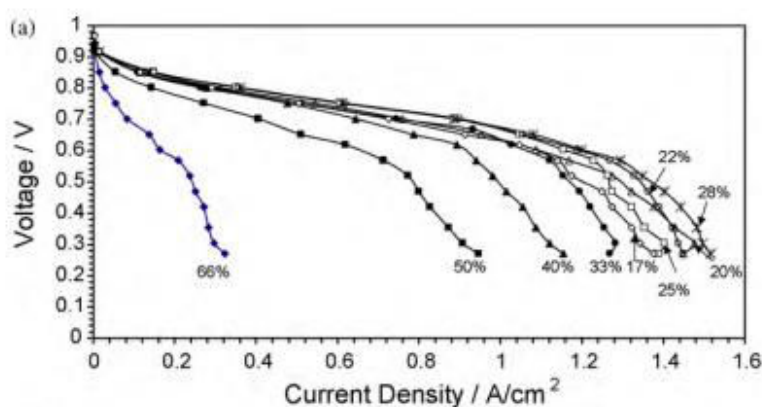


Figure I.8: Courbe de polarisation en fonction du taux de chargement en Nafion[®][51]

Selon les différentes études[48, 49, 51], le taux optimal de chargement en ionomère serait de l'ordre de 25 à 35%. Ce faible taux de chargement renforce la complexité d'étudier et caractériser physico-chimiquement cet agent liant après vieillissement.

I.2.6 La membrane

La membrane électrolyte d'une pile PEMFC est un film de polymère d'épaisseur comprise entre 10 à 100 μm . Les principales caractéristiques attendues d'une membrane sont :

- ◇ **conducteur protonique** : la conductivité protonique doit être la plus élevée possible ($\approx 100 \text{ mS.cm}^{-1}$) afin de limiter la résistance ohmique liée à la conduction des protons;
- ◇ **isolant électrique** : la membrane doit être isolante électriquement

pour éviter de court-circuiter l'anode et la cathode^[52];

- ◇ **bonnes propriétés mécaniques** : la durée de vie de la membrane est directement gouvernée par ses propriétés mécaniques et sa résistance à la déchirure^[53]. Les contraintes mécaniques au sein d'une cellule sont importantes et de différentes natures (cisaillement, élongation, fatigue) et sous différentes conditions de température, humidité, pression;
- ◇ **imperméable aux gaz** : la membrane doit empêcher le crossover des gaz dans les compartiments opposés afin d'éviter toute réaction de combustion entre l'hydrogène et l'oxygène, source de dégradation chimique et thermique;
- ◇ **chimiquement stable** : la membrane doit être résistante aux attaques chimiques liées à la formation de radicaux oxygénés.

La migration des protons est assurée par des groupements conducteurs protoniques de type sulfonique ($-\text{SO}_3\text{H}$), sulfonylimide ($-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$) ou phosphonique ($-\text{PO}_3\text{H}_2$). Les membranes sont principalement caractérisées par leur masse équivalente (Equivalent Weight : EW). Cette grandeur correspond à la quantité de polymères nécessaire pour neutraliser une base équivalente. Elle est liée à la capacité d'échange ionique (CEI), exprimée en milliéquivalents par gramme de matière sèche (meq.g^{-1}), par la relation : $\text{EW}=1000/\text{CEI}$. Le matériau de référence dans les membranes pour PEMFC reste actuellement le Nafion[®] issu de la chimie du fluor. Ces membranes ont été développées dans les années 70 (N117). Actuellement, il est possible de trouver différentes formulations en fonction des épaisseurs, des résistances ohmiques, du renfort (N115, N112, N111, XL-100). L'inconvénient majeur de ce matériau reste son besoin d'hydratation permanente pour obtenir une bonne conduction protonique. En effet, celle-ci est fortement dépendante des conditions de température et d'humidité^[54,55]. De plus, avec une température de transition vitreuse avoisinant les 110 à 125°C, ces membranes ne sont pas adaptées pour une utilisation dans des piles fonctionnant à haute température ($> 90^\circ\text{C}$).

Membranes perfluorées sulfoniques : types et structures

Les membranes de type PFSA chaînes latérales longues possèdent dans leur structure une composante hydrophobe (squelette fluoré) et une composante hydrophile (greffon sulfonique). Les domaines hydrophobes vont assurer la stabilité dimensionnelle et la stabilité face aux attaques chimiques^[56] tandis que les domaines hydrophiles vont eux assurer la conduction protonique. Plusieurs modèles morphologiques ont été proposés notamment celui de Kreuer^[57]. Ce modèle suppose que la microstructure du Nafion[®] est

organisée en trois régions : une zone cristalline contenant des chaînes fluorocarbonées, une zone amorphe et une zone hydrophile comportant les agrégats ioniques et l'eau absorbée. Un autre modèle proposé par Rubatat *et al.*^[58] repose sur une structure ressemblant à des agrégats fibrillaires (rubans) disposés parallèlement. Une représentation schématique de ces deux modèles est reportée sur la figure I.9.

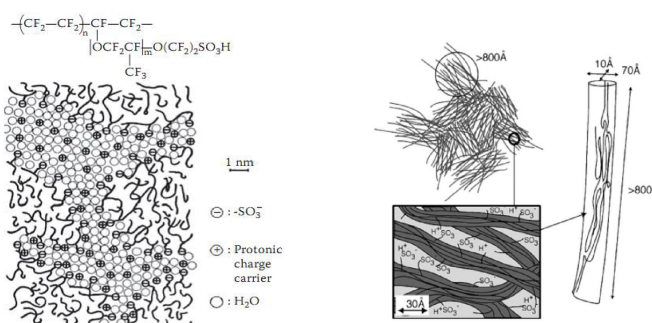


Figure I.9: Structure du Nafion : a) modèle de Kreuer^[57]; b) modèle de Rubatat^[58]

En 2007, un nouveau modèle a été proposé par Schmidt-Rohr & Chen^[59]. Il s'agit d'une structure de type "peigne" ou "comb-like" qui comprend un réseau de canaux d'eau parallèles entouré de chaînes latérales partiellement hydrophiles. A 20% en volume d'eau, le diamètre des cylindres est compris entre 1.8 et 3.5 nm avec une moyenne de 2.4 nm. Ce modèle tient compte de la variation de la diffusion des rayons X observée en fonction de la quantité d'eau et peut expliquer les propriétés anisotropiques et mécaniques de la membrane. La figure I.10 schématise la structure de ce modèle.

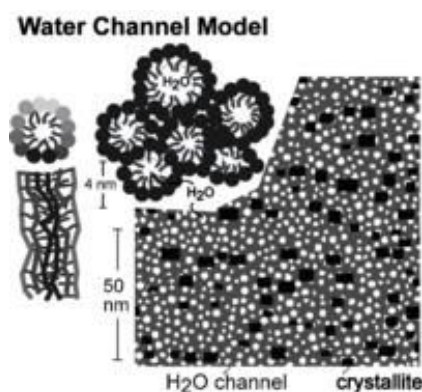


Figure I.10: Structure en peigne du Nafion[®]^[59]

Ce dernier modèle a été plus récemment critiqué par Kreuer & Portale^[60] car les conclusions ont été biaisées par une sous estimation importante de la fraction de volume d'eau déterminée expérimentalement (40 vol% contre

20 vol% initialement déterminé par Schmidt-Rohr & Chen). Ainsi, avec une si faible quantité d'eau, seul le modèle de cylindres parallèles permettait de fitter les données expérimentales. Par conséquent, Kreuer & Portale ont proposé une morphologie semi-plate avec une organisation semi-lamellaire du squelette hydrophobe à une échelle locale comme le montre la figure I.11.

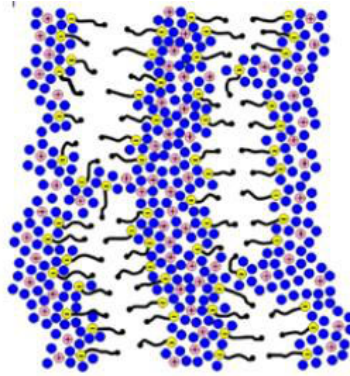


Figure I.11: Structure semi-plate proposée par Kreuer & Portale

Ainsi, une multitude de membranes commerciales ont été développées pour les piles PEMFC. Les membranes les plus utilisées peuvent se diviser en trois familles :

- ◇ les membranes perfluorosulfonées (PFSA) monocouche

Elles existent sous forme de chaînes longues (LSC tels que Nafion[®], Fumapem[®], Flemion[®] et Aciplex[®]^[61]), de type chaînes courtes SSC (Aquivion[®]^[62] ou encore à longueur de chaîne intermédiaire MSC (membrane 3M^[46]). Les structures chimiques de ces membranes sont présentées sur la figure I.12.

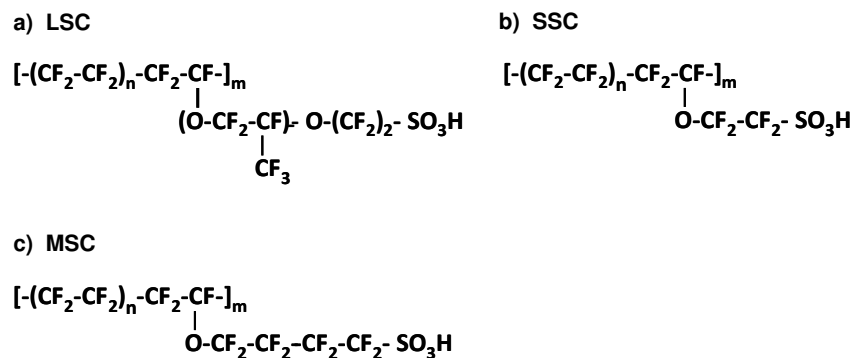


Figure I.12: Structure chimique des membranes PFSA : a) chaînes longues; b) chaînes courtes; c) chaînes intermédiaires

- ◇ les membranes perfluorosulfonées (PFSA) renforcées

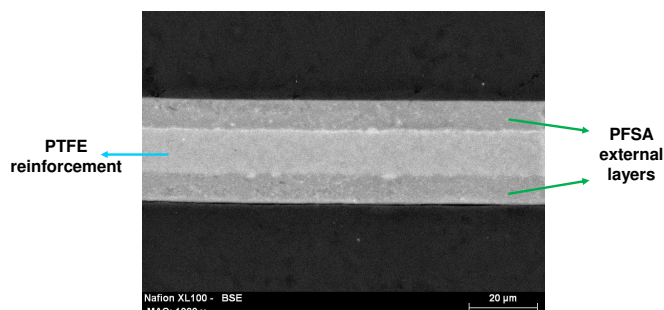


Figure I.13: Photographie MEB d'une membrane PFSA-renforcée XL100^[63]

La fabrication de membranes de faible épaisseur (jusqu'à $5 \mu\text{m}$) avec des propriétés mécaniques et chimiques acceptables, a été rendue possible par l'utilisation de matériaux renforçants tels que le polytétrafluoroéthylène poreux^[64-66] (figure I.13). En effet, ces membranes offrent de nombreux avantages à savoir une faible résistance, un faible coût et une amélioration de la gestion de l'eau pour les applications PEMFC. Le processus de fabrication est généralement composé de trois étapes : la première consiste à imprégner une matrice poreuse (PTFE) d'une solution ionomère/solvant ou ionomère/tensioactif ou ionomère/solvant/tensioactif. Cette imprégnation est suivie d'une étape d'évaporation et une autre de recuit pour éliminer les solvants résiduels et développer la morphologie du film. Les membranes renforcées PTFE sont commercialisées sous le nom de Goreselect[®] par W.L.Gore & Associates et plus récemment sous Nafion[®] XL par Dupont de Nemours^[67].

- ◇ les membranes à chaînes latérales multi-acide (MASC)

Les membranes à chaînes latérales à multi-acide (MASC - Multi Acid Side Chain) telles que l'acide perfluoroimide sulfoné (PFIA) (figure I.14)^[46]. Ces nouvelles membranes permettent d'atteindre de très bons niveaux de conductivité avec des masses équivalentes faibles et un taux de cristallinité élevé.

Membrane alternatives

Face aux limitations des membranes PFSA, notamment pour un usage à des températures supérieures à 90°C , de nombreux travaux sont réalisés pour proposer des membranes dites alternatives. Parmi ces membranes, on peut citer les polymères aromatiques dits thermostables. Ces membranes possèdent d'excellentes propriétés mécaniques et de tenue thermique grâce à leur température de transition vitreuse (T_g) élevée. Les propriétés de con-

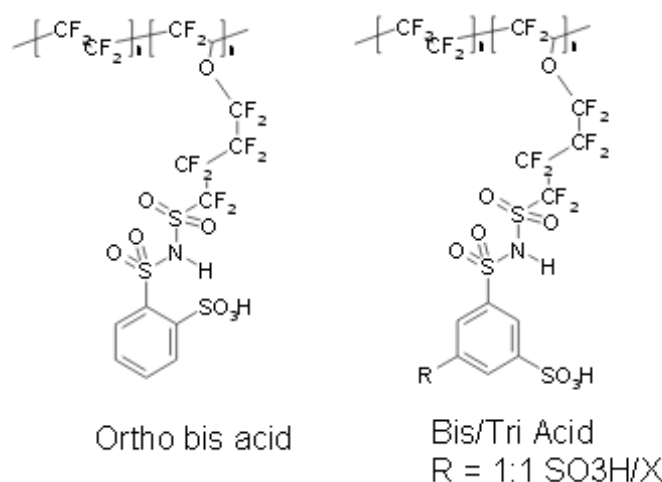


Figure I.14: Structure chimique des membranes MASC de 3M^[46]

duction sont apportées par des noyaux aromatiques sulfonés. Les polymères thermostables les plus couramment utilisés sont les polystyrènes (PS), les polyphénylènes (PPBP), les poly(étheréthercétones) (PEEK), les polyimides (PI) ou les poly(benzylimidazoles) (PBI)^[68-70].

I.3 Vieillessement et dégradation des cœurs de pile

Après avoir décrit les différents constituants de la pile, nous allons à présent décrire les mécanismes de dégradation des cœurs de pile. Les études sur le sujet sont nombreuses. Cela est dû d'une part, à la complexité d'étudier de tels matériaux, et d'autre part, aux nombreux modes de vieillissement possible des AME. Dans un premier temps, les études concernant la dégradation des couches actives seront abordées. La deuxième point traitera de la dégradation de la membrane (mécanique et chimique). Enfin, la dégradation des joints sera parcourue dans une troisième partie.

I.3.1 Mécanisme de dégradation des couches actives

L'électrode est composée de trois éléments : le catalyseur, le support carboné et un liant ionomère. Ces trois éléments subissent différentes modifications de structure au cours du vieillissement. Toutefois, ces trois éléments étant combinés, il est nécessaire d'étudier le comportement à long terme de l'ensemble de l'électrode.

Dégradation du catalyseur

Les polluants présents dans l'hydrogène ou l'air entraînent des chutes de performance réversibles^[71] ou irréversibles^[72]. Le Pt est sensible aux impuretés ioniques de type Cl^- , F^- , HSO_4^- ^[73,74]. La contamination de la pile par le CO_2 est également un facteur de perte de performance en provoquant une adsorption de CO à la surface du platine bloquant l'accès des réactifs sur les sites catalytiques^[73,75,76]. Au niveau des hauts potentiels de fonctionnement ($> 0.85 \text{ V}_{RHE}$), une passivation des particules de platine peut s'opérer^[77]. Au dessus de ce potentiel, des oxydes de platine se créent sous la forme PtO ou Pt_2O . La présence de ces oxydes de platine a été observée à la fois à l'anode et à la cathode par XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)^[78]. Cette passivation du catalyseur est une raison supplémentaire de perte de performance de la pile en empêchant l'adsorption des réactifs en surface de platine. Au cours du fonctionnement en pile, il a également été montré que les nanoparticules s'aggloméraient entre elles et pouvaient se désolidariser du support carboné, réduisant ainsi la surface active disponible (ECSA) et à long terme la diminution des performances de la pile^[79-82]. Deux mécanismes sont classiquement proposés concernant l'origine de l'agglomération : le mécanisme de coalescence et le mécanisme de murissement d'Ostwald (Ostwald ripening)^[74]. Le murissement d'Ostwald considère premièrement la dissolution de la particule de platine qui diffuse pour se redéposer sur une particule de plus grande taille. Le mécanisme de coalescence consiste à minimiser l'énergie de surface en agglomérant deux particules voisines pour n'en former qu'une de plus grande taille. Ce phénomène d'agglomération a été parfaitement mis en évidence par Nikkuni *et al.*^[83] au travers des mesures ILTEM permettant de réaliser des vieillissements de particules sur une grille TEM (Microscope Electronique à Transmission). Il est ainsi possible de réaliser des clichés avant et après vieillissement sur une zone identique (illustré sur la figure I.15).

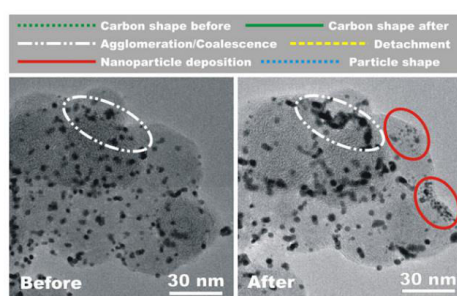


Figure I.15: Phénomène d'agglomération des particules après vieillissement (ILTEM)^[83]

La taille des particules de catalyseur se situe à l'échelle du nanomètre (2-3 nm). Cette échelle de taille est nécessaire pour atteindre une grande surface spé-

cifique^[84]. La dissolution des particules de catalyseur dépend en partie du potentiel aux électrodes ainsi qu'à un fonctionnement en cyclage^[79,85]. En effet, cycliser entre les régions d'oxydation et de réduction du catalyseur entraîne une dissolution plus rapide qu'un maintien long à un potentiel au dessus de la formation des oxydes^[86]. L'humidité est également un facteur de dégradation des catalyseurs. Dans des conditions de forte humidité, il a été observé l'agglomération et le grossissement des particules à la cathode^[87]. Ce phénomène s'accroît fortement lorsque l'humidité est augmentée de 20 à 70% comme le montre la figure I.16^[88].

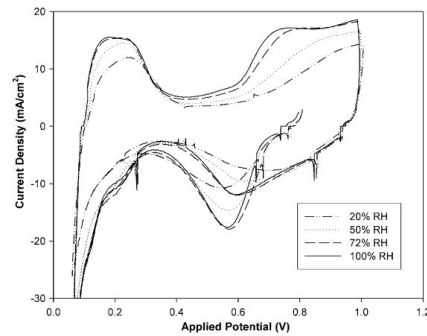


Figure I.16: Effet du %RH sur l'oxydation du Platine à la cathode^[88]

La dissolution du catalyseur entraîne une migration du platine à l'intérieur de la membrane. De nombreux travaux ont mis en évidence la présence d'une bande de platine après seulement quelques heures de fonctionnement^[81,82,89-92]. Cette migration du platine provient de la dissolution des particules de la cathode qui migrent sous forme ionique dans la membrane. La distance parcourue dans la membrane dépend de la quantité de crossover de H₂ venant de l'anode. En effet, les particules de platine sont réduites et précipitées sous forme Pt métallique par l'hydrogène^[91,93]. Le résultat de l'étude réalisée par Kim *et.al*^[93] qui montre le profil de la bande de platine en fonction des conditions opératoires de la pile est schématisé sur la figure I.17.

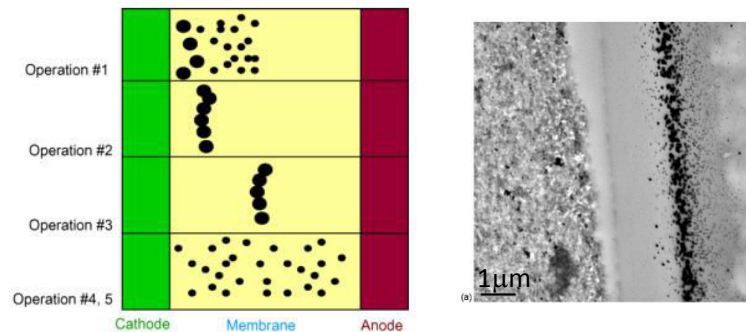


Figure I.17: Différentes morphologies de la bande de platine dans la membrane^[93]

Dégradation du support carboné

Le support carboné peut être oxydé durant l'opération en pile principalement à cause de l'humidité, du milieu acide, des températures élevées, de la concentration élevée en oxygène et des potentiels élevés^[94,95]. Les atomes d'oxygène peuvent à des températures élevées réagir avec les atomes de carbone. Il se forme ainsi du monoxyde de carbone (CO) ou dioxyde de carbone (CO₂) qui sort de la pile. De plus, durant les phases de démarrage/arrêt, le potentiel à la cathode peut localement atteindre des potentiels de 1.5 V qui accélèrent la corrosion du carbone. Ce mécanisme creuse le carbone de la couche active entraînant une diminution progressive de son épaisseur. Comme le support carboné se dégrade progressivement, les particules de catalyseur sont soit perdues, soit agglomérées diminuant la performance de la pile. L'oxydation du support carboné peut également modifier les propriétés d'hydrophobicité provoquant une perte d'efficacité pour le transport des réactifs. La perte du liant ionomère est également probable mais n'a pas été spécifiquement évaluée. Une illustration de la corrosion du carbone et de sa surface qui devient plus rugueuse est présentée sur la figure I.18.

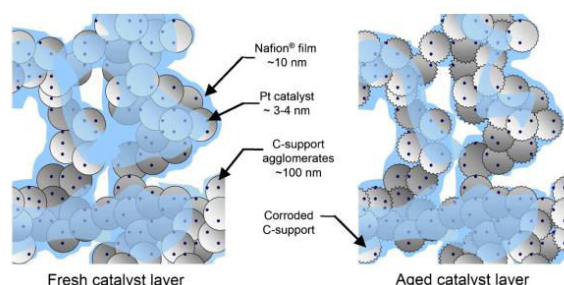


Figure I.18: Représentation schématique du vieillissement de la couche active par corrosion du carbone^[96]

Il a aussi été démontré que le catalyseur pouvait accélérer également la corrosion du support^[95,97]. Lorsque le platine est présent dans la couche active, le taux d'émission de CO₂ est plus élevé que dans une électrode carbone sans catalyseur. De plus, l'émission de CO₂ provenant de l'électro-oxydation du CO à la surface du catalyseur dépend du type de catalyseur. En effet, il a été observé que pour une électrode de type PtRu/C, que le CO₂ est émis 0.1 V plus bas que pour un catalyseur de type Pt/C. Pour finir, une hétérogénéité de dégradation après fonctionnement a été observée par Parry *et al.*^[96], avec une corrosion plus sévère dans la zone d'entrée d'air qu'en sortie.

Dégradation du ionomère

Le liant ionomère de la couche active est un élément particulièrement complexe à étudier, d'une part par sa faible quantité ($\approx 20\text{-}30\%$ massique de l'électrode), et d'autre part par sa difficulté à l'extraire individuellement sans risquer d'être perturbé par le signal de l'électrode ou de la membrane. Danérol *et al.*^[92] ont montré par une analyse DRX (diffraction des rayons X) une évolution de structure de l'électrode après un fonctionnement en système de 1397 heures à 60°C . Les spectres DRX de l'électrode neuve et vieillie sont représentés sur la figure I.19. De ce diffractogramme, il en ressort deux

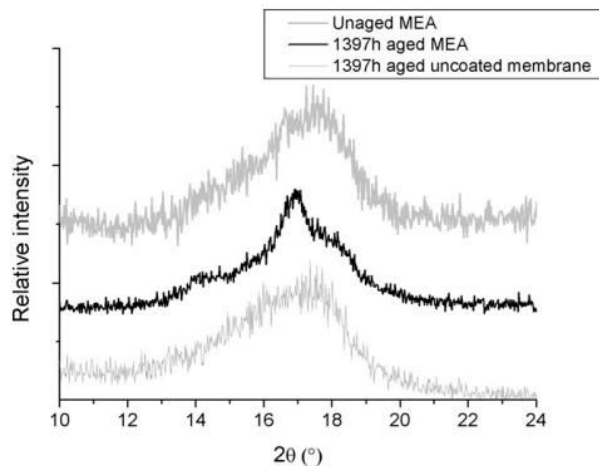


Figure I.19: Diffractogrammes DRX pour une électrode Pt/C neuve et vieillie 1397 heures en pile^[92]

nouveaux épaulements à 14° et 18° que les auteurs attribuent à une modification structurale du ionomère et notamment une possible dégradation de la chaîne latérale. Récemment, El Kaddouri *et al.*^[1] ont mesuré par DRX une modification de structure de l'agent liant, mais surtout une différence de structure entre l'anode et la cathode. Ce résultat est présenté sur la figure I.20. Parry *et al.*^[96] ont également montré, à l'aide d'une investigation XPS, une diminution des liaisons de type CF, CF₂, CF₃ dans leur vieillissement. Ils ont calculé une perte du ionomère de l'ordre de 13% après 550 heures de vieillissement. Aoki *et al.*^[98] ont également mesuré une émission d'ions fluorure (F⁻) provenant d'un produit de dégradation de l'électrode (HF). Leur test a été réalisé sans membrane, les ions fluorures proviennent par conséquent uniquement du ionomère de l'électrode. Ils montrent aussi que la quantité d'ions fluorure dépend de l'humidité des gaz. Ils montrent aussi que la vitesse de dégradation du ionomère dans la couche active est plus faible que celui de la membrane. Plus récemment, une étude spécifique a été réalisée concernant l'étude de la dégradation du ionomère^[1]. La première

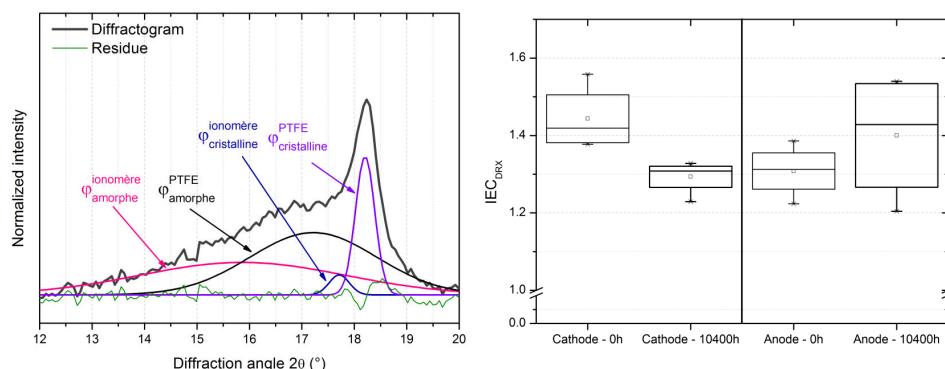


Figure I.20: Estimation de l'IEC de l'agent ionomère d'une couche active anodique et cathodique après 10400 heures de fonctionnement en pile^[1]

étape a consisté à mettre au point une méthode d'extraction et de quantification. Cette dernière a été réalisée par ^{19}F NMR. A partir de cette analyse, un mécanisme de dégradation a pu être proposé notamment avec la présence d'un produit de dégradation des chaînes latérales de type $(\text{H}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H})$ et qui n'a pas été observé dans les produits de dégradation de la membrane.

I.3.2 Dégradation de la membrane

La dégradation et le manque de durabilité des membranes dans les piles à combustible ont clairement été identifiés comme un des freins majeurs au développement de cette technologie^[99]. Comme pour le catalyseur, les études sur la dégradation de la membrane sont nombreuses afin de comprendre et associer un mécanisme de dégradation à un mode de fonctionnement. En fonction des groupes et des moyens à disposition, les stratégies pour étudier la dégradation sont différentes. On trouve des vieillissements *ex situ* où une condition particulière de la pile est simulée pour comprendre son impact. Le test le plus fréquent est le test de Fenton où la membrane est exposée à des radicaux issus de la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)^[100-102]. Une autre approche consiste à réaliser des vieillissements *in situ* à partir de petits bancs de test monocellule ou de petits stacks. Le process est parfaitement contrôlé et la pile souvent sur instrumentée, ce qui permet une analyse fine d'un paramètre opératoire sur la dégradation (température, stœchiométrie, %RH, etc...)^[103-106]. Une autre approche de la dégradation consiste à étudier des systèmes en conditions réelles d'opération. Dans ces derniers cas, aucun paramètre n'est maîtrisé durant le vieillissement et il est ici mis en avant la multiplicité des mécanismes de dégradation^[42]. Les mécanismes de dégradation de la membrane ont longtemps été divisés

entre dégradation chimique d'une part, et dégradation mécanique d'autre part, en mettant en avant l'un plus que l'autre. Il est désormais admis que la dégradation et la rupture de la membrane est une combinaison de ces deux modes (figure I.21).

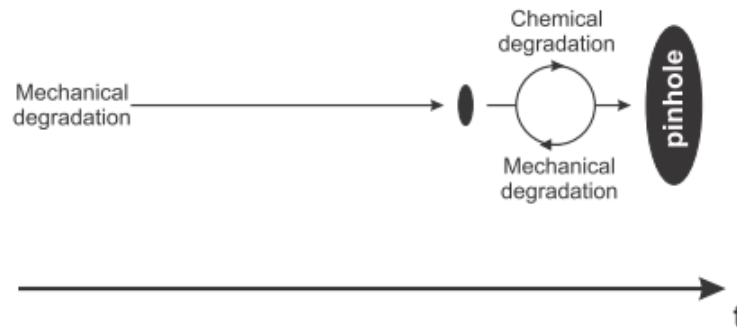


Figure I.21: Couplage mécanique et chimique autour de la formation d'un trou^[107]

Ainsi les conséquences d'une dégradation de la membrane se traduisent physiquement soit par une diminution d'épaisseur suite à une attaque chimique continue, soit par des défauts de type déchirure comme illustré sur la figure I.22.

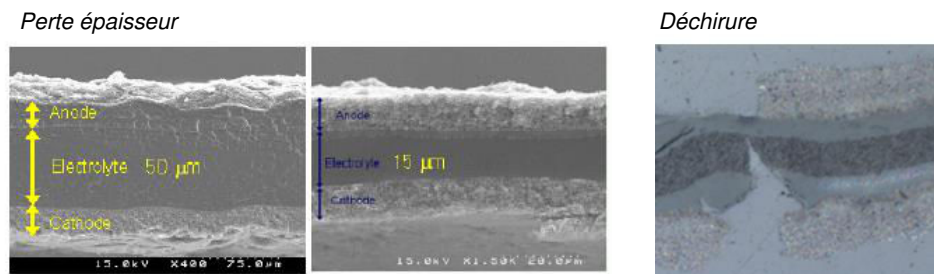


Figure I.22: Conséquences d'une dégradation de la membrane - gauche : diminution d'épaisseur^[108]; droite : déchirure^[52]

Dégradation mécanique

La dégradation mécanique de la membrane se traduit par une déchirure, la formation de trous, ou par une déformation dans le domaine plastique. Ces défauts peuvent initialement être présents dès la fabrication de l'AME par un mauvais contrôle des contraintes mécaniques notamment sur les bords^[109]. Toutefois, deux phénomènes principaux gouvernent les ruptures mécaniques des membranes : l'assemblage et le serrage du stack ainsi que les variations climatiques au cours du fonctionnement (température et %RH). En effet, la

figure I.23 schématise parfaitement les phénomènes de fatigue de la membrane aux interfaces dents/canaux^[110].

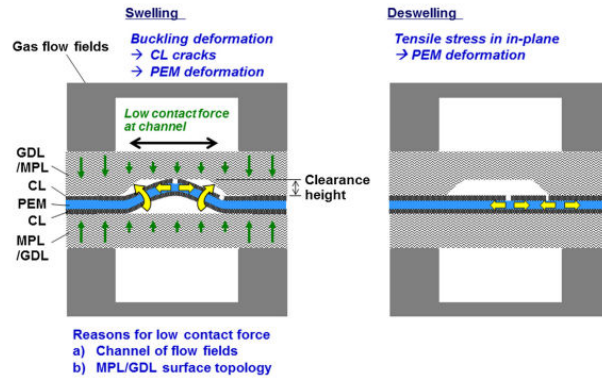


Figure I.23: Variations dimensionnelles subies par la membrane à l'interface canal/dent lors des variations climatiques^[110]

L'influence des cycles hydro-thermiques induits par le fonctionnement de la pile sur l'état mécanique de la membrane a déjà fait l'objet de nombreuses études^[111-117]. Ces études sont principalement réalisées à partir de modèles numériques en ne prenant en compte qu'une partie de la cellule (généralement une transition dent/canal). Elles montrent que la transition dent/canal est une zone de forte contrainte (membrane maintenue sous les dents et libre sous les canaux), et qu'après des cycles hydriques, il est possible d'observer

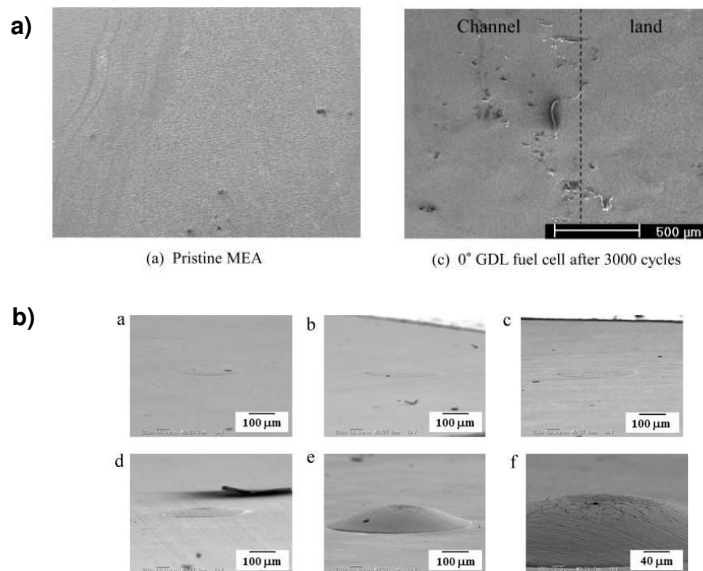


Fig. 10. SEM oblique-view images of NRE212/CL deformations at 80 °C to microscopic clearances. (a) ϕ 300 μm , (b) ϕ 320 μm , (c) ϕ 340 μm , (d) ϕ 400 μm , (e) ϕ 600 μm , and (f) CL cracks at ϕ 600 μm .

Figure I.24: Conséquences de la déformation localisée de la membrane : a) transition dent/canal^[118]; b) dans les défauts de structure de la MPL^[119]

des contraintes résiduelles en traction dans le plan de la membrane^[111]. Cette fatigue mécanique peut à long terme provoquer l'apparition de petites fissures en surface de membrane qui vont affaiblir progressivement sa résistance mécanique. Seo *et.al* ont parfaitement illustré les fissures en surface uniquement localisées dans la zone du canal, tandis qu'Uchiyama *et.al* ont montré l'impact des hétérogénéités de surface des MPL sur la formation de micro-déformations en surface de membrane (figure I.24)^[118,119].

De part leurs propriétés visco-élastiques, les membranes sont des matériaux pouvant fluier ou relaxer durant le fonctionnement en pile^[111,120,121]. Lorsque l'AME est assemblé dans le stack sous une charge constante, les déformations de la membrane augmentent au cours du temps pouvant potentiellement accélérer la dégradation de la membrane (figure I.25).

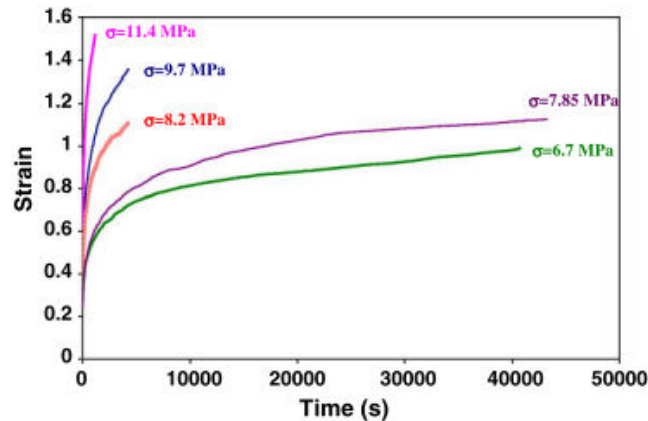


Figure I.25: Mesures de fluage pour une membrane Nafion® 111 sous différentes charges^[120]

Les tests de traction sont les tests habituellement réalisés pour évaluer les paramètres mécaniques des membranes tels que le Module Young (E) ou la contrainte à la rupture^[112,122,123]. Cependant, au cours du vieillissement en stack, le mode de rupture de la membrane est du type propagation de fissure. Un intérêt se porte donc sur l'étude du paramètre EWF (Essential Work of Fracture)^[121,124-127]. Avec ce paramètre, Moukheiber *et.al*^[53] ont mis en évidence que la membrane Nafion® XL100 (renforcée PTFE) avait une résistance à la déchirure jusqu'à deux fois supérieures aux membranes non renforcées. De plus, ils ont montré que la propagation de fissure était favorisée dans le sens des chaînes du polymère et qu'il était préférable de positionner la membrane de sorte que les chaînes soient perpendiculaires aux canaux (figure I.26).

Pour finir, Jia *et.al*^[128] ont également montré par des tests de pelage, que la contamination de la membrane par des espèces cationiques impactait négativement

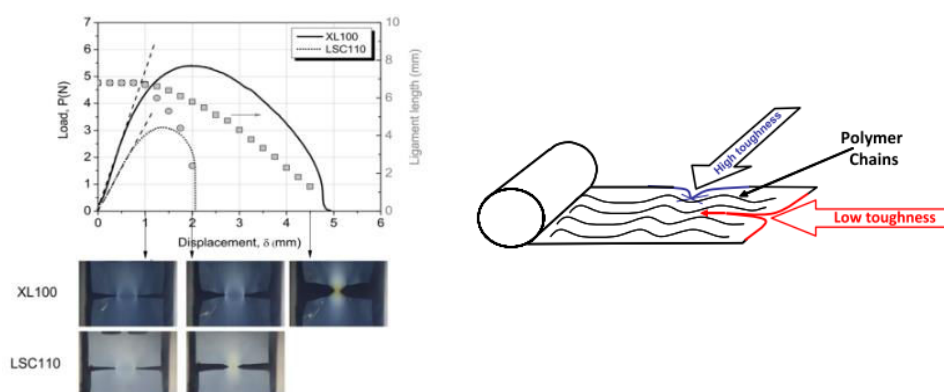


Figure I.26: Courbes classiques de force vs. déplacement pour les tests de résistance à la déchirure : comparaison entre membrane non renforcée (LSC110) et renforcée (XL100)^[53]

tivement les propriétés de résistance à la déchirure et notamment aux interfaces membranes/électrodes.

Dégradation chimique

Au cours du fonctionnement, des produits de dégradation de l'AME ont pu être détectés dans l'analyse des eaux en sortie de pile. L'ion fluorure (F^-) issu de la production de HF est le produit le plus connu^[77, 129-132]. Des mesures par chromatographie ionique ont également révélé des ions sulfates^[132-134], et celles par ^{19}F RMN ont identifié différents acides carboxyliques^[134-138]. Ainsi, l'ion (F^-) est le plus suivi dans les eaux de pile pour évaluer rapidement le niveau de dégradation de la membrane en cours de fonctionnement^[139]. Mittal *et al.*^[140] ont montré que le taux d'émission des ions (F^-) (FER : Fluor Emission Rate) dépendait de la nature des gaz et qu'il diminuait à plus haute densité de courant comme le montre la figure I.27. Plus récemment, une étude a montré pour des vieillissements à l'OCV, l'importance de l'épaisseur de la membrane sur la perte d'ion (F^-) lié au crossover plus important d'hydrogène dans le cas des membranes les plus minces^[141]. La nature du contre-ion du groupement sulfonique a également été étudiée. Il a été démontré que le FER est plus important dans le cas d'une membrane parfaitement acidifiée que dans le cas d'une membrane polluée par des cations^[142].

Origine de la dégradation chimique : La génération de radicaux de type HO^\bullet , HOO^\bullet et H^\bullet par la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est clairement admis^[143] et a été plus récemment détectée lors du fonctionnement en pile^[144]. Deux mécanismes distincts ont été proposés concernant

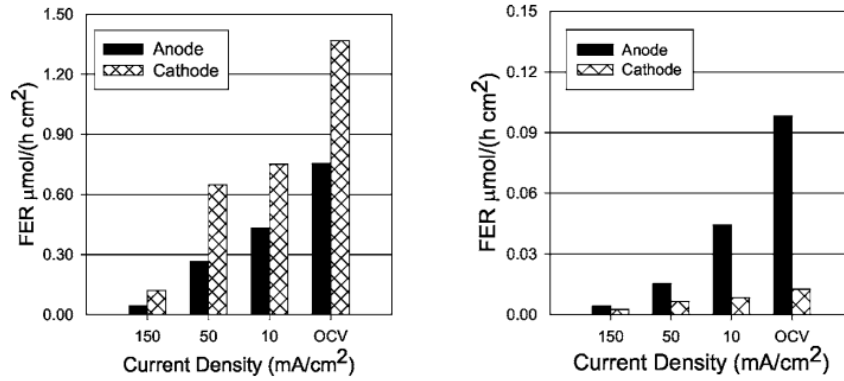
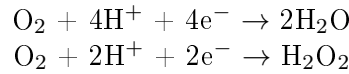
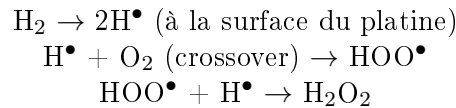


Figure I.27: Taux d'émission Fluorure - gauche : sous H₂/O₂ ; droite : sous H₂+5%air/H₂^[140]

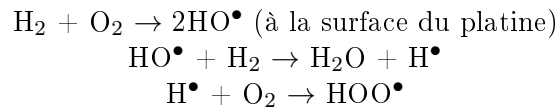
la formation du peroxyde d'hydrogène. Le premier s'opère à la cathode et consiste en une réduction incomplète de l'oxygène sur la surface du catalyseur. Par conséquent, au lieu d'une réaction complète à 4 électrons formant de l'eau, il peut y avoir des réactions parasites à deux électrons formant du peroxyde d'hydrogène :



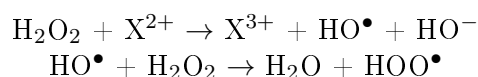
Cette réaction de réduction est favorisée lorsque le potentiel est inférieur à 0.7 V. Lors du fonctionnement correct de la pile (0.6-0.7 V), cette réaction n'est donc pas ou peu favorable à la formation du peroxyde d'hydrogène. Toutefois, la membrane n'étant pas parfaitement barrière aux gaz, le crossover d'oxygène vers le côté anodique peut favoriser une telle formation étant donné le potentiel plus faible à l'anode^[145]. Ceci est en accord avec les résultats de Liu *et al.*^[146] qui ont détecté une concentration plus importante en H₂O₂ côté anodique avec les membranes de plus faible épaisseur (crossover plus important). Le deuxième processus proposé dans la littérature^[138] est un processus anodique qui se déroule en trois étapes :



Ce mécanisme peut également se produire avec l'adsorption d'oxygène et d'hydrogène en surface de platine selon les étapes suivantes^[142,147] :



Le crossover des gaz au travers de la membrane et la présence de platine sont de toute évidence à l'origine de la formation de peroxyde d'hydrogène dans les piles. Cela confirme qu'ils peuvent se produire à la fois à l'anode et à la cathode selon les conditions expérimentales, mais que ce deuxième processus anodique ne devait pas être le principal mode de formation des peroxydes hydrogénés^[142]. Le peroxyde d'hydrogène n'est pas nocif pour la membrane sous la forme H₂O₂, mais sous la forme de radicaux hydroxyle (HO•) ou hydroperoxyde (HOO•). Ces radicaux sont formés avec la présence d'ions métalliques (Fe²⁺, Cu²⁺, etc...) issus de la corrosion des éléments de la pile ou provenant du liquide de refroidissement^[148]. Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène est le suivant^[149] :



Des solutions ont été apportées afin d'éliminer ces peroxydes avant qu'ils n'attaquent la membrane. Ils s'agit de pièges à radicaux. Ils peuvent être sous la forme d'ion Manganèse^[150] ou plus couramment à base de Cérium sous forme ionique, de nanoparticules métalliques ou encore sous forme d'oxyde^[151-154]. Leur effet protecteur est assuré par une réaction plus rapide avec les radicaux avec ces derniers plutôt qu'avec la membrane^[155]. Ceci se produit sous la forme d'une réaction de réduction de l'espèce piégeante. Le Ce³⁺ peut facilement opérer une réaction redox à 1 électron avec un radical hydroxyle pour produire de l'eau. La vitesse de cette réaction est estimée deux ordres de grandeur plus rapide que la réaction du radical avec l'atome d'hydrogène. La figure I.28 représente l'émission d'ion fluorure dans le temps pour un vieillissement d'un stack avec membrane sans piège à radicaux (les 280 premières heures) et avec des membranes chargées en pièges à radicaux de type Ce (après 280 premières heures). La transition est nette et montre parfaitement leur contribution sur l'augmentation de la durabilité des membranes. Ces pièges à radicaux sont ajoutés en quantité faible et n'affectent pas la conductivité de la membrane. Cependant, il est possible qu'au cours du fonctionnement, une partie soit rejetée contaminant ainsi les couches catalytiques et donc modifiant les performances de la pile. Il est donc nécessaire de les stabiliser via un support, généralement du SiO₂, pour éviter leur dissolution^[153].

Mécanismes de dégradation chimique : Les mécanismes de dégradation proposés dans la littérature sont nombreux. Le premier mécanisme qui a été largement accepté est le mécanisme de unzipping au travers l'attaque des groupements acide carboxylique des fins de chaîne par des radicaux hydroxyle OH•^[156-158]. Une fois amorcée, cette réaction se propage sur toute la longueur de la chaîne.

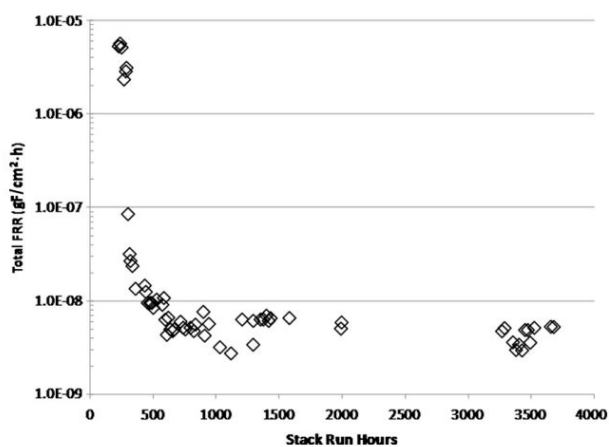
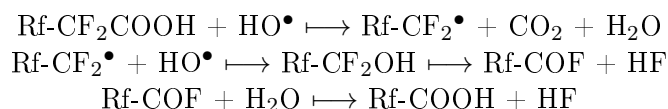


Figure I.28: Evolution de la FER pour un stack avec des membranes sans piège (280 premières heures) et avec piège de type Ce (après 280 heures)^[52]



Les chaînes latérales ne semblent pas modifier ce mécanisme une fois amorcé. Il est ainsi possible d'observer différents acides carboxyliques dans les produits de dégradation (figure I.29).

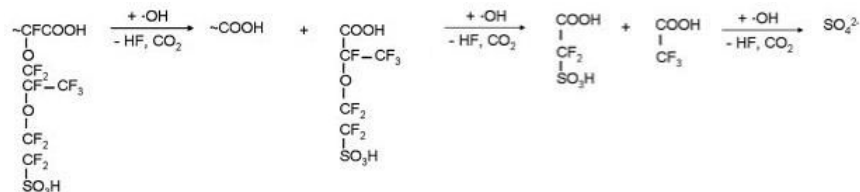


Figure I.29: Mécanisme de dégradation par unzipping au voisinage des chaînes latérales^[157, 158]

A la frontière entre le unzipping et la dégradation de la chaîne latérale, Xie *et al.*^[158] ont également proposé un mécanisme où un groupement carboxylique se formerait sur la chaîne latérale. Le mécanisme de unzipping peut alors s'amorcer par les chaînes pendantes latérales comme illustré sur la figure I.30.

Ces groupements carboxyliques peuvent trouver leur origine dans le processus de fabrication ou encore dans l'attaque de l'hydrogène présent en bout de chaîne par les radicaux peroxydes en présence du dioxygène O₂. La présence de cet atome d'hydrogène en bout de chaîne provient des fragments éthyles ou de la défluoration du PFSA par le dihydrogène^[159, 160].

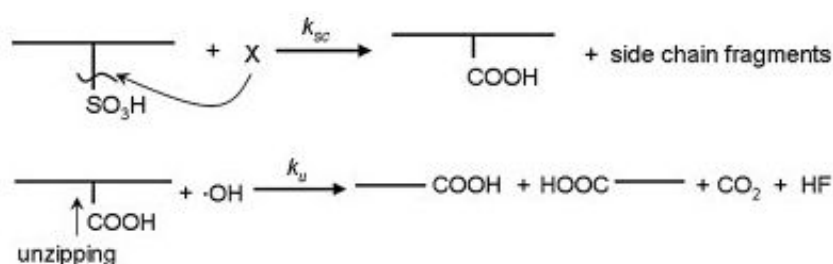


Figure I.30: Dégradation par unzipping amorcée sur un groupement carboxylique de la chaîne latérale

Plus récemment, la présence du radical H^\bullet a été observé en cours de fonctionnement en pile. Ce radical pourrait être à l'origine de l'attaque des liaisons secondaires C-F de la chaîne latérale ou principale (figure I.31)^[147,161].

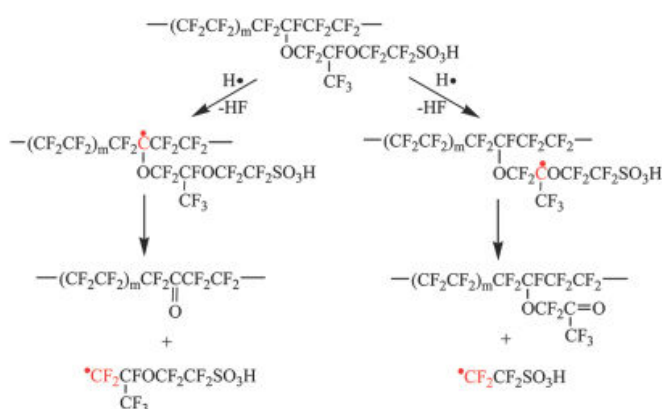


Figure I.31: Mécanisme de dégradation par attaque des liaisons C-F^[161]

Yu *et al.*^[162] ont calculé les barrières énergétiques pour attaquer des liaisons CF par un radical H^\bullet et ont montré qu'il était plus facile d'attaquer l'atome de fluor sur le carbone tertiaire (1.00 eV) contre 1.23 eV pour le carbone secondaire (cf. figure I.32). Il suggère donc, pour ralentir la dégradation de la membrane, d'éliminer le fluor du carbone tertiaire pour le remplacer par un CF_3 . Ils suggèrent aussi que les membranes de type LSC se dégradent plus vite que les SSC car ces dernières ne possèdent qu'un pont éther et donc qu'un carbone tertiaire contre deux pour les LSC.

Pour finir, il a également été proposé un modèle sur la dégradation de la membrane par attaque du pont éther liant la chaîne latérale au squelette PTFE^[163].

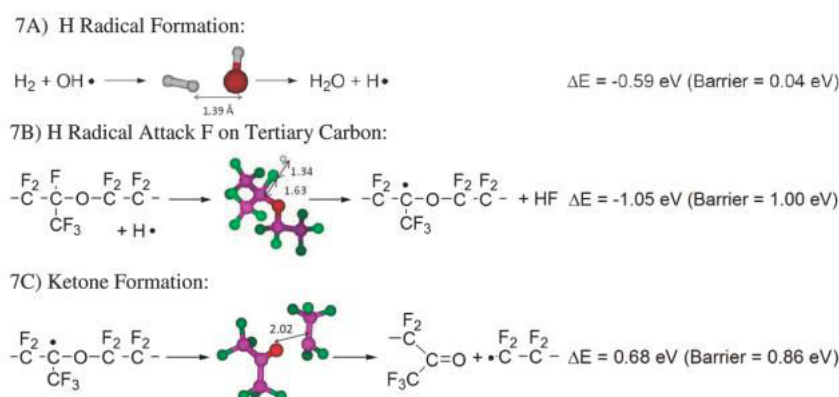


Figure I.32: Mécanisme d'attaque du fluor par un radical $\text{H}\cdot$ sur l'atome de carbone tertiaire^[162]

Localisation de la dégradation

De nombreuses études portent sur la dégradation de la membrane et tout particulièrement sur la recherche des zones où s'amorcent les mécanismes de dégradation. Or à l'échelle d'une pile, comprendre et étudier la dégradation de la membrane doit avant tout passer par l'étude du système complet pour identifier les cellules dégradées et les zones d'intérêt. Plusieurs études ont ainsi montré à l'échelle du stack d'importantes hétérogénéités de vieillissement à la fois *inter-stack* et *intra-stack*^[164-167]. A l'échelle de l'AME, d'importantes hétérogénéités sont également observées. Ces différences de vieillissement au sein d'une même cellule peut provenir de conditions opératoires différentes selon les zones. Par exemple, à l'aide d'une cellule instrumentée, Lamibrac *et. al*^[168] ont mis en évidence la formation de différents courants internes en fonction des zones lors des phases de démarrage/arrêt. Les auteurs ont mis en évidence une dégradation plus importante des couches actives à la sortie hydrogène/entrée de l'air causée par un temps de résidence plus long de l'air dans ces derniers segments. Ces résultats sont illustrés sur la figure I.33.

De nombreuses autres études ont également ciblé les entrées de gaz comme zone de dégradation principale. Kreitmeier *et. al*^[107] ont montré que l'accumulation d'humidité en fin des canaux Air favorisait la déformation plastique de la membrane et à long terme la diffusion des gaz. Ainsi en mode contre-flux des gaz, la dégradation chimique de la membrane serait favorisée à l'entrée H_2 /sortie Air par le gradient de pression élevé entre l'anode et la cathode et la forte concentration en H_2 à la cathode. Cette observation a également été faite par Lai *et. al*^[169] à l'aide d'une méthode de cartographie des fuites *in situ*. Ils concluent que les zones les plus dégradées sont celles avec la plus forte densité de courant et le plus fort cyclage en humidité.

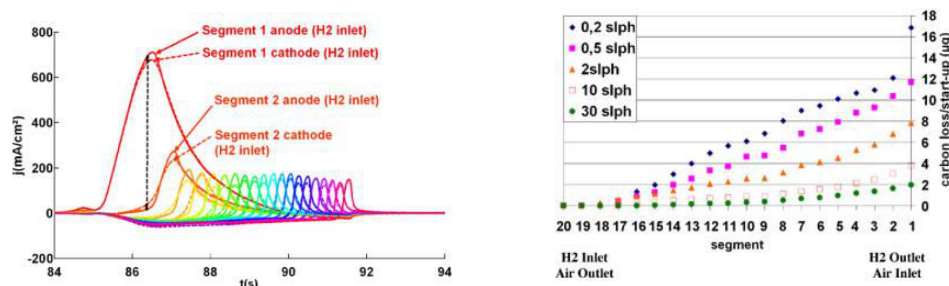


Figure I.33: Cellule segmentée : Gauche) Estimation des densités de courant locales dans les différents segments durant une séquence de démarrage ; Droite) Estimation de la perte d'ECSA en fonction des zones

Stumper *et.al*^[170] ont également développé une cartographie d'analyse des fuites permettant de dissocier les fuites de gaz par convection ou diffusion ainsi que les fuites par court-circuit électrique. Ils concluent que les fuites dominantes sont celles par convection et également dans les zones d'entrée des gaz. La figure I.34 illustre les observations faites sur la dégradation de la membrane dans les zones d'entrée des gaz.

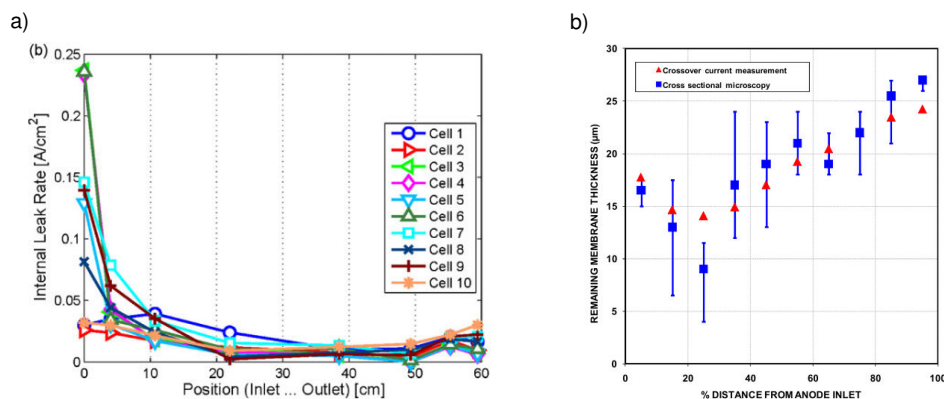


Figure I.34: Mode d'évaluation des fuites en entrée de gaz - a) courant de fuites^[170] b) épaisseur de membrane^[169]

Une des causes de rupture dans ces zones d'entrée serait la gestion de l'humidité. Dans une synthèse bibliographique récente sur la durabilité dans les applications véhiculaires, Pei *et.al*^[171] mentionnent particulièrement l'importance d'humidifier les gaz et que des moyens doivent être trouvés pour apporter de la vapeur d'eau à l'anode pour compenser les pertes par drainage électro-osmotique (l'eau qui migre avec le flux de protons). Burlatsky *et.al*^[172] décrivent quant à eux un modèle où la rupture en entrée des gaz serait provoquée par les contraintes cycliques de %RH. Le gradient de %RH entre l'anode et la cathode serait à l'origine de contraintes internes au sein de l'épaisseur. Des contraintes importantes en traction se situeraient ainsi du côté des fortes

variations d'humidité comme schématisé sur la figure I.35.

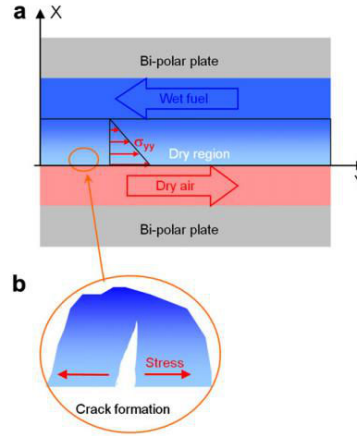


Figure I.35: Représentation schématique de la formation d'une fissure en surface de membrane soumise à un cyclage en humidité^[172]

Les bords de l'AME dans les zones d'entrée des gaz, c'est à dire la zone de transition (subgasket/gasket/membrane/couches actives), ont également été mentionnés comme zone de rupture^[109, 173] et des solutions pour renforcer ces zones commencent à être proposées^[174].

A l'échelle de la membrane, selon les méthodes d'expertise et les modes de fonctionnement, la dégradation peut être localisée soit à la cathode soit à l'anode. En effet, des vieillissements à l'OCV ont révélé une dégradation favorisée à la cathode en mettant en avant le crossover plus important d' H_2 et la formation de radicaux à l'interface membrane/cathode^[175, 176]. Ramasamy *et al.*^[25] ont eux mesuré une baisse d'IEC (par dosage) au cours du vieillissement en justifiant par l'attaque des ponts éther de la chaîne latérale. Ils mesurent également un vieillissement plus important à la cathode. A l'opposé, des études ont illustré une dégradation plus avancée à l'anode, notamment dans le cas d'un fonctionnement à faible densité de courant^[177, 178], dans le cas d'un cyclage en humidité des gaz^[179] ou encore dans le cas d'un fonctionnement à faible %RH^[180].

Plus récemment, les techniques d'analyse spectrales couplées à de la microscopie optique telles que le μ -FTIR ou μ -Raman ont permis de révéler des modifications de structure dans l'épaisseur avec des résolutions spatiales proches du μm ^[181, 182]. Ainsi, Danilczuck *et al.*^[161] montrent par microscopie FTIR l'apparition de bandes intenses de $C = O$ et $C - H$ côté anode. Ces bandes sont reliées à l'attaque radicalaire des chaînes latérales par les radicaux H^\bullet . De plus, ils précisent que des radicaux peuvent se former sur la bande de platine et ainsi dégrader la membrane autour de cette bande. A l'aide de la microscopie Raman, Ohma *et al.*^[105] proposent également l'idée

de la formation d' H_2O_2 sur le platine et d'une dégradation favorisée des chaînes latérales de la membrane autour de cette bande comme le montre la figure I.36.

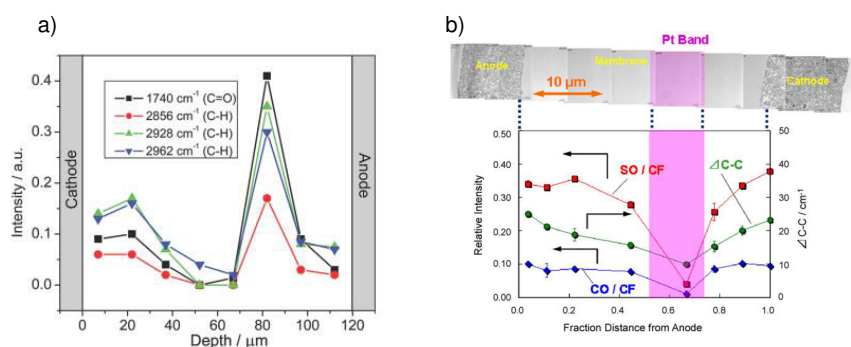


Figure I.36: Analyse microstructurale dans l'épaisseur de membranes vieilles - a) Microscopie FTIR^[161] b) Microscopie Raman^[105]

I.3.3 Mécanisme de dégradation des joints

Les joints d'étanchéité dans les piles ont pour première fonction d'assurer l'étanchéité des cellules et d'éviter la fuite d'un des deux réactifs, soit vers l'extérieur, soit dans le compartiment opposé. Ces matériaux doivent être parfaitement résistants aux contraintes d'une pile, que sont l'environnement fortement acide, des températures de fonctionnement de l'ordre de 60 à 90°C et souvent la présence permanente d'eau liquide. Les matériaux habituellement utilisés pour cette application sont des élastomères de type EPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer), des fluoroélastomères (FKM), ou encore des élastomères silicone (VMQ : vinyl méthyl silicone). Ce dernier est l'un des plus utilisés pour des applications en pile. Cependant les élastomères silicones semblent correspondre aux attentes à courts termes mais souffrent d'un manque de durabilité pour des applications à long terme^[183].

Le nombre d'étude concernant la dégradation des joints reste cependant limité en comparaison des études sur les membranes. Tan *et.al* ont étudié et comparé la dégradation de joints silicone et EPDM. Ils ont montré une perte de silicium, de calcium et de magnésium se redéposant dans la membrane après vieillissement dans les deux cas (figure I.37).

Cependant la dégradation des joints silicone s'initie en surface avec un aspect plus rugueux après vieillissement qui n'est pas retrouvé avec les EPDM. De même, les joints silicone durcissent avec le temps de vieillissement, alors que cela n'a pas été observé avec les EPDM^[184,186-188]. De même, il a été mesuré une meilleure durabilité pour les silicones avec des duretés plus élevées^[189].

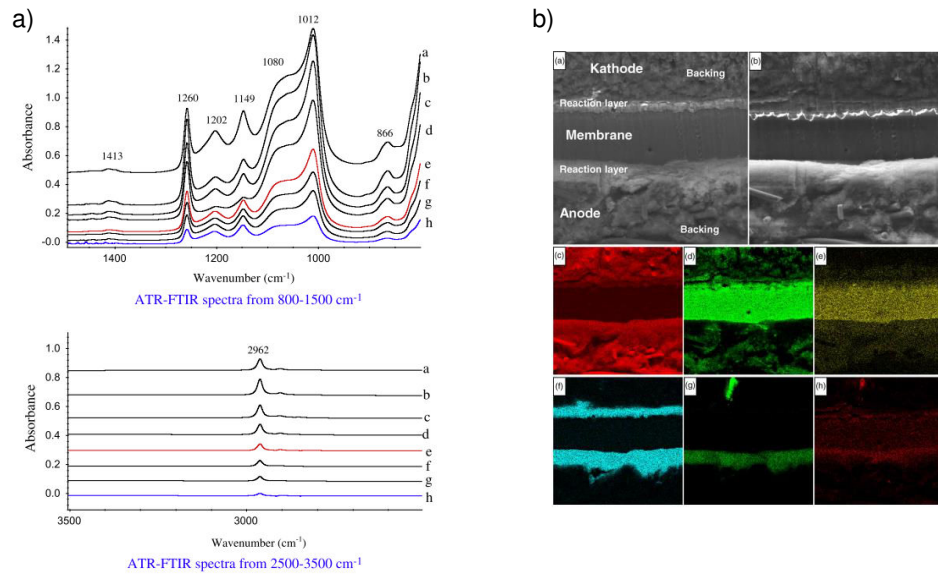


Figure I.37: Dégradation du joint silicone - a) mesures FTIR au cours du vieillissement^[184]; b) Traces de Si à l'anode mesurées par EDX (photo g)^[185]

Cui *et al.*^[190] ont quant à eux observé que l'exposition à l'eau pouvait accélérer la dégradation des joints silicone (LSR), d'autant plus si la température est élevée. Ils affirment que l'eau diffuse à l'intérieur du joint et favorise la dégradation de la chaîne principale par l'attaque des liaisons Si-O-Si favorisant la scission de chaînes. Comme l'a soulevé Schulze *et al.*^[185], un des problèmes majeurs de la dégradation des joints siliconés reste la formation de fragments de silicones et d'espèces cationiques qui se redéposent en surface de membrane ou d'électrodes, diminuant ainsi les performances de la pile .

Conclusions

Cette étude bibliographique montre qu'appréhender la problématique de la fiabilité et de la durabilité des assemblages membrane/électrodes (AME) selon une approche multi-échelle est indispensable.

En effet, les études des années 2000-2010 se sont concentrées sur des analyses *ex situ* type Fenton, ou en single cell *in situ* en étudiant l'impact d'un paramètre particulier sur le vieillissement des membranes ou couches actives. Ces études ont permis d'identifier certains mécanismes de dégradation désormais acceptés (type maturation d'Ostwald, unzipping, etc...) et d'autres encore en cours de compréhension comme l'identification des sites d'attaque de la chaîne latérale.

Cependant, le système global de la pile à combustible est un couplage complexe de différents domaines d'expertise (électronique de puissance, conception, mécanique des fluides, mécanique, électrochimie, physico-chimie, chimie) et l'action de l'un peut provoquer des conséquences imprédictibles et difficiles à maîtriser en conditions de laboratoire. Ainsi, caractériser des systèmes après situation réelle de fonctionnement semble être un parfait complément pour les confronter aux résultats obtenus sur les vieillissements accélérés en laboratoire. De plus, les protocoles de vieillissement accélérés proposés depuis 15 ans font toujours débat quant à leur pertinence vis-à-vis des conditions en fonctionnement de la pile.

Ainsi, l'approche plus complète de la pile a vu la notion d'hétérogénéité au sein des stacks et des AME germé ces cinq dernières années. Par conséquent, de plus en plus de moyens macroscopiques ont été développés pour cibler les zones critiques sensibles à la dégradation. Une donnée commune à toutes ces études cartographiques est mise en évidence : l'entrée des gaz est un point faible des systèmes. La gestion de l'humidité des gaz, et les variations climatiques dans ces zones semblent être à l'origine des dégradations prématurées des membranes. La nécessité de localiser plus précisément les zones à caractériser a permis de voir apparaître des techniques d'analyse plus spécifiques telles que le ILTEM, ou les microscopies FTIR ou Raman. Malheureusement, peu d'études couplent les données macroscopiques aux données microscopiques.

Par conséquent, ce travail de thèse est basé sur cette approche multi-échelle du vieillissement en pile en commençant par une étude macroscopique de vieillissements laboratoire et terrain. Une analyse plus microscopique a ensuite été réalisée sur les zones de défaillance identifiées précédemment afin de permettre une meilleure compréhension de l'origine des ruptures de membrane provoquant les arrêts prématurés de la pile.

Références Bibliographiques

- [1] A. El-Kaddouri. *Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère des électrodes de pile à combustible*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2014.
- [2] *Fuel cell handbook (seventh edition)*. EG&G Technical Services, Inc., 2004.
- [3] J. Lee, T. Lalk, and A. Appleby. Modeling electrochemical performance in large scale proton exchange membrane fuel cell stacks. *J. Power Sources*, 70(2) :258 – 268, 1998.
- [4] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol. Bipolar plates for PEM fuel cells : A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30(12) :1297–1302, 2005.
- [5] E. Planes, L. Flandin, and N. Alberola. Polymer Composites Bipolar Plates for PEMFCs. *Energy Procedia*, 20(0) :311–323, 2012.
- [6] V. Mehta and J. S. Cooper. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *J. Power Sources*, 114(1) :32–53, 2003.
- [7] F. Gloaguen. *Etude et développement de plaques composites bipolaires pour piles à combustible*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2013.
- [8] A. Muller, P. Kauranen, A. von Ganski, and B. Hell. Injection moulding of graphite composite bipolar plates. *J. Power Sources*, 154(2) :467–471, 2006.
- [9] A. Manso, F. Marzo, J. Barranco, X. Garikano, and M. G. Mujika. Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(20) :15256 – 15287, 2012.
- [10] T. J. Mason, J. Millichamp, T. P. Neville, A. El-kharouf, B. G. Pollet, and D. J. Brett. Effect of clamping pressure on ohmic resistance and compression of gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*, 219(0) :52 – 59, 2012.
- [11] D.-H. Ye and Z.-G. Zhan. A review on the sealing structures of membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 231(0) :285 – 292, 2013.
- [12] M. S. Wilson, J. A. Valerio, and S. Gottesfeld. Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers. *Electrochim. Acta*, 40(3) :355–363, 1995.
- [13] H. J. Cho, H. Jang, S. Lim, E. Cho, T.-H. Lim, I.-H. Oh, H.-J. Kim, and J. H. Jang. Development of a novel decal transfer process for fabrication of high-performance and reliable membrane electrode assemblies for PEMFCs. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36(19) :12465–12473, 2011.
- [14] N. Rajalakshmi and K. S. Dhathathreyan. Catalyst layer in PEMFC electrodes–Fabrication, characterisation and analysis. *Chem. Eng. J.*, 129(1-3) :31–40, 2007.
- [15] H. Tang, S. Wang, S. P. Jiang, and M. Pan. A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells. *J. Power Sources*, 170(1) :140–144, 2007.
- [16] Dai, Wang, Yuan, Martin, Yang, Qiao, and Ma. A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(23) :9461–9478, 2009.
- [17] M. Mathias, J. Roth, J. Fleming, and W. Lehnert. Diffusion media materials and characterisation. *Handbook of fuel cells*, 2003.
- [18] Y. Wang, C.-Y. Wang, and K. S. Chen. Elucidating differences between carbon paper and carbon cloth in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta*, 52(12) :3965–3975, 2007.
- [19] Ralph, R. T, Hards, A. G, Keating, E. J, Campbell, A. S, Wilkinson, R. D, Davis, M, P. St, J, Johnson, and C. M. *Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells : Performance in single cells and Ballard stacks*, volume 144 of 3845-3857. Electrochemical Society, 1997. 11 Journal of the Electrochemical Society.
- [20] C.-J. Tseng and S.-K. Lo. Effects of microstructure characteristics of gas diffusion layer and microporous layer on the performance of PEMFC. *Energy Convers. Manage.*, 51(4) :677 – 684, 2010.
- [21] H.-M. Chang, C.-W. Lin, M.-H. Chang, H.-R. Shiu, W.-C. Chang, and F.-H.

- Tsau. Optimization of polytetrafluoroethylene content in cathode gas diffusion layer by the evaluation of compression effect on the performance of a proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources*, 196(8) :3773–3780, 2011.
- [22] G. Velayutham, J. Kaushik, N. Rajalakshmi, and K. S. Dhathathreyan. Effect of PTFE Content in Gas Diffusion Media and Microlayer on the Performance of PEMFC Tested under Ambient Pressure. *Fuel Cells*, 7(4) :314–318, 2007.
- [23] J. H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim, and M. Kaviani. Microporous layer for water morphology control in PEMFC. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52(11-12) :2779 – 2791, 2009.
- [24] J. Chen, H. Xu, H. Zhang, and B. Yi. Facilitating mass transport in gas diffusion layer of PEMFC by fabricating microporous layer with dry layer preparation. *J. Power Sources*, 182(2) :531–539, 2008.
- [25] R. P. Ramasamy, E. C. Kumbur, M. M. Mench, W. Liu, D. Moore, and M. Murthy. Investigation of macro- and microporous layer interaction in polymer electrolyte fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(13) :3351 – 3367, 2008.
- [26] Z. Qi and A. Kaufman. Improvement of water management by a microporous sublayer for PEM fuel cells. *J. Power Sources*, 109(1) :38 – 46, 2002.
- [27] H. K. Atiyeh, K. Karan, B. Peppley, A. Phoenix, E. Halliop, and J. Pharoah. Experimental investigation of the role of a microporous layer on the water transport and performance of a PEM fuel cell. *J. Power Sources*, 170(1) :111 – 121, 2007.
- [28] H.-K. Lee, J.-H. Park, D.-Y. Kim, and T.-H. Lee. A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC. *J. Power Sources*, 131(1-2) :200–206, 2004.
- [29] B. Bladergroen, H. Su, S. Pasupathi, and V. Linkov. *Overview of Membrane Electrode Assembly Preparation Methods for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer*. INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [30] M. Wilson, F. Garzon, K. Sickafus, and S. Gottesfeld. Surface area loss of supported platinum in polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140(10) :2872–2877, 1993.
- [31] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta. New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 142(2) :463–468, 1995.
- [32] X. Cheng, B. Yi, M. Han, J. Zhang, Y. Qiao, and J. Yu. Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*, 79(1) :75–81, 1999.
- [33] Y.-G. Chun, C.-S. Kim, D.-H. Peck, and D.-R. Shin. Performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell with thin film catalyst electrodes. *J. Power Sources*, 71(1) :174–178, 1998.
- [34] S. Ma, Q. Chen, F. H. Jugensen, P. C. Stein, and E. M. Skou. 19F NMR studies of Nafion(TM) ionomer adsorption on PEMFC catalysts and supporting carbons. *Sol. State Ionics*, 178(29-30) :1568–1575, 2007.
- [35] S. Sharma and B. Pollet. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts :a review. *J. Power Sources*, 208 :96–119, 2012.
- [36] H. A. Abaoud, M. Ghouse, K. V. Lovell, and G. N. Al-Motairy. A hybrid technique for fabricating PEMFC's low platinum loading electrodes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30(4) :385–391, 2005.
- [37] A. Smirnova, X. Dong, H. Hara, A. Vasiliev, and N. Sammes. Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application. *Int. J. Hydrogen Energy*, 30(2) :149–158, 2005.
- [38] H.-F. Oetjen, V. Schmidt, U. Stimming, and F. Trila. Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H₂/CO as fuel gas. *J. Electrochem. Soc.*, 143(12) :3838–3842, 1996.
- [39] U. Paulus, A. Wokaun, G. Scherer, T. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. Markovic, and P. Ross. Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(16) :4181–4191, 2002.
- [40] E. Antolini, J. R. Salgado, and E. R. Gonzalez. The stability of Pt-M (M= first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells : a literature review and tests on a Pt-Co catalyst. *J. Power Sources*, 160(2) :957–968, 2006.
- [41] J. Durst, A. Lamibrac, F. Charlot, J. Dillet, L. F. Castanheira, G. Maranzana, L. Dubau, F. Maillard, M. Chatelet, and O. Lottin. Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell : Inlet vs. outlet and channel vs. land. *Appl. Catal., B*, 138-139(0) :416–426, 2013.
- [42] L. Dubau. Improving Activity and Stability of ORR Electrocatalysts with Pt-Rich Hollow Nanostructures. In *227th ECS Meeting (May 24-28, 2015)*. Ecs, 2015.
- [43] J. Peron, D. Edwards, M. Haldane, X. Luo, Y. Zhang, S. Holdcroft, and

- Z. Shi. Fuel cell catalyst layers containing short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers. *J. Power Sources*, 196(1) :179–181, 2011.
- [44] Y.-C. Park, K. Kakinuma, H. Uchida, M. Watanabe, and M. Uchida. Effects of short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers as binders on the performance of low Pt loading fuel cell cathodes. *J. Power Sources*, 275 :384–391, 2015.
- [45] X. Wu, K. Scott, and V. Puthiyapura. Polymer electrolyte membrane water electrolyser with Aquivion® short side chain perfluorosulfonic acid ionomer binder in catalyst layers. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(18) :13243–13248, 2012.
- [46] S. Hamrock. Membranes and MEA's for Dry, Hot Operating Conditions. *2010 Annual Progress Report of the DOE Hydrogen Program*, 2010.
- [47] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and L. Giorgi. Influence of the structure in low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta*, 43(24) :3665–3673, 1998.
- [48] E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, and L. Giorgi. Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells : effects on structure and performance. *Electrochim. Acta*, 46(6) :799–805, 2001.
- [49] S. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. Rho, Y. Kho, and T. Lee. Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes. *Electrochim. Acta*, 43(24) :3693–3701, 1998.
- [50] G. Sasikumar, J. Ihm, and H. Ryu. Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes. *Electrochim. Acta*, 50(2) :601–605, 2004.
- [51] J. Xie, F. Xu, D. L. Wood, K. L. More, T. A. Zawodzinski, and W. H. Smith. Influence of ionomer content on the structure and performance of PEFC membrane electrode assemblies. *Electrochim. Acta*, 55(24) :7404–7412, 2010.
- [52] C. S. Gittleman, F. D. Coms, and Y.-H. Lai. Chapter 2 - Membrane Durability : Physical and Chemical Degradation. In *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, pages 15–88. Academic Press, Boston, 2012. 978-0-12-386936-4 doi : 10.1016/B978-0-12-386936-4.10002-8.
- [53] E. Moukheiber, C. Bas, and L. Flandin. Understanding the formation of pinholes in PFSA membranes with the essential work of fracture (EWF). *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(6) :2717 – 2723, 2014.
- [54] K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, and M. Schuster. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications : Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology. *Chem. Rev.*, 104(10) :4637–4678, 2004.
- [55] T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, F. Uribe, and S. Gottesfeld. Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications. *Solid state ionics*, 60(1) :199–211, 1993.
- [56] K. A. Mauritz and R. B. Moore. State of Understanding of Nafion. *ChemInform*, 35(50), 2004.
- [57] K. D. Kreuer. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. *J. Membr. Sci.*, 185(1) :29–39, 2001.
- [58] L. Rubatat, G. Gebel, and O. Diat. Fibrillar Structure of Nafion Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions. *Macromolecules*, 37(20) :7772–7783, 2004.
- [59] K. Schmidt-Rohr and Q. Chen. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. *Nat. Mater.*, 7(1) :75–83, 2008.
- [60] K.-D. Kreuer and G. Portale. A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications. *Advanced Functional Materials*, 23(43) :5390–5397, 2013.
- [61] M. Helen, B. Viswanathan, L. Himakumar, and S. S. murthy. Strategies for the design of membranes for fuel cells. In *Photo/electrochemistry & photobiology in the environment, energy and Fuel*, pages 1–42. 2006.
- [62] V. Arcella, A. Ghielmi, L. Merlo, and M. Gebert. Membrane electrode assemblies based on perfluorosulfonic ionomers for an evolving fuel cell technology. *Desalination*, 199(1-3) :6–8, 2006.
- [63] E. Moukheiber. *Compréhension par établissement de courbes d'étalonnage de la structure des membranes perfluorées sulfoniques pour pile à combustible*. PhD thesis, Grenoble, 2011.
- [64] K. M. Nouel and P. S. Fedkiw. Nafion-based composite polymer electrolyte membranes. *Electrochim. Acta*, 43(16-17) :2381–2387, 1998.
- [65] C. Liu and C. R. Martin. Ion-Transporting Composite Membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 137(10) :3114–3120, 1990.
- [66] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, and H. Zhang. Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.*, 212(1-2) :213 – 223, 2003.
- [67] W. Liu, K. Ruth, and G. Rusch. Membrane Durability in PEM Fuel Cells. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, (4) :227–231, 2001.

- [68] Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 C. *Chemistry of materials*, 15(26) :4896–4915, 2003.
- [69] D. J. Jones and J. Rozière. Recent advances in the functionalisation of polybenzimidazole and polyetherketone for fuel cell applications. *J. Mater. Science*, 185(1) :41–58, 2001.
- [70] J. Rozière and D. J. Jones. Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells. *Annual Review of Materials Research*, 33(1) :503–555, 2003.
- [71] J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, D. Song, J. Shen, and Z.-S. Liu. Model for the contamination of fuel cell anode catalyst in the presence of fuel stream impurities. *J. Power Sources*, 147(1-2) :58–71, 2005.
- [72] R. Mohtadi, W. k. Lee, and J. W. Van Zee. Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities. *J. Power Sources*, 138(1-2) :216–225, 2004.
- [73] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, and J. Shen. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination : Impacts, mechanisms, and mitigation. *J. Power Sources*, 165(2) :739–756, 2007.
- [74] S. Zhang, X.-Z. Yuan, J. N. C. Hin, H. Wang, K. A. Friedrich, and M. Schulze. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 194(2) :588–600, 2009.
- [75] D. C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, J. B. J. Veldhuis, and F. A. de Bruijn. CO Tolerance of Pd-Rich Platinum Palladium Carbon-Supported Electrocatalysts. *J. Electrochem. Soc.*, 149(11) :A1400–A1404, 2002.
- [76] C. Sishla, G. Koncar, R. Platon, S. Gamburgzev, A. J. Appleby, and O. A. Velev. Performance and endurance of a PEMFC operated with synthetic reformat fuel feed. *J. Power Sources*, 71(1-2) :249–255, 1998.
- [77] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, and G. J. M. Janssen. Review : Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. *Fuel Cells*, 8(1) :3–22, 2008.
- [78] Z.-B. Wang, P.-J. Zuo, Y.-Y. Chu, Y.-Y. Shao, and G.-P. Yin. Durability studies on performance degradation of Pt/C catalysts of proton exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(10) :4387–4394, 2009.
- [79] T. Yoda, H. Uchida, and M. Watanabe. Effects of operating potential and temperature on degradation of electrocatalyst layer for PEFCs. *Electrochim. Acta*, 52(19) :5997–6005, 2007.
- [80] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-i. Kimijima, and N. Iwashita. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chem. Rev.*, 107(10) :3904–3951, 2007.
- [81] P. J. Ferreira, G. J. la O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H. A. Gasteiger. Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 152(11) :A2256–A2271, 2005.
- [82] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Iojoiu, J. Y. Sanchez, E. Rossinot, and E. Claude. Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation - I. Platinum dissolution and redistribution within the MEA. *J. Electrochem. Soc.*, 154 :B1106–B1114, 2007.
- [83] F. R. Nikkuni, E. A. Ticianelli, L. Dubau, and M. Chatenet. Identical-location transmission electron microscopy study of Pt/C and Pt-Co/C nanostructured electrocatalyst aging : effects of morphological and compositional changes on the oxygen reduction reaction activity. *Electrocatalysis*, 4(2) :104–116, 2013.
- [84] G. Wang, L. Yang, J. Wang, H. Liu, and S. Dou. Enhancement of ionic conductivity of PEO based polymer electrolyte by the addition of nanosize ceramic powders. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 5(7) :1135–1140, 2005.
- [85] Y. Shao, G. Yin, and Y. Gao. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *J. Power Sources*, 171(2) :558–566, 2007.
- [86] X. P. Wang, R. Kumar, and D. J. Myers. Effect of voltage on platinum dissolution relevance to polymer electrolyte fuel cells. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9(5) :A225–A227, 2006.
- [87] J. Xie, D. L. Wood, D. M. Wayne, T. A. Zawodzinski, P. Atanassov, and R. L. Borup. Durability of PEFCs at High Humidity Conditions. *J. Electrochem. Soc.*, 152(1) :A104–A113, 2005.
- [88] H. Xu, R. Kunz, and J. M. Fenton. Investigation of Platinum Oxidation in PEM Fuel Cells at Various Relative Humidities. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10(1) :B1–B5, 2007.

- [89] S. Zhang, X. Yuan, H. Wang, W. Merida, H. Zhu, J. Shen, S. Wu, and J. Zhang. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(1) :388–404, 2009.
- [90] C. G. Chung, L. Kim, Y. W. Sung, J. Lee, and J. S. Chung. Degradation mechanism of electrocatalyst during long-term operation of PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(21) :8974–8981, 2009.
- [91] T. Akita, A. Taniguchi, J. Maekawa, Z. Siroma, K. Tanaka, M. Kohyama, and K. Yasuda. Analytical TEM study of Pt particle deposition in the proton-exchange membrane of a membrane-electrode-assembly. *J. Power Sources*, 159(1) :461–467, 2006.
- [92] A. S. Danerol, C. Bas, L. Flandin, E. Claude, and N. D. Alberola. Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces. *J. Power Sources*, 196(7) :3479–3484, 2011.
- [93] L. Kim, C. G. Chung, Y. W. Sung, and J. S. Chung. Dissolution and migration of platinum after long-term operation of a polymer electrolyte fuel cell under various conditions. *J. Power Sources*, 183(2) :524–532, 2008.
- [94] D. A. Stevens and J. R. Dahn. Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells. *Carbon*, 43(1) :179–188, 2005.
- [95] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, and C. Merten. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *J. Power Sources*, 176(2) :444–451, 2008.
- [96] V. Parry, G. Berthomé, J.-C. Joud, O. Lemaire, and A. A. Franco. XPS investigations of the proton exchange membrane fuel cell active layers aging : Characterization of the mitigating role of an anodic CO contamination on cathode degradation. *J. Power Sources*, 196(5) :2530–2538, 2011.
- [97] L. M. Roen, C. H. Paik, and T. D. Jarvic. Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7(1) :A19–A22, 2004.
- [98] M. Aoki, H. Uchida, and M. Watanabe. Decomposition mechanism of perfluorosulfonic acid electrolyte in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochem. Commun.*, 8(9) :1509–1513, 2006.
- [99] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, and W. Merida. A review of PEM fuel cell durability : Degradation mechanisms and mitigation strategies. *J. Power Sources*, 184(1) :104–119, 2008.
- [100] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, and J. Abbott. Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells. *Fuel Cells*, 5(2) :302–308, 2005.
- [101] L. Ghassemzadeh, K. D. Kreuer, J. Maier, and K. Muller. Evaluating chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers in a Fenton test by solid-state ^{19}F NMR spectroscopy. *J. Power Sources*, 196(5) :2490–2497, 2011.
- [102] L. Merlo, A. Ghielmi, L. Cirillo, M. Gebert, and V. Arcella. Resistance to peroxide degradation of Hyflon Ion membranes. *J. Power Sources*, 171(1) :140 – 147, 2007.
- [103] B. T. Huang, Y. Chatillon, C. Bonnet, F. Lopicque, S. Leclerc, M. Hinaje, and S. Rael. Experimental Investigation of Air Relative Humidity (RH) Cycling Tests on MEA/Cell Aging in PEMFC Part II : Study of Low RH Cycling Test with Air RH at 62. *Fuel Cells*, 12(3) :347–355, 2012.
- [104] J. Yu, T. Matsuura, Y. Yoshikawa, M. N. Islam, and M. Hori. Lifetime behavior of a PEM fuel cell with low humidification of feed stream. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(2) :373–378, 2005.
- [105] A. Ohma, S. Yamamoto, and K. Shinohara. Membrane degradation mechanism during open-circuit voltage hold test. *J. Power Sources*, 182(1) :39–47, 2008.
- [106] N. Macauley, A. S. Alavijeh, M. Watson, J. Kolodziej, M. Lauritzen, S. Knights, G. Wang, and E. Kjeang. Accelerated Membrane Durability Testing of Heavy Duty Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 162(1) :F98–F107, 2015.
- [107] S. Kreitmeier, G. A. Schuler, A. Wokaun, and F. N. Buchi. Investigation of polymer electrolyte membrane degradation in PEMFC using local gas permeation analysis. *J. Power Sources*, 212(0) :139 – 147, 2012.
- [108] S. Lee, E. Cho, J. Lee, H. Kim, T. Lim, I. Oh, and J. Won. Effects of Purging on the Degradation of PEMFCs Operating with Repetitive On/Off Cycles. *J. Electrochem. Soc.*, 154(2) :194–200, 2007.
- [109] B. Wu, M. Zhao, W. Shi, W. Liu, J. Liu, D. Xing, Y. Yao, Z. Hou, P. Ming, J. Gu, and Z. Zou. The degradation study of Nafion/PTFE composite membrane in PEM fuel cell under accelerated stress tests. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(26) :14381 – 14390, 2014.
- [110] T. Uchiyama, H. Kumei, and T. Yoshida. Catalyst layer cracks by buckling deformation of membrane electrode assemblies under humidity cycles and mitigation me-

- thods. *J. Power Sources*, 238(0) :403–412, 2013.
- [111] N. S. Khattra, Z. Lu, A. M. Karlsson, M. H. Santare, F. C. Busby, and T. Schmiedel. Time-dependent mechanical response of a composite PFSA membrane. *J. Power Sources*, 228(0) :256–269, 2012.
- [112] Y. Tang, A. Kusoglu, A. M. Karlsson, M. H. Santare, S. Cleghorn, and W. B. Johnson. Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrolyte membrane and its simulated performance in PEM fuel cells. *J. Power Sources*, 175(2) :817–825, 2008.
- [113] A. Kusoglu, A. M. Karlsson, M. H. Santare, S. Cleghorn, and W. B. Johnson. Mechanical behavior of fuel cell membranes under humidity cycles and effect of swelling anisotropy on the fatigue stresses. *J. Power Sources*, 170(2) :345–358, 2007.
- [114] K. K. Poornesh, Y. Xiao, and C. Cho. Thermo-Mechanical Response of Fuel Cell Electrodes : Constitutive Model and Application in Studying the Structural Response of Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Fuel Cells*, pages n/a–n/a, 2012.
- [115] R. Solasi, Y. Zou, X. Huang, K. Reifsnider, and D. Condit. On mechanical behavior and in-plane modeling of constrained PEM fuel cell membranes subjected to hydration and temperature cycles. *J. Power Sources*, 167(2) :366–377, 2007.
- [116] D. Bograchev, M. Gueguen, J.-C. Grandidier, and S. Martemianov. Stress and plastic deformation of MEA in fuel cells : Stresses generated during cell assembly. *J. Power Sources*, 180(1) :393–401, 2008.
- [117] M. N. Silberstein and M. C. Boyce. Hygro-thermal mechanical behavior of Nafion during constrained swelling. *J. Power Sources*, 196(7) :3452–3460, 2011.
- [118] J. H. Seo, K. D. Baik, D. K. Kim, S. Kim, J. W. Choi, M. Kim, H. H. Song, and M. S. Kim. Effects of anisotropic bending stiffness of gas diffusion layer on the MEA degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells by wet/dry gas. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(36) :16245–16252, 2014.
- [119] T. Uchiyama, M. Kato, and T. Yoshida. Buckling deformation of polymer electrolyte membrane and membrane electrode assembly under humidity cycles. *J. Power Sources*, 206(0) :37 – 46, 2012.
- [120] R. Solasi, X. Huang, and K. Reifsnider. Creep and stress-rupture of Nafion membranes under controlled environment. *Mech. Mater.*, 42(7) :678–685, 2010.
- [121] Y. Li, D. A. Dillard, S. W. Case, M. W. Ellis, Y.-H. Lai, C. S. Gittleman, and D. P. Miller. Fatigue and creep to leak tests of proton exchange membranes using pressure-loaded blisters. *J. Power Sources*, 194(2) :873–879, 2009.
- [122] Y. Tang, A. M. Karlsson, M. H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, and W. B. Johnson. An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane. *Mater. Sci. Eng., A*, 425(1-2) :297–304, 2006.
- [123] D. Liu, S. Kyriakides, S. W. Case, J. J. Lesko, Y. Li, and J. E. McGrath. Tensile behavior of Nafion and sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer membranes and its morphological correlations. *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 44(10) :1453–1465, 2006.
- [124] A. Ghielmi, P. Vaccaroni, C. Troglia, and V. Arcella. Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer. *J. Power Sources*, 145(2) :108–115, 2005.
- [125] T. Barany, T. Czigan, and J. Karger-Kocsis. Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites : A review. *Progress in Polymer Science*, 35(10) :1257 – 1287, 2010.
- [126] G. Garnier, B. Chehab, B. Yrieix, Y. Bréchet, and L. Flandin. On the essential work of fracture in polymer–metal multilayers. *J. Mater. Science*, 44(20) :5537–5543, 2009.
- [127] J. E. Klein, H. K. Singh, G. M. Divoux, S. W. Case, D. A. Dillard, J. G. Dillard, R. B. Moore, and J. B. Parsons. Assessing the Tearing Energy of a Hydrocarbon Elastomeric Seal Material for Fuel Cell Applications. *Fuel Cells*, 14(4) :543–550, 2014.
- [128] R. Jia, S. Dong, T. Hasegawa, J. Ye, and R. H. Dauskardt. Contamination and moisture absorption effects on the mechanical properties of catalyst coated membranes in PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, (0), 2012.
- [129] E. Endoh, S. Hommura, S. Terazono, H. Widjaja, and J. Anzai. Degradation Mechanism of the PFSA Membrane and Influence of Deposited Pt in the Membrane. In E. Transactions, editor, *212th ECS Meeting*, volume 11 (1), pages 1083–1091, Washington, DC, 2007. the electrochemical society.
- [130] S. Hommura, K. Kawahara, T. Shimohira, and Y. Teraoka. Development of a Method for Clarifying the Perfluorosulfonated Membrane Degradation Mecha-

- nism in a Fuel Cell Environment. *J. Electrochem. Soc.*, 155(1) :A29–A33, 2008.
- [131] J. Qiao, M. Saito, K. Hayamizu, and T. Okada. Degradation of Perfluorinated Ionomer Membranes for PEM Fuel Cells during Processing with H₂O₂. *J. Electrochem. Soc.*, 153(6) :A967–A974, 2006.
- [132] A.-S. Danerol. *Etude des mécanismes de vieillissement des assemblages membrane/électrodes utilisés comme coeurs de pile à combustible*. PhD thesis, Chambéry, 2008.
- [133] C. Huang, K. Seng Tan, J. Lin, and K. Lee Tan. XRD and XPS analysis of the degradation of the polymer electrolyte in H₂-O₂ fuel cell. *Chem. Phys. Lett.*, 371(1-2) :80–85, 2003.
- [134] J. Stumper and C. Stone. Recent advances in fuel cell technology at Ballard. *J. Power Sources*, 176(2) :468–476, 2008.
- [135] X. Cheng, C. Peng, M. You, L. Liu, Y. Zhang, and Q. Fan. Characterization of catalysts and membrane in DMFC lifetime testing. *Electrochim. Acta*, 51(22) :4620–4625, 2006.
- [136] J. Elliott, P. James, T. McMaster, J. Newton, A. Elliott, S. Hanna, and M. Miles. Hydrolysis of the Nafion precursor studied by X-ray scattering and in-situ atomic force microscopy. *e-Polymers 2001*, no. 022., pages 1–11, 2001.
- [137] J. Yu, T. Matsuura, Y. Yoshikawa, M. N. Islam, and M. Hori. In Situ Analysis of Performance Degradation of a PEMFC under Nonsaturated Humidification. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8(3) :A156–A158, 2005.
- [138] A. Laconti, H. Liu, C. Mittelsteadt, and R. McDonald. Polymer Electrolyte Membrane Degradation Mechanisms in Fuel Cells - Findings Over the Past 30 Years and Comparison with Electrolyzers. *ECS Trans.*, 1(8) :199–219, 2006.
- [139] S. J. C. Cleghorn, D. K. Mayfield, D. A. Moore, J. C. Moore, G. Rusch, T. W. Sherman, N. T. Sisofo, and U. Beuscher. A polymer electrolyte fuel cell life test : 3 years of continuous operation. *J. Power Sources*, 158(1) :446–454, 2006.
- [140] V. Mittal, H. Kunz, and J. Fenton. Effect of Catalyst Properties on Membrane Degradation Rate and the Underlying Degradation Mechanism in PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 153(9) :A1755–A1759, 2006.
- [141] M. Zhao, W. Shi, B. Wu, W. Liu, J. Liu, D. Xing, Y. Yao, Z. Hou, P. Ming, and Z. Zou. Influence of Membrane Thickness on Membrane Degradation and Platinum Agglomeration under Long-term Open Circuit Voltage Conditions. *Electrochim. Acta*, 153(0) :254 – 262, 2015.
- [142] V. Mittal, H. Kunz, and J. Fenton. Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 154(7) :B652–B656, 2007.
- [143] G. Escobedo, K. Raiford, G. S. Nagarajan, and K. E. Schwiebert. Strategies for mitigation of PFSA polymer degradation in PEM fuel cells. *ECS Trans*, 1(8) :303–311, 2006.
- [144] L. Lin, M. Danilczuk, and S. Schlick. Electron spin resonance study of chemical reactions and crossover processes in a fuel cell : Effect of membrane thickness. *J. Power Sources*, 233(0) :98–103, 2013.
- [145] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, and Z. Ogumi. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta*, 51(26) :5746–5753, 2006.
- [146] D. Liu and S. Case. Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile. *J. Power Sources*, 162(1) :521–531, 2006.
- [147] L. Ghassemzadeh, M. Marrony, R. Barrera, K. D. Kreuer, J. Maier, and K. Müller. Chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomer membranes studied by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Power Sources*, 186(2) :334–338, 2009.
- [148] A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, and L. Giorgi. Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination. *Electrochim. Acta*, 48(11) :1543–1549, 2003.
- [149] A. Collier, H. Wang, X. Zi Yuan, J. Zhang, and D. P. Wilkinson. Degradation of polymer electrolyte membranes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 31(13) :1838–1854, 2006.
- [150] D. Zhao, B. L. Yi, H. M. Zhang, and H. M. Yu. MnO₂/SiO₂-SO₃H nanocomposite as hydrogen peroxide scavenger for durability improvement in proton exchange membranes. *J. Membr. Sci.*, 346(1) :143–151, 2010.
- [151] M. Danilczuk, S. Schlick, and F. D. Coms. Cerium(III) as a Stabilizer of Perfluorinated Membranes Used in Fuel Cells : In Situ Detection of Early Events in the ESR Resonator. *Macromolecules*, 42(22) :8943–8949, 2009.
- [152] V. Prabhakaran, C. G. Arges, and V. Ramani. Investigation of polymer electrolyte membrane chemical degradation and degradation mitigation using in situ fluorescence spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(4) :1029–1034, 2012.

- [153] C. D'Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, and A. Arico. Towards fuel cell membranes with improved lifetime : Aquivion Perfluorosulfonic Acid membranes containing immobilized radical scavengers. *J. Power Sources*, 272(0) :753 – 758, 2014.
- [154] P. Trogadas, J. Parrondo, and V. Ramani. Degradation Mitigation in Polymer Electrolyte Membranes Using Cerium Oxide as a Regenerative Free-Radical Scavenger. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11(7) :B113–B116, 2008.
- [155] L. Gubler and W. H. Koppenol. Kinetic simulation of the chemical stabilization mechanism in fuel cell membranes using cerium and manganese redox couples. *J. Electrochem. Soc.*, 159(2) :B211–B218, 2011.
- [156] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, and M. E. Tisack. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *J. Power Sources*, 131(1-2) :41–48, 2004.
- [157] T. Xie, C. A. Hayden, J. Healy, and K. Olson. Chemical Degradation Mechanism of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomer. In *Advances in Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems 2005*, page p. 24, Pacific Grove, CA, 2005.
- [158] T. Xie and C. A. Hayden. A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers : Weak end groups versus side chain cleavage. *Polymer*, 48(19) :5497–5506, 2007.
- [159] M. Pianca, E. Barchiesi, G. Esposito, and S. Radice. End groups in fluoropolymers. *J. Fluorine Chem.*, 95(1-2) :71–84, 1999.
- [160] S. Stucki, G. G. Scherer, S. Schlagowski, and E. Fischer. PEM water electrolyzers : evidence for membrane failure in 100kW demonstration plants. *J. Appl. Electrochem.*, 28(10) :1041–1049, 1998.
- [161] M. Danilczuk, L. Lancucki, S. Schlick, S. J. Hamrock, and G. M. Haugen. In-Depth Profiling of Degradation Processes in a Fuel Cell : 2D Spectral-Spatial FTIR Spectra of Nafion Membranes. *ACS Macro Letters*, 1(2) :280–285, 2012.
- [162] T. H. Yu, Y. Sha, W.-G. Liu, B. V. Merinov, P. Shirvanian, and W. A. Goddard. Mechanism for Degradation of Nafion in PEM Fuel Cells from Quantum Mechanics Calculations. *JACS*, 133(49) :19857–19863, 2012.
- [163] C. Zhou, M. A. Guerra, Z.-M. Qiu, T. A. Zawodzinski, and D. A. Schiraldi. Chemical Durability Studies of Perfluorinated Sulfonic Acid Polymers and Model Compounds under Mimic Fuel Cell Conditions. *Macromolecules*, 40(24) :8695–8707, 2007.
- [164] Y. Chatillon, C. Bonnet, and F. Lapique. Heterogeneous Aging Within PEMFC Stacks. *Fuel Cells*, 14(4) :581–589, 2014.
- [165] P. Pei, X. Yuan, P. Chao, and X. Wang. Analysis on the PEM fuel cells after accelerated life experiment. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35(7) :3147–3151, 2009.
- [166] L. Dubau, L. Castanheira, M. Chatelet, F. Maillard, J. Dillet, G. Maranzana, S. Abbou, O. Lottin, G. De Moor, A. El Kaddouri, C. Bas, L. Flandin, E. Rossinot, and N. Caque. Carbon corrosion induced by membrane failure : The weak link of PEMFC long-term performance. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(36) :21902 – 21914, 2014.
- [167] T. Matsuura, J. Chen, J. B. Siegel, and A. G. Stefanopoulou. Degradation phenomena in PEM fuel cell with dead-ended anode. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(26) :11346–11356, 2013.
- [168] A. Lamibrac, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, J. Mainka, S. Didierjean, A. Thomas, and C. Moyne. Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources*, 196(22) :9451–9458, 2011.
- [169] Y.-H. Lai and G. W. Fly. In-situ diagnostics and degradation mapping of a mixed-mode accelerated stress test for proton exchange membranes. *J. Power Sources*, 274(0) :1162 – 1172, 2014.
- [170] J. Stumper, R. Rahmani, and F. Fuss. Open circuit voltage profiling as diagnostic tool during stack lifetime testing. *J. Power Sources*, 195(15) :4928–4934, 2010.
- [171] P. Pei and H. Chen. Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications : A review. *Appl. Energy*, 125(0) :60–75, 2014.
- [172] S. F. Burlatsky, M. Gummalla, J. O'Neill, V. V. Atrazhev, A. N. Varyukhin, D. V. Dmitriev, and N. S. Erikhman. A Mathematical Model for Predicting the Life of PEM Fuel Cell Membranes Subjected to Hydration Cycling. *J. Power Sources*, 215(0) :135 – 144, 2012.
- [173] T. R. Ralph, D. E. Barnwell, P. J. Bouwman, A. J. Hodgkinson, M. I. Petch, and M. Pollington. Reinforced Membrane Durability in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks for Automotive Applications. *J. Electrochem. Soc.*, 155(4) :B411–B422, 2008.
- [174] N. N. Krishnan, D. Henkensmeier, J. H. Jang, S. Hink, H.-J. Kim, S.-W. Nam, and T.-H. Lim. Locally confined mem-

- brane modification of sulfonated membranes for fuel cell application. *J. Membr. Sci.*, 454(0) :174–183, 2014.
- [175] S. Kundu, M. W. Fowler, L. C. Simon, R. Abouatallah, and N. Beydokhti. Degradation analysis and modeling of reinforced catalyst coated membranes operated under OCV conditions. *J. Power Sources*, 183(2) :619–628, 2008.
- [176] S. Zhang, X.-Z. Yuan, R. Hiesgen, K. A. Friedrich, H. Wang, M. Schulze, A. Haug, and H. Li. Effect of open circuit voltage on degradation of a short proton exchange membrane fuel cell stack with bilayer membrane configurations. *J. Power Sources*, 205(0) :290 – 300, 2012.
- [177] L. Franck-Lacaze, C. Bonnet, E. Choi, J. Moss, S. Pontvianne, H. Poirot, R. Datta, and F. Lapique. Ageing of PEMFC's due to operation at low current density : Investigation of oxidative degradation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35(19) :10472–10481, 2010.
- [178] C. Chen and T. F. Fuller. XPS Analysis of Polymer Membrane Degradation in PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 156(10) :B1218–B1224, 2009.
- [179] S. Vengatesan, M. W. Fowler, X.-Z. Yuan, and H. Wang. Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling. *J. Power Sources*, 196(11) :5045–5052, 2011.
- [180] C. Chen and T. F. Fuller. The effect of humidity on the degradation of Nafion membrane. *Polym. Degrad. Stab.*, 94(9) :1436–1447, 2009.
- [181] M. Holber, P. Johansson, and P. Jacobsson. Raman Spectroscopy of an Aged Low Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane. *Fuel Cells*, 11(3) :459–464, 2011.
- [182] S. Radice, C. Oldani, L. Merlo, and M. Rocchia. Aquivion PerfluoroSulfonic Acid ionomer membranes : A micro-Raman spectroscopic study of ageing. *Polym. Degrad. Stab.*, 98(6) :1138–1143, 2013.
- [183] A. Husar, M. Serra, and C. Kunusch. Description of gasket failure in a 7 cell PEMFC stack. *J. Power Sources*, 169(1) :85–91, 2007.
- [184] J. Tan, Y. J. Chao, M. Yang, W.-K. Lee, and J. W. V. Zee. Chemical and mechanical stability of a Silicone gasket material exposed to PEM fuel cell environment. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36(2) :1846–1852, 2011.
- [185] M. Schulze, T. Knori, A. Schneider, and A. Gulzow. Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell operation. *J. Power Sources*, 127(1-2) :222–229, 2004.
- [186] J. Tan, Y. J. Chao, M. Yang, C. T. Williams, and J. W. Van Zee. Degradation Characteristics of Elastomeric Gasket Materials in a Simulated PEM Fuel Cell Environment. *J. Mater. Eng. Perform.*, 17(6) :785–792, 2008.
- [187] G. Li, J. Tan, and J. Gong. Chemical aging of the silicone rubber in a simulated and three accelerated proton exchange membrane fuel cell environments. *J. Power Sources*, 217(0) :175–183, 2012.
- [188] J. Tan, Y. J. Chao, H. Wang, J. Gong, and J. W. Van Zee. Chemical and mechanical stability of EPDM in a PEM fuel cell environment. *Polym. Degrad. Stab.*, 94(11) :2072–2078, 2009.
- [189] J. Feng, Q. Zhang, Z. Tu, W. Tu, Z. Wan, M. Pan, and H. Zhang. Degradation of silicone rubbers with different hardness in various aqueous solutions. *Polymer Degradation and Stability*, 109 :122–128, 2014.
- [190] T. Cui, Y. J. Chao, X. M. Chen, and J. W. Van Zee. Effect of water on life prediction of liquid silicone rubber seals in polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Power Sources*, 196(22) :9536–9543, 2011.

Chapitre **II**

Materiaux & Méthodes
Expérimentales

II.1 Piles à combustible Axane

II.1.1 Système EVOPAC™

Axane commercialise un système complet pour les marchés du stationnaire, du portatif et du véhicule hybride. Une plateforme commune a été développée sous le nom de EVOPAC™ et est composée de 9 modules (stack, refroidissement, humidificateur, compresseur, électronique, convertisseur, batteries, cadre). Un stack est composé de 55 cellules et développe une puissance nette de 2.5 kW. Une plateforme EVOPAC™ peut être combinée pour fournir une puissance de 5 kW (figure II.1).



Figure II.1: Description d'un module EVOPAC™

Axane a également développé une plateforme plus petite nommée PAQUITO™ développant 450 W, permettant ainsi de qualifier de nouveaux composants ou de réaliser des vieillissements spécifiques avec un nombre réduit d'AME. La technologie est donc identique mais avec uniquement 16 cellules.

II.1.2 Cellule Axane

Axane a développé sa propre cellule électrochimique. La description de cette cellule est présentée sur la figure II.2. Les systèmes Axane utilisent une technologie H₂/Air. La cellule est composée de :

- ◇ 2 plaques composites bi-polaires. Les canaux des gaz sont sous la forme de serpentins avec un design différent à l'anode et à la cathode. Les cellules sont refroidies par air à l'aide d'un ventilateur pour le système PAQUITO™ et de 4 ventilateurs pour l'EVOPAC™;
- ◇ 2 joints silicone pour étancher chaque cellule;
- ◇ 1 AME avec une surface active de 85 cm².

Après vieillissement, les cellules sont identifiées et démontées par Axane puis envoyées pour analyse. Les échantillons ont été stockés durant l'intégralité de l'étude dans un environnement contrôlé à 25°C et 60 %RH afin de limiter leur vieillissement.

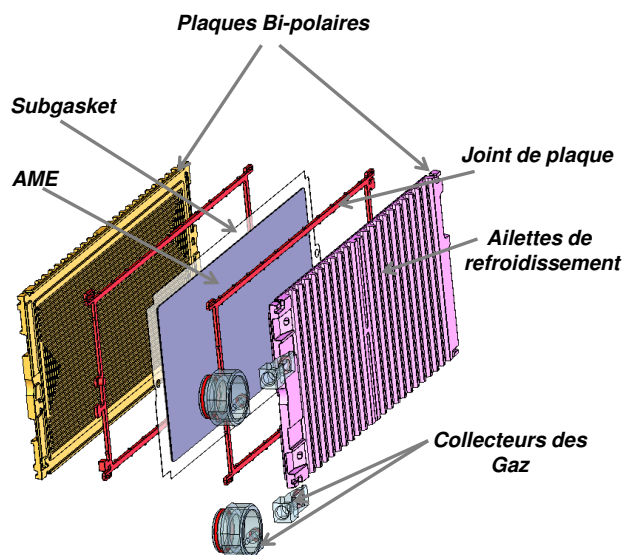


Figure II.2: Vue éclatée d'une cellule Axane

II.2 Matériaux

II.2.1 Assemblage Membrane Electrodes (AME)

Etudier le vieillissement de la membrane suite à un usage en pile signifie en premier lieu étudier un matériau complexe et hétérogène appelé assemblage membrane électrodes (AME). Ces assemblages, décrit sur la figure II.3, sont constitués de GDL (Gas Diffusion Layer), de couches microporeuses MPL (MicroPorous Layer), de couches catalytiques (anodique et cathodique) et d'une membrane. Ces assemblages peuvent-être réalisés selon deux modes :

- ◇ CCM (Catalyst Coated Membrane) : l'encre des couches actives est déposée sur la membrane puis la GDL est pressée sur l'ensemble. Ce procédé a l'avantage de mieux contrôler le dépôt de couche active sur la membrane. La GDL se retire très facilement après vieillissement, et la couche active est fortement collée sur la membrane;
- ◇ CCB (Catalyst Coated Backing) : l'encre est premièrement déposée sur les GDLs, puis cet ensemble est pressé à chaud sur la membrane.

Après vieillissement, la GDL/couche active peut-être selon les zones fortement collée à la membrane comme parfaitement décollée.

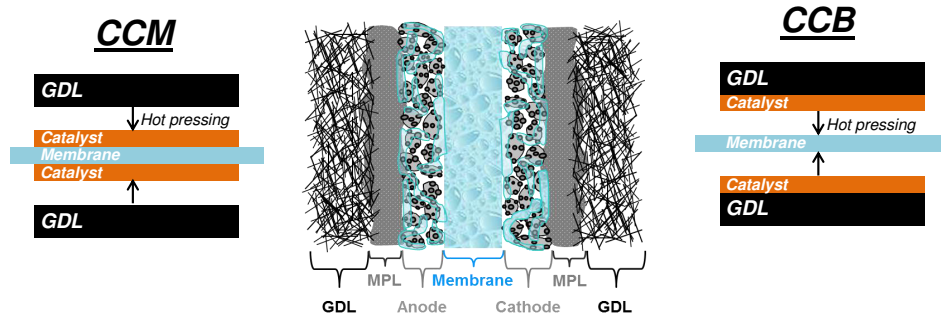


Figure II.3: Description des différentes couches constituant un cœur de pile (AME)^[1]

II.2.2 Membranes

Cette étude, entreprise au travers de différents programmes de recherche, a permis la caractérisation de différentes membranes commerciales ou en phase de développement. La membrane étudiée dans le premier chapitre est confidentielle et aucune information concernant sa chimie ou sa provenance ne peut être dévoilée. Les trois autres membranes étudiées proviennent du même fournisseur et sont de type perfluorée à fonction acide sulfonique. Deux de ces membranes sont de type PFSA-LSC (Long Side Chain) avec une IEC (Ion Exchange Capacity) proche de 0.9 meq.g⁻¹. Ces deux membranes ont une épaisseur identique de 30 μm . L'une d'elles est non renforcée (monocouche) tandis que la deuxième est renforcée d'une couche centrale de PTFE (polytétrafluoro-éthylène) d'une épaisseur de 10 μm . La troisième membrane est de type PFSA-SSC (Short-Side Chain) avec une IEC proche de 1.1 et une épaisseur de 30-35 μm . Ces membranes ont été chimiquement stabilisées pour éviter et ralentir les attaques radicalaires des bouts de chaînes lors du fonctionnement en pile. La figure II.4 schématise le motif de répétition de ces différentes membranes.

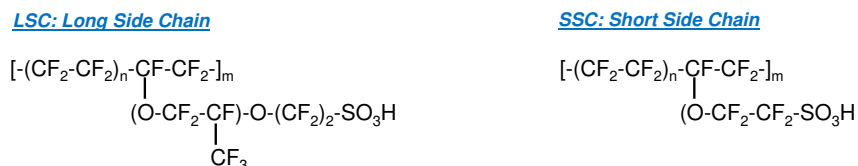


Figure II.4: Structure chimique des membranes étudiées

II.3 Techniques expérimentales : mesures macroscopiques

II.3.1 Test de fuite *in situ* par perte de pression

Les tests de fuite par perte de pression ont été développés par Axane et sont réalisés avant le démontage du stack. Les collecteurs de gaz sont individuellement déconnectés et l'appareil de mesure branché à la place. Les sorties des gaz sont bouchées et de l'air est envoyé en entrée pour atteindre une pression relative de 250 mbar. La chute de pression est ensuite mesurée sur une période de 30 secondes. Une rapide chute de pression est une preuve de fuite de gaz dans la membrane. Une mesure est réalisée du côté anode, du côté cathode et également dans les deux compartiments simultanément pour pouvoir séparer les fuites internes (dans la membrane) des fuites externes (fuites des joints).

II.3.2 Test de fuite *ex situ* par bubble mapping

Ce dispositif, également développé par Axane, permet de mettre en évidence et de localiser les éventuelles perforations au sein des AMEs utilisés dans la pile. Le système utilise une demi-cellule, c'est-à-dire une plaque (air ou H₂) ainsi que son système d'étanchéité (joint gaz et joint liquide de refroidissement) et un AME (cf. figure II.5). La seconde plaque de la cellule est remplacée par un bac d'eau segmenté par une grille métallique. De l'air est ensuite injecté dans les canaux de la plaque qui monte en pression. En cas de perforation de l'AME, le gaz traverse l'AME et crée des bulles dans le bac d'eau. La segmentation est une première approche de la localisation des fuites. Toutefois cette technique peut perdre en précision avec la présence des GDLs.

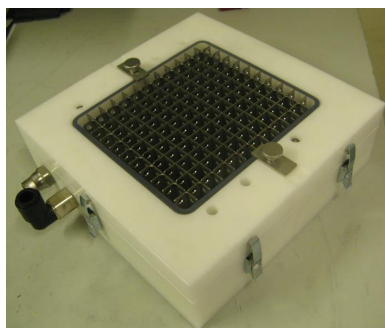


Figure II.5: Cellule de mesure pour le Bubble Mapping développée par Axane

II.3.3 Test de fuite *ex situ* par caméra infrarouge

L'imagerie infrarouge s'est révélée au cours de ces dernières années très efficace pour cartographier les défauts au sein des membranes^[2]. La caméra infrarouge utilisée dans cette étude est une Thermovision A320 produite par FLIR systems. Une demi-cellule de mesure a été conçue et usinée pour s'adapter aux dimensions des cellules Axane (cf. figure II.6). L'AME est placé dans la cellule de façon à ce que la face cathode soit face caméra. Durant deux minutes, un flux d'azote balaye le côté anodique pour enlever le maximum d'air présent dans les GDLs. Ensuite un mélange N_2/H_2 (5% mol) est introduit avec un débit de $220 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dans la chambre de la demi-cellule. Ce mélange est légèrement en surpression pour forcer le passage du gaz vers l'extérieur en cas de perforation de la membrane. L' H_2 qui passe au travers la membrane va réagir sur une particule de Pt côté cathodique avec l' O_2 de l'air ambiant et ainsi générer localement une élévation de température. Les mesures sont réalisées dans une salle climatisée à 23°C et dans le noir pour s'affranchir d'émissivités parasites extérieures. Ainsi, il est possible de mesurer des élévations locales de température en surface de GDL de 0.5°C . La porosité des GDLs peut diffuser légèrement le rayonnement autour du défaut, toutefois, la localisation des fuites au sein des membranes restent très précise.

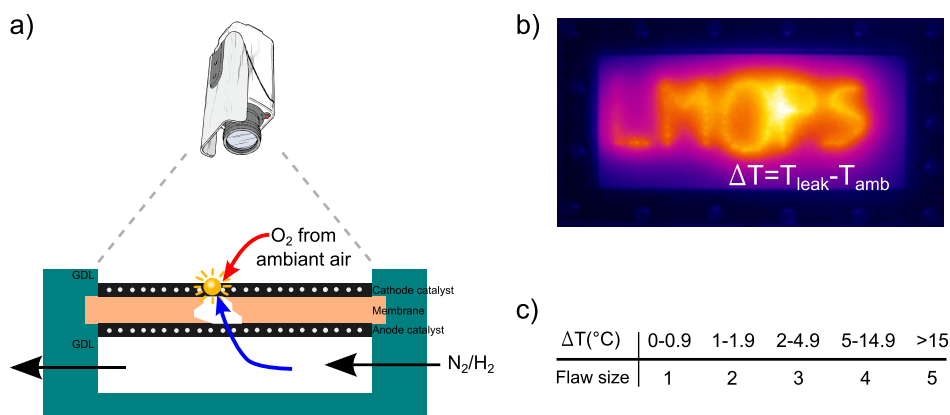


Figure II.6: Descriptif du dispositif expérimental pour les mesures de fuite par caméra infrarouge

Bien que cette mesure soit considérée comme similaire à des conditions d'OCV (Open-Circuit Voltage), elle n'est pas destructive pour l'AME. Premièrement le dihydrogène est fortement dilué dans l'azote, deuxièmement la durée du test est courte (30 secondes). Une purge à l'azote est immédiatement réalisée après l'essai pour enlever toute trace d' H_2 . Enfin, excepté pour les AMEs fortement dégradés, l'augmentation relative de température (ΔT) au coeur du défaut n'excède jamais 25°C .

Les défauts ont été classés en 5 tailles selon l'écart de température entre le cœur du défaut et la température ambiante II.6c. Cette classification a été arbitrairement définie dans le but d'identifier les défauts selon un niveau de criticité^[3].

II.3.4 Test de fuite électronique *ex situ* par caméra infrarouge

En complément des mesures de relaxométrie qui identifient les cellules avec ou sans court-circuit électronique, la caméra infrarouge a également été utilisée afin de localiser ces défauts. Un protocole expérimental développé par General Motors^[4] a été dérivé pour une utilisation avec la caméra infrarouge. Une tension de 0 à 5V avec un palier de 0.5V/30 sec et la température en surface de la GDL cathodique est mesurée par la caméra infrarouge (figure II.7a). Le principe est basé sur une augmentation locale de puissance provoquée par une diminution locale de résistance électronique de la membrane et donc un échauffement par effet Joule (figure II.7b). Les mesures ont été réalisées dans une pièce climatisée et dans le noir.

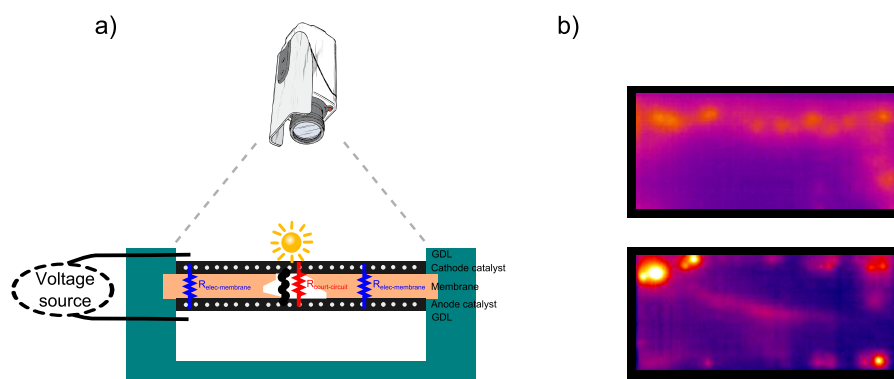


Figure II.7: Dispositif expérimental pour les cartographies de court-circuit électronique

II.3.5 Mesures de relaxométrie

Mesures *ex situ*

La technique dite de relaxométrie est une mesure qui a été développée au laboratoire LEPMI-LMOPS dans le cadre des programmes sur les piles à combustible^[5]. Le développement et la compréhension de cette technique ont fait partie d'un travail de fond de cette thèse.

Les AMEs, de part leurs structures, peuvent être assimilés à des capacités, voire des supercondensateurs vu la surface spécifique de l'interface mem-

brane/couches actives. En effet, les couches actives anodique et cathodique jouent le rôle de conducteur électronique, le liant ionomère de la couche active celui d'électrolyte permettant le transport des charges positives, et la membrane celui de séparateur et d'isolant électronique. Sous l'application d'un courant électrique, une capacité de double couche (C_{dc}) se forme à l'interface électrodes/électrolyte.

La mesure de relaxométrie est une mesure passive, c'est-à-dire sans réactifs électrochimiques, qui permet d'étudier des caractéristiques électriques de charge et décharge de cette C_{dc} . Le protocole expérimental de cette mesure suit trois principales étapes (cf. figure II.8) :

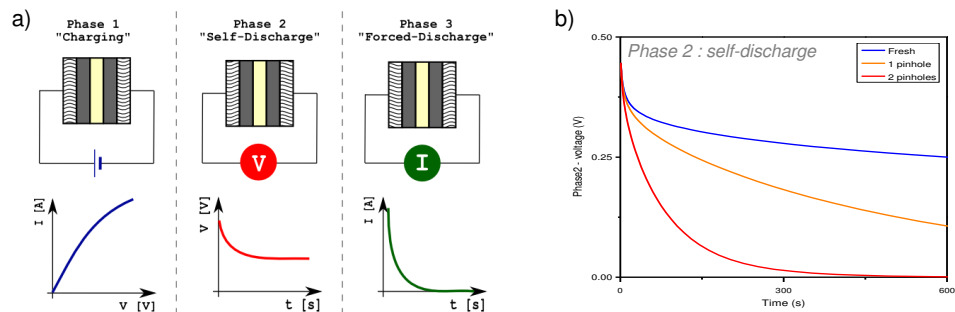


Figure II.8: Descriptif des 3 phases d'une mesure de relaxométrie

- ◇ **Phase 1** : Charge forcée - un faible courant continu de l'ordre de 0.05 mA.cm^{-2} est appliqué aux bornes de l'AME jusqu'à ce que le potentiel atteigne 0.45 V (entre 1 à 5 secondes);
- ◇ **Phase 2** : Décharge libre - l'AME est maintenu en circuit ouvert et la C_{dc} se décharge librement au cours du temps;
- ◇ **Phase 3** : Décharge forcée - l'AME est volontairement court-circuité et décharge complètement le système afin de le remettre dans son état d'équilibre.

La phase 2 est l'étape la plus importante et la plus discriminante. Comme le montre la figure II.8b, la vitesse de décharge libre est fortement dépendante de la résistance électrique de la membrane et donc de ses propriétés d'isolation électrique. Ainsi la décharge d'une membrane neuve s'étend sur plusieurs heures tandis qu'elle sera réduite à quelques secondes dans le cas d'un court-circuit électrique. L'estimation de la valeur de la résistance de court-circuit électrique est le sujet principal du Chapitre V. Toutes les mesures *ex situ* sont réalisées dans une enceinte climatique afin de contrôler parfaitement la température et le degré d'hydratation de la membrane.

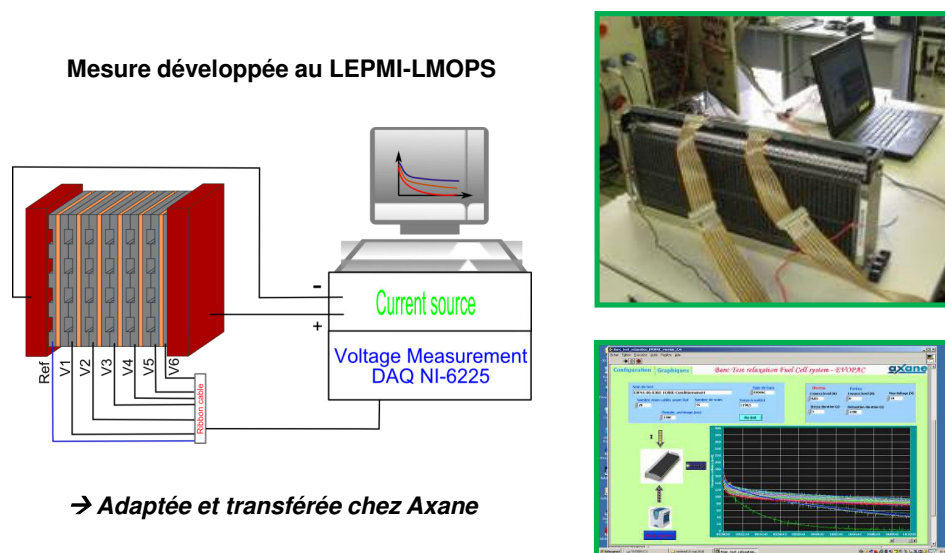
Mesures *in situ*

Figure II.9: Dispositif expérimental des mesures de relaxométrie *in situ*

La mesure de relaxométrie est une mesure très simple, rapide, passive et idéale pour identifier rapidement les cellules avec un défaut de type court-circuit. Avec la collaboration d’Axane, cette technique a été intégrée dans leurs moyens de caractérisation. L’intégration est non intrusive, une simple source de courant et une mesure de tension sont nécessaires (déjà présents initialement dans les systèmes). La figure II.9 représente le dispositif portable permettant de se brancher sur les stacks ainsi que l’interface homme/machine permettant de piloter la mesure. Le protocole est le même que pour les tests *ex situ*, et les 55 cellules du stack sont mesurées simultanément, ce qui en fait sont principal atout. A l’aide de ce dispositif, il est désormais possible de faire des mesures avant, pendant et après vieillissement et ainsi suivre l’évolution des résistances de court-circuit cellule par cellule. Toutefois cette technique ne peut-être utilisée que dans les phases d’arrêt et lorsque la température du stack est redescendue à la température ambiante.

II.3.6 Mesures morphologiques : calcul d’épaisseur

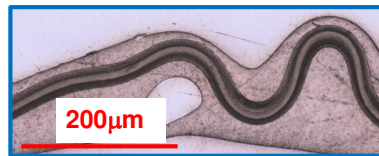
Les mesures d’épaisseur d’éléments à l’échelle du micromètre ne sont pas considérées comme des mesures de type macroscopiques. Cependant, les hétérogénéités rencontrées dans les AMEs liées à la fabrication ou vieillissement nous ont démontré que les erreurs d’interprétation pouvaient être grandes selon le choix de l’échelle de l’analyse. Par conséquent, une méthode

de mesure d'épaisseur de la membrane a été mise au point dans le but de tracer des profils d'épaisseur sur des longueurs allant jusqu'à 1.5 cm. Selon la résolution et la taille d'analyse désirée, trois types d'appareils ont été utilisés pour l'imagerie (cf. figure II.10) :

a) Machine tridimensionnelle sans contact



b) Microscope Optique



c) MEB

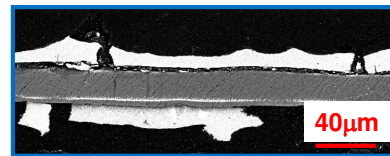


Figure II.10: Exemples d'imageries obtenues selon 3 techniques: a) machine tridimensionnelle sans contact; b) Microscopie Optique; c) Microscopie Electronique à Balayage

- ◇ une machine tridimensionnelle sans contact avec un objectif de x21. Chaque image mesure 8.78 mm x 6.58 mm et permet de photographier des échantillons de grandes tailles (par exemple l'observation en vue de dessus de l'ensemble de la membrane (85 cm², ou encore la couche active collée sur la GDL après vieillissement);
- ◇ un Microscope Optique (MO) Olympus BX51 avec un objectif de x50 ou x60 (objectif à immersion). Cette méthode a été utilisée pour les profils d'épaisseur de membrane sur de grandes distances (> 250 images analysées pour réaliser une distance de 1.5 cm);
- ◇ un Microscope Electronique à Balayage (MEB) Leica Stereoscan 440 avec des grossissements allant de x200 à x2000. Cette technique est utilisée lorsqu'une meilleure résolution est demandée (par exemple l'analyse de la bande de Platine dans la membrane).

Suite à l'acquisition des images individuelles, l'image complète est reconstruite à l'aide de la fonction stitching de FIJI (plugin d'ImageJ)^[6,7]. Toujours à l'aide d'ImageJ, les différentes couches de l'AME (membrane et couches actives) sont binarisées (Noir & Blanc). Un outil a été développé au LEPMI-LMOPS pour calculer l'épaisseur de chaque couche. Une valeur d'épaisseur est obtenue pour chaque pixel dans la longueur de l'image (≈ 50 000 points).

II.4 Techniques expérimentales : mesures microscopiques

II.4.1 Spectroscopie Mécanique Dynamique (DMA)

Cette analyse permet de caractériser les phénomènes de relaxation associés à des transitions du type transition vitreuse (relaxation principale) ou sans manifestation thermique (relaxations secondaires). L'enregistrement des composantes élastiques et visqueuses en fonction de la température (à fréquence fixe) ou selon la fréquence (à une température donnée) donne accès au module mécanique de conservation (E'), au module de perte (E''), et au facteur d'angle de perte ($\tan\delta = E''/E'$).

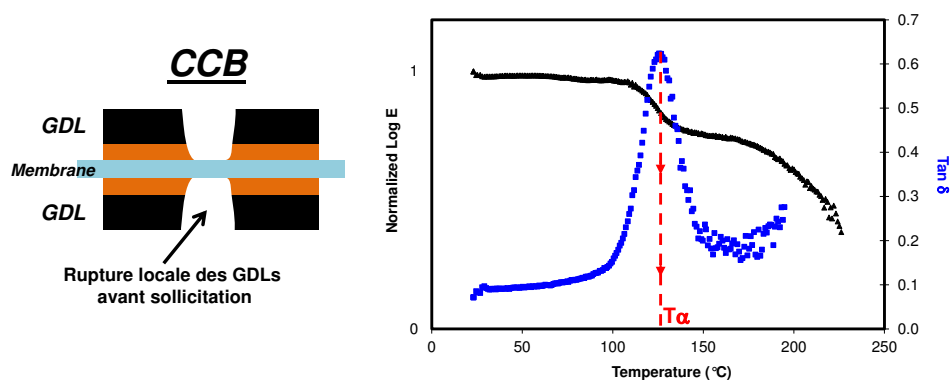


Figure II.11: Détermination de la température de relaxation principale $T\alpha$

L'appareil utilisé est un MKII de Polymer Laboratory. Les échantillons analysés ont pour dimensions 2.5 x 1 x 0.35 cm (AME entière). Pour s'affranchir de la réponse des GDLs, les échantillons ont été légèrement étirés par traction (1 mm/min pendant 5-10 secondes) afin de casser les fibres de GDLs et de mettre la membrane à nu. Les échantillons sont ensuite placés entre les mors du DMA et séchés pendant 1h sous balayage d'azote sec. Ils sont ensuite soumis à une force statique de 0.25 N, et à une sollicitation sinusoïdale en traction d'amplitude 16 μm toujours sous flux d'azote sec et pour trois fréquences (1, 3, 10 Hz) à une vitesse de chauffe de 1 °C/min de la température ambiante jusqu'à 250°C. La figure II.11 montre la réponse du module E' et de $\tan\delta$ en fonction de la température. A partir de ces courbes, on peut extraire principalement la température de relaxation $T\alpha$ définie comme la température au maximum de la courbe de $\tan\delta$.

II.4.2 Analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse (ATG/SM)

La thermogravimétrie consiste en la mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physico-chimique. Le couplage à un spectromètre de masse permet également l'analyse des produits de la décomposition thermique.

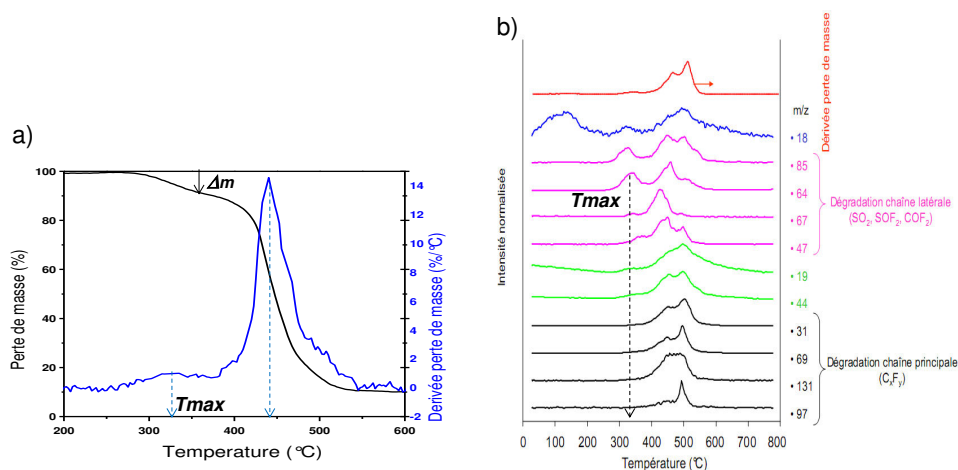


Figure II.12: Courbes typiques de membranes PFSA: a) ATG: perte de masse et sa dérivée en fonction de la température; b) SM: différents fragments m/z obtenus lors de la dégradation

Les mesures ont été réalisées à 10 °C/min sous balayage d'hélium (40 mL/min) au sein d'une thermobalance TGF1 de Netzsch couplée à un spectromètre QMS 403 Aeolos® au moyen d'une ligne de transfert maintenue à une température constante de 280°C. L'ionisation est effectuée par impact électronique, c'est-à-dire provoquée par des collisions avec des électrons émis par un filament chauffé à haute température. L'énergie cinétique des électrons (70 eV) permet d'ioniser la molécule en lui arrachant un électron afin de donner un ion moléculaire positif. Ces ions sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) par l'application d'un système quadripôle puis détectés par un système channeltron® multiplier detector. Ce dispositif permet l'analyse de fragments présentant un rapport m/z compris entre 5 et 300 (Figure II.12b) Il est possible à partir de ces graphes d'extraire les températures de décomposition pour chacune des étapes de dégradation ainsi que la perte de masse relative à chacune de ces étapes^[8].

II.4.3 Caractérisation mécanique par traction

Afin de caractériser l'évolution des propriétés mécaniques des assemblages avec le vieillissement en pile, des essais de traction ont été réalisés. Ces tests ont été effectués à l'aide d'une machine Adamel-Lhomarghy DY32 équipée d'un capteur de force de 100 N, avec une vitesse de déplacement de la traverse de 5 mm/min. Pour chaque temps de vieillissement, 12 essais de traction ont été réalisés à température ambiante, en contrôlant l'humidité relative (comprise entre 50 et 60 %RH). Les éprouvettes de traction, haltère de type H4, ont été découpées à l'emporte-pièce (longueur calibrée de 12 mm et section initiale de 2 mm). Les variations de la force (F) et du déplacement (Δl) avec le temps n'ont pas été converties en conventionnelle courbe contrainte/déformation. Les essais de traction sur des AME de type CCB ont été réalisés sur l'ensemble multi-couches (membrane/couches actives/GDL). La figure II.13 représente la réponse en force *vs.* déplacement d'une membrane neuve et AME neufs. L'essai de traction sur l'ensemble complet permet d'observer 3 comportements caractéristiques :

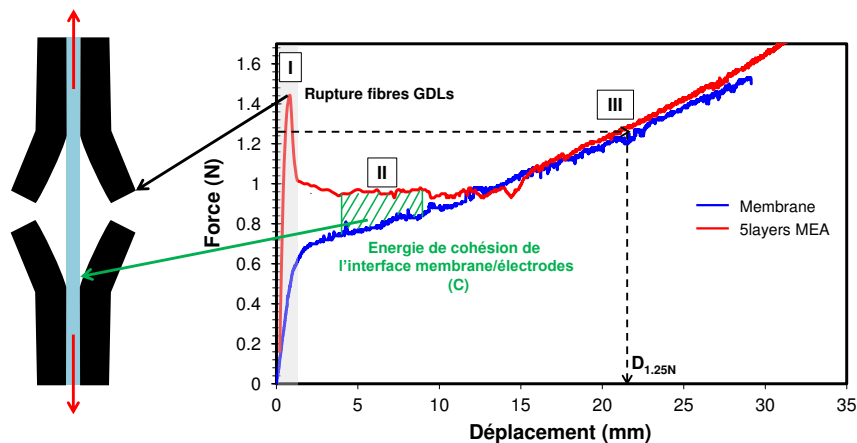


Figure II.13: Réponse typique d'une courbe de traction force *vs.* déplacement d'une AME de type CCB

- ◇ **I** : Rupture fragile des GDLs;
- ◇ **II** : Délamination de l'interface membrane/électrodes;
- ◇ **III** : Déformation plastique de la membrane.

Ainsi à partir de ces courbes, il a été calculé une énergie de cohésion interfaciale (C) en intégrant la différence d'aire entre la courbe de l'AME et celle de la membrane dans la région de déplacement de 4 mm à 9 mm. Une valeur de déplacement a également été mesurée pour une force de 1.25 N ($D_{1.25N}$) afin

d'étudier le comportement de la membrane en fonction des vieillissements.

II.4.4 Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) permet d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau et de suivre les modifications de la structure chimique sous l'influence de la pollution cationique ou du vieillissement^[9]. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre, Perkin-Elmer, Paragon 1000, équipé d'un dispositif de réflexion avec un monocristal de diamant (PIKE Diamond MIRacle™, Pike Technologies, Madison) pour les mesures en ATR (Attenuated Total Reflectance). Les spectres sont enregistrés dans l'intervalle de fréquence compris entre 800-4000 cm^{-1} sous un flux d'azote. La profondeur de pénétration du rayonnement infrarouge, d_p , en mode ATR, dépend directement de la longueur d'onde, mais il est également affecté par les caractéristiques du dispositif et les propriétés physiques de l'échantillon suivant l'équation ci-dessous :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_c (\sin^2 \theta - n_s^2)^{1/2}}$$

avec λ la longueur d'onde, θ l'angle interne de réflexion, n_c l'indice de réfraction du cristal, n_s l'indice de réfraction de l'échantillon et $n_s c$ le rapport n_s/n_c . Dans notre cas, les objectifs du module ATR sont fabriqués avec un angle de réflexion de 45° . L'indice de réfraction du diamant est de l'ordre de 2,4 et celui de la membrane perfluorée sulfonique est proche de 1,38 à 50 % d'humidité relative. En remplaçant ces valeurs dans l'équation ci-dessus, on obtient une profondeur de pénétration allant de 0.4 à 2.0 μm pour l'ensemble du spectre. En conséquence le rayonnement infrarouge ne sonde que la surface de l'échantillon et du fait du diamant, la zone des nombres d'onde ν entre 2500 et 2000 cm^{-1} ne contient aucune information du fait de l'absorption des rayonnements IR par le diamant. Les spectres en mode ATR sont normalisés avec la vibration d'élongation antisymétrique des CF_2 à 1145 cm^{-1} . La figure II.14 représente les bandes de vibrations caractéristiques d'une membrane PFSA de type LSC. A partir de ces spectres, il est possible d'extraire les nombres d'onde au maximum des pics ainsi que leurs aires relatives.

Des mesures ont également été réalisées sur le microscope FTIR Spotlight 400 de Perkin Elmer en mode ATR avec un cristal de Germanium. Les mesures ont principalement été réalisées avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} , une taille de pixel de 1.56 μm et avec 4 à 8 scans par pixel.

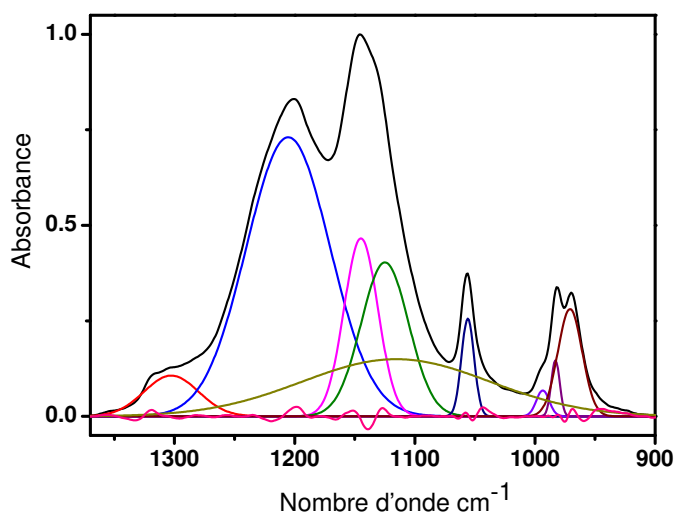


Figure II.14: Spectre caractéristique d'une membrane PFSA-LSC et sa décomposition en 9 gaussiennes

II.4.5 Analyse par dispersion de rayonnement X (EDX)

La technique EDX ou (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre. Les photons X sont captés par un détecteur SDD (Silicon Drift Detector). Les essais ont été menés au Service Commun d'Analyse du solide de l'Université de Savoie sur un microscope électronique à balayage LEICA Stereoscan 440 équipé d'un spectromètre EDX.

II.5 Présentation des données

Certaines données sont présentées sous forme de boxplot (ou boîte à moustaches). Un exemple de représentation de cette forme est présenté sur la figure II.15.

Les boîtes à moustaches permettent de visualiser plusieurs paramètres de distribution d'une variable : la médiane, l'intervalle interquartile et les valeurs maximale et minimale de la distribution. La bordure supérieure de la boîte représente le 75^{eme} centile et la bordure inférieure, le 25^{eme} centile. La longueur verticale de la boîte représente l'intervalle interquartile et la ligne centrale, la médiane. Plus le corps de la boîte à moustaches est petit, plus les

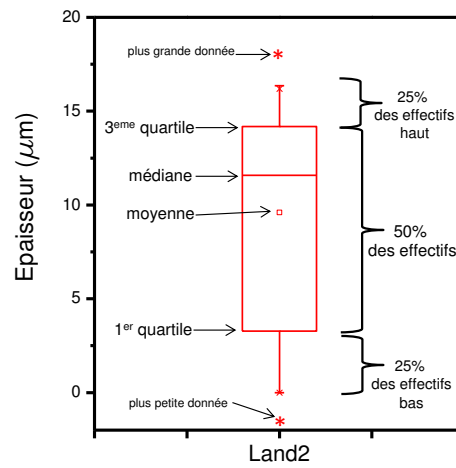


Figure II.15: Exemple de représentation graphique de type boxplot

valeurs centrales sont homogènes. Enfin, la longueur des moustaches donne une idée de la taille de la queue de la distribution.

Références Bibliographiques

- [1] A. El-Kaddouri. *Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère des électrodes de pile à combustible*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2014.
- [2] Y. Xiao-Zi, Z. Shengsheng, W. Jinfeng, and W. Haijiang. Infrared Imaging. In *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*, pages 351–367. CRC Press, 2012.
- [3] G. De Moor, C. Bas, N. Charvin, E. Moukheiber, F. Niepceron, N. Breilly, J. Andre, E. Rossinot, E. Claude, N. D. Alberola, and L. Flandin. Understanding Membrane Failure in PEMFC : Comparison of Diagnostic Tools at Different Observation Scales. *Fuel Cells*, 12(3) :356–364, 2012.
- [4] C. S. Gittleman, F. D. Coms, and Y.-H. Lai. Chapter 2 - Membrane Durability : Physical and Chemical Degradation. In *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, pages 15–88. Academic Press, Boston, 2012. 978-0-12-386936-4 doi : 10.1016/B978-0-12-386936-4.10002-8.
- [5] L. Flandin, A. Danerol, C. Bas, E. Claude, G. De Moor, and N. Alberola. Characterization of the degradation in Membrane-Electrode-Assemblies through passive electrical measurements. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156(n10) :B1117–B1123, 2009.
- [6] M. D. Abramoff, P. J. Magelhaes, and S. J. Ram. Image processing with ImageJ. *Biophotonics Int*, 11(7) :36–42, 2004.
- [7] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, and A. Cardona. Fiji : an open-source platform for biological-image analysis. *Nat Meth*, 9(7) :676–682, 2012.
- [8] C. Bas, N. D. Alberola, and L. Flandin. Effects of contaminant on thermal properties in perfluorinated sulfonic acid membranes. *J. Membr. Sci.*, 363(1-2) :67–71, 2010.
- [9] E. Moukheiber, C. Bas, N. D. Alberola, and L. Flandin. Infrared and thermal behaviour of proton exchange membrane (PEM) after cationic contamination. *J. Membr. Sci.*, 431(0) :105–112, 2012.

Chapitre III

Understanding the Degradation of MEA in PEMFC : Definition of Structural Markers

and Comparison between Laboratory and On-site ageing ¹

Les résultats de ce premier chapitre illustrent notre première approche concernant la caractérisation physico-chimique de la dégradation des cœurs de pile à combustible (AME). Ces résultats ont été obtenus dans le cadre du projet ANR-PANH-Balises au cours duquel un important déploiement de systèmes Axane a été réalisé sur différents sites isolés, en d'autres termes, n'ayant pas accès à une ligne de courant. Ces systèmes avaient pour objectif d'alimenter des antennes relais pour les télécommunications mobiles. Ainsi, pour la première fois, il nous a été possible d'accéder à une grande quantité d'échantillons vieillis dans des conditions réelles d'utilisation. Dans un premier temps, des vieillissements en laboratoire suivant différents modes de fonctionnement (marche/arrêt, Back-up, Base Load, OCV, thermo-hydrigue) ont été réalisés pour qualifier les AME, développer nos protocoles expérimentaux et identifier des marqueurs structuraux pertinents pour comprendre les mécanismes de dégradation des AME dans leur ensemble. Des courbes de calibration ont ainsi été obtenues en fonction des différents types de sollicitation. Dans un second temps, les résultats issus des vieillissements terrain ont été analysés et comparés à ceux issus des laboratoires afin de quantifier l'influence du système complet sur la dégradation des AME. Au regard du nombre d'AME étudié et de notre approche du microscopique vers le macroscopique, nous avons tenté pour la première fois de corréler des données systèmes aux modifications structurales de l'AME.

¹Partially reproduced from G. De Moor, C. Bas, F. Lesage, A-S. Danerol, E. Claude, E. Rossinot, M. Paris, L. Flandin, N-D. Alberola, *J. Appl. Polym. Sci.*, 120(6) :3501-3510, 2011.

Introduction

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) system is one the most promising energy converters to produce efficient and environmentally friendly energy for various applications such as portable, automotive or stationary applications. Improving the durability of Membrane Electrode Assembly (MEA) is one of the most important challenges to overcome for a successful commercialization. The MEA also referred as “the heart of the fuel cell” is made of a membrane electrolyte coated with active layers (AL) at each side and covered by gas diffusion layers (GDL). Two main accelerated degradation tests are described in the literature. The most famous one is the Fenton test which is based on the chemical degradation mechanism. The Fenton test is conducted using H_2O_2 solution and few ppm metal ions in a 50-90°C temperature range^[1-4]. Fenton test seems to strongly depend on H_2O_2 quality and the severe chemical degradation does not permit to properly estimate the membranes’ behaviour in the application^[5]. The other accelerated ageing technique is the so-called OCV (Open Circuit Voltage) which mainly degrades the active components of the MEA^[6,7]. This technique also presents drawbacks, and hardly compares with real applications. Further works were thus performed to study the degradation mechanisms of each component. The membrane degradation is thought to originate from different mechanisms such as: chemical attack of end groups by hydroxyl or peroxy radicals^[8,9]; mechanical failure induced by high differential in gas pressure or by puncture and fatigue due to changes in the temperature and relative humidity^[10-12]; pollution of the membrane by contaminant ions^[13]. The electrodes degradation mechanisms are mainly due to platinum dissolution and diffusion into the membrane^[14,15], to carbon surface oxidation^[16,17], due to chemical degradation of the electrode ionomer^[18]. The degradation mechanisms of the GDL are mainly the resulting from the loss in hydrophobic character and change in the porous structure^[19,20]. Degradation mechanisms in PEMFC operation studies are mainly performed with laboratory 1 to 12 cells self-made stack. Some parameters were identified as favouring the degradation of the MEA such as high cell voltage, change in humidity content^[21,22], On-Off solicitation^[23], fuel and air starvation^[24] or also GDL characteristics^[25-28]. However, few studies have been published so far on degradation mechanisms due to FC real applications^[29]. Furthermore, the long-time ageing tests are often characterized with electrochemical techniques such as EIS^[30-33], which is less sensitive to reveal microstructural changes within the polymeric phase of the MEA. The decrease in performance of fuel cells remain however ascribed to the degradation of the MEA, and in order to understand the degradation mechanisms and optimize the fuel cells operation, it seemed extremely important to define pertinent ageing markers within the MEA that closely relate to the use properties. The

present work will focus on this goal with the help of ex-situ characterization techniques at different scales (microstructural, interfacial, mechanical) on a large amount of MEA aged in laboratory and on-site with different power solicitation.

III.1 Materials and methods

III.1.1 Materials and fuel cells ageing tests

The samples under investigation were prepared through Catalyst Coating Backing (CCB) and presented an active surface area close to 85 cm^2 . The MEA were analyzed in the 5 layers (GDL/cathode/membrane/anode/GDL) form to prevent any changes related to layer exfoliation. Prior to each measurement, the samples were stored at a constant temperature of 25°C and 60% RH. All the MEA were conditioned for at least 10 hours in FC to eliminate possible residual components from the manufacturing before any characterization. The conditioned specimens were so assumed to be “un-aged”. To avoid any operating effect, and with the purpose of being reproducible and comparative, a cutting model was designed according to the gas path as described with the Figure VI.16. For each technique, the samples were always taken at the same position within the MEA.

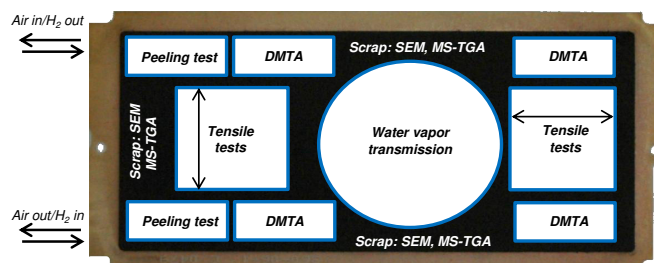


Figure III.1: Systematic sampling areas for physico-chemical characterizations of fresh and un-aged MEAs

III.1.2 Accelerated laboratory ageing test

Fuel Cell ageing: The first durability experience consisted in operating a twelve cells stack Fuel Cell (FC) under different current solicitations. The profile of each test is described in Figure III.2.

The On/Off ageing test (a) was performed during 500 hours (around 6500 cycles) with a cycle of 2 min at OCV, followed by 10 seconds at 21 A and

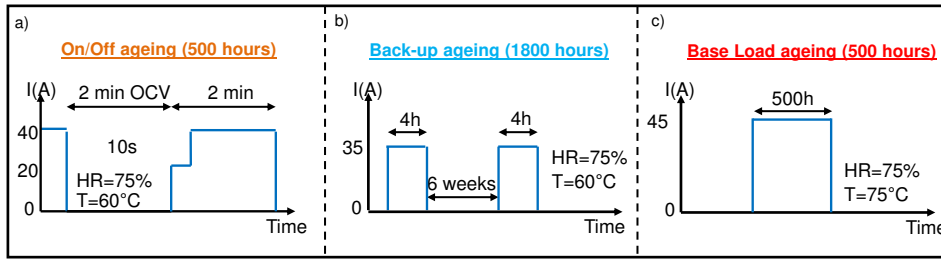


Figure III.2: Description of current cycle undergone by twelve cells stack fuel cells: a) On/Off mode (500 hrs); b) Back-up mode (1800 hrs); c) Base load mode (500 hrs)

finally 1min50 at 40 A. The operating conditions were established as a temperature of 60°C and an air relative humidity of 75 %RH with a cathodic stoichiometry of 3 to avoid the flooding at low current density, hydrogen was operated dry in dead end mode with intermittent purges, air/hydrogen pressures were 1.25/1 bar. The back-up ageing test (b) was run during approximately 1800 hours. The cells were solicited at 35 A during 4 hours at 60°C and 75 %RH with a stoichiometry of 2.5. The stack was then stored during 6 weeks in a climatic chamber at constant temperature and relative humidity before a later current solicitation. The base-load ageing test (c) was performed at 45 A at 75°C and 75 %RH with a stoichiometry of 2.5 for 500 hours.

Passive ageing: In order to study the influence of humidity changes on the MEA properties without any electrocatalytic activity, a hydro-thermal ageing test was set-up. The experimental conditions are described within the Figure III.3.

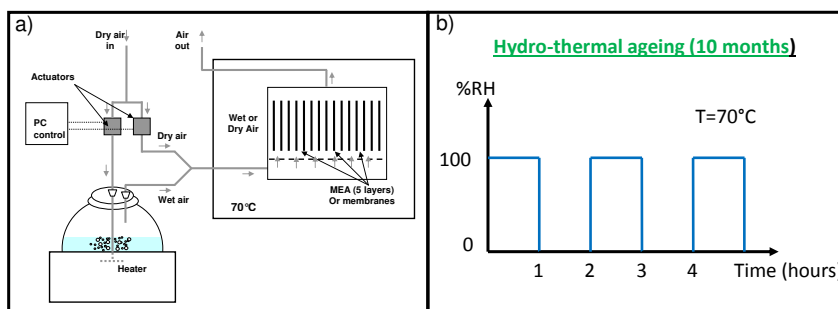


Figure III.3: RH ageing: a) experimental setup; b) cycle scheme

To achieve this ageing, MEAs were disposed in a climatic chamber at 70°C with a change of the relative humidity from 0% up to 100% every hour. The MEA were not stressed by any pressure during the ageing. This test was performed for various periods of time, up to 10 months.

III.1.3 Real applications "on-site" ageing

The second durability experiment has consisted in operating a 2x55 cells stack "On-site" during around 1500 hours under constant load linked to the current need of a remote telecom relay. The installation was of two types. The first system is qualified as base-load, i.e. main electrical alimentation of the relay while the second one called semi base-load is related to the fuel cell coupled with photovoltaic panels. Each system takes alternatively the power need of the relay. The semi Base-load could be considered as On/Off solicitation profile. The main properties of each system are described in Table VI.2.

Type of solicitation	Average power (kW)	Peak power(kW)	Ageing time (hrs)
Baseload	2-2.5	4-5	1500
Semi BaseLoad	2	4	1500

Table III.1: Summary of the main properties of the On-site systems

III.1.4 *ex situ* post ageing MEA characterization

Dynamical mechanical thermal analysis: DMTA tests were performed with a MK-II Polymer Laboratories apparatus. The dimensions of the samples were 2.5 x 1 x 0.35 cm. Prior the test, the samples were gently stretched (1mm/min during 5-10 secondes) in order to break the GDL and measure the viscoelastic properties of the sole membrane. Then, once the sample was positioned into the clamps, the membrane was dried during 1 hour under N₂, and then solicited at different frequencies (1, 3 and 10 Hz) at a heating rate of 1°C/min from room temperature up to 250°C (see section II.4.1).

Scanning electron microscopy (SEM): The small samples from MEA were cut perpendicular to the flow channels. The dimensions of the samples were around 0.5 x 0.5 x 0.35 cm and were analysed on the cross section. Samples were embedded in an epoxy resin at ambient temperature. The reaction of the resin [Epofix from Struers] was non-exothermic and did not present dimensional variations which would have been harmful for the MEA. Then, the MEA cross section was polished until reaching a mirror effect. The SEM images were realized with a Leica Stereoscan 440 microscope. The thickness of the different layers (membrane, anode, and cathode) was computed with the help of ImageJ^[34], program developed by Wayne Rasband at the National Institute of Health. After adjusting the color threshold, the thickness value was averaged over more than 700 lines for each picture (See section II.3.6).

Thermogravimetric analysis: The TGA-MS measurements were carried out with a simultaneous thermal analyser Netzsch TG-209 F1 Iris and coupled with a quadruple mass spectrometer, Netzsch, QMS 403 Aëlos II apparatus. The sample weight was around 8-10 mg, measured accurately. The test was run under air at a heating rate of 10°C/min. The loss weight and the ion current of selected fragment were recorded as a function of the temperature (See section II.4.2).

Tensile test: The tensile tests were conducted with an ADAMEL DY30 material testing system with operating conditions of ambient temperature and a relative humidity in the 50 - 60 (%RH) range. The samples were cut as normalized dumbbell edge referred as B2 in the NF ISO 6239. The strain rate was of 5 mm/min. For each specimen, the thickness was taken as the average of 5 measurements distributed over the sample length. The typical raw response in force vs. displacement for an un-aged membrane and an un-aged MEA as the extracted parameters are shown in section II.4.3.

MEA sampling for characterizations: One of the specificity of this work has consisted in the characterization of a large amount of MEA (around 80). The sample cutting profile was defined to strictly take up the samples at the same localization. Table III.2 summarises the number of MEA studied per ageing test and the number of samples per MEA.

(a) Number of MEA						
Fresh 2	Hydro-thermal 2 per month	On/Off 12	Back-up 12	Lab Baseload 12	On-site Baseload 14	On-site semi Baseload 14

(b) Number of samples per MEA			
SEM 1-3	Tensile test 12	DMTA 1-4	TGA-MS 1-4

Table III.2: Summary of the MEA sampling: (a) Number of MEA received per ageing test; (b) Number of samples per MEA

The first approach of this work was to reveal some trends as a function of the type of ageing solicitations. Thereby, the box and whisker plot were used to display the results. This statistical approach consists of the median, the quartiles and the smallest and largest values in the distribution. Immediate visual of a box and whisker plot gives information to the center, the spread and the overall range of distribution.

III.2 Results and discussions

III.2.1 Microscopic scale: Thickness evolution

Table III.3 summarizes the membrane and electrodes thickness computed from SEM image for each sollicitation, as well as the observation of Pt migration into the membrane (Figure III.4)^[14,15]. It is also important to notify the relatively important distribution of the results (2-3 μm). This accuracy determined with around 700 numerical data is ascribed to thickness distribution along the membrane.

	Membrane thickness (μm)	Anode thickness (μm)	Cathode thickness (μm)	Platinum migration thickness (μm)
Fresh	30.3 ± 1.9	13.7 ± 2.4	30.3 ± 2.2	No
Hydrothermal (10 months)	26.3 ± 2.5	13.2 ± 2.9	13.7 ± 3.0	No
On/Off	27.9 ± 2.3	14.0 ± 3.0	13.4 ± 2.9	No
Back-up	29.4 ± 2.1	15.2 ± 3.3	12.5 ± 2.9	No
Lab Baseload	23.8 ± 2.0	13.4 ± 2.4	13.5 ± 2.4	Yes
On-site Baseload	24.2 ± 2.3	12.2 ± 2.8	10.1 ± 2.0	Yes
Semi Baseload	30.0 ± 2.2	$12. \pm 2.7$	10.4 ± 2.0	Yes

Table III.3: Summary of the membrane and electrodes thicknesses computed for each ageing test

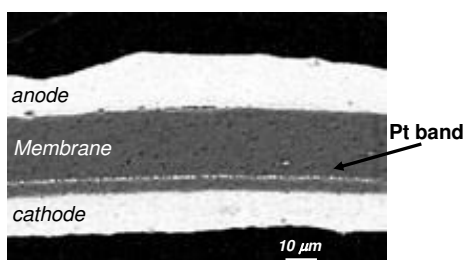


Figure III.4: SEM image of the Pt migration at the cathode side observed with the base load and semi base load sollicitations

Nonetheless, SEM analysis performed on the MEA which undergone different sollicitations have revealed some trends. The 10 months hydro-thermal ageing and Back-up ageing tests did not show significant decrease in the different layer thickness. This was predictable due to the absence of catalytic activity during the tests (only 4 hours of sollicitation every 6 weeks for the back-up test). It also results that On/Off sollicitation does not appear as severe as reported in the literature^[7]. In contrast, the membrane thickness is reduced after both base load sollicitations as observed in the literature^[4,31]. This decrease in membrane thickness is related to a chemical degradation of the membrane. In addition, the cathode thickness would tend to decrease after operating in on-site stacks. This degradation could be imparted to different mechanisms such as carbon support corrosion on fuel cells operation^[16,17] or also due to binding agent degradation^[35,36]. The decrease in either cathode

or membrane thickness could also be related to the presence of Platinum into the membrane. Moreover, it seems that there is not necessarily a correlation between the diminution of the membrane and cathode thicknesses, but a correlation between the thinning of the membrane or cathode thickness with the migration of Pt into the membrane. The Pt^{2+} may thus also be responsible for membrane degradation through a catalyst effect.

III.2.2 Macroscopic scale: Mechanical properties of MEA

The force displacement curve of the membrane (see section II.4.3) shows typical elastic-plastic behavior composed by a first elastic region followed by a non-reversible plastic deformation after the yield stress point. Concerning the force-displacement response of the multilayer MEA, distinctive parts related to three different mechanisms can be distinguished. The first region (I) is due to the brittle behaviour of the GDLs with the complete breakdown of the fibres at the maximum of the peak. Then, in the region (II) the presence of a plateau is observed. This plateau represents the decohesion at the membrane/electrodes interface induced by shear stresses. Once the decohesion is finished, the region (III) begins related to the membrane plastic deformation. Thus, the durability criteria extracted from this test to follow microstructural modifications of the MEA with ageing were the decohesion energy and the plastic displacement at 1.25N ($D_{1.25N}$), as defined previously.

The hydro-thermal ageing has allowed to follow the mechanical properties changes of the MEA as a function of the ageing time. The force-displacement curves of the MEA over the 10 months ageing show interesting variations of behaviour at different steps (Figure III.5). First, the level of the plateau

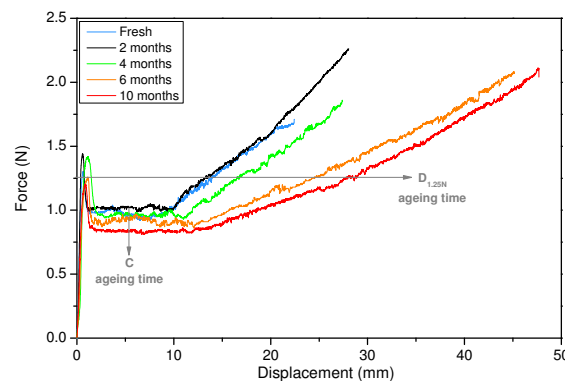


Figure III.5: Force-displacement behaviour of the MEA as a function of hydro-thermal ageing time

where the decohesion between the membrane and the electrodes occurred significantly decreased over time. The repeated solicitations at this interface

due to the swelling of the membrane as a function of its humidity content (dry or wet), strongly affect the phase connectivity. The force required to shear this interface becomes lower with the ageing time. This result may originate from the diffusion of the oligomer into the membrane, or the molecular weight decrease within the membrane. This could also originate from the accumulated plastic strain at the membrane/electrode interface resulting in fatigue solicitation. Second, an important change in the region III related to the membrane response was detected. The displacement recorded for a 1.25N force increased from 13 mm to 29 mm during the 10 months of hydro-thermal solicitation. This phenomenon is not yet well understood. Different unsupported mechanisms can be suggest such as the decrease of the molecular weight due to membrane degradation, or due to the loss of functional groups, or from a composite effect caused by the decohesion between the electrodes and the membrane promoting cracks formation.

Figure III.6a shows the evolution of the decohesion energy computed over the 10 months of hydro-thermal ageing time.

were established (< 4 months on hydro-thermal ageing; and > 4 months) in order to rapidly estimate the degree of ageing of the MEA. These zones were drawn in Figure III.6b and superimposed to results obtained from fuel cells operations.

Each ageing type, either laboratory or on-site, presents an average decohesion energy close to the accepted limit defined previously. This means that the FC cycling of start-up and shut-down during operation, so as constant load induce microstructural changes at the membrane/electrodes interface. Moreover, a large distribution of the results was observed not only inter-MEA but also intra-MEA. This could results from many parameters of the system such as position of the specimens in the MEA depending on the gas path, position of the MEA in the stack, clamping force anisotropy and all MEA manufacturing sources for heterogeneity.

Similar data analysis for the displacement at 1.25N were done and reported in Figure III.7.

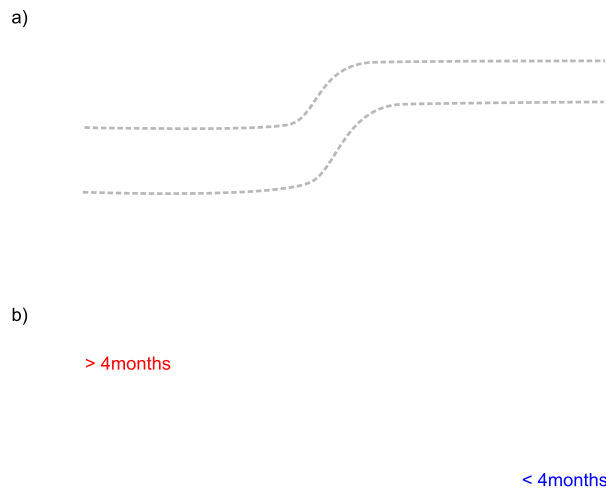


Figure III.7: Evolution of the displacement at a strength value of 1,25N. a) evolution of this criteria as a function of the hydro-thermal ageing time; b) Box whiskers representation as a function of the type of solicitation (laboratory (orange) and on-site(green))

The evolution of the displacement value at 1.25N also shows a significant change of behaviour which occurs between 4 and 6 months of %RH cycling. In fact, the membrane increases its plasticity going from a displacement value around 20 mm up to 30-35 mm. As for cohesion energy, one behaviour

before four months hydrothermal ageing and one after 6 months were also distinguished. From this mechanical parameter, large differences between laboratory FC solicitations and on-site FC solicitations appear. Indeed, the 1.25N displacements for MEA coming from laboratories fuel cells are still in the tolerance area of < 4 months, whereas all the MEA measurements performed on MEA extracted from on-sites ageing stacks fall in the > 4 months area. It seems that a system power solicitation in real conditions and longer ageing time does increase the plasticity of the membrane. It is also difficult to quantitatively relate this plasticity to the decohesion energy. In fact, the semi-base load solicitation MEA presents an acceptable decohesion energy even after 1500 hours while the increase of the plasticity is one of the highest. This apparent contradiction reveals that cracks or failure mode induced by the delamination between membrane and the electrodes are not the only causes for mechanical damage. Other parameters like changes in membrane microstructure would be of interest to correlate to better understand the ageing mechanisms of the MEA. This will be performed through DMTA and TGA-MS tests.

III.2.3 Molecular scale: Main relaxation temperature evolution

Table III.4 reports the main relaxation temperature $T\alpha$ of the MEA for each ageing test (laboratory and on-site) performed during this work. A 5°C uncertainty was estimated using our experimental protocol; it mainly originates from mechanical coupling induced by the presence of both GDLs and electrodes.

	$T\alpha$ ($^\circ\text{C}$)
Fresh Membrane	125 ± 1
Fresh MEA	125 ± 2
Fresh Membrane	125 ± 1
Hydro-thermal (4 months)	124 ± 2
Hydro-thermal (10 months)	128 ± 2
Lab On/Off	123 ± 5
Lab Backup	121 ± 4
Lab BaseLoad	120 ± 5
On-site BaseLoad	121 ± 3
On-site Semi BaseLoad	125 ± 1

Table III.4: main relaxation temperature for different type of ageing solicitation

The un-aged membrane and the fresh MEA display a main relaxation temperature $T\alpha$ around 125°C . The analysis of the aged samples of any ageing mode (passive, active, laboratory or on-site) does not reveal any significant variation of this temperature. This indicates that no major changes occurred within the polymeric chains with the current ageing procedures. This later

fact seems in agreement with chemical degradation proposed in the literature^[37].

III.2.4 Molecular scale: thermal degradation of the MEA

Figure III.8 shows a comparison of the TGA derivative weight signal under air between the individual components (membrane, and GDL/electrodes) and the MEA response.

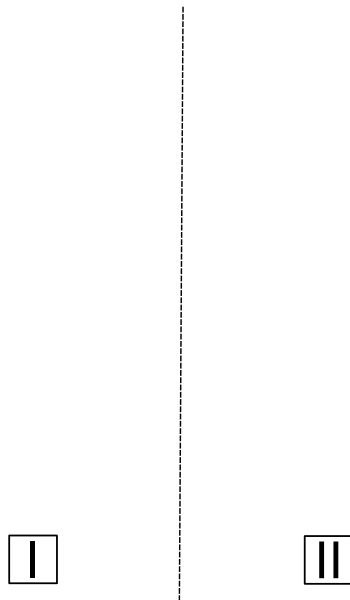


Figure III.8: Comparison between the derivative weight signals under air of single elements and complete MEA

Two regions are clearly identified within the MEA derivative weight signals. The region I mainly corresponds to the membrane response. However, the GDL/AL curves shows two peaks in this region (around 310°C and 450°C) which are due to some thermal degradation mechanisms of the active layer. The region II above 500°C is the thermal degradation response of GDL and carbon support.

Figure III.9a shows a superposition of the derivative weight signal of an unaged MEA and the MS signal of two fragments related to m/z 64 and m/z 85. The temperature at the m/z 64 curve maximum and the first maxima temperature of m/z 85 curves were extracted and defined as T_{64} and T_{85} , respectively.

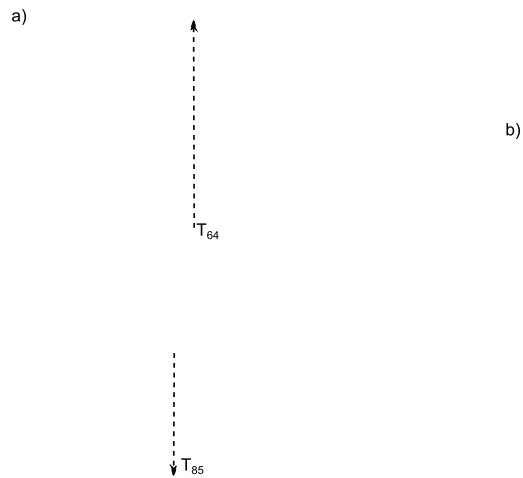


Figure III.9: TGA-MS curves under air of an un-aged MEA. a) TGA derivative weight signal and MS signal of fragment mass (64 and 85) as function of the temperature; b) correlation between Tderivate and the T_{64}

In order to study the thermal degradation mechanism modification of the membrane, the durability criteria of interest is the temperature at the highest peak of the m/z 64. The m/z 64 associated to the m/z 48 is related to the formation of the sulphur dioxide gas, SO_2 resulting from the thermal decomposition of functional sulfonic acid units^[38, 39]. Moreover, this temperature T_{64} is correlated to first peak maximum temperature of the TGA derivative curve (Tderivate) (figure III.9b). The analysis of the individual components by MS (Figure III.10a) clearly exhibits that the mass of 64 is strictly a fragment from the membrane. No evident signal was recorded for the GDL/AL around 300-400°C. The second selected probe was the temperature at the maximum of the first peak for the m/z 85 fragment.

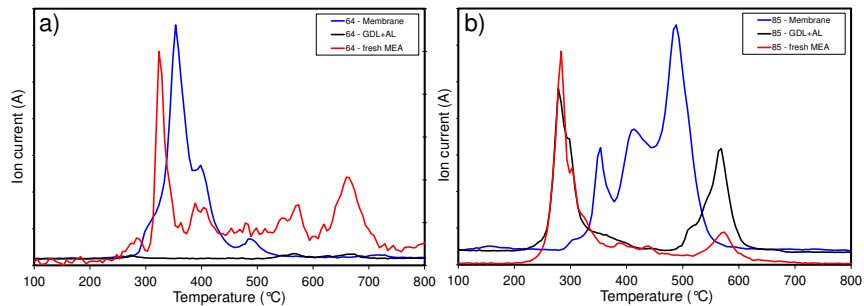


Figure III.10: MS curves superposition of the individual components (membrane and GDL/AL) with a fresh MEA for two fragments (64 and 85)

Indeed, at temperature lower than 320°C, this fragment is mainly due to the GDL/AL response, Figure III.10b. This means that one of the thermal degradation mechanisms of the MEA which occurs at the lowest temperature corresponds to degradation or structural modification of the binding agent located in the active layers.

MS curves of the individual components (membrane and GDL/AL) and fresh MEA were superposed in order to identify the localisation of the fragments within the MEA (Figure III.10). In the case of the hydro-thermal ageing test, numerous samples could be collected and data could be analyzed for each durability criteria and ageing time. Figure III.11a shows the changes in thermal degradation of the mass fragment 64 over 10 months.

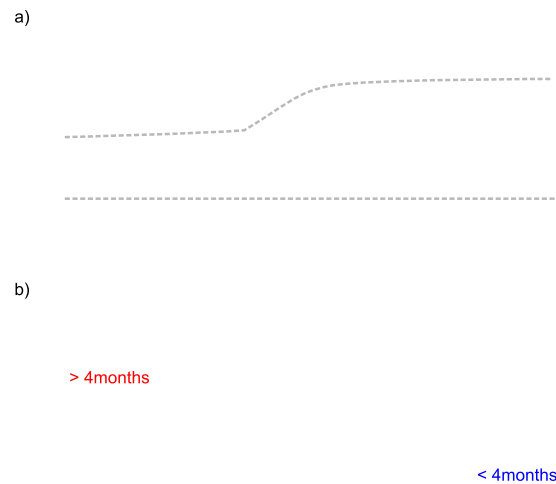


Figure III.11: Evolution of the thermal degradation of the fragment mass m/z of 64. a) evolution of this criteria as a function of the ageing time on hydro-thermal ageing; b) Box whiskers representation as a function of the type of solicitation (laboratory (orange) and on-site (green)).

T_{64} shows a significant variation after 4 months in hydro-thermal ageing test. During the first months of solicitation, the temperature decomposition computed was found between 310 and 330°C. After 4 months, the range increased rather suddenly from 310°C up to 355°C. Looking closer to the data, this change originates from the appearance of a bimodal distribution of the results for specimens aged 6 months and more. This behaviour could be explained by an extremely localized measurement with a sample size around 4 to 5 mm². Nevertheless, in order to estimate the degradation of the MEA operating in stacks, two distinct zones related to TGA behaviour below and above 4 months were drawn. Figure III.11b shows box whisker of T_{64} for the

different ageing modes in comparison with un-aged and hydrothermal ageing. T_{64} displayed by MEA aged on different accelerated laboratory stacks were in the same range as the short time hydrothermal aged MEA. Thus, the thermal decomposition of the functional groups within the membrane was not affected by these solicitations. On the contrary, the analysis of the on-site Base-load aged MEA has shown opposite trend than that of hydrothermal ageing. Indeed, the T_{64} decomposition temperature decreases up to 290-300°C but still remain in the perfluorosulfonic acid membrane range of 275-400°C^[39].

Similar analysis was performed for T_{85} . The first step temperature T_{85} of the thermal degradation is not significantly modified by 10 months of dry-humid cycle (Figure III.12a). The recorded temperatures range from 255°C to 285°C. Identical temperature range is also found for MEA aged by all the laboratory tests (Figure III.12b). However, significant change on T_{85} occurs for MEA aged on-site regardless of the current solicitation. Indeed, an increase of the temperature up to 310°C, i.e. close to the T_{64} was observed. In addition, no correlation with T_{64} could be done, and the chemical structure of this product could not be defined with certitude. This product was assumed to be related to the binding agent that cumulatively disappeared during the on-site FC solicitations.



Figure III.12: Evolution of the thermal degradation of the fragment mass m/z of 85. a) Evolution of this criteria as a function of the ageing time on hydro-thermal ageing; b) Box whiskers representation as a function of the type of solicitation (laboratory (orange) and on-site(green)).

Conclusions

MEA durability was investigated under laboratory accelerated tests such as fuel cell and passive hydro-thermal ageing processes with different load profile and under on-site power applications. This first part of this work permitted to set-up different characterization techniques and procedures (SEM, DMA, TGA-MS, Tensile test). Each test was adapted to the specificity of the 5 layers MEA samples without removing layers. The main results from these techniques were the definition of ageing markers. The most pertinent markers with the set of MEA and ageing procedure revealed to be (i) layer thickness, (ii) temperature at the maximum of the first peak of the m/z 85 in TGA/MS, (iii) plastic strain at 1.25N in tensile test, and (iv) the cohesion energy also measured in a tensile test. These different criteria were first validated and calibrated as a function of the ageing time in the hydro-thermal electrochemically passive process. Most markers exhibited large changes between the fourth and fifth months of ageing. This means that in a passive mode the MEA microstructure at different scales (membrane/electrodes interface, membrane plasticity, membrane microstructure...) varied essentially simultaneously. The same markers were then employed for comparison with the fuel cell aged MEAs. It resulted that no systematic MEA degradation occurs after 500 h laboratory ageing regardless of the current profile. One exception is the presence of the Pt band within the membrane and the membrane thickness decrease for 500h base-load tests. However, the 500h laboratory On/Off solicitation which is considered as one of the most severe type of ageing did not reveal advanced degradation state. The 1500h real use operating campaign with a Base-Load and a Semi Base-Load linked with photovoltaic panels were compared with the MEA laboratory response. The MEA do not necessarily behave in the same way. As for 500h base load laboratory, Pt band or membrane thickness decreases is detected in 1500h operating MEA. On a mechanical point of view, plastic behaviour of MEA is similar to those displayed by long time hydrothermal ageing. Nevertheless, based on TGA-MS experiments, both on-site ageing are more aggressive compared to the accelerated ageing tests. They induce significant changes on a chemical point of view in the active layers. Considering these results, it appears more evident that more parameters from the macroscopic scale should be investigated to better understand the degradation mechanisms and their sources. The next step of this project will be to collect operating systems data in order to make correlation between the system and the MEA microstructural ageing mechanisms

References

- [1] H. Tang, S. Peikang, S. P. Jiang, F. Wang, and M. Pan. A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells. *J. Power Sources*, 170(1) :85–92, 2007.
- [2] L. Merlo, A. Ghielmi, L. Cirillo, M. Gebert, and V. Arcella. Resistance to peroxide degradation of Hyflon Ion membranes. *J. Power Sources*, 171(1) :140 – 147, 2007.
- [3] T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, K. Ogata, R. Umebayashi, A. Tasaka, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi. Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide. *J. Power Sources*, 158(2) :1222–1228, 2006.
- [4] J. Healy, C. Hayden, T. Xie, K. Olson, R. Waldo, M. Brundage, H. Gasteiger, and J. Abbott. Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells. *Fuel Cells*, 5(2) :302–308, 2005.
- [5] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, and G. J. M. Janssen. Review : Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. *Fuel Cells*, 8(1) :3–22, 2008.
- [6] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, and Z. Ogumi. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta*, 51(26) :5746–5753, 2006.
- [7] S. Lee, E. Cho, J. Lee, H. Kim, T. Lim, I. Oh, and J. Won. Effects of Purging on the Degradation of PEMFCs Operating with Repetitive On/Off Cycles. *J. Electrochem. Soc.*, 154(2) :194–200, 2007.
- [8] A. Collier, H. Wang, X. Zi Yuan, J. Zhang, and D. P. Wilkinson. Degradation of polymer electrolyte membranes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 31(13) :1838–1854, 2006.
- [9] D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry, P. C. Tangeman, and M. E. Tisack. Advanced materials for improved PEMFC performance and life. *J. Power Sources*, 131(1-2) :41–48, 2004.
- [10] Y. Tang, A. M. Karlsson, M. H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, and W. B. Johnson. An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane. *Mater. Sci. Eng., A*, 425(1-2) :297–304, 2006.
- [11] A. Kusoglu, A. M. Karlsson, M. H. Santare, S. Cleghorn, and W. B. Johnson. Mechanical behavior of fuel cell membranes under humidity cycles and effect of swelling anisotropy on the fatigue stresses. *J. Power Sources*, 170(2) :345–358, 2007.
- [12] R. Solasi, Y. Zou, X. Huang, K. Reifsnider, and D. Condit. On mechanical behavior and in-plane modeling of constrained PEM fuel cell membranes subjected to hydration and temperature cycles. *J. Power Sources*, 167(2) :366–377, 2007.
- [13] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, and J. Shen. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination : Impacts, mechanisms, and mitigation. *J. Power Sources*, 165(2) :739–756, 2007.
- [14] J. Xie, D. L. Wood, Iii, K. L. More, P. Atanassov, and R. L. Borup. Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions. *J. Electrochem. Soc.*, 152(5) :A1011–A1020, 2005.
- [15] P. J. Ferreira, G. J. la O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H. A. Gasteiger. Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 152(11) :A2256–A2271, 2005.
- [16] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, and D. P. Wilkinson. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *J. Power Sources*, 127(1-2) :127–134, 2004.
- [17] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, and C. Merten. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *J. Power Sources*, 176(2) :444–451, 2008.
- [18] S. Kundu, M. W. Fowler, L. C. Simon, R. Abouatallah, and N. Beydokhti. Degradation analysis and modeling of reinforced catalyst coated membranes operated under OCV conditions. *J. Power Sources*, 183(2) :619–628, 2008.
- [19] V. Gurau, M. J. Bluemle, E. S. De Castro, Y.-M. Tsou, J. J. A. Mann, and J. T. A. Zawodzinski. Characterization of transport properties in gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells : 1. Wettability (internal contact angle to water and surface energy of GDL fibers). *J. Power Sources*, 160(2) :1156–1162, 2006.

- [20] J. Ihonen, M. Mikkola, and G. Lindbergh. Flooding of gas diffusion backing in PEFCs - Physical and electrochemical characterization. *J. Electrochem. Soc.*, 151(8) :A1152–A1161, 2004.
- [21] J. Zhang, Y. Tang, C. Song, Z. Xia, H. Li, H. Wang, and J. Zhang. PEM fuel cell relative humidity (RH) and its effect on performance at high temperatures. *Electrochim. Acta*, 53(16) :5315–5321, 2008.
- [22] S. Kim and I. Hong. Effects of humidity and temperature on a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) stack. *J. Ind. Eng. Chem.*, 14(3) :357–364, 2008.
- [23] R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, and M. A. Inbody. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *J. Power Sources*, 163(1) :76–81, 2006.
- [24] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, and Y. Miyazaki. Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. *J. Power Sources*, 130(1-2) :42–49, 2004.
- [25] W. M. Yan, C. Y. Hsueh, C. Y. Soong, F. L. Chen, C. H. Cheng, and S. C. Mei. Effects of fabrication processes and material parameters of GDL on cell performance of PEM fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 :4452–4458, 2007.
- [26] S. Shimpalee, U. Beuscher, and J. W. Van Zee. Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance. *Electrochim. Acta*, 52(24) :6748–6754, 2007.
- [27] C. Lim and C. Y. Wang. Effects of hydrophobic polymer content in GDL on power performance of a PEM fuel cell. *Electrochim. Acta*, 49(24) :4149–4156, 2004.
- [28] G.-G. Park, Y.-J. Sohn, T.-H. Yang, Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, and C.-S. Kim. Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC. *J. Power Sources*, 131(1-2) :182–187, 2004.
- [29] B. Du, Q. Guo, R. Pollard, D. Rodriguez, C. Smith, and J. Elter. PEM fuel cells : status and challenges for commercial stationary power applications. *JOM*, 58(8) :45–49, 2006.
- [30] W. Merida, D. A. Harrington, J. M. Le Canut, and G. McLean. Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy. *J. Power Sources*, 161(1) :264–274, 2006.
- [31] S. J. C. Cleghorn, D. K. Mayfield, D. A. Moore, J. C. Moore, G. Rusch, T. W. Sherman, N. T. Sisifo, and U. Beuscher. A polymer electrolyte fuel cell life test : 3 years of continuous operation. *J. Power Sources*, 158(1) :446–454, 2006.
- [32] D. Liu and S. Case. Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile. *J. Power Sources*, 162(1) :521–531, 2006.
- [33] X. Yan, M. Hou, L. Sun, D. Liang, Q. Shen, H. Xu, P. Ming, and B. Yi. AC impedance characteristics of a 2kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(17) :4358–4364, 2007.
- [34] M. D. Abramoff, P. J. Magelhaes, and S. J. Ram. Image processing with ImageJ. *Biophotonics Int*, 11(7) :36–42, 2004.
- [35] E. Guilminot, A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthome, C. Jojoiu, J. Y. Sanchez, E. Rossinot, and E. Claude. Membrane and active layer degradation upon PEMFC steady-state operation - I. Platinum dissolution and redistribution within the MEA. *J. Electrochem. Soc.*, 154 :B1106–B1114, 2007.
- [36] B. Sompalli, B. A. Litteer, W. Gu, and H. A. Gasteiger. Membrane Degradation at Catalyst Layer Edges in PEMFC MEAs. *J. Electrochem. Soc.*, 154(12) :B1349–B1357, 2007.
- [37] S. Kundu, L. C. Simon, M. Fowler, and S. Grot. Mechanical properties of Nafion(TM) electrolyte membranes under hydrated conditions. *Polymer*, 46(25) :11707–11715, 2005.
- [38] C. A. Wilkie, J. R. Thomsen, and M. L. Mittleman. Interaction of poly(methyl methacrylate) and nafions. *J. Appl. Polym. Sci.*, 42(4) :901–909, 1991.
- [39] S. R. Samms, S. Wasmus, and R. F. Savinell. Thermal Stability of Nafion in Simulated Fuel Cell Environments. *J. Electrochem. Soc.*, 143(5) :1498–1504, 1996.

Résumé

Ce chapitre III résume une partie des résultats obtenus lors de notre première approche concernant la caractérisation de la dégradation des assemblages membrane électrodes. De cette étude, il a été clairement identifié des différences de vieillissement selon les modes de sollicitations (laboratoire ou terrain). De plus, un vieillissement plus avancé a été mesuré pour les AME issus des systèmes en conditions réelles d'utilisation. Ces résultats montrent l'importance d'étudier la pile dans son ensemble en complément des vieillissements en laboratoire où chaque paramètre est parfaitement contrôlé. L'étendue de certaines boîtes à moustaches a également mis en avant d'importantes hétérogénéités à la fois *inter* et *intra*-AME. Les dégradations semblent donc localisées et les variations de nos marqueurs structuraux n'ont pas été nécessairement révélateurs des causes de l'arrêt des piles. Plusieurs raisons sont envisageables :

- ◇ **Du micro au macro** : l'hétérogénéité de fonctionnement dans les stacks a très vite été identifiée comme une source potentielle de dégradation des AME et nous avons rapidement envisagé de coupler les modifications structurales mesurées par nos moyens de caractérisation aux données système (position dans le stack, énergie produite, etc...) en multipliant le nombre d'échantillon et les zones d'échantillonnage. Un stack complet de 110 cellules fournit potentiellement 9000 cm² de surface d'AME à analyser. Malgré l'utilisation d'un plan de découpe systématique par soucis de reproductibilité, la probabilité d'analyser de mauvaises zones était trop grande.
- ◇ **AME analysé dans son ensemble** : bien que la membrane soit le centre de nos intérêts, nous avons considéré indispensable de caractériser l'objet dans sa globalité. Selon les types de caractérisation (par exemple la traction), il a fallu adapter les protocoles standards et s'adapter aux contraintes d'un couplage hétérogène de matériaux de nature différente (couplage d'un matériau fragile et d'un élastomère, couplage de propriétés mécaniques et interfaciales, etc...). A cela s'ajoute des cinétiques de vieillissement différentes entre les couches actives et la membrane augmentant encore plus les difficultés d'interprétation et de dissociation des mécanismes.
- ◇ **Un projet ambitieux** : ces résultats se sont inscrits dans le cadre d'un projet national dont la spécificité principale consistait à déployer sur site isolé des systèmes complets alimentant des antennes télécoms. Comme toute nouvelle expérimentation (l'une de premières à l'échelle nationale), des aléas de fonctionnement sont intervenus dans le processus de vieillissement.

- ◇ **Formulation des AME :** Des modifications de comportement d'un vieillissement à l'autre se sont révélées, bien plus tard après l'analyse, être l'origine d'un changement de formulation d'un lot de fabrication d'AME pour palier des problèmes de fonctionnement en pile.

Ces principales conclusions ont été indispensables au développement d'une approche cette fois-ci du macroscopique vers le microscopique. En effet, il s'est avéré indispensable de mettre au point de nouveaux moyens expérimentaux, rapides et simples d'utilisation, pour identifier rapidement les cellules défectueuses au sein d'un stack et les zones défectueuses au sein de l'AME. Cette nouvelle démarche aura pour unique objectif de cibler très efficacement les zones d'intérêt sur lesquelles réaliser des caractérisations physico-chimiques pertinentes.

Chapitre IV

Understanding Membrane Failure in PEMFC : Comparison of Diagnostic tools at different

Observation Scales ¹

La première approche multi-échelle du micro vers le macroscopique sur ces systèmes a clairement mis en évidence qu'une telle démarche n'était pas pertinente. Le mécanisme général de dégradation de la membrane est probablement identique en tout point mais peut largement différer dans le temps en fonction de la position au sein du stack (différence de température entre les cellules, accumulation d'eau dans les parties inférieures du stack, etc...) et au sein même de l'AME (hétérogénéité du serrage mécanique^[1,2], noyage de certaines zones, entrée/sortie des gaz, etc...). Il devient donc indispensable pour caractériser systématiquement des systèmes complets, d'identifier rapidement les cellules défectueuses et les zones d'intérêt *intra-AME* à analyser. Par conséquent, une démarche d'analyse complète à l'échelle du stack a été initiée avant toute caractérisation physico-chimique. En collaboration avec Axane, des techniques d'analyse simples, rapides et systématiques ont été développées, utilisées et confrontées de manière à mieux comprendre les mécanismes de rupture des cœurs de pile. Ce chapitre est l'illustration d'une analyse macroscopique complète d'une pile provenant d'un retour client (défaillance de l'humidificateur provoquant l'arrêt de la pile). Cette démarche a ensuite été réalisée sur des dizaines de système offrant ainsi une parfaite statistique sur l'origine des défaillances des AME.

¹Partially reproduced from G. De Moor, C. Bas, N. Charvin, E. Moukheiber, F. Niepceron, N. Breilly, J. André, E. Rossinot, E. Claude, N-D. Alberola, L. Flandin *Fuel Cells*, 12(3) :356-364, 2012.

Introduction

Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system is one among few promising energy converters to efficiently produce electricity for various applications such as back up, stationary, and automotive applications. Successful commercialization and integration of this technology remain dependent on its costs, system reliability, and durability. The last point is mainly governed by membrane electrode assembly (MEA) degradation rate. The study of active layers or membrane degradation is a difficult task in the Fuel Cell scientific community, and the literature is vast and controversial. Kundu et al.^[3] suggested a systematic failure analysis (FMEA: Failure Mode and Effects Analysis) and presented a categorization scheme of causes, modes, and effects related to fuel cell degradation and failure but with little consideration of the system parameters. Fuel cell design and operating conditions also seem to be important; however, few papers deal with the conception of the stack^[4]. Moreover, few reports include both MEA degradation and the reason for stack failure^[5]. To understand MEA degradation and stack failure mode, numerous characterizations have been described to understand degradation and durability of electrocatalysts^[6,7]. Other reviews concerning the different diagnostic tools were also proposed^[8] with a special focus on visualization techniques for water transport^[9], on the electrochemistry and physical/chemical methods^[10,11], on stack testing^[12] and on segmented fuel cell^[13]. Concerning stack testing, electrochemical characterizations (OCV, IV, LSV) during degradation testing are generally performed^[14]. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is still considered as one of the most reliable technique to probe MEA quality during ageing. EIS was commonly performed on single cell, but whole stack characterization are emerging^[15,16]. Nevertheless, the complexity of the extracted parameters makes it difficult to develop robust and real applications. Consequently, numerous non-intrusive techniques are also developed in order to detect defective cells or fault detection^[17–19], flooding or water management^[20–24]. *in situ* leak detection is also a common way to detect flaws within the membrane during ageing^[25,26]. In addition, tests performed at OCV and considered reliable at the beginning of life, showed less efficiency during Fuel Cell ageing due to different water content inside the cells. OCV could also induce a severe degradation of the MEA by chemical attack due to peroxide formation at the early stages or thermal degradation due to higher H₂ crossover^[27]. Pinhole formation, membrane thinning, and membrane tearing is generally the common mode of MEA failure^[8,26,28]. Understanding pinhole formation starts with an understanding of perfluorosulfonic acid (PFSA) membrane mechanical properties. Numerous studies are performed in this direction in order to understand the effect of relative humidity (RH%) cycling on mechanical strain and stress response^[29–32], to evaluate reinforced membrane improvement^[33], to measure

membrane resistance to gas leakage under static or cyclic load by biaxially solicitations^[34], by modeling stress induced by gas diffusion layer (GDL) or during assembling^[35-37], to estimate membrane fracture energy and crack propagation^[38]. Mechanical and thermo-mechanical behavior of PFSA membrane under the effect of cationic contamination is also investigated^[39,40]. In the present study, we improved a so called “relaxometry” passive technique to characterize MEA internal electronic short-circuit already described in previous paper^[41,42], by performing measurements on the entire stack. This simple, fast and low cost technique was used to identify defective cells within two stacks of 55 cells each. The results were then compared to pressure drop tests commonly performed on stack to identify leakage. Finally, Infrared Thermography^[14,43] was performed on a large number of MEA to identify the pinhole positions inside MEA.

IV.1 Materials and methods

IV.1.1 Materials and fuel cell ageing

The commercial samples under investigation are CCB “catalyst coating backing” type MEA and present an active surface area close to 90 cm² and an overall thickness of 420 μm. The membrane used in this study is a chemically stabilized Nafion[®] NR211 with a thickness of 25 μm and an ion exchange capacity (IEC) of 0.95 meq.g⁻¹. Pt/C catalyst type is used at both anode and cathode sides. The durability experiment dealt with an Axane system operating “on-site” till its end of life. The system is composed of two stacks of 55 cells each. The system provided overall 2,800 KWh and ran with the current profile described in Figure IV.1. The system was shut down due to a failure of one humidifier. When the humidifier broke down, fresh air was directly ejected through Fuel Cell outlet and led to MEA air starvation.

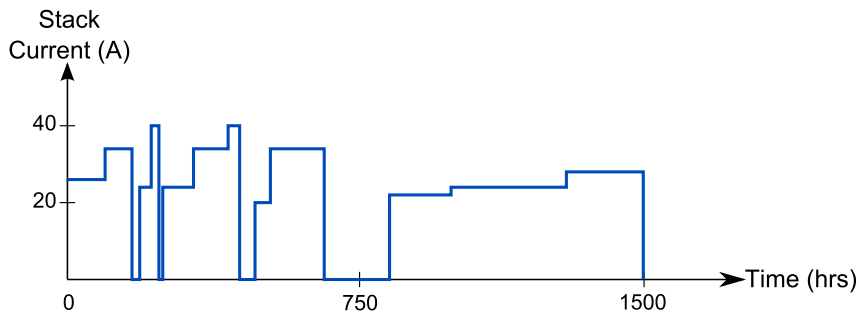


Figure IV.1: Current profile of the stack during the 1,500 hours of service

IV.1.2 Stack leakage

Stack leakage is a simple and fast leak test performed prior to disassembling the stack. The stack design is built with external gas collector individually removable. A portable device developed by Axane is plugged to the external collector of each individual cell and 250 mbar is applied at anode or cathode side. The pressure drop is then measured over time (30 s). A rapid drop of pressure at both the anode and cathode is an evidence for a crossover leak. On the other hand, a difference between the two sides implies a leak coming from the sealing part of the bipolar plates.

IV.1.3 *in situ* Relaxometry

The so-called relaxometry technique has been previously described^[41, 42]. This passive technique enables the study of electronic short-circuit formation within the MEA. It is based on the measurement of electrical properties over time. The principle is simple and based on three phases: a forced charging, a current density (5 mA.cm^{-2}) is applied to the MEA during a given time; a self-discharge (phase 2), the assembly is held at open circuit and freely discharges; a forced discharge, to return MEA to an equilibrium state. The self-discharge step is the most relevant one as described in Section II.3.5. A fast relaxation of the potential was directly related to membrane defects such as pinholes and shorts^[42]. This technique can be implemented into fuel cells systems using the plugs for measuring the cell voltage. The latter enables to control the current load applied and to record the voltage loss during phase 2 of each individual cell of the stack. This powerful passive technique allows a fast characterization of an entire stack (hundreds of MEA in a few minutes). A very good quantitative agreement was found in the relaxation spectra between *in situ* measurement and *ex situ* spectra obtained after disassembling the stack.

IV.1.4 Infrared thermography

Post mortem analyses were carried out on all the 110 MEA using Infrared Thermography technique. The IR camera used is a Thermovision A320 from FLIR Systems. A homemade cell was designed to fit the dimensions of the MEA. A gas mixture of nitrogen and hydrogen (Mol-5%) pass through the anode side with a flow rate of 220 mL.min^{-1} at room temperature. The IR camera is placed on the cathode side and the temperature distribution is measured on the MEA surface area (described in Section II.3.3). A local increase in temperature indicates a higher H_2 crossover through the membrane

and is thus a hint for hole in the membrane. Heat generated by the chemical reaction between H_2 and O_2 at the Pt particles surface of the cathode is monitored and allows a precise identification of the flaw position. To make sure that assembling and disassembling the system did not alter much the structure of the MEAs, successive mounting of the stack and thermal camera characterization were performed. With the procedure followed in this study, no changes were observed in the amount or size of detectable holes, suggesting that the stack was disassembled with enough care to remain harmless to the MEA. Flaws are tentatively classified in five sizes as a function of the generated heat.

IV.2 Results and discussions

In this work, analytical techniques were utilized on a fuel cell system during real applications. The goal was both to develop a series of experiments to detect shorts or pinholes within the PFSA membranes. It was further thought that a rapid localization of the flaws in the membrane would enable statistical studies of the failure modes and scout the degradation mechanisms. This paper thus presents a series of efficient experiments to track flaws from the entire stack all the way down to the little pinholes.

IV.2.1 Stack leakage

The system was shut down for safety reason when auxiliary humidifier failed on Stack 1 and a gas leakage was detected. The stack leakage test by pressure drop was thus performed on Stack 1. Figure IV.2 summarizes the amount of defective cells.

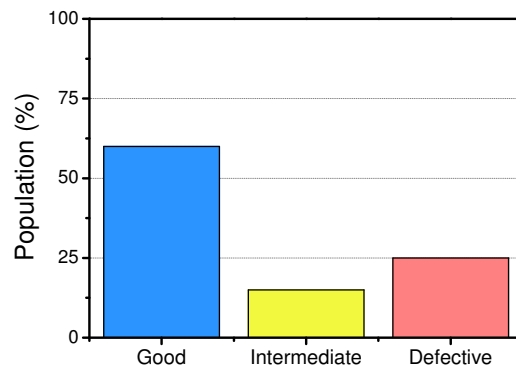


Figure IV.2: Overview of the cells identified as defective by internal leak test within the stack at Fuel Cell end of life

Defects were classified into three states: Good, the cell does not show any pressure drop after 30 s; Intermediate, the cell reveals a slight pressure drop not critical for the application (few mbar); Defective, the pressure drop is complete over a short time which would mean a high gas crossover through membrane. The results from the first leak test by pressure drop, considered as a sensitive tool to detect flaws, revealed that the stack is composed, of 25% of defective cells and 15% of intermediate cells.

IV.2.2 *in situ* Relaxometry

Population : The validation of the relaxometry technique was performed by comparing the data collected by *in situ* and *ex situ* measurements for a given MEA. Stack 1 and Stack 2 were fully characterized *in situ* prior to disassembling and relaxation spectra were recorded individually for each cell. The cells were again classified into three possible states : Good, the potential after 500 s (V_{500}) remains close to the initial potential (V_0); Intermediate, V_{500} decreases by a half of V_0 ; Defective, V_{500} decreases to 0 V. The good cells are identified with a slow self-discharge rate, meaning that the charges involved in the double layer capacity return slowly to equilibrium within the membrane. The discharge is accelerated as soon as the membrane loses its electronic insulating properties due to pinhole formation that allows electronic transfer from anode to cathode. The electronic charges that transfer through the short circuit decrease the charge accumulated at the interfaces and decrease the voltage between anode and cathode. The discharge rate should therefore be related to the size of the short circuit, i.e., the size of the hole in the membrane.

Figure IV.3 illustrates the percentage of MEA with defects related to electronic short circuits reported for the Stack 1 (left) and Stack 2 (right).

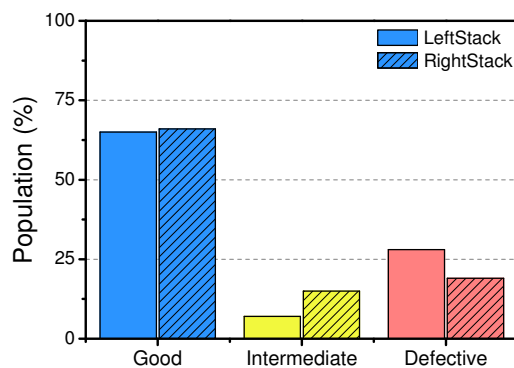


Figure IV.3: Summary of the defective MEA as revealed by simultaneous relaxometry on entire stack at fuel cell end of life (left stack: filled; right stack: filled and hashed)

The number of cells with no short circuit is the same for the two stacks

(65%), thus the percentage of MEAs with short-circuits is 35%. However, the percentage of defective and intermediate MEA is different between the two. A larger number of defective cells is counted for the Stack 1 with humidifier failure (30% against 20% for Stack 2), whereas intermediate cells are mainly observed in Stack 2 (15% against 7% for Stack 1). In conclusion for the sole relaxation test, the two stacks responded a similar manner, regardless of the degradation mechanism. Because Stack 1 seemed to be held responsible for the system shutdown, it was of interest to try and calibrate whether the relaxation test was sensitive to the size of the pinholes or not.

Hole's Size Calibration : In a previous work^[42], pinholes with uncontrolled size were performed in MEA to test the impact in relaxometry test. It was concluded that holes within membrane permitted the contact between anode and cathode active layers, which was simply identified by a rapid drop of the voltage during the self-discharge step. In order to evaluate the sensitivity of relaxometry to short-circuits' detection, membranes were perforated with calibrated needles and *ex situ* relaxometry was performed. Figure IV.4 illustrates the evolution of Voltage at mid test (V_{500}) as a function of the hole's diameter. The calibrated holes showed that the method may be employed to detect holes of 200 μm or more in diameter.

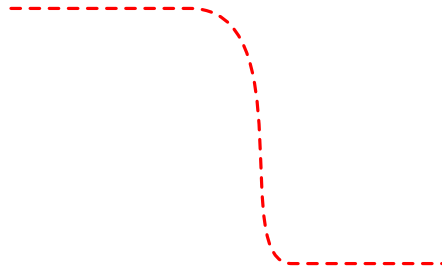


Figure IV.4: Identification of the minimum pinhole size detectable by relaxometry

IV.2.3 Infrared thermography

Infrared thermography is a sensitive and reliable method to precisely localize defects such as holes or areas favorable to H_2 crossover. The series 110 MEA was fully analyzed in order to study the defect position inside the stack and more precisely within the MEA.

Flaw Size Distribution : Flaw size was classified in five levels as a function of the increase in temperature caused by combustion reaction between H_2 and O_2 at platinum surface. Figure IV.5 gives an overview of the flaw size distribution for the two stacks at the end of life. Regarding MEA with no defect, a slight difference is observed between the two stacks and nearly half of the Stack 2 showed no flaw compared to the Stack 1 (38%). In addition, Stack 2 does not reveal flaws with size 4 and 5, considered as plausibly responsible for fuel cell shutdown. Most of the flaws for Stack 1 and 2 are small, namely marked 1 or 2 (with 15–25%, respectively). The main difference was found in Stack 1, where 17% of the MEA were recorded with flaws of size 4 and 5. The 17% defective MEA were held responsible for the important leakage detected in fuel cell that caused the shutdown of the system.

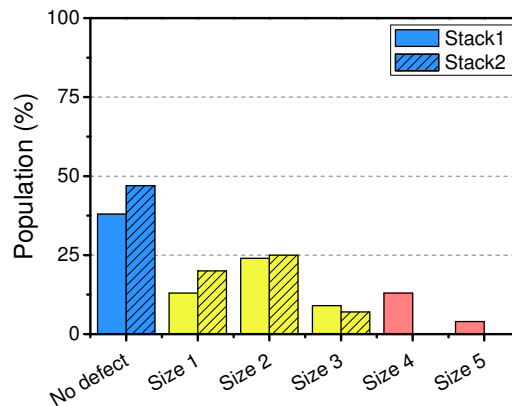


Figure IV.5: Distribution of pinhole sizes as detected by infrared thermography at fuel cell end of life (left stack: filled; right stack: filled and hashed)

Localization : Figure IV.6 illustrates an overlay of the position of all flaws evidenced for the 55 cells in each stack. Important differences are observed between Stack 1 and Stack 2. The Stack 1 shows flaws localized along the flow field designed for this fuel cell, whereas for Stack 2, flaws seem to be more randomly distributed on the whole MEA surface area. Measurements on fresh MEA (not shown) revealed that flaws of size 1 and 2 may be originally present before assembling. It was therefore not possible to conclude on the amount of small flaws that appeared during ageing. On the other hand, the flaws with sizes 4 and 5, responsible for the shutdown, were all located in the H_2 inlet\air outlet region of the cell. From a point of view of the different expertise in the system, failures of auxiliaries can happen, with variable impact on the fuel cell lifetime. Among them, the humidifier is particularly critical because membrane pine-holing within the humidifier may be responsible for a dramatic air by-pass of the stack, inducing operation under large air sub-stoichiometry, flooding, and fuel cell membrane pine-holing.

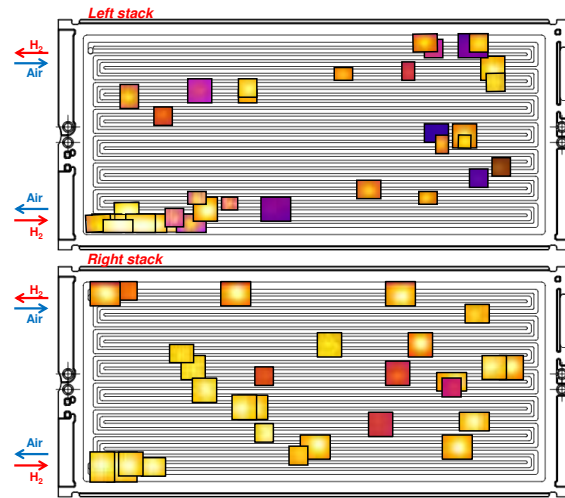


Figure IV.6: Superposition of the pictures representing the flaws detected within MEA in a given stack at fuel cell end of life (top and bottom represent Stack 1 and 2, respectively)

Membrane degradation remains one of the main end-of-life possibilities for the stack aged on-site, thus failures studied here in the air outlet region are relevant and representative of many end-of-life cases encountered for a real system life.

Flaw Size Calibration Like for relaxometry, a flaw size calibration was performed. MEA was perforated with needles of diameter ranging from 75 to 305 μm and the increase of temperature induced was monitored for each calibrated hole. Figure IV.7 illustrates an image of perforated MEA computed with the help of ImageJ^[44].

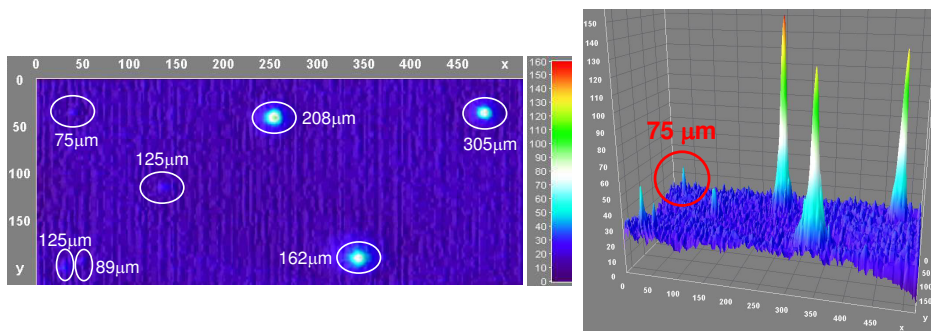


Figure IV.7: Calibration of IR thermography technique by measure of pinhole with various sizes down to 75 μm

From the infrared camera resolution and the tools developed to analyze pictures, it is possible to detect pinhole in the membrane with a size close to

75 μm . The actual limitation of the technique remains in the difficulty to properly perforate membrane with defect size smaller than 75 μm . When applied to real system, this technique may not be suitable to identify the possible formation of pinhole or cracks close to one another, mainly due to the good thermal conductivity of the GDL. As an example, a sample named MEA1 with a local increase of temperature of 1.5°C may have the same pinhole size than sample MEA2 with a local increase in temperature of 7.5°C. The difference could indeed reveal different number of cracks (e.g., only 1 has been found for MEA1 against 5 or 6 with same size close to one another for MEA2).

IV.3 Validations & Limitations

IV.3.1 Defective Cell Identification

Three different diagnostic tools were developed to detect defective cells in a stack. Each technique has its own sensitivity and probes particular defects. Figure IV.8 illustrates the defective cells as a function of the position within the Stack 1 for each of the three techniques.

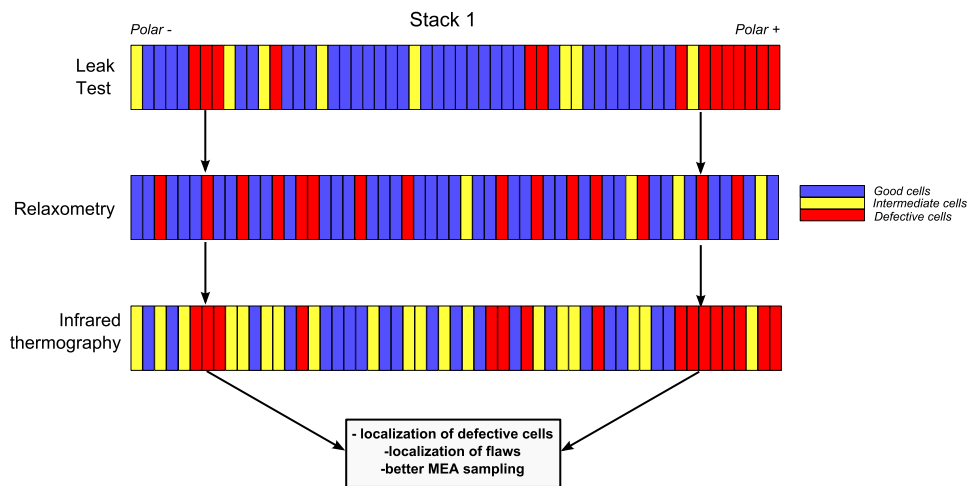


Figure IV.8: Localization of the defective cells within the stack as revealed by three macroscopic techniques: leak test, relaxometry, and infrared thermal camera

For H_2 leak test, flaw size 1, 2, and 3 were considered as intermediate cells. Leak test by pressure drop, commonly used to detect flaws inside membrane prior to the disassembly of the stack, indicates that a main part of the stack was degraded, typically at the bottom side of the stack. A few cells are also degraded at the top of the stack but in a lower extent. On the other hand, the middle part of the stack is not degraded. The relaxometry, reveals a different

response compared to the leak test. Indeed, defective cells are not located in a specific area and seem more spread along the stack. Only few cells were monitored with intermediate behavior. H₂ leak test, which represents the most sensitive technique, but also the most time consuming, indicates that nearly all the cells exhibit areas favorable to H₂ crossover. Cells considered as defective according to this technique (meaning that the increase of temperature was above 5 °C) are located in the same position as the degraded cells with leak test by pressure drop. The two techniques appeared to be in good agreement for large defects. In contrast, cells classified as intermediate are easily located through the observation of a degraded behavior in relaxometry. In order to compare the sensitivities of the two techniques, the number of cells with at least one detectable pinhole was evaluated on the entire stack. Because the results depended on the position of the flaw, it was decided to separate the counting depending on whether the membrane presented a flaw in the air outlet region or not. Figure IV.9 shows that defects, potentially responsible for fuel cell shutdown and located in the air outlet (configuration 1), are difficult to observe by relaxometry (6/23 cells for Stack 1 and 4/8 cells for Stack 2).

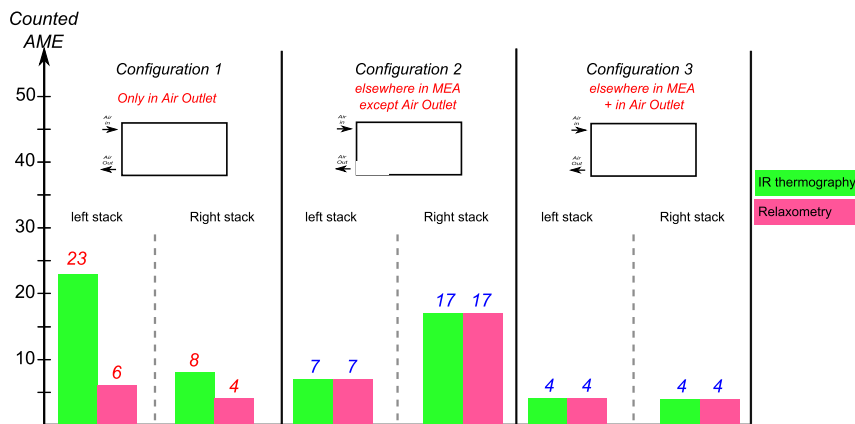


Figure IV.9: Comparison of the sensitivity of IR Thermography versus relaxometry for the two (55 cells) stacks studied (Configuration 1: defects in air outlet region solely; Configuration 2: defects in the whole MEA except in air outlet; Configuration 3: defects both in air outlet and in the rest of the MEA)

On the other hand, in configuration 2 or 3, relaxometry is extremely sensitive to flaws localized elsewhere in the membrane. The false negative evidence in relaxometry technique solely for flaws in the air outlet, suggests that the evolution of the flaws in this region is different and probably faster than the rest of MEA. This could also explain why that kind of flaws may only induce the shutdown of the system. This question has yet to be answered with deeper microscopic analysis around flaws. A possible explanation will be discussed in IV.12.

IV.3.2 Targeted Membrane Characterization

The three macroscopic techniques were useful to localize defective cells within the stack and MEA. Consequently, with the exact position of the different flaws, it is of interest to perform different characterizations to better understand the degradation mechanisms of the membrane. First analyses were performed by SEM on the top surface of the membrane after removing GDL and active layers. Figure IV.10 illustrates cracks observed for two different MEAs with flaws in the same region (air outlet/H₂ inlet).

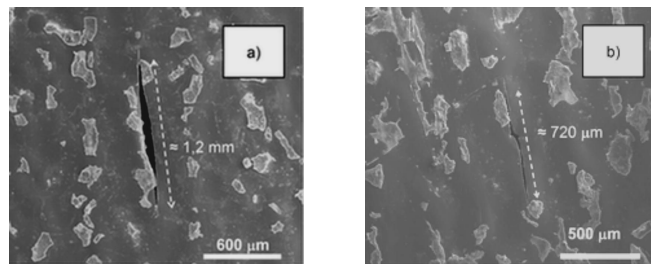


Figure IV.10: Basic reason for stack failure: cracks in membrane easily identified with the help of the three techniques.

The cracks, with lengths ranging from 500 to 1,200 μm , were all oriented in the same direction along the gas path and essentially equidistant from the GDL sealing part. In addition, this position coincides with the location of a particular edge of the bipolar plate. As compared to the flaws produced for calibration purpose, the actual flaws were found with a much larger aspect ratio. The increase in temperature should however be related to the surface area of the holes, as confirmed by the increased number of small holes in high temperature regions. Considering the shape of the flaws, it seems that cracks are rather due to a lack in mechanical fracture resistance than in a chemical attack. As a result, the study of mechanical fracture resistance properties of PFSA membrane as reported by Li et al. [36] seems to be more relevant than standard Young's Modulus, break strain or stress measurements. Understanding and improving fracture resistance, as already done with reinforced membrane, might be a key for a better durability during fuel cell processing.

IV.3.3 Limitations

Relaxometry technique has proven to be a sensitive diagnostic tool to detect electrical short circuit assimilated to pinhole inside MEA. However, Figures IV.8 and IV.9 clearly identify some limitations with the false negative detection of severe pinholes that may cause the fuel cell shutdown. Varying

experimental conditions may change the results of the phase 2 of the relaxometry as described in Figure IV.11.

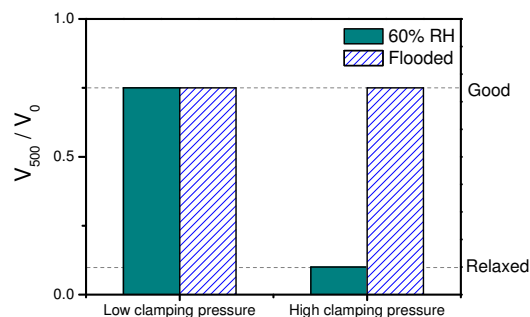


Figure IV.11: Influence of external parameters on false negative obtained with relaxometry: measured voltage after 500 s in phase 2 in various operating conditions.

Indeed, a degraded state can be changed into an apparently good one for a given sample depending on the clamping pressure and the hydration level of the membrane. Possible explanations are illustrated in Figure IV.12. A pinhole induces a flow of H_2 through the membrane and a H_2/O_2 mixture reaction at the platinum surface. The resulting local combustion further induces erosion of the active layers around the pinhole, preventing the electronic conductive path between anode and cathode sides. This plausible phenomenon would prevent the activation of the electronic short and lead to apparently acceptable relaxation curves. Similarly, excessive water, due

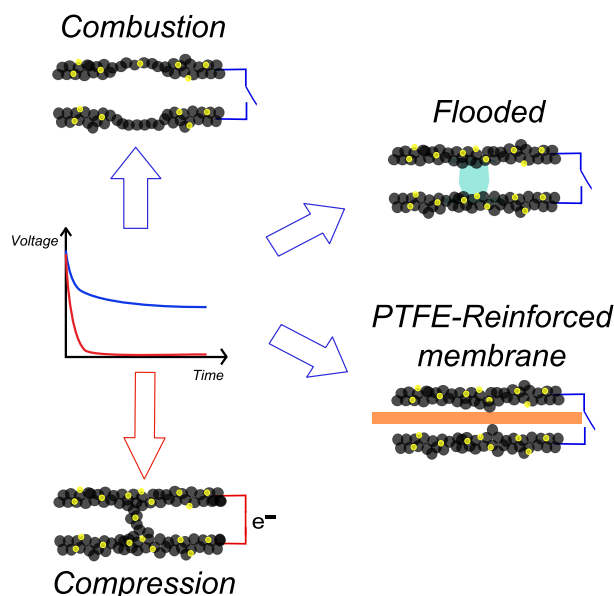


Figure IV.12: Schematic representation of false negative samples in the relaxometry measurements

to flooding, acts as a repulsive agent of the carbon supports from the active layers and also prevents short circuits. Finally, the increase in clamping pressure crushes the active layers, causing the two sides to be short-circuited and inducing a fast voltage discharge in phase 2.

Conclusions

This study was concerned with the characterization of PFSA membranes after ageing in real commercial systems. Three diagnostic tools were employed to identify defective cells inside PEM Fuel Cell stack. The three complementary techniques probed the MEA at different scales, with various sensitivities, and ease of use. The comparison of the methods employed on 110 MEA led to a fast, easy, and accurate localization of flaws within the stack and the MEA. Cells with defects were first identified with the combination of the two in situ tests (pressure drop and relaxometry). The precise positions of the pinholes were then obtained with H₂ leak, as revealed by Infrared Thermography. A statistical analysis performed on several hundreds of MEAs for each technique (only two stacks were presented in the present work for clarity) showed that every pinhole in the stacks could be detected by combining the techniques. This series of techniques could now be employed for the development of a comprehensive FMEA. A throughout analysis of the mechanical and physico-chemical properties of the MEA around a flaw is for example enabled and exemplified in this work. The SEM photomicrographs around the detected flaws indeed revealed linear cracks in the membrane essentially oriented in the direction of the gas path. Although not favorable for the application, it was shown that not all pinholes could be severe enough to induce the shutdown of the system. On the application standpoint, this analysis revealed that the failure of a humidifier was primarily responsible for the shutdown of the system for safety reason; a H₂ leak resulted from numerous cracks in the air outlet/₂ inlet of the membrane. Many other pinholes or short-circuits were also evidenced in other locations, but remained small enough to not significantly impact the performance of the system. The set of diagnostic tools will be of great help to design of the next Axane's Fuel Cell generation, with a better understanding of the membrane or system failure modes for instance by varying the operating conditions.

References

- [1] C. Carral and P. Mele. A numerical analysis of PEMFC stack assembly through a 3D finite element model. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(9) :4516–4530, 2014.
- [2] C. Carral, N. Charvin, H. Trouve, and P. Mele. An experimental analysis of PEMFC stack assembly using strain gage sensors. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(9) :4493–4501, 2014.
- [3] S. Kundu, M. W. Fowler, L. C. Simon, and S. Grot. Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies. *J. Power Sources*, 157(2) :650–656, 2006.
- [4] G. Squadrito, G. Giacoppo, O. Barbera, F. Urbani, E. Passalacqua, L. Borello, A. Musso, and I. Rosso. Design and development of a 7kW polymer electrolyte membrane fuel cell stack for UPS application. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35(18) :9983–9989, 2010.
- [5] A. Husar, M. Serra, and C. Kunusch. Description of gasket failure in a 7 cell PEMFC stack. *J. Power Sources*, 169(1) :85–91, 2007.
- [6] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-i. Kimijima, and N. Iwashita. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chem. Rev.*, 107(10) :3904–3951, 2007.
- [7] M. Chatenet, E. Guilminot, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, and F. Maillard. Pt redistribution within PEMFC MEAs and its consequence on their performances. *ECS Trans.*, 11 :1203–1214, 2007.
- [8] C. S. Gittleman, F. D. Coms, and Y.-H. Lai. Chapter 2 - Membrane Durability : Physical and Chemical Degradation. In *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, pages 15–88. Academic Press, Boston, 2012. 978-0-12-386936-4 doi : 10.1016/B978-0-12-386936-4.10002-8.
- [9] S. Tsushima and S. Hirai. In situ diagnostics for water transport in proton exchange membrane fuel cells. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 37(2) :204–220, 2010.
- [10] J. Wu, X.-Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, D. Yang, J. Qiao, and J. Ma. Proton exchange membrane fuel cell degradation under close to open-circuit conditions : Part I : In situ diagnosis. *J. Power Sources*, 195(4) :1171–1176, 2010.
- [11] J. Wu, X. Zi Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, and J. Zhang. Diagnostic tools in PEM fuel cell research : Part II : Physical/chemical methods. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(6) :1747–1757, 2008.
- [12] M. Miller and A. Bazylak. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell stack testing. *J. Power Sources*, 196(2) :601–613, 2011.
- [13] L. C. Perez, L. Brandao, J. M. Sousa, and A. Mendes. Segmented polymer electrolyte membrane fuel cells—A review. *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 15(1) :169–185, 2011.
- [14] X.-Z. Yuan, S. Zhang, H. Wang, J. Wu, J. C. Sun, R. Hiesgen, K. A. Friedrich, M. Schulze, and A. Haug. Degradation of a polymer exchange membrane fuel cell stack with Nafion membranes of different thicknesses : Part I. In situ diagnosis. *J. Power Sources*, 195(22) :7594–7599, 2010.
- [15] S. Wasterlain, D. Candusso, F. Harel, D. Hissel, and X. Francois. Development of new test instruments and protocols for the diagnostic of fuel cell stacks. *J. Power Sources*, 196(12) :5325–5333, 2010.
- [16] X. Yan, M. Hou, L. Sun, D. Liang, Q. Shen, H. Xu, P. Ming, and B. Yi. AC impedance characteristics of a 2kW PEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(17) :4358–4364, 2007.
- [17] G. Tian, S. Wasterlain, I. Endichi, D. Candusso, F. Harel, X. Francois, M.-C. Pera, D. Hissel, and J.-M. Kauffmann. Diagnosis methods dedicated to the localisation of failed cells within PEMFC stacks. *J. Power Sources*, 182(2) :449–461, 2008.
- [18] M. R. Ashraf Khorasani, S. Asghari, A. Mokmeli, M. H. Shahsamandi, and B. Faghii Imani. A diagnosis method for identification of the defected cell(s) in the PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35(17) :9269–9275, 2010.

- [19] S. De Lira, V. Puig, J. Quevedo, and A. Husar. LPV observer design for PEM fuel cell system : Application to fault detection. *J. Power Sources*, 196(9) :4298–4305, 2011.
- [20] J. O'Rourke, M. Ramani, and M. Arcak. In situ detection of anode flooding of a PEM fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(16) :6765–6770, 2009.
- [21] O. Herrera, W. Merida, and D. P. Wilkinson. Sensing electrodes for failure diagnostics in fuel cells. *J. Power Sources*, 190(1) :103–109, 2009.
- [22] B. Legros, P. X. Thivel, Y. Bultel, M. Boinet, and R. P. Nogueira. Acoustic emission : Towards a real-time diagnosis technique for Proton Exchange Membrane Fuel Cell operation. *J. Power Sources*, 195(24) :8124–8133, 2010.
- [23] N. Yousfi-Steiner, D. Hissel, P. Monoteguy, and D. Candusso. Non intrusive diagnosis of polymer electrolyte fuel cells by wavelet packet transform. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36(1) :740–746, 2011.
- [24] J. Bedet, G. Maranzana, S. Leclerc, O. Lottin, C. Moyne, D. Stemmelen, P. Mutzenhardt, and D. Canet. Magnetic resonance imaging of water distribution and production in a 6cm² PEMFC under operation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(12) :3146–3149, 2008.
- [25] J. Stumper, R. Rahmani, and F. Fuss. Open circuit voltage profiling as diagnostic tool during stack lifetime testing. *J. Power Sources*, 195(15) :4928–4934, 2010.
- [26] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, and G. J. M. Janssen. Review : Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components. *Fuel Cells*, 8(1) :3–22, 2008.
- [27] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umebayashi, A. Tasaka, and Z. Ogumi. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta*, 51(26) :5746–5753, 2006.
- [28] T.-C. Jao, G.-B. Jung, P.-H. Chi, S.-T. Ke, and S.-H. Chan. Investigation of degradation behavior of membrane electrode assembly with polytetrafluoroethylene/Nafion composite membrane. *J. Power Sources*, 196(4) :1818–1825, 2011.
- [29] H. Tang, S. Peikang, S. P. Jiang, F. Wang, and M. Pan. A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells. *J. Power Sources*, 170(1) :85–92, 2007.
- [30] Y. Tang, A. M. Karlsson, M. H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, and W. B. Johnson. An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane. *Mater. Sci. Eng., A*, 425(1-2) :297–304, 2006.
- [31] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatsky, and T. Madden. Mechanical endurance of polymer electrolyte membrane and PEM fuel cell durability. *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 44(16) :2346–2357, 2006.
- [32] T. T. Aindow and J. O'Neill. Use of mechanical tests to predict durability of polymer fuel cell membranes under humidity cycling. *J. Power Sources*, 196(8) :3851–3854, 2011.
- [33] Y. Tang, A. Kusoglu, A. M. Karlsson, M. H. Santare, S. Cleghorn, and W. B. Johnson. Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrolyte membrane and its simulated performance in PEM fuel cells. *J. Power Sources*, 175(2) :817–825, 2008.
- [34] Y. Li, D. A. Dillard, S. W. Case, M. W. Ellis, Y.-H. Lai, C. S. Gittleman, and D. P. Miller. Fatigue and creep to leak tests of proton exchange membranes using pressure-loaded blisters. *J. Power Sources*, 194(2) :873–879, 2009.
- [35] D. Bograchev, M. Gueguen, J.-C. Grandidier, and S. Martemianov. Stress and plastic deformation of MEA in fuel cells : Stresses generated during cell assembly. *J. Power Sources*, 180(1) :393–401, 2008.
- [36] M. N. Silberstein and M. C. Boyce. Hygrothermal mechanical behavior of Nafion during constrained swelling. *J. Power Sources*, 196(7) :3452–3460, 2011.
- [37] Z. Lu, C. Kim, A. M. Karlsson, J. C. Cross III, and M. H. Santare. Effect of gas diffusion layer modulus and land-groove geometry on membrane stresses in proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 196(10) :4646–4654, 2011.
- [38] Y. Li, J. K. Quincy, S. W. Case, M. W. Ellis, D. A. Dillard, Y.-H. Lai, M. K. Budinski, and C. S. Gittleman. Characterizing the fracture resistance of proton exchange membranes. *J. Power Sources*, 185(1) :374–380, 2008.
- [39] R. Jia, B. Han, K. Levi, T. Hasegawa, J. Ye, and R. H. Dauskardt. Effect of cation contamination and hydrated pressure loading on the mechanical properties of proton exchange membranes. *J. Power Sources*, 196(8) :3803–3809, 2011.
- [40] C. Bas, N. D. Alberola, and L. Flandin. Effects of contaminant on thermal properties in perfluorinated sulfonic acid membranes. *J. Membr. Sci.*, 363(1-2) :67–71, 2010.
- [41] S. C. Page, A. H. Anbusky, S. P. Krumdieck, and J. Brouwer. Test Method and Equivalent Circuit Modeling of a PEM Fuel Cell in a Passive State. *IEEE Trans. Energy Convers.*, 22(3) :764–773, 2007.
- [42] L. Flandin, A. Danerol, C. Bas, E. Claude, G. De Moor, and N. Alberola. Characte-

- rization of the degradation in Membrane-Electrode-Assemblies through passive electrical measurements. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156(n10) :B1117–B1123, 2009.
- [43] S. Vengatesan, M. W. Fowler, X.-Z. Yuan, and H. Wang. Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling. *J. Power Sources*, 196(11) :5045–5052, 2011.
- [44] M. D. Abramoff, P. J. Magelhaes, and S. J. Ram. Image processing with ImageJ. *Biophotonics Int*, 11(7) :36–42, 2004.

Résumé

Ce chapitre IV résume les moyens de caractérisation développés et utilisés en collaboration avec Axane, afin d'optimiser notre mode d'échantillonnage des AME à analyser après vieillissement. Parmi les techniques utilisées on peut citer :

- ◇ **Tension de cellule** : cette mesure est la plus facile à obtenir et surtout indispensable pour connaître l'état de santé globale de la cellule au cours du fonctionnement. Une lente diminution de cette tension dans le temps est principalement liée au vieillissement progressif de la couche catalytique. Une chute rapide et soudaine de cette tension est plutôt reliée à un phénomène locale de rupture de membrane qui favorise le crossover de l'hydrogène provoquant la chute plus ou moins importante du potentiel de la cathode. Cependant, cette mesure reste spatialement limitée et révèle les défauts lorsque la dégradation est déjà à un stade avancé ;
- ◇ **Relaxométrie** : cette technique, dérivée d'une caractérisation classiquement réalisée dans le domaines des capacités et supercapacités, a été développée et adaptée aux systèmes piles à combustible. Cette caractérisation passive (sans réactif électrochimique) sonde, durant les phases d'arrêt, le courant de fuite électronique entre l'anode et la cathode et donc les propriétés d'isolation électrique de la membrane. Cette technique est extrêmement sensible au moindre contact entre les électrodes et la présence d'un court-circuit électrique est immédiatement identifiée. Toutefois, sans l'utilisation d'une cellule segmentée, elle ne permet cependant pas la localisation du ou des court-circuits ;
- ◇ **Fuite par perte de pression** : ces mesures de fuite, développées par Axane et réalisées avant le démontage des stacks, sondent pour chaque cellule les propriétés barrières au gaz de la membrane. La mesure est extrêmement rapide et permet de séparer les fuites internes (membrane) des fuites externes (joint de plaques). Cette technique est donc idéale pour déterminer les cellules fuyardes mais ne révèle pas la position des fuites au sein de l'AME ;
- ◇ **Bubble Mapping** : cette technique développée par Axane est la première mesure *ex situ* réalisée sur les assemblages après démontage. Elle est un bon complément aux tests de fuite par perte de pression et permet une première localisation des zones de l'AME propices à la perméation des gaz. La mesure est extrêmement sensible aux défauts dans la membrane. Toutefois, la présence des GDLs qui perturbent le cheminement des bulles d'air impacte légèrement la résolution spatiale.

- ◇ **Fuite par caméra infrarouge** : cette dernière technique est la plus résolue spatialement pour identifier les zones avec défauts au sein de l'AME. La présence des GDLs qui diffusent la chaleur en surface de l'AME réduit légèrement la précision mais reste néanmoins excellente. Le principal défaut de cette mesure se trouve dans sa consommation en temps d'opération.

Cette démarche de caractérisation macroscopique a été réalisée quasiment systématiquement depuis sa mise en place sur différents types de vieillissements et membranes. Ainsi, plus de 700 AMEs ont été analysés dans leur ensemble autorisant ainsi une bonne statistique sur les types de défaut et les zones systématiques de dégradation des membranes. De plus, ces techniques simples et peu coûteuses en terme d'investissement, sont parfaitement complémentaires et permettent à la fois d'identifier les cellules et les zones défectueuses, mais également de discriminer les défauts de type fuite de gaz et court-circuit électronique.

Chapitre V

in situ quantification of electronic short circuit in PEMFC stack ¹

Les courts-circuits électroniques sont généralement cités dans la littérature comme une des causes majeures de dégradation des membranes. Néanmoins, peu d'études traitent spécifiquement de ce sujet, en particulier car il a été calculé que le courant de fuite par perméation d'hydrogène est d'un ordre de grandeur plus important que le courant de fuite électronique, et donc plus critique à court et moyen terme. Cependant, au regard du nombre de défauts propices aux courts-circuits électronique présents à l'état initial, ils peuvent à long terme devenir des zones de défaillances potentielles. Ce chapitre V traite spécifiquement des défauts sensibles aux courts-circuits électroniques en utilisant les techniques de relaxométrie et d'imagerie thermique. Dans un premier temps, à l'aide de la caméra infrarouge, des défauts d'origine ont été localisés et analysés par microscopie optique dans le but d'identifier la cause de ces "points chauds". Dans un second temps, la résistance électronique de la membrane a été calibrée au travers la phase 2 de la technique de relaxométrie. Ainsi, une méthode simple et rapide d'estimation de la résistance de court-circuit a ainsi été établie. Pour finir, l'intégration de cette mesure dans les systèmes Axane a permis sur un vieillissement laboratoire de suivre l'évolution des résistances de court-circuit en fonction du temps de vieillissement. L'évolution et l'apparition des déchirures au cours du temps a ainsi pu être analysée et estimée.

¹Partially reproduced from G. De Moor, N. Charvin, C. Bas, N. Caqué, E. Rossinot, L. Flandin *Industrial Electronics, IEEE Transactions on*, PP (99), 2015.

Introduction

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is one of the most promising technology to provide clean energy for applications such as automotive, forklift, back-up or stationary modes^[1]. The success of this technology will strongly depend on its lifetime for reliability and cost reasons. Recent progresses were made especially with the use of PTFE (Polytetrafluoroethylene) reinforced membrane. An increase in lifetime from 1500 to 13000 hours was observed thanks to this reinforcement^[2,3]. Department of Energy (DOE) 2020 target is within the 60000 hours range for stationary applications. Heterogeneous degradation, at the membrane, MEA (Membrane Electrode Assembly) or even stack level, remains a major problem^[3-6]. Prior to local physical-chemical or electrochemical characterizations of aged MEA, there is a real need for stack instrumentation and *in situ* tools to analyze performances and detect where and how degradations occur in service. Numerous studies and diagnostic tools have already been developed to measure degradation and leakage during fuel cell operation. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a powerful tool to analyze MEA degradation, or consequences of flooding or drying of the stack^[7-10]. EIS gives proper measurements for membrane resistance (R_m), charge transfer resistance (R_{ct}), and diffusion resistance (R_d). However, EIS is not the easiest technique to perform *in situ* and to measure the electronic short-circuit resistance ($R_{elec-sc}$) through electrolyte. Current mapping techniques are used to provide information on crossover leaks (reactant permeation and electrical short-circuit). In^[11], a systematic variation of operating conditions using a method for differentiating the reactant transfer or electrical short through membrane was proposed. Segmented cells are also used to measure local variations of current densities during operating conditions in laboratory conditions. It is also useful for the identification of defective areas with pinholes, catalyst loading variations or internal crossover currents^[12-14]. Various techniques are also developed to detect defective cells inside a stack^[15-17]. Simulations and test bench are performed to reveal failure modes and to optimize operating conditions^[18-20]. Although very useful to understand the degradation in a controlled environment, all this procedures usually remain difficult to integrate in systems outside the laboratories. In order to develop a failure mode and effects analysis Kocho et al.^[21] proposed an *in situ* electrochemical technique that furnished quantitative information on the hydrogen permeation rate within a PEM fuel cell. It is thereby possible to determine the current resulting from H_2 permeation as well as the one from electrical short-circuit. This technique employs however a saturated N_2 gas, hard to implement in real conditions. Wasterlain et al.^[22] also used Linear Sweep Voltametry (LSV) and showed that the air dew point temperature, as well as the temperature and reactant flow were poorly correlated to the short-circuit resistance.

As for Vilekar et al.^[23], they calculated that the electrical short-circuit current is an order of magnitude smaller than the H_2 permeation current. We believe that the minor impact on the short term overall performance of the system reduced the interest on these specific defects. Nonetheless, we found numerous small local defects in fresh MEAs that consisted in electrical short-circuits. Consequently, we used a simple electrical passive technique that focuses essentially on the electronic short-circuit through the electrolyte^[24,25]. The principle is simple and was derived from techniques to measure the equivalent parallel resistance (EPR) in capacitors^[26-28]. This results from the structure of the MEA, with the active layers as electronic conductors, the ionomer inside the electrodes as the electrolyte and the membrane playing the role of the separator. The double layer at the electrode/electrolyte interface may be charged and discharged^[29]. The capacitance (C_{dl}) of the MEA strongly depends on temperature, charge duration, working voltage, and electrodes morphology^[30,31]. When charged and held in an open circuit configuration, the C_{dl} undergoes a self-discharge mechanism and the voltage decreases exponentially. The self-discharge may be governed by a diffusion processes with faradic redox reactions (short time discharge) or through an inherent leak resistance between anode and cathode electrodes (long time discharge)^[32-34]. The main goal of the present study is to quantify this discharge to determine the membrane electronic short-circuit resistance ($R_{elec-sc}$) of each cell in a stack with a simple and non-invasive technique.

V.1 Materials and methods

V.1.1 Self-discharge measurement

The description and the principle of the passive electrical measurement used in this study has been previously described in reference^[24]. The measure is completed in three steps without reactant gases: step1) charging: a small DC current of 0.05 mA.cm^{-2} is applied through MEA until the potential reaches 0.45 V; step2) self-discharge: MEA is held at open circuit and the C_{dl} freely discharges over time; step3) forced discharge: MEA is shorted to fully discharge the system and return to equilibrium. Calibration of the characteristic relaxation time (τ) as a function of a given simulated short-circuit resistance ($R_{elec-sc}$) has been performed *ex situ* in a climatic chamber (25°C - $60\%RH$) as shown on figure V.1. A single fresh MEA without short-circuit has been used for this test. $R_{elec-sc}$ has been simulated with a variable resistor ranging from 10 k Ω to 1 Ω . A custom cell was designed to control pressure on the MEA. Solartron Modulab impedance analyzer was used for the electrical load and the voltage monitoring. A self-discharge measurement

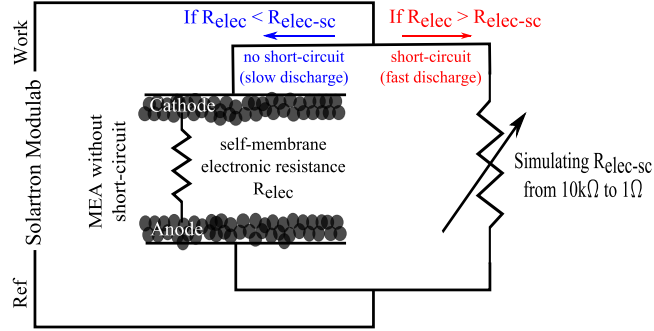


Figure V.1: Experimental setup to calibrate the measurement of the electronic short-circuit resistance $R_{elec-sc}$ through passive electrical self-discharge characterization

was performed for various known $R_{elec-sc}$ several times in a random order. The implementation in a fuel cell system is rather straightforward and has been described in reference^[2]. The whole stack is charged with a small DC current (0.05 mA.cm^{-2}) flowing through the two current collector plates. Current is given by the load of the fuel cell or by an external SMU (source meter unit) in the case of a stack dismantled from the fuel cell. Voltage for each cell is measured individually through connectors plugged on each bipolar plate and by a data acquisition module DAQ NI 6225 from National Instruments. A LabVIEW® sub-program, controlling the charge/discharge steps during fuel cell interruptions, was integrated in the main operating software of the fuel cell.

V.1.2 Infrared imagery (under H_2 or under voltage)

Infrared imagery is a powerful technique that maps the temperature distribution on the upper surface of a cell. It has mainly been employed to reveal MEA degradation after ageing, and localize defects such as pinholes or tears inside membrane^[2, 35, 36]. An infrared FLIR Thermovision A320 camera was set up to record temperature distribution on the whole MEA surface. Two modes were used in this study. The first one consisted in supplying a N_2/H_2 (5%wt of H_2) mixture on one side of the MEA, and measuring the local hotspots. These hotspots are generated by the combustion on a platinum particle of the O_2 from ambient air and H_2 molecules that have crossed through pinholes. This technique is perfectly suited to localize H_2 leak. The second mode was performed under voltage and is directly derived from General Motor hard short protocol^[37]. The test consists in applying a voltage ramp from 0 to 5 V to the MEA and to measure local hotspots generated by Joule heating in the vicinity of an electronic short-circuit site.

V.1.3 Optical Microscopy

Optical microscopy was performed on the areas revealed as degraded by infrared imagery. Knowing the exact position of each defect, the regions of interest were precisely cut, embedded in Struers Epofix resin, and polished. An Olympus BX51 microscope was used with a $\times 20$ objective magnification.

V.2 Results and discussions

V.2.1 Fresh MEA - possible reasons for electrical short-circuit

Infrared imagery under H_2 was performed on large series of unaged commercial MEAs never used in stack. About 100 fresh MEAs provided by different manufacturers were tested. A large number of MEAs (42%) was found with 1 to 7 hotspots randomly located. A superimposition of all the defects revealed by infrared imagery was illustrated on figure V.2.

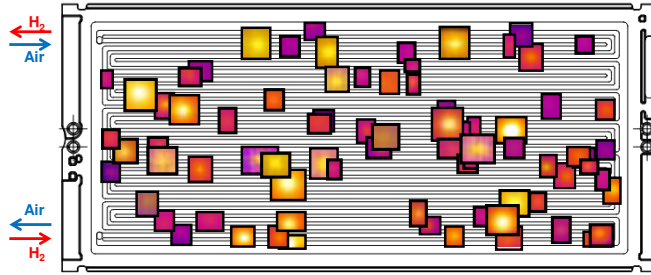


Figure V.2: Superimposition of local hotspots revealed in 100 fresh MEAs with infrared thermal camera. The hotspots correspond to H_2 permeation through pinholes in the membrane

The superimposition shows numerous sites where H_2 permeates through membrane even on new MEA. The local temperature increase due to reaction between H_2 and O_2 varies from 1 to 5°C in this case. In our size classification^[2], they remain in the small defects range, and they will not be critical to the performances of the system at short terms. However, these defects remain underestimated weaknesses that may eventually lead to premature degradation or failure of the cell or thereby of the entire system. Moreover, we have shown that these small hotspots are systematically the source of electrical short-circuit^[2]. In order to study how these defects behave under voltage, we used infrared imagery combined with the General Motors hard shorting protocol. Gittleman et al.^[37] defined this protocol to study the specific $R_{elec-sc}$ of different MEA configurations. Their study was performed under compression at 95°C in dry state to avoid effects caused

by water electrolysis. A voltage ramp from 0 V to 5 V was imposed and cell current was monitored. They evidenced critical voltages which induced hard short. In our experiment, we used the same voltage range (0 to 5 V) with a stepwise increase of 0.5 V every 30 seconds. The test was performed at ambient temperature with a small clamping pressure of 0.1 MPa. The temperature map was monitored with the infrared camera as a function of the applied voltage. The results are shown on Figure V.3.

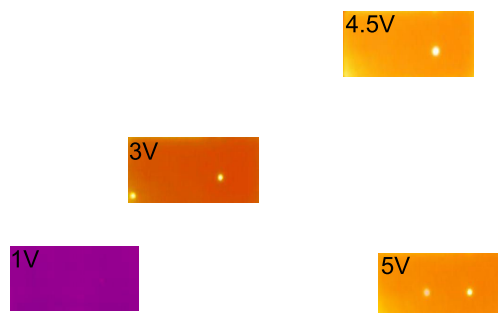


Figure V.3: Maximum temperature at the surface of a MEA plotted as a function of the voltage applied externally on the GDLs. The temperature increase is induced by Joule's effect

The tested MEA was previously detected with a local hotspot of 2°C , as revealed with H_2/N_2 . A small local increase in temperature of $0.5 - 1^{\circ}\text{C}$ confirmed the defect at the same location with a voltage of 0.5V . An increase in the voltage induced a sudden and local increase of the temperature that reached 13°C at 3V and a maximum of 95°C at 4.5V . At the maximum voltage of 5V , the temperature rapidly dropped back to room temperature. It seems that the electrical short-circuit induced a combustion of the carbon supporting the catalyst layers in this area probably combined with a membrane degradation. If a temperature of 95°C is not sufficient to burn the carbon even with oxygen, the temperature from camera is estimated at the surface of the GDL and not at the epicenter of the short. Gittleman et al.^[37] however estimated under similar circumstances that the temperature at the epicenter of the short-circuit, could get over the decomposition temperature of the PFSA. Our measurements confirm the hypothesis that local hotspots may largely degrade the MEA. In addition two new electronic short-circuits were revealed by increasing the voltage. These were not primary visible with the IR camera in H_2 mode. In other words, fresh MEA with uneven layers of membranes or catalysts present numerous and hard to predict reasons for premature degradation. Obviously, 5V is well above the voltage that can be attained in operating conditions. Following Jung et al.^[38], we suggest how-

ever that higher voltages might simulate the detrimental effect of a series of shutdown and restart. The long term service might indeed also accelerate the degradation of these particular heterogeneities.

A deeper investigation of these defects is essential to understand their future development and how they might favor failure. Identifying the exact reason for shorting is a difficult task, but infrared imagery is a tool of choice to precisely detect defective locations. Deeper analyses may indeed be performed by optical microscopy. Regarding the defects' sizes, a $\times 20$ optical magnification was sufficient to identify more precisely the morphological characteristics of the defects and allowed a quick analyse on large areas. Representative defects morphologies are shown on figure V.4.

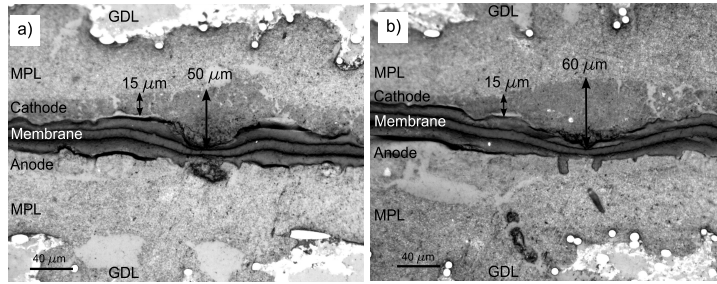


Figure V.4: Morphological heterogeneities in the active layers. These are only found in the hotspots (see figure V.2) and likely to be the origin of electronic short-circuits

The sample shows a reinforced PFSA (Perfluorosulfonic-acid) type with a mean thickness of $30 \mu\text{m}$. The MEA was produced with the CCM (catalyst coated membrane) technique and pressed between GDL/MPL (Gas Diffusion layer/Microporous layer). Previous SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis showed that the cathode thickness is close to $13\text{-}15 \mu\text{m}$. The optical images surprisingly revealed the presence of large aggregates within the active layers. The aggregate could get as high as $60 \mu\text{m}$ in thickness. A stack assembled with this MEA will obviously trigger local stresses on the membrane and promote electrical contact between the anode and the cathode. Even on unaged MEA, the membrane shows signs of degradation: the two external layers have vanished during the preparation of the MEA, and the electronic barrier is merely preserved by the reinforcing layer. This is likely to become critical for durability of the area.

V.2.2 Electronic short-circuit resistance ($R_{elec-sc}$) calibration

We showed that a simple electrical passive technique^[2, 24] may furnish useful information on the ability of the membrane to act as electronic insulator. The principle consists in briefly charging the double layer capacitor C_{dl} , and measure the relaxation characteristics in open circuit. The measure is performed

in a passive state, in the absence of active gas and major electrochemical reactions. The presence of electronic short-circuit facilitate the discharge and induces a rapid drop in the voltage between the two electrodes. The present study, aims at better understanding the phenomenon and calibrated the self-discharge relaxation time for any $R_{elec-sc}$. The experimental setup is described on figure V.1. Step 2 raw data of self-discharge as a function of time for the different simulated $R_{elec-sc}$ are shown on figure V.5.

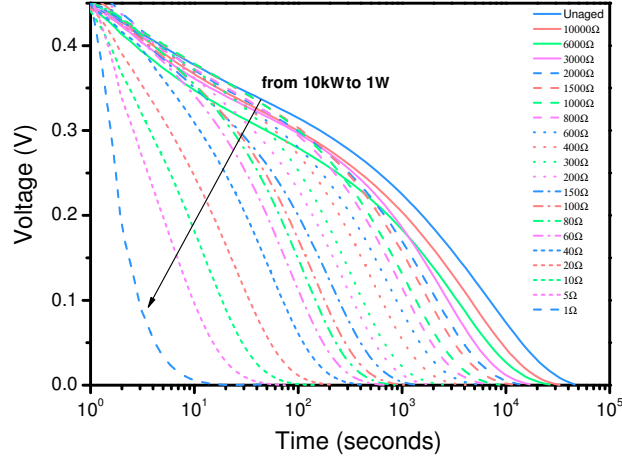


Figure V.5: Measured self-discharge voltage as a function of time on a single defectless MEA placed in parallel with a variable resistor that mimics an electronic short circuit (from 1 Ω at the bottom to 10 $k\Omega$ at the top)

The continuous black line corresponds to the self-discharge characteristics of a defectless fresh MEA. The complete discharge was very long and took approximately 11 hours. The different dash lines show the effect of the additional resistance with a known $R_{elec-sc}$. A gradual decrease in the time to discharge C_{dl} is evidenced when the resistance is reduced. The time varied from 10 hours for 10 $k\Omega$ to few seconds for 1 Ω . The self-discharge mechanism of the C_{dl} was however found to present a distribution in relaxation time constant. It does not follow an exponential variation, indicating that various mechanisms occur. This may be accounted for with a stretched exponential Kohlrausch-William-Watts (KWW) function (1):

$$V(t) = V_0 \times e^{-\left(\frac{t}{RC}\right)^\beta}$$

, where the main characteristic relaxation time is given by $\tau = RC$, and β is a shape parameter which theoretically can vary from 0.2 to 1 for single-exponential. From this data and MEA's aspect ratio, one can estimate that the intrinsic electrical resistivity of a fresh MEA is close of 200 $M\Omega.cm$ at

25°C. This value is in agreement with the supplier’s specifications and compatible with the application where it should play the role of electronic insulator. The β parameter indicates a distribution in the relaxation phenomena. It is convenient on the mathematical standpoint, but does not help finding the value of the electronic resistance. In order to remove the slight influence of the effect of the initial voltage V_0 and to extract the characteristic time of the self-discharge by comparison with a fresh MEA, we defined the following normalization procedure (2):

$$\text{Norm}V(t) = \frac{V(t, R_{\text{imposed}}) \times V_0(R_{\text{unagedMEA}})}{V_0(R_{\text{imposed}}) \times V(t, R_{\text{unagedMEA}})}$$

, where R_{imposed} is the resistance placed in parallel to the fresh MEA and R_{unaged} MEA refers to the fresh MEA, known to be defect free. The result of this normalization is shown in figure V.6.

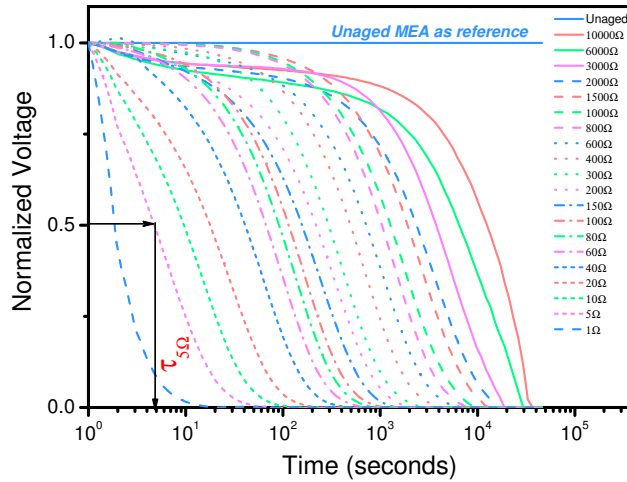


Figure V.6: Self-discharge voltage from figure V.5 after normalization with eq. (2)

The fresh MEA, used as reference, becomes by definition equal to 1 for all times. The normalization to this reference reveals a much more simple self-discharge mechanism, with a single slope in a lin-log scale for each imposed resistance. This surprising result was obtained with a series of MEA. It suggests that the complex relaxation mechanism is robust below 70% of the initial voltage. The same mechanism controls the return to equilibrium regardless of the parallel resistance. In contrast, the behavior at short times (roughly the first 20% of voltage drop) seems more random and does not even relate to the external resistor. In order to make sure that the long term behavior is primarily governed by the same mechanism for all resistances,

a voltage/time master curve was built. The 600Ω self-discharge measurement has been arbitrarily taken as a reference, while the other curves were horizontally shifted with a time dependent coefficient. The master curve is shown on figure V.7.

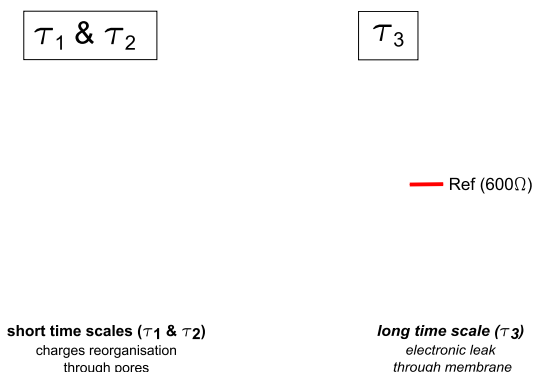


Figure V.7: Master curve of the self-discharge data after normalization (data from V.6)

This representation illustrates perfectly how the characteristic times are distributed during the self-discharge of the C_{dl} . As mentioned above, a common behavior with a characteristic time (τ_3) was revealed. The capacitor formed in the MEA becomes constant, and its value can be easily estimated with the known value of the external resistor, and the time constant given by $C \cdot R$ ^[32, 39]. Once again, for short times no sign of superposition between the plots and even large differences were observed. As the charge step is fast and incomplete (applying $0.05 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ until reaching a potential of 0.45 V), and due to the morphological structure of the two electrodes (anode and cathode) surrounded by the ionomer, mechanisms such as pore distribution are possible and tend to drop the voltage when the charge is removed. Indeed, charges accumulate at the pore entrance, then the ion will enter deeper inside the pores and if charge is stopped when the distribution is not finished, there will be a distribution of the ions that will lead to a voltage drop^[33, 40]. However, due to the ability of the ionomer to absorb or desorb water, small variation of water content of the ionomer may vary the swelling or shrinkage of the electrolyte and consequently change the contact surface area with the electrodes and may be one reason for the little differences between the runs. Fortunately, this is not the time scale of interest in the present case and it was disregarded.

The characteristic time τ_3 is associated to the membrane electrical short-circuit resistance. One can easily extract the characteristic times associated to each resistance from figure V.6. A calibration curve may then be drawn by

plotting the measured characteristic time as a function of the value chosen for the external resistor. This calibration curve is shown on figure V.8.

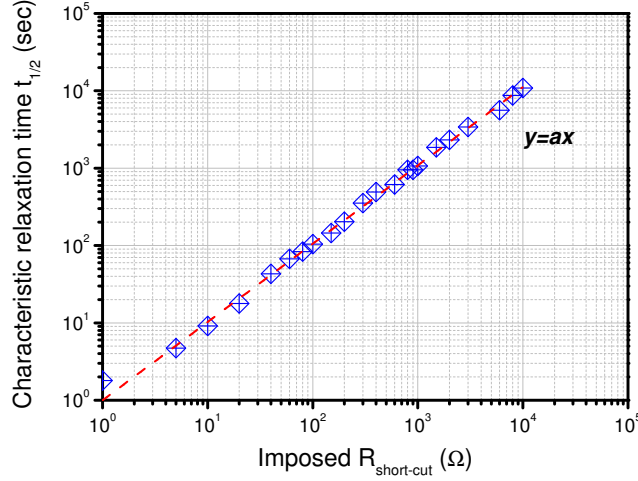


Figure V.8: Calibration curve showing the linear dependence of the relaxation time in V.6 with the applied external resistance. These data can be used the other way around to quantify the unknown electronic resistance $R_{elec-sc}$ the membrane in any MEA, even placed in a stack

A linear fit is obtained with $y=ax$. The slope value is related to the Capacitance of the MEA and is found to be close to $1.0 \pm 0.1F$. This result is in very good agreement with a previous measurement of $1.0 \pm 0.3F$ given by impedance spectroscopy. The voltage measurement and calibration may then be employed to isolate the electrical resistance of a MEA either by itself or in a stack. The calibration method we propose may however only be considered as absolute if one assumes negligible changes in the capacitance, or if a control is measured with a known resistance in parallel. In a stack the application of the method remains in any case rather straightforward. One can easily identify the main location of defective MEA, for instance associated to the system or its use. In addition our experience show that during ageing, the creation of electrical short-circuits is more likely and more critical than the loss of capacitance. The formation of a pinhole may indeed alter $R_{elec-sc}$ by four orders of magnitude compared to its unaged value. Once again, the absolute value of the electrical resistance may be obtained either by properly measuring C_{dl} (for instance by EIS), or by measuring the characteristic time with a known resistance (as shown above).

V.2.3 Effect of ageing on $R_{elec-sc}$

A laboratory test bench was instrumented to study the changes of the $R_{elec-sc}$ during ageing. The system studied consisted in a 16 cells closed cathode stack designed for commercial applications by Axane. The stack is

air-cooled and the geometric area of the cells is 86 cm^2 . Ageing was performed at a constant load of 0.58 A.cm^{-2} , a temperature of 70°C , a relative humidity of 40-50 %RH. Anode stoichiometry is 1.1 in dead-end mode and the cathode stoichiometry is 2.5. Voltage measurements were not recorded at the early stages of the ageing for technical problems. The ageing was however followed from 1100 hours to the end of life.

Figure V.9 represents the fuel cell mean cell voltage and the standard deviation as a function of time. One of the most common way to estimate the cell health is to monitor its voltage during operation. A closer look at the individual cell voltage for different ageing times is plotted on figure V.10.

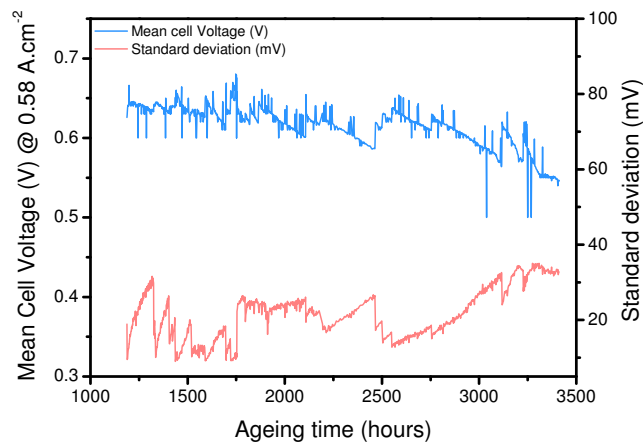


Figure V.9: Mean cell voltage and the voltage dispersion during ageing of a stack

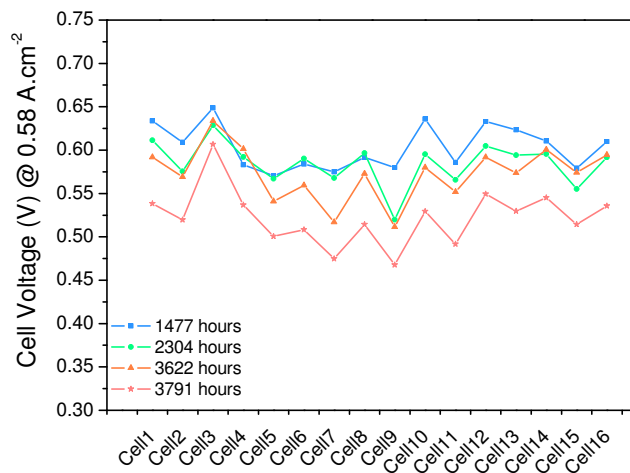


Figure V.10: Individual cell tensions for various ageing times

In addition 3 *in-situ* measurements of self-discharge were performed during fuel cell interruptions respectively at 2500, 3100 and 3500 hours. Figure V.11

represents the $R_{elec-sc}$ calculated from the calibration curve presented in figure V.8. From the mean cell voltage measurement, it was observed that before 1700 hours, the voltage remained almost constant despite the slight scatter between the cells. This dispersion was recovered after each stop meaning that the stack underwent some reversible degradations. 1700 hours was the starting point for irreversible degradations that expanded until the complete shut-down of the fuel cell.

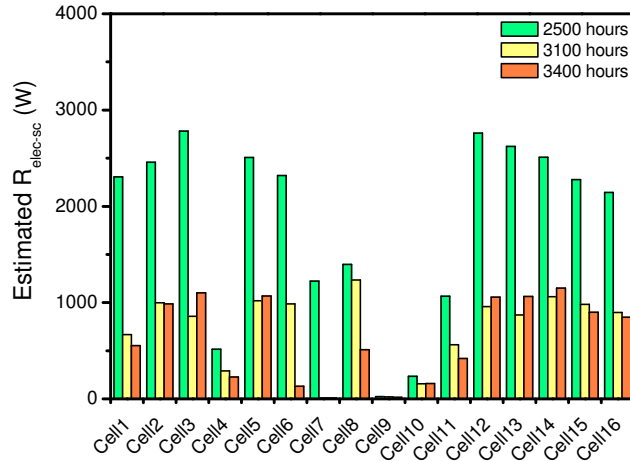


Figure V.11: Estimated $R_{elec-sc}$ (in ohms) for each cell of the stack after ageing

Some recovery of the performances could still be observed at 2500 hours, but the reversible degradation had become less important than the loss of performances. The voltage profile of the 16 cells was plotted for an ageing time of 1477, 2304, 3622 and 3791 hours respectively in figure V.10. The voltages were found similar for the first two ageing times. The sole noticeable exception was the cell9, which had lost nearly 0.1V between the two measurements. This drop in voltage may be in part related to the degradation of the catalyst layer or to local perforation of the membrane generating an electronic short-circuit and higher gas crossover^[3]. Cell9 had indeed behave like the other at the beginning of life, but was found with a very low $R_{elec-sc}$ after 2500h. The formation of the pinhole in the membrane is likely to have occurred at about 1750h, where this specific cell experienced a significant drop in voltage as shown in figure V.12.

After 3622 hours of ageing, cell9 remained at the lowest position for performances. A second MEA, cell7 decreased significantly in voltage. This is a major sign for degradation. The measurements of $R_{elec-sc}$ suggest that the cell7 was short-circuited between the 2500 and 3100 hours. The last measure at the end of life shows that cell6 and cell11 were also short-circuited. In this latter case, a global decrease in the cell voltages was also observed for nearly all the other cells. This was also accompanied by a significant reduction of

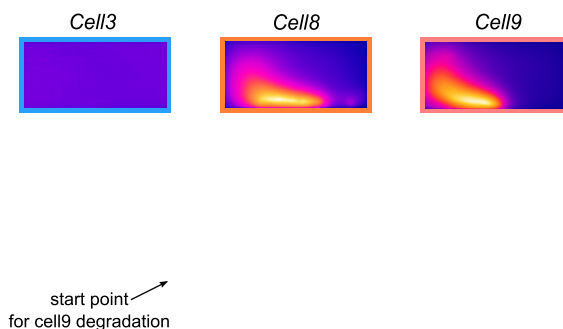


Figure V.12: Cell voltage during ageing for cell3, cell8, and cell9. The top of the plot shows the corresponding postmortem infrared imagery with H_2 permeation

their $R_{elec-sc}$. In both cases, the cells in the center of the stack present lower values than those in the outer part. This might be explained by the thermal management of the stack which was air cooled. We did measure that the cells on the outer part are submitted to cooler temperatures than the center. This difference in temperature might explain the premature ageing of the middle cells. In addition, cell3 which is the best cell in performance at the end of the ageing has also been found with the best $R_{elec-sc}$.

Post mortem analyses were performed on the MEA to evaluate the amount of degradation of each cell. Figure V.12 represents the individual cell voltage during ageing for the first to short (cell9), a close neighbour (cell8), and the one with the best performance (cell3). The post-mortem infrared images under H_2 were also added to reveal the possible formation of pinholes. As expected from the voltage profile, cell3 does not show any sign of membrane degradation and no gas or electronic leaks were found. Cell9 and cell8 have a similar profile of degradation but were slightly shifted in time. Infrared imagery shows obvious signs of membrane degradation and perforation, with strong H_2 leak in the bottom part of the MEA for both cells. A difference of 5°C was recorded at the epicenter of the leak between the cell8 and cell9. A higher temperature for the cell9 may be explained by its degradation that occurred first allowing more H_2 crossover due to bigger pinholes in the membrane. Results from *in situ* techniques such as EIS, CV and current interrupt commonly used in fuel cell give reliable data about MEAs state of health. We have shown in reference^[2] that the small defects initially present in fresh

MEA and sensitive to short-circuit can be unobserved in use due to water inside the membrane that acts as electronic insulator. Consequently, the use of this self-discharge technique during fuel cell interruptions is reliable and complementary to collect new information about the electronic resistance of the membrane. In our case, it was first useful to follow particular cells known to have a defect during ageing. These defects are a MEA weakness and it is of interest to study their growth during ageing and their effect on fuel cell global performance at long term. Secondly, as shown on figure V.13, it may be used to detect the early stages of membrane degradation. As shown on the first step of crack initiation, some active layers will fill the cracks on the membrane surface. This will decrease the distance between the anode and the cathode and will gradually decrease the $R_{elec-sc}$ until crack propagation and short-cut creation. Global cell voltage will not be affected by this local loss of membrane electrical resistivity.

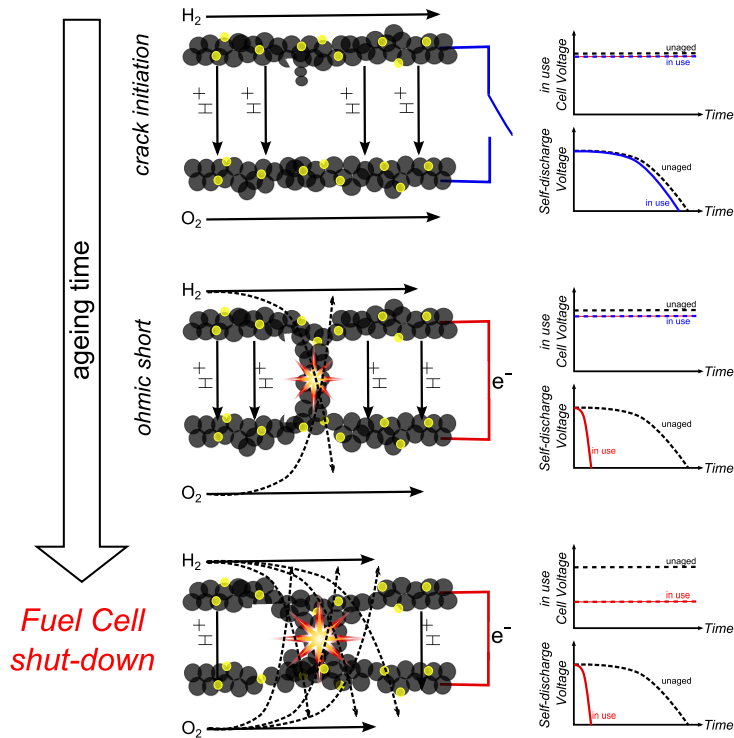


Figure V.13: Time scale and sensitivity to electronic short-circuit detection

Conclusions

Studying the durability of the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is a main key to understand and improve its lifetime. However, prior to per-

form a complete panel of physical-chemical characterization of the MEA, one needs to monitor the *in situ* degradation during ageing. Most techniques focus on local performances or probing the leak created by H_2 crossover through electrolyte. Leaks may also induce electronic short-circuit, but they are usually disregarded because they correspond to currents roughly an order of magnitude lower than H_2 crossover currents. However, our numerous measurements on various type of pristine MEA revealed a large number of usually disregarded flaws that might be responsible for local short-circuit. In order to track the changes of these defects during ageing, we have integrated in a fuel cell system a technique used in capacitors technology. Considering the MEA as a capacitor, we can briefly charge the C_{dl} with a controlled current. The self-discharge is governed by different mechanisms, and especially by an equivalent parallel resistance which can be assigned to the electrical resistance of the membrane between anode and cathode. The self-discharge behaviour has been simulated over at least four decades of $R_{elec-sc}$ from $10k\Omega$ to 1Ω . The integration of this method in PEM fuel cell system has made *in situ* measurements possible during ageing. A plausible scenario of degradation could then be proposed by combining data from the system. In conclusion, the electronic resistance of the membrane may be determined in the stack without addition of specific instrumentation. It is not invasive and easy to integrate and use. It quickly gives information on the electronic barrier of each individual membrane in a stack and can be a complementary tool dedicated to study the membrane degradation.

References

- [1] S. Boddu and V. Agarwal. Maximum Power Extraction From Series-Connected Fuel Cell Stacks by the Current Compensation Technique. *IEEE Trans. Power Electron.*, 30(2) :582–589, Feb 2015.
- [2] G. De Moor, C. Bas, N. Charvin, E. Moukheiber, F. Niepceron, N. Breilly, J. Andre, E. Rossinot, E. Claude, N. D. Alberola, and L. Flandin. Understanding Membrane Failure in PEMFC : Comparison of Diagnostic Tools at Different Observation Scales. *Fuel Cells*, 12(3) :356–364, 2012.
- [3] L. Dubau, L. Castanheira, M. Chatenet, F. Maillard, J. Dillet, G. Maranzana, S. Abbou, O. Lottin, G. De Moor, A. El Kaddouri, C. Bas, L. Flandin, E. Rossinot, and N. Caque. Carbon corrosion induced by membrane failure : The weak link of PEMFC long-term performance. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(36) :21902 – 21914, 2014.
- [4] P. Pei, X. Yuan, P. Chao, and X. Wang. Analysis on the PEM fuel cells after accelerated life experiment. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35(7) :3147–3151, 2009.
- [5] J. Durst, A. Lamibrac, F. Charlot, J. Dillet, L. F. Castanheira, G. Maranzana, L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, and O. Lottin. Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell : Inlet vs. outlet and channel vs. land. *Appl. Catal., B*, 138-139(0) :416–426, 2013.
- [6] Y. Chatillon, C. Bonnet, and F. Lapicque. Heterogeneous Aging Within PEMFC Stacks. *Fuel Cells*, 14(4) :581–589, 2014.
- [7] G. Dotelli, R. Ferrero, P. G. Stampino, and S. Latorrata. Analysis and Compensation of PEM Fuel Cell Instabilities in Low-Frequency EIS Measurements. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 63(7) :1693–1700, 2014.
- [8] C. De Beer, P. Barendse, P. Pillay, B. Bullocks, and R. Rengaswamy. Electrical circuit analysis of CO poisoning in high temperature PEM fuel cells for rapid fault diagnostics. In *Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), 2013 IEEE*, pages 4623–4630, 2013.
- [9] A. M. Dhirde, N. V. Dale, H. Salehfar, M. D. Mann, and T. H. Han. Equivalent Electric Circuit Modeling and Performance Analysis of a PEM Fuel Cell Stack Using Impedance Spectroscopy. *IEEE Trans. Energy Convers.*, 25(3) :778–786, 2010.
- [10] J. Kim, J. Lee, and B. Cho. Equivalent Circuit Modeling of PEM Fuel Cell Degradation Combined With a LFRC. *IEEE Trans. Ind. Electron.*, 60(11) :5086–5094, 2013.
- [11] J. Stumper, R. Rahmani, and F. Fuss. Open circuit voltage profiling as diagnostic tool during stack lifetime testing. *J. Power Sources*, 195(15) :4928–4934, 2010.
- [12] A. Lamibrac, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, J. Mainka, S. Didierjean, A. Thomas, and C. Moyne. Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources*, 196(22) :9451–9458, 2011.
- [13] T. V. Reshetenko, G. Bender, K. Bethune, and R. Rocheleau. Application of a segmented cell set up to detect pinhole and catalyst loading defects in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim. Acta*, 76(0) :16–25, 2012.
- [14] R. Lin, E. Gulzow, M. Schulze, and K. A. Friedrich. Investigation of Membrane Pinhole Effects in Polymer Electrolyte Fuel Cells by Locally Resolved Current Density. *J. Electrochem. Soc.*, 158(1) :B11–B17, 2011.
- [15] M. R. Ashraf Khorasani, S. Asghari, A. Mokmeli, M. H. Shahsamandi, and B. Faghih Imani. A diagnosis method for identification of the defected cell(s) in the PEM fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35(17) :9269–9275, 2010.
- [16] S. Galbiati, A. Baricci, A. Casalegno, and R. Marchesi. Gas crossover leakage in high temperature polymer electrolyte fuel cells : In situ quantification and effect on performance. *J. Power Sources*, 205(0) :350–353, 2012.
- [17] L. Zhongliang, R. Outbib, D. Hissel, and S. Giurgea. Online diagnosis of PEMFC by analyzing individual cell voltages. In *Control Conference (ECC), 2013 European*, pages 2439–2444, 2013.

- [18] E. Frappe, A. De Bernardinis, O. Bethoux, C. Marchand, and G. Coquery. Fault detection and identification using simple and non-intrusive on-line monitoring techniques for PEM fuel cell. In *IEEE International Symposium on Industrial Electronics (ISIE)*, pages 2029–2034, 2010.
- [19] I. Radev, K. Koutzarov, E. Lefterova, and G. Tsotridis. Influence of failure modes on PEFC stack and single cell performance and durability. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(17) :7133–7139, 2013.
- [20] A. Gebregergis, P. Pillay, and R. Rengaswamy. PEMFC Fault Diagnosis, Modeling, and Mitigation. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 46(1) :295–303, 2010.
- [21] S. S. Kocha, J. Deliang Yang, and J. S. Yi. Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells. *AIChE J.*, 52(5) :1916–1925, 2006.
- [22] S. Wasterlain, D. Candusso, D. Hissel, F. Harel, P. Bergman, P. Menard, and M. Anwar. Study of temperature, air dew point temperature and reactant flow effects on proton exchange membrane fuel cell performances using electrochemical spectroscopy and voltammetry techniques. *J. Power Sources*, 195(4) :984–993, 2010.
- [23] S. A. Vilekar and R. Datta. The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 195(8) :2241–2247, 2010.
- [24] L. Flandin, A. Danerol, C. Bas, E. Claude, G. De Moor, and N. Alberola. Characterization of the degradation in Membrane-Electrode-Assemblies through passive electrical measurements. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156(n10) :B1117–B1123, 2009.
- [25] S. C. Page, A. H. Anbusky, S. P. Krumdieck, and J. Brouwer. Test Method and Equivalent Circuit Modeling of a PEM Fuel Cell in a Passive State. *IEEE Trans. Energy Convers.*, 22(3) :764–773, 2007.
- [26] R. Koetz and M. Carlen. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 45 :2483–2498, 2000.
- [27] Y. Diab, P. Venet, H. Gualous, and G. Rojat. Self-Discharge Characterization and Modeling of Electrochemical Capacitor Used for Power Electronics Applications. *IEEE Trans. Power Electron.*, 24(2) :510–517, 2009.
- [28] P. Sharma and T. S. Bhatti. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Convers. Manage.*, 51(12) :2901–2912, 2010.
- [29] J. Larminie and A. Dicks. *Fuel Cells Systems Explained - 2nd edition*. J Wiley, 2003.
- [30] H. Gualous, D. Bouquain, A. Berthon, and J. M. Kauffmann. Experimental study of supercapacitor serial resistance and capacitance variations with temperature. *J. Power Sources*, 123(1) :86–93, 2003.
- [31] S. Ban, J. Zhang, L. Zhang, K. Tsay, D. Song, and X. Zou. Charging and discharging electrochemical supercapacitors in the presence of both parallel leakage process and electrochemical decomposition of solvent. *Electrochim. Acta*, 90(0) :542–549, 2013.
- [32] B. E. Conway, W. G. Pell, and T. C. Liu. Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries. *J. Power Sources*, 65(1-2) :53–59, 1997.
- [33] J. Kowal, E. Avaroglu, F. Chamekh, A. Senfelds, T. Thien, D. Wijaya, and D. U. Sauer. Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors. *J. Power Sources*, 196(1) :573–579, 2011.
- [34] R. L. Spyker and R. M. Nelms. Classical equivalent circuit parameters for a double-layer capacitor. *IEEE Trans. Aerosp. Electron. Syst.*, 36(3) :829–836, 2000.
- [35] S. Zhang, X.-Z. Yuan, R. Hiesgen, K. A. Friedrich, H. Wang, M. Schulze, A. Haug, and H. Li. Effect of open circuit voltage on degradation of a short proton exchange membrane fuel cell stack with bilayer membrane configurations. *J. Power Sources*, 205(0) :290 – 300, 2012.
- [36] G. Bender, W. Felt, and M. Ulsh. Detecting and localizing failure points in proton exchange membrane fuel cells using IR thermography. *J. Power Sources*, 253(0) :224–229, 2014.
- [37] C. S. Gittleman, F. D. Coms, and Y.-H. Lai. Chapter 2 - Membrane Durability : Physical and Chemical Degradation. In *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, pages 15–88. Academic Press, Boston, 2012. 978-0-12-386936-4 doi : 10.1016/B978-0-12-386936-4.10002-8.
- [38] G.-B. Jung, K.-Y. Chuang, T.-C. Jao, C.-C. Yeh, and C.-Y. Lin. Study of high voltage applied to the membrane electrode assemblies of proton exchange membrane fuel cells as an accelerated degradation technique. *Appl. Energy*, 100(0) :81–86, 2012.
- [39] B. W. Ricketts and C. Ton-That. Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes. *J. Power Sources*, 89(1) :64–69, 2000.
- [40] M. Kaus, J. Kowal, and D. U. Sauer. Modelling the effects of charge redistribution during self-discharge of supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 55(25) :7516–7523, 2010.

Résumé

L'approche macroscopique développée dans le chapitre IV et réalisée tout au long de cette étude a permis d'identifier et de dissocier deux types de défaillance. La figure V.14 schématise leur position et leur sensibilité aux différentes fuites (gaz ou électronique).

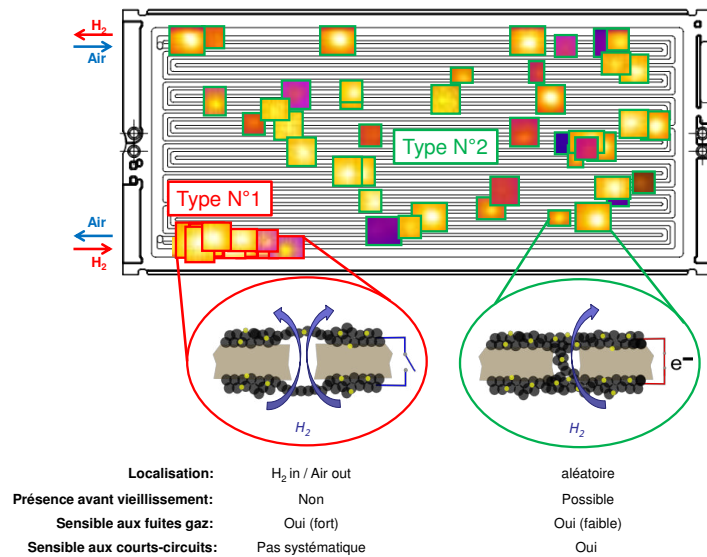


FIGURE V.14 – Résumé des différents types de défauts extraits des caractérisations macroscopiques

Les défauts de type N°2 sont difficiles à étudier car leur position est aléatoire et leur fréquence fortement variable en fonction du type de vieillissement et des lots d'échantillons. Les mesures à l'aide de la caméra infrarouge indiquent qu'une perméation d'hydrogène est localement possible et favorisée mais reste toutefois trop faible pour être détectée par les mesures sensibles aux grosses fuites (fuite par perte de pression, bubble mapping). Par contre, ces défauts ont été systématiquement détectés par relaxométrie et correspondent à une zone de l'AME localement court-circuitée. De nombreuses mesures avant montage et vieillissement en pile ont révélé leur présence à l'état initial. Ces "points chauds" trouvent principalement leur origine dès le processus de fabrication. Bien que ces défauts ne soient pas, à court et moyen terme, à l'origine des arrêts de pile, nous pensons qu'ils représentent à long terme une menace potentielle de rupture de la membrane. Par conséquent, la technique de relaxométrie a été intégrée au sein des systèmes axane pour mesurer la résistance de court-circuit électronique de chaque cellule. Cette mesure *in situ* est intéressante pour deux raisons. La première, elle va permettre d'identifier la création d'un court-circuit pendant le vieillissement et donc la formation d'une déchirure au sein de la membrane. Cette mesure

sera un outils supplémentaire pour annoncer les premiers signes de la fin de vie des cellules. La deuxième, elle va permettre de suivre l'évolution des défauts présents initialement avant le vieillissement. Ainsi, les cellules seront suivies avec plus d'attention et l'influence de ces défauts sur la durabilité des membranes plus facilement étudiée.

A l'opposé, les défauts de type N° 1 sont des défauts qui se créent durant le fonctionnement en pile et systématiquement dans la zone d'entrée de l'hydrogène et de la sortie d'air. Dans le cas des membranes non renforcées, la morphologie des ruptures, de type déchirure ou perforation, favorise le crossover des gaz d'un compartiment à l'autre. Malgré la présence d'une faille évidente au sein de la membrane, ces défauts ont rarement été identifiés par la technique de relaxométrie pourtant extrêmement sensible aux court-circuits électroniques. Ces défauts, majoritairement responsables de l'arrêt définitif de la pile, sont étudiés plus spécifiquement dans le chapitre VI.

Chapitre VI

PFSA Membrane Degradation in The Hydrogen Inlet Region ¹

Les moyens de caractérisation mis en œuvre dans les chapitres précédents ont permis d'identifier une zone de dégradation récurrente située en entrée d'hydrogène/sortie air (défaut type N°1). Lorsque cette dégradation est étendue à une majorité de cellules du stack, elle devient une cause principale de fin de vie de la pile. En effet, l'augmentation progressive du crossover d'hydrogène provoque l'arrêt du système sur un défaut de type fuite (dans la mesure où la consommation d'hydrogène devient trop importante) ou de tension trop basse (si la chute locale de tension prédomine la tension globale de la cellule). Suivre individuellement la tension de cellule, la relaxométrie et les fuites *in situ* s'est révélé indispensable pour identifier la position des cellules défectueuses. L'utilisation complémentaire de la caméra infrarouge est, quant à elle, un excellent outil pour localiser les zones dégradées *intra* AME. La résolution spatiale, bien qu'excellente, est toutefois perturbée par la présence des GDLs qui diffusent la chaleur autour du défaut. Des caractérisations plus spécifiques se sont ainsi avérées nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation dans cette zone. Dans un premier temps (Part A), une analyse morphologique de la membrane a été réalisée à partir d'imageries optique. Les analyses d'image ont permis de tracer les profils d'épaisseur de différents types de membrane (renforcée et non renforcée) sur de grande distance (>1.5cm). La position exacte et très localisée de la dégradation a ainsi été révélée. Dans un second temps (Part B), des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées sur les zones d'intérêt de la membrane et de son subgasket de protection. Ces mesures spécifiques ont révélé des dégradations qu'il nous auraient été impossible d'obtenir sans ce travail en amont de localisation des défauts.

¹Part I submitted to Int. J. of Hydrogen Energy (2015)

Introduction

Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) remain a promising technology in the field of renewable energies. Their emergence is strongly dependent of their cost, reliability and durability. Global performances are affected by premature ageing of the catalysts. Durability is primarily governed by membrane failure leading to high gas crossover and fast chemical decomposition around pinholes. Many articles focus on single parameter effects upon degradation of MEA (Membrane Electrodes Assembly) components and are of interest for manufacturers to improve materials. On the other hand, real-life conditions ageing are often disregarded, mainly due to the difficulty to integrate systems in real-life and the difficulty to analyse complete stacks. Thanks to a fruitful collaboration between three laboratories and Axane as fuel cell manufacturer, real life and long term operations were analysed at different scales (MEA, catalyst layers, membrane). System lifetime was thus improved from 1500 hours until 13000 hours^[1,2]. This improvement was in major part due to the use of reinforced PFSA membrane type^[3-6]. These reinforced membranes have better mechanical properties^[7] and a better resistance to crack initiation and propagation^[8]. Moreover, they are less sensitive to swelling and less impacted by mechanical fatigue induced by %RH cycling described by many authors as harmful^[9-13]. However, for all the membranes used, stack management should be perfectly controlled to avoid ageing heterogeneities between the cells as well as inside a cell^[2,14,15]. Aging heterogeneities may arise from (i) a bad thermal/or water management and (ii) stack design and assembly as described by *Carral & al.*^[16,17]. To understand the origin of heterogeneities, fast, easy, macroscopic and non invasive techniques should be systematically performed at fuel cell end-of-life (EOL)^[1,2,18,19]. This macroscopic approach is a first step towards an individual cell defects cartography. In the last years, degradation mapping of the cells have proved that the gas inlets/outlets were the main fuel cell weaknesses^[20]. Depending of the fuel cell configurations and operating conditions, the results may differ. In the case of catalyst layer, it has been shown that the cathode catalyst layer is more degraded in the anode outlet or cathode inlet region where the fuel is in starvation and at high potential to the cathode^[21,22]. In contrast, membrane seems to be favorably degraded in the anodic inlet region^[13,23-25]. Many reasons can be put forward in the inlet region such as a higher H_2 crossover^[26-29], a dry or low gas humidity^[25,30-32], higher partial pressure difference between anodic and cathodic side^[33], due to air starvation^[34], or even with H^\bullet radicals formation^[35,36]. Solutions to prevent those defects start to be proposed^[37]. If finding the defective areas inside a cell is easy, finding the degraded side in the membrane is a much more difficult task. However, being able to characterize the membrane in the cross-section and identify the degradation mechanisms as a

function of the side would answer many questions. Recently, with a narrower spectral analysis area, microscopy techniques linked with spectroscopy were used. *Daniłczuk & al.* revealed by FTIR microscopy that the anode side was more degraded than the cathode side with more C-H and C=O bands on that surface^[38]. Raman spectroscopy is also useful and has been used to detect that membranes were degraded around the Pt band^[39]. Another technique consists in sticking two identical membranes prior the ageing tests. They are then removed after the test and characterized separately to simulate the ageing mechanisms at each side^[40]. Depending of the tests or operating conditions, degradation may occur preferentially at the anode^[31,41] or at the cathode side^[30]. Membrane degradation by radical attacks is described as an unzipping process of the main chain and a side chain cleavage that reduce membrane thickness. Measuring the membrane thickness is simple and routinely employed to illustrate and conclude on membrane degradation. Membrane images generally come from Scanning Electron Microscopy (SEM)^[25,42] or from Optical Microscopy (OM)^[13]. In order to study degradation around the pinholes, some authors regularly use the infrared imagery to localize area of interest^[2,40,43]. A deeper understanding can therefore be made on the mechanisms that lead to membrane failure. However, as it was mentioned by *Rodgers & al.*^[44], conclusions about thickness based on a piece of membrane of few hundred of μm is not necessarily representative of the rest of the MEA . In this study, we analysed at a macroscopic scale a complete system coming back from field after 12,860 hours of real operation. Numerous membrane failures were revealed in the dry hydrogen inlet area. Membrane thickness profile on a macroscopic range (>1.5 cm covering 7 channels and lands) has been made by OM. The three layers of the PTFE-reinforced membrane were studied individually and the side of the degradation revealed.

Part VIa
A Macroscopic Approach

VI.1 Materials and methods

VI.1.1 Fuel cell ageing

Fuel cell ageing has been performed on field in real conditions with a system composed of 2 stacks of 55 cells in the power range of 1.5-2 kW. Anodic and cathodic bipolar plates are designed to operate in a counter-flow mode which has been found to give the cell optimum performance^[45]. Current density was $0.26 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ for a duration of 12,860 hours at a temperature of 60-65°C. MEAs have a specific active area of 86 cm^2 . The membrane is a polytetrafluoroethylene/perfluorosulfonic acid (PTFE/PFSA) composite long side chain membrane with an average thickness of $30 \mu\text{m}$. The catalyst layers are Pt/C type. Anodic side is in dead-end mode and pure and dry H_2 is fed at the inlet at 350 mbar above atmospheric pressure (stoichiometry of 1.1). Cathode is fed with humidified air at 60% relative humidity (%RH) at a relative pressure of 100 mbar (stoichiometry of 2.5). Air and H_2 compartments are frequently purged to remove excess water and accumulated nitrogen from air at the end of the anode side. Individual cell voltages and leaks were measured at the end of life. Stacks were then disassembled and each MEA analysed by infrared imagery.

VI.1.2 Leak tests protocols

***in situ* leak test** Leak test by pressure drop is performed *in situ* prior to stacks disassembling. The external gas collectors are individually removable. An external device developed by Axane is plugged into the collectors. The outlet are closed and air is supplied at the inlet to reach a relative pressure of 250 mbar. Then, the pressure drop is measured over a time for 30 seconds. A rapid drop of the pressure is evidence of a gas leak in the membrane. Measure is performed either to the anode side, the cathode side and both compartments simultaneously to separate internal (membrane) and external (for example sealing gasket) leak.

***ex situ* leak test** Infrared imagery is a common and useful *ex situ* leak test to map and localize membrane failures^[46]. *Post mortem* analyses were performed on the 110 MEAs. The infrared (IR) camera used was a Thermo-vision A320 from FLIR Systems. A homemade cell was designed to fit the dimensions of the MEA. Cathode side is facing the camera lens. A dihydrogen (5% mol) and nitrogen mixture is fed to the MEA's anode side with a flow rate of $220 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ while the cathode side is exposed to ambient air. Measure is performed in a climatic room at 23°C. If a leak exists, H_2 will

cross the membrane and will generate heat by chemical reaction between H_2 and dioxygen from ambient air. This reaction takes place on the surface of the Pt nanoparticles in the cathode catalyst layer. A local increase of temperature ($> 0.5^\circ C$) will be monitored by the camera and the defect precisely located. Although the operating conditions may be similar to open-circuit voltage conditions (OCV), this technique is not considered as a destructive tool for the MEA. Dihydrogen is highly diluted in nitrogen, test duration is brief (30 seconds), and then immediately purged with nitrogen to remove any H_2 from the catalyst layers. In addition, except for highly degraded cells, the temperature increase in the pinhole epicenter does not exceed $25^\circ C$.

VI.1.3 Segmented cell protocol

In this cell designed by LEMTA, 20 segments along the 7 parallel air channels on the cathode side allowed collection of localized electrical performance as shown on Figure VI.1; to achieve this, the cathode flow field was machined in a brass plate which was then segmented and gold plated. The anode plate was not segmented.

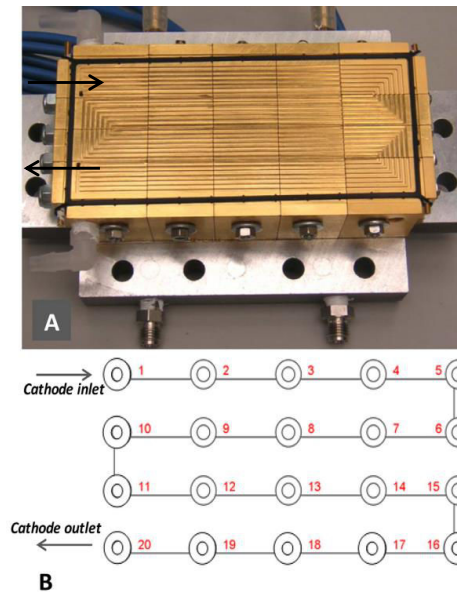


Figure VI.1: a): Picture of the segmented cell; b) position of each individual segment along the air flow field; reproduced from^[1]

The 20 individual segments of the cathode were electrically insulated from each other and the current produced by each of them during operation was measured by 20 shunt resistors of $5\text{ m}\Omega$ each and recorded by a data processing and acquisition system at a maximum frequency of 100 kHz. Of course,

all segments were connected together downstream the shunt resistors so that the cathode flow field plate potential is uniform, as in regular operation. A water cooling circuit was used to control the cell temperature; water flowed through the aluminum end-plates located under each gold-plated flow field. Due to the excellent thermal conductivity of the gold-coated brass plates, the segmented cell was considered as isothermal.

VI.1.4 Sample preparation for optical imagery

Top view observations MEAs of interest were cut on a large area (21 cm²) covering the air outlet/H₂ inlet region (segments 16 to 20 of the segmented cell, see Figure VI.6). GDLs (Gas Diffusion Layers) and active layers are carefully removed with a small paintbrush soaked in a water/ethanol mixture (60%-40%). Membrane is frequently rinsed with deionized water during the operation. At the end, membrane is dried during one night at 60°C. Membrane is then hydrated again and stored in a climatic chamber at 25°C-60%RH prior to the observations.

Cross section observations Sample (membrane with active layers and GDLs) is cut covering at least 6-7 channels starting from the channel 1 which is the H₂ inlet to the air outlet channel (described in Figure VI.9). It is then embedded in a Struers Epofix resin and polished.

VI.1.5 Macroscopic membrane thickness measurement

Top view analysis was performed with a tridimensional Microvu non-contact machine with a x21 objective magnification. Each picture sizes 8.78 mm x 6.58 mm. Approximately 50 individual pictures were taken and the full image was built with ImageJ^[47]. Cross section analyses were performed with an Olympus BX51 microscope with a x50 magnification. The table of the microscope was monitored thereby picturing the membrane on the whole length. Approximately 250 pictures were necessary to cover a length of 1.5 cm. The full image was also built with the stitching function of FIJI (ImageJ plugin)^[48,49]. The three layers of the membrane were segmented and thickness of each layer was measured with ImageJ (more than 50,000 points).

VI.2 Results and discussions

VI.2.1 Fuel cell end of life state of health

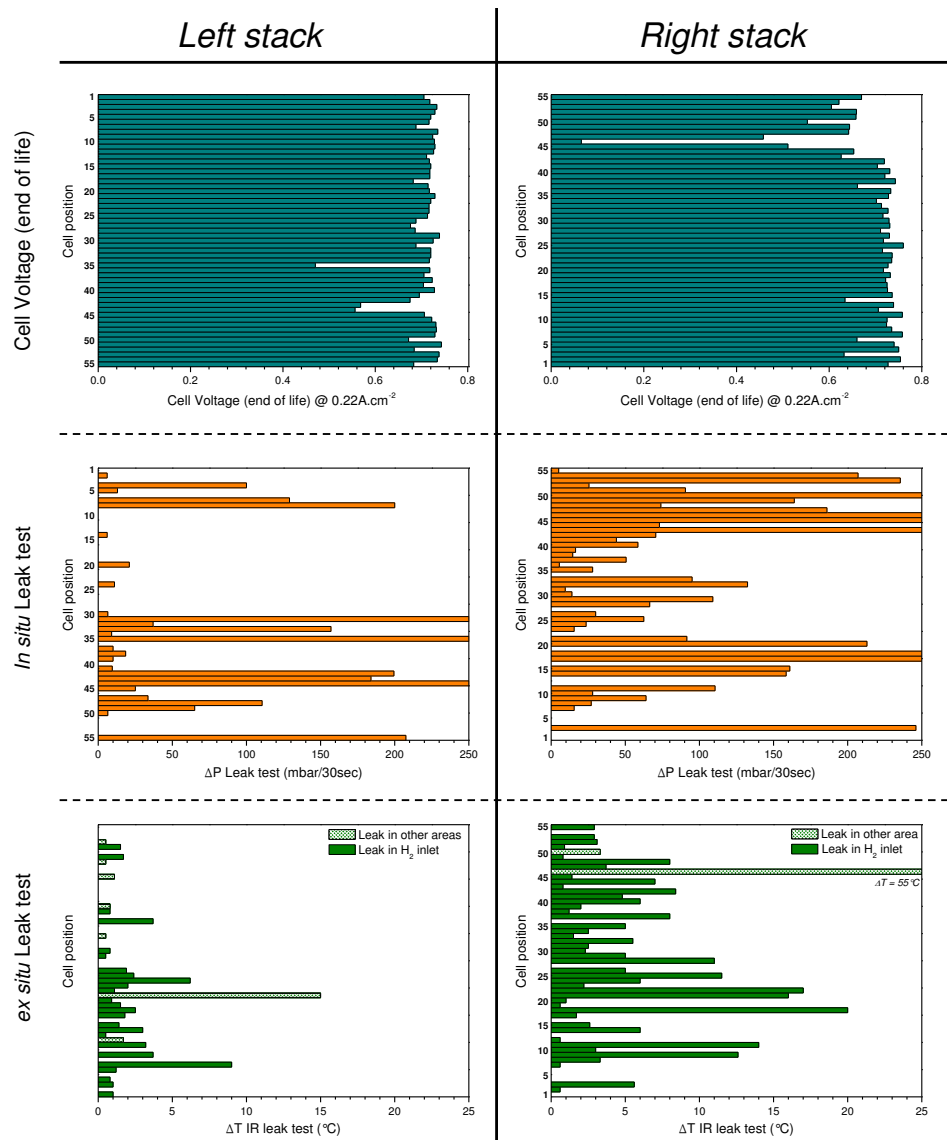


Figure VI.2: Individual cell performance at fuel cell end of life: (cell voltage, *in situ* leak test, *ex situ* leak test) for left and right stack

A description of the Axane Evopac system used in this study has already been detailed in previous paper^[1]. This system has been operating during 12,860 hours on field with approximately 250 start/stop sequences with a constant current density of 0.26 A.cm^{-2} . Evopac system is air cooled, which

may result in temperature difference between the cells up to 4°C. The fuel and air are fed in counter-flow mode. Fuel is fed dry and air is humidified at 60 %RH. Anodic bipolar plate (BPP) design consists in a serpentine two parallel channels, whereas cathodic BPP consists in a serpentine seven parallel channels. With the design of the cathodic BPP, there is 15% difference in length between the shorter and longer channel. The longer channel may have a lower flow rate and is potentially the source for water accumulation and flooding at its end. The end of this longer channel is facing the dry hydrogen inlet channel. At its end of life (EoL), the fuel cell was shut-down due to recurrent voltage faults. As calculated by *Dubau & al.*^[1], the global voltage decay rate of the left stack was $\sim 3.5 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cell}^{-1}$ whereas the right stack performances decreased more significantly with $4.5 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cell}^{-1}$. These values are a first indicator of heterogeneous degradation within the system. Figure VI.2 summarizes individual cell voltages in left and right stacks, *in situ* leak test by pressure drop and *ex situ* leak test by infrared imagery. At a current density of $0.22 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, individual cell voltage is not fully discriminant and the major part of the cells in the left and right stack still presents acceptable voltage between 0.7 and 0.75 V. However, in the upper part of the right stack, a large number of cells with lower voltage values is observed. Few cells with very low voltage (left: c35,c43,c44; right: c45,c46,c47,c50) were also observed. A closer look to the leak test results shows strong differences between the two stacks and even inside stacks. The upper part of the left stack is not leaking whereas nearly all the cells from the bottom part do. On the opposite, almost all cells are leaking in the right stack with stronger leaks in the upper part of the stack. This upper part of the right stack is situated close to the system’s electrical power converter and it may be subject to a slightly higher cell temperature and in turn for long term operation may favor membrane and catalyst degradation^[25,41,50]. The position of all the defects found by infrared imagery for the 110 MEAs has been already reported in previous publication^[1]. The four cells with the lowest voltage were found with strong leaks randomly localized in the cell. The birth and growth of these particular defects are difficult to predict and anticipate. These leaks may have grown from initial small hotspots known to be present in fresh MEA and source for small electrical short-circuit as described in^[19].

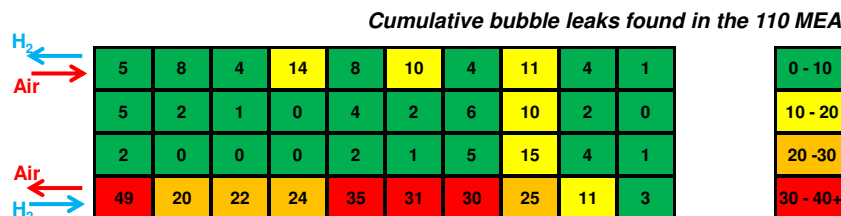


Figure VI.3: Cumulative number of bubble leaks counted for the 110 aged MEAs

Unfortunately, no infrared imagery was performed on pristine MEA prior to the operation, and it is impossible to conclude on the origin of these four major leaks. However, the most important information is the large quantity of leaks detected in the dry H₂ inlet/Air outlet area as shown on Figure VI.3 (45 and 80% of the MEA present a defect in this area in the left and right stack). The stronger leaks revealed by pressure drop correspond to cells with large direct crossover through the membrane, but are not necessarily found with higher temperature with the infrared camera. On Figure VI.4 we have plotted the temperature in the vicinity of the defects measured by infrared imagery as a function of the pressure drop value for each cell.

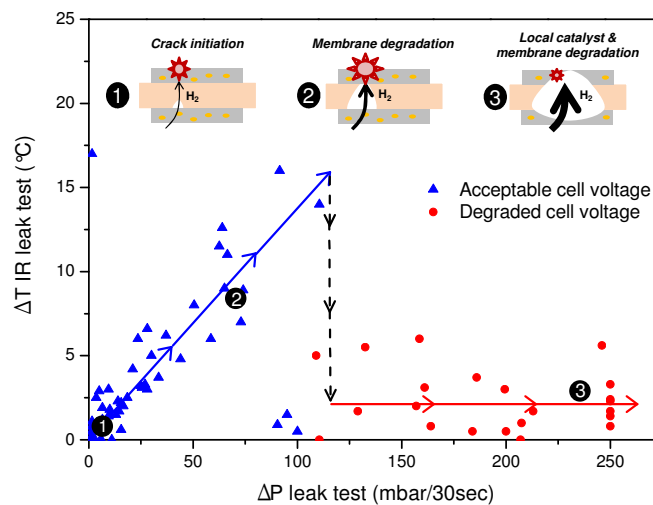


Figure VI.4: Comparison between in situ and ex situ leak tests may be used to estimate the degradation state of PFSA membrane in a cell

By combining the two leak tests, we are able to estimate the health of the leak. *Case (1)* represents the birth and the first step of the degradation. A small crack has been initiated on the membrane, a slight gas crossover is detectable (10-25 mbar) which result in a small exothermic reaction on the fresh catalytic layer during thermal imagery (0.5-3°C). Once initiated, *case (2)*, an acceleration of the degradation occurs due to higher gas crossover. This leads to higher pressure drop (50-100 mbar) whereas the temperature in the defect is measured between 5-15°C. This reveals that the active layers have not been highly damaged yet and the amount of Platinum remains high. Finally, *case (3)*, membrane is in an advanced state of degradation leading to high local crossover and high pressure drop (100-250 mbar). At the same time, the catalyst layers have been dramatically degraded with a significant loss of Pt due to the complete combustion of both the carbon support and binder. So, there is no catalyst anymore to initiate combustion reaction between O₂ and H₂ and to create a local heating. Consequently, even if gas leak is quite large, temperature delta around defect remain low (2-3°C). Cells

which present the lowest voltage values, (red point), are mainly identified as belonging to this last case (3) where degradation is advanced. For a better understanding of the degradation heterogeneity within the cells, three of them related to *case 1*, *2* & *3* were studied with a segmented cell. The comparison between the infrared imagery, the polarization curve and the local current density for each case is presented in Figure VI.5.

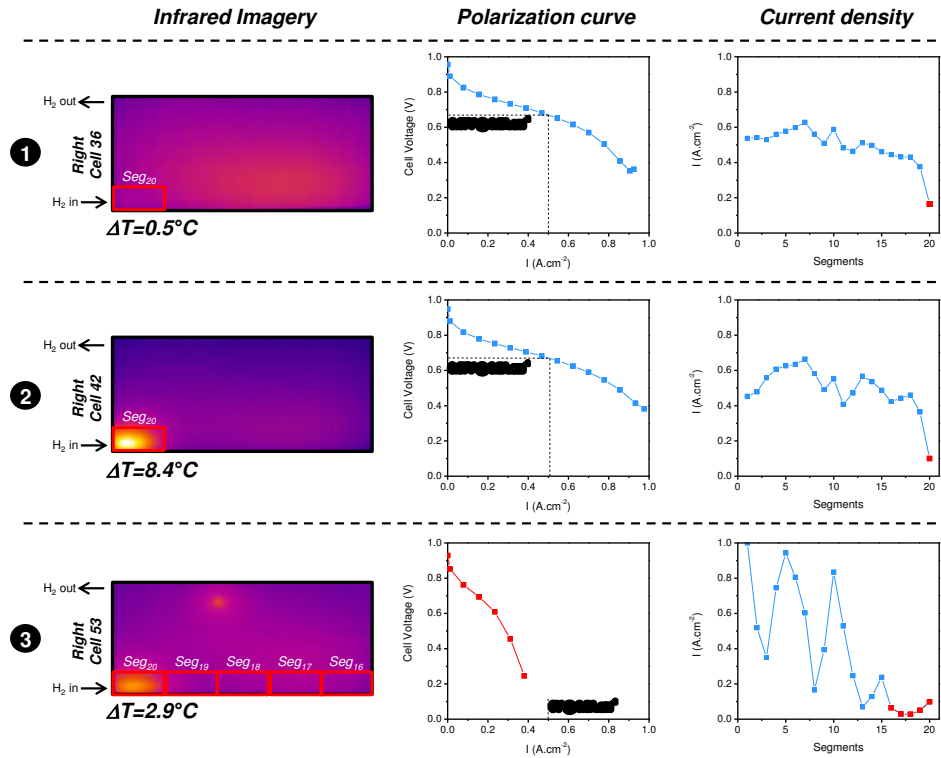


Figure VI.5: Local cell performance vs. infrared imagery for 3 different cells: 1) not degraded; 2) degradation initiated and 3) advanced degradation state

For *case 1*, the degradation and the leak in the H_2 inlet is weak which has a minor effect on the polarization curve which remain close to a fresh one. The polarization curve is a response of the whole MEA, and a small degraded area will not have a significant impact on the global cell performance. On the other hand, the current density measured locally revealed that segment #20 (associated with the H_2 inlet/Air outlet) has lower performance than the rest of the MEA. This is probably due to a higher crossover in this area and to the decrease of cathode potential links to the O_2 partial pressure decrease in the air flow-fields. In *case 2*, the degradation in the membrane is larger so as gas crossover. At this step, the polarization curve is identical as *case 1* and the global performance does not suffer from the leak. The current density is lower in segment #20 and even lower than in *case 1*. In *case 3*, membrane and catalytic layers are both dramatically degraded in

the inlet. The polarization curve has strongly decreased with a voltage of 0 V at a current density of 0.5 A.cm^{-2} . The degradation has overpassed the H_2 inlet segment with a complete loss of performance for segments #15 to #20. This first macroscopic approach has revealed that despite the use of a PTFE-reinforced membrane, the dry H_2 inlet/Air outlet region remains a favorable area for membrane degradation. Fortunately, despite the amount of leaking cells (80% in right stack), the use of reinforced membrane still permits to operate even with a dead area.

VI.2.2 H_2 inlet / Air outlet top view degradation analysis

The results obtained in the segmented cell have shown that for the most degraded cells, the membrane and catalysts degrade themselves gradually along the H_2 flow stream, from segment #20 to segments #16 - #15. In order to characterize membrane degradation morphology in this area, 19 MEA were randomly taken from left and right stacks, without and with defects of different sizes. The analyzed area is described on Figure VI.6 and covers 21 cm^2 .

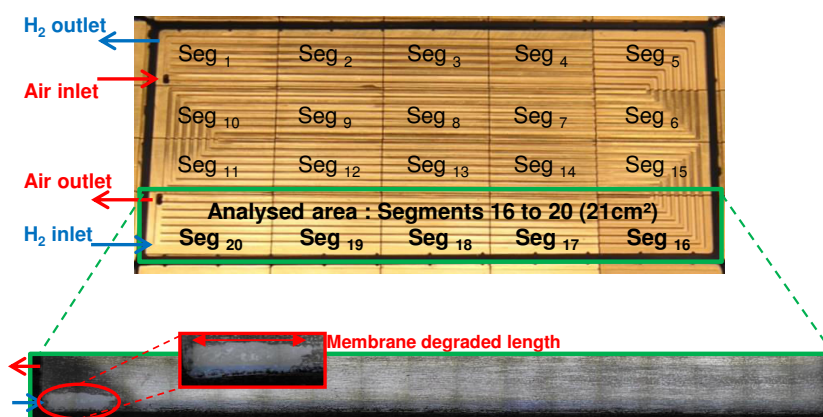


Figure VI.6: Picture of the cathode channels (above) and evidence for strong membrane degradation in the Hydrogen inlet/Air outlet region (below)

The active layers were removed for each samples and the membrane surface was pictured with a tridimensional non-contact tool. The full membrane picture was built with the help of ImageJ and defects in membrane easily observed. As seen on the example on Figure VI.6, there is a zone in front of the H_2 inlet where the PFSA external layers have fully disappeared both at anode and cathode side. Based on these membranes top view images, the length and the surface area of the fully degraded zone were measured.

Based on a sampling of 19 MEAs, Figure VI.7 represents the distribution of

this population as a function of the degraded length.

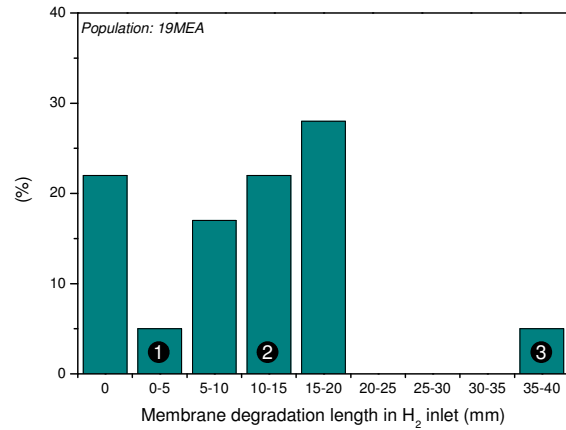


Figure VI.7: Estimation of the membrane degradation length in dry H₂ inlet

Membranes with no leak detected by leak tests were all found with no damage on the PFSA external layers. The others, whatever the size of the leak, were all measured with a degradation length ranging between 1 and 2 cm. One MEA (located in the upper part or the right stack) has been measured with a longer degraded length of 4 cm. Additionally, to identify the most degraded side between anode and cathode, we measured the surface area where external layers were fully lost for both sides. Figure VI.8 is a drawing of the degraded area for 3 cells from *cases 1, 2 & 3*.

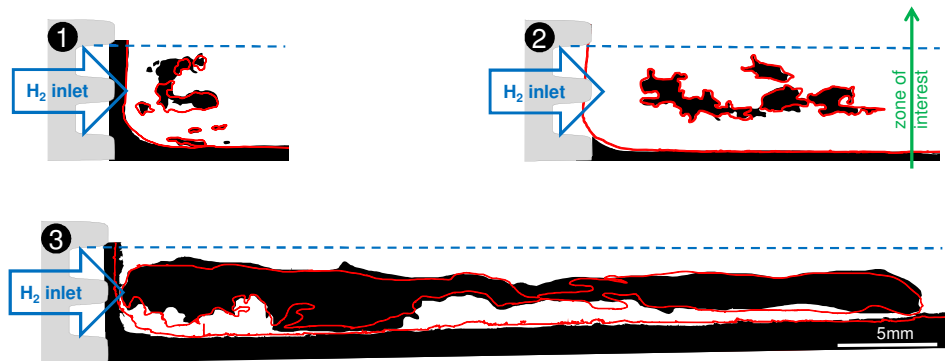


Figure VI.8: Superimposition of the PFSA-anode layer degradation (filled black) vs. PFSA-cathode layer (red edges) in the H₂ inlet region, 1), 2) and 3) are defined in Figure VI.4

The black filled area is associated to the degraded zone of the PFSA-anode side. The red outline is associated to the PFSA-cathode side. Under the blue dashed line, we are in channel 1 and channel 2 which are faced to the H₂ inlet. Above that line, it is the channel 3 where H₂ flow stream has traveled 27cm since the inlet. It appears that the degraded area is strictly confined in channel 1&2 where dry hydrogen comes in. The membrane degradation

process starts at the point where H_2 enters as seen for *case 1*. Then, membrane is gradually attacked along the channel pathway to reach degraded length such as *case 3*. However, once superimposed, there is no significant difference between the two sides. The imperfect matching of the two areas is in part due to small variation of membrane hydration during the picturing that induces small dimensional variation of the membrane. In any case, we cannot conclude on the side by which starts the degradation because when the lonely reinforcement layer is observed on both side, it means that the PFSA content has fully disappeared and there is no more to see than the PTFE-reinforcement layer. To better understand the degradation mechanism in the membrane, one should sample in a zone located after the main degradation area as shown on the drawing from *case 2*. Regarding the size and the degradation aspect of the membrane, it is to noticed that the choice of the sample and the conclusions made when using SEM techniques should be carefully considered and a too localized area may lead to some misinterpretations.

This way, it is possible to study samples that are under the degradation process but not totally ended. Top view of the membrane on these zones of interest are useless to reveal the most degraded side, but analysis of the membrane cross-section by optical microscopy is obviously more adapted.

VI.2.3 H_2 inlet/Air outlet cross-section degradation analysis

Cross-section analysis of membrane and thickness measurements are commonly made using SEM images. We do believe that in a first approach, the magnification of this microscopy technique is too important. Optical microscopy with x50 magnification is sufficient to measure significant thickness variation on samples of 30-35 μm in full size. Using ImageJ, we developed a method to measure membrane thickness over more than 1.5 cm in length. Figure VI.9 explains the sampling area and the methodology for thickness measurement.

On the top left, there is a schematic representation of the anodic bipolar plate. Two parallel channels (red and blue) are in serpentine mode. For better clarity and for all the following figures, the x direction is parallel to channels, the y direction is perpendicular to channels and the z direction is through the membrane (its thickness). Area of analysis is on the purple rectangle. As explained on the zoom, the dry H_2 inlet enters in channels 1&2 meaning that the gas has traveled 1-2 cm where the sampling was made. Land 2 separates channel 2 from channel 3. On channels 3&4, H_2 has already traveled 27 cm meaning that the gas has humidified itself during this path. Channels 5&6 are at more or less 1-2 centimeters identical than channels 3&4. At the end, in channels 7&8, hydrogen has flowed nearly 58cm and is

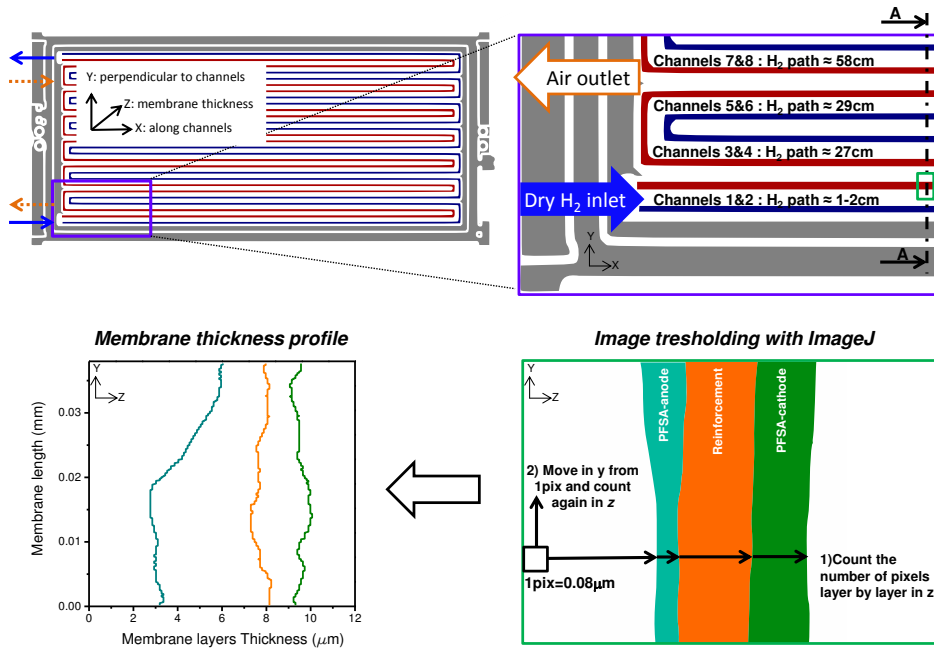


Figure VI.9: Protocol for membrane thickness profile measurement

facing the cathode air outlet channels. The cross-section sampling area has been cut through the A-A profile, starting from a point where membrane is still under subgasket until the air outlet channels (1.5 cm). With a motorized stage on the microscope, approximately 200 pictures were taken all along the membrane. The full image was easily built using a stitching function of FIJI. Then, by thresholding the image, it was possible to separate each layer of the membrane as it is seen on the right bottom part in Figure VI.9. Then we measured the thickness following this procedure: (i) for each individual pixel in the y direction, we count the number of pixel for each layer in the z direction; (ii) at the end of the row, it moves forward to the next pixel in y direction and count again in the z direction. For the magnification used in this study, one pixel was equivalent to a distance of $0.08 \mu\text{m}$. Finally, knowing the exact number of pixel for each layer and for each y value, it is possible to draw the membrane thickness profile as shown on the left bottom part. Consequently, the complete profile of the membrane over the 1.5 cm has been obtained from more than 50,000 value of thickness. This is of interest for statistical analysis of the thickness variation as a function of the position in the channels or lands.

Figure VI.10 represents the membrane thickness profile as a function of the position in the BPP for three different types of membrane. In the interest of being compared with reinforced PFSA membrane, we added the data

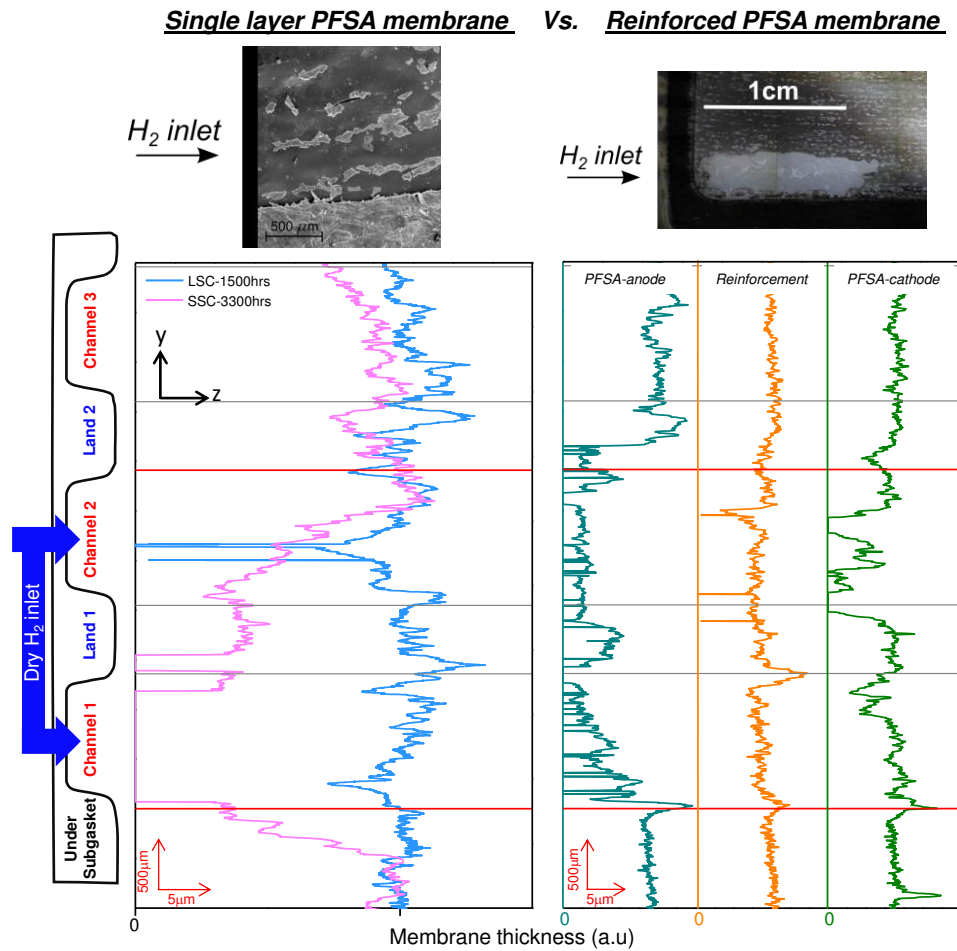


Figure VI.10: Comparison between membrane thickness profile in the H_2 inlet and air outlet region for different type of membrane

from PFSA singlelayer aged inside identical systems (only the ageing type is different). The LSC (long side chain) and SSC (short side chain) PFSA membranes ageing results have already been published in previous studies^[2, 19]. For better clarity, only the thickness profile inside channel 1 to channel 3 has been plotted. The main difference from one membrane to an other is the type of degradation. As explained by *Moukheiber & al.*^[8], PFSA single layers are much more sensitive to crack initiation and propagation than reinforced ones. The initiation of the degradation starts in both case by a chemical attack, but the mechanical aspect becomes predominant once membrane has been weakened and cracks formation is easily promoted. Once a breach is done in the membrane, gas crossover gradually intensifies and increases membrane degradation rate^[50, 51]. It is clearly observed between the membrane profile of the LSC and SSC. Indeed, in the case of the ageing with LSC PFSA single

layer membrane, the system operated during 1,500 hours and was shut-down early after membranes failure. In that case, small cracks of few microns in length were observed inside the channel 2. In the rest of the membrane, the thickness was still close to the unaged one. On the contrary, in the case of ageing test with SSC PFSA single layer membrane, the failure of this membrane was observed after 3,100 hours while the fuel cell has still operated to reach 3,500 hours. Consequently, a large chemical attack was possible due to a high gas crossover during hundreds hours. This is represented by a complete lack of membrane from channel 1 to nearly the end of channel 2. In the case of reinforced membrane, the PTFE-reinforcement layer does not vary except in some very localized points where degradation seems to have been more severe such as in the channel2. This layer plays its role of barrier and mechanical reinforcement in the most severe conditions. Concerning the external layers, the PFSA-anode layer is much more degraded than the PFSA-cathode and has nearly fully disappeared in the channel 1 and 2 where the dry H_2 enters.

Another major result is the radical change under the land 2 which separates the dry hydrogen in channel 2 and the humidified hydrogen in the channel 3. A very short land of 0.69 mm separates the dry hydrogen of the inlet region from humidified H_2 that traveled 26 cm in the cell. This induces a spectacular change in the state of degradation of the membrane. The latter was measured entirely degraded on the inlet side and very closed to its initial value on the other side of the land. This phenomena is highlighted in Figure VI.11.

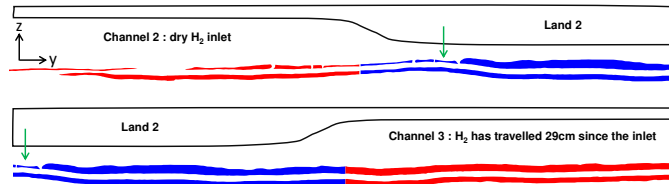


Figure VI.11: Transition between channel 2 (dry H_2) and channel 3 (wet H_2)

We plotted the membrane thickness profile in the end of channel 2, the land 2 and the beginning of channel 3. The red parts are related to the membrane in a channel, and the blue parts are under a land. The PFSA-anode layer is on the top, the reinforcement layer is in the middle in white and the PFSA-cathode on the bottom. It is seen that the PFSA-anode layer is very thin and fragmented at the end of channel 2. This continues under the beginning of land 2. However, the thickness of each layer becomes rapidly uniform and constant as in channel 3. In order to see the tendency after channel 3, we have plotted on box-plots on Figure VI.12, the average membrane thickness for each layer from the membrane under the subgasket until the channel 7 where air comes out in the cathodic BPP. From this plot, it is observed that

membrane was not degraded, from a thickness point of view, elsewhere than the first two channels and from land 2 to channel 7 the thickness of each layer was close to a fresh membrane, even after 12,860 hours.

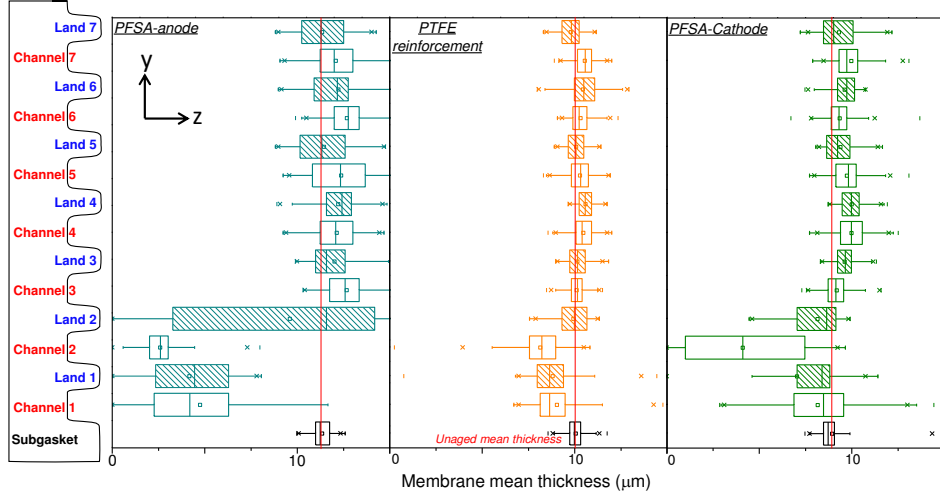


Figure VI.12: Average membrane's layers thickness (PFSA-anode, reinforcement, PFSA-cathode) as a function of the position in the bipolar plates

The first two channels where dry H_2 comes in is the weak part of the MEA in this system configuration. To better analyze the degradation mechanisms and how degradation occurs, we plotted the membrane thickness profile of each layer in the channel 1 (in y direction) on Figure VI.13.

The profiles were arbitrarily shifted for better clarity. The continuous line for each layers are related to a complete loss of membrane. The dashed line is associated to the average thickness value of the layer measured on a fresh membrane. The hatched zones are related to the membrane loss compared to a fresh one. Anew, it is evidenced that the PFSA-anode layer has lost much more than the PFSA-cathode side. From this plot, we can separate 3 typical areas (A,B & C) with different levels of degradation of the PFSA-anode layer. On the opposite side, the degradation of the PFSA-cathode layer follow the same order (A',B' & C'). This illustrates perfectly that degradation initiates on the anode side.

By plotting the percentage of PFSA-cathode loss as a function of the percentage of PFSA-anode loss for each point in the channels 1, 2 & 3 and lands 1, 2 & 3, (see Figure VI.14), we are able to see how the degradation occurs in the membrane. The degradation starts at the anode, and until the PFSA-anode layer has not lost more than 70% in thickness, the degradation of the PFSA-cathode remains low (< 25%), as in the *case B*. Nonetheless, when PFSA-anode reaches a loss in thickness > 75%, the degradation of the

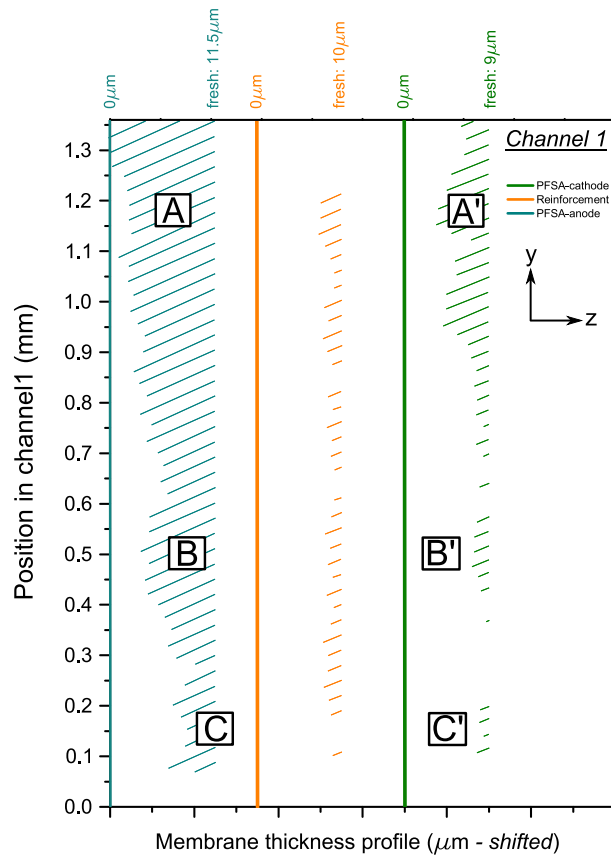


Figure VI.13: Membrane thickness profile in the channel

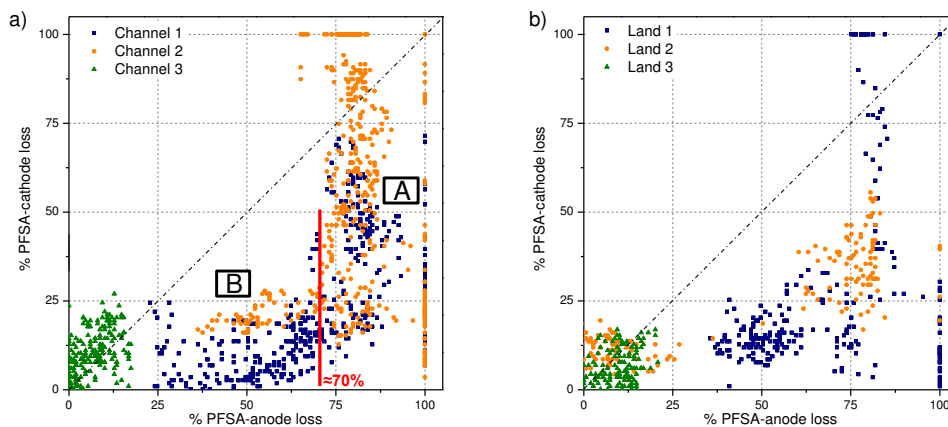


Figure VI.14: Comparison between PFSA-anode degradation vs. PFSA-cathode degradation

PFSA-cathode layer becomes very fast as in the *case A*. The same tendency is observed under the lands. On the other hand, behavior of the channel 3 is totally different with a trend to have slightly more loss at the cathode side

than the anode side. However, conclusions on the rest of the MEA should be carefully considered due to the lack of real degradation of the membrane except in the hydrogen inlet region.

The degradation scenario in the dry hydrogen inlet region might be illustrated by the way of the Figure VI.15. At the beginning, step 1, the two first channels are in a particular stressful area where on one side the gas is fully dry and hydrogen-rich and on the other side, air is O₂ depleted and fully humidified with potential water flooding^[10]. This favors a mechanical fatigue of the membrane due to %RH variations and may result in cracks formations^[11]. These cracks may be favored by catalyst layers or GDL sur-

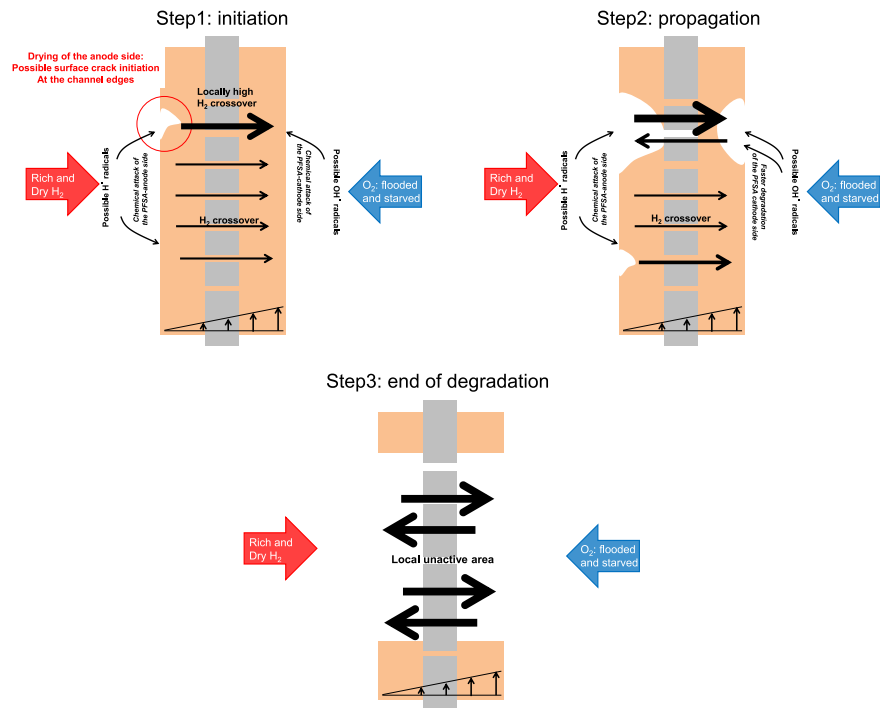


Figure VI.15: Membrane degradation steps in the Hydrogen inlet region

face heterogeneity (not represented on the scheme). From our membrane thickness profile measurement, we have observed strong thickness variations or perturbations at the channel/land transition. We do believe that, even with the GDL that should dissipate stress from clamping, the membrane remain constraint under the lands and may fatigue and degrade prematurely at the transition channel/land. In association with the mechanical stress, and as observed experimentally by other authors^[36], there is a possible chemical attack by H^\bullet radicals on the top surface of the PFSA-anode side. Formation of OH^\bullet radicals may not be the main source of radicals because of the O₂

starvation due to potential water flooding, the O₂ depletion with the cell consumption and with the low cathodic pressure (close to ambient pressure at the end of the air channels) in comparison to the anode one (approximately 350 mbar at the inlet). When the PFSA-anode starts to degrade and has reduced in thickness, a locally higher gas crossover is possible. This may lead to a local formation of OH[•] at the cathode side initiating the degradation of the PFSA-cathode layer. Step 2 is about propagation. The PFSA-anode layer continues to degrade favoring more H₂ crossover that can degrade more and more the cathode side. At the end of the degradation, step 3, all the PFSA layers have fully disappeared and the area becomes inactive. The PTFE-reinforcement remains non degraded and keep its function of electronic barrier to short-circuit and to a lower extent barrier to gas, which may be partly the reason why some defects may not be detected by classic electrochemical characterizations^[2,51].

Conclusions

The present study focused on a macroscopic approach to characterize the degradation of a PTFE-reinforced PFSA membrane. Membranes used were integrated into an EVOPAC fuel cell system (110 cells) from Axane which has operated in real conditions for 12,860 hours in stationary mode. The system shut down due to recurrent low voltage faults. It was revealed that 4 cells had uncharacteristic pinholes that led to cell voltage reversal^[1]. The EoL cell voltages were compared to *in situ* and *ex situ* leak tests performed on each MEA. A large heterogeneity of degradation was found between the two stacks and within inside the stacks from one cell to the other. We revealed that a large majority of cells were leaking in the H₂inlet/Air outlet region. By combining the results of leak test by pressure drop with leak test by infrared imagery, a way to identify and separate fresh and older leaks was proposed. To better understand the degradation mechanisms in this part of the MEA, we removed the catalyst layers from 19 MEA to observe in top view the degradation morphology of the membrane. It was measured that the degraded area was only located in the two channels facing the dry hydrogen inlet. The length of the degradation has been measured between 1 to 4 cm. In this zone, no difference was identified between the degraded area at the anode side and at the cathode side. PFSA was totally degraded and missing. As a fact, cross section analysis of the membrane was performed right after the zone where only the PTFE did survive. The thickness of the membrane has been measured on a large distance (from subgasket up to the channel 7 where the air comes out of the cell). The thickness profile has been useful to determine that in this H₂ inlet area, the PFSA-anode side is degraded in first. The PFSA-cathode side is slowly degraded until the PFSA-anode

side has not lost 70% of its initial thickness value. After this threshold, the hydrogen crossover accelerates the degradation of the PFSA on the cathode. At the end, only the PTFE-reinforcement remains, playing a role of insulator to prevent electronic short-circuit. As a conclusion, macroscopic thickness measurement appear as one of the simplest way to quickly conclude on the degradation of membrane or catalyst layers. SEM images are often used, however this study clearly show that with a too large magnification, one can pass beside informations about degradation.

Part VIb

A Microscopic Approach

VI.3 Materials and Methods

VI.3.1 FTIR Spectroscopy

FTIR-ATR: ATR-IR spectra were performed with a FTIR spectrometer, Paragon 1000 from Perkin Elmer, equipped with a single reflexion ATR device (PIKE Diamond MIRacle™, Pike Technologies, Madison). A 4cm^{-1} spectral resolution in the $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ frequency range was collected under a constant nitrogen gas flow. Samples were heated up at 70°C during at least 2 hours before test to avoid and limit water response.

μ FTIR-ATR: μ ATR-IR spectra were recorded with a FTIR spectrometer, Spotlight 400 from Perkin Elmer (Germanium crystal). A 4cm^{-1} spectral resolution in the $4000\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ frequency range was collected in ambient atmosphere. 2D spectral-spatial maps were generated with image sizes of $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$. The pixel size is $1.56\ \mu\text{m}$ and 4 to 8 scans were recorded for each pixel.

VI.3.2 EDX analysis

Energy Dispersive X-Ray (EDX) analysis were carried out by a LEICA Stereoscan 440 microscope. The instrument was operated at 15 kV and the EDX probe was used to determine the surface elemental composition of the sample.

VI.3.3 TGA measurements

TGA thermogram were recorded on a TGA 4000 from Perkin Elmer under nitrogen or oxygen atmosphere from ambient temperature to 800°C with a heating rate of 10 or $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

VI.3.4 Sampling areas

Characterisations were performed around the H_2 inlet on membrane and subgasket as a function of the hydrogen travel distance and the channel number as described on the figure VI.16. When possible, measurements were performed as a function of the anode or the cathode side to discriminate if different degradation mechanisms exist relative to the side.

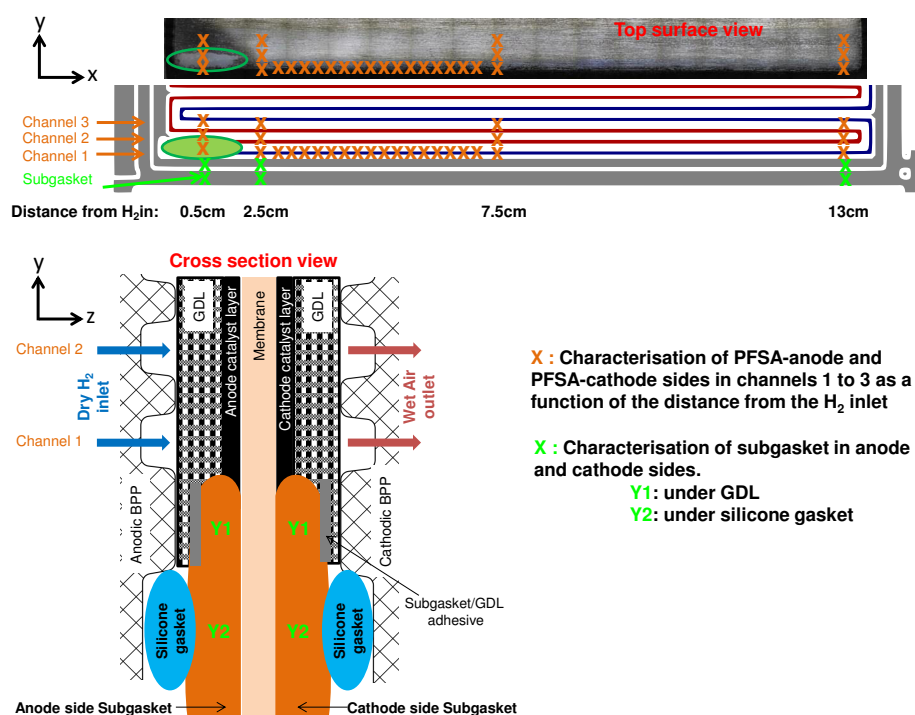


Figure VI.16: Sampling areas of the physico-chemical characterisations around H₂ inlet flaws

VI.4 Results and Discussions

VI.4.1 Mapping degradation

In Part I, thickness measurements showed that membrane degradation is strictly confined in the two first channels where hydrogen enters. There was surprisingly little change starting from channel 3. In addition, in figure VI.7 and VI.8, it was observed that PFSA both sides were totally lost on an average length of 1.5 to 2 cm after H₂ inlet. As explained with Figure VI.15, dry H₂ accelerates the membrane degradation starting from the anode side. PFSA degradation is then attenuated along the channels with the hydrogen self-humidification with water back diffusion from cathode to anode. To track the effective length of degradation generated by dry H₂, FTIR-ATR measurements were performed in a dry state on both PFSA sides. Sampling area was governed by the ATR-crystal which covered channels 1 and 2. Spectra are identified as a function of the hydrogen travel distance from the inlet. A shifted representation of the spectra in the region of 3500-2600 and 1500-750 cm⁻¹ for both PFSA sides is illustrated on Figure VI.17. All spectra were normalized to the 1144 cm⁻¹ CF₂ asymmetric vibration.

PFSA-anode

H₂
path length

PFSA-cathode



Figure VI.17: FTIR-ATR spectra normalized on 1144 cm^{-1} for aged PFSA-anode and PFSA-cathode sides as a function of the H₂ travel distance in the 2 first channels

Except inside the defect at 0.5 cm where the sole PTFE reinforcement is revealed in both cases, the first and evident observation is that PFSA-anode and PFSA-cathode sides signals are strongly different. Concerning the cathode side, from $x=1.5\text{ cm}$ to $x=13.5\text{ cm}$, spectra are all similar and present typical PFSA aged features such as a decrease of intensity and peak shifting. On the opposite side, from 1.5 to 7 cm, new strong peaks not attributed to PFSA membrane appeared in the $3500\text{-}2700$, $1200\text{-}1000$ and 800 cm^{-1} regions. These bands are strong and artificially increase the intensity of side chains bands (1055 , 983 and 970 cm^{-1}). To better illustrate these bands, a subtracted spectra was calculated between a fresh and aged samples using Perkin Elmer spectrum software. The subtracted spectrum is shown on the Figure VI.18.

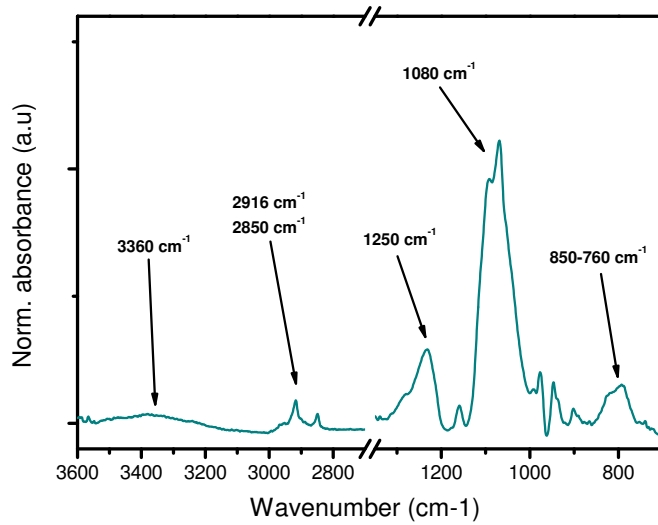


Figure VI.18: FTIR-ATR subtracted spectra between fresh and aged membrane

As roughly observed from Figure VI.17, the subtracted spectrum revealed that strong and broad bands appear at 1250, 1080 and 850-760 cm^{-1} . In addition, small broad band around 3360 cm^{-1} and small sharp bands related to CH_2 at 2916 and 2850 cm^{-1} were also observed. Some of these bands (2916, 1080 and 800 cm^{-1}) were studied on Figure VI.19. The maximum normalized intensities were plotted as a function of the hydrogen travel distance (x).

The initial values measured in fresh membrane are plotted inside the blue rectangle and the grey rectangle represents the dead area where only PTFE reinforcement layer remains. On both sides, it is clearly evidenced that vibrations at 1080 and 800 cm^{-1} are related and follow the same trend. In the anode side, these bands are very strong immediately after the dead area and are nearly two times larger than the unaged value. Then, it gradually decreases along the channel to reach, at the end of the channels, intensities of one third than that of the fresh ones. The strong bands have disappeared after traveling 7 cm. This might be a first indicator to measure the distance hydrogen has to travel to reach a sufficient level of humidification. In the cathode side, the intensity of these bands was found for all spectra one third lower than fresh ones and constant along the channel. Ageing mechanism in this side looks similar for all location. Considering bands at 2916 and 2850 cm^{-1} attributed to CH_2 vibrations, they were clearly found in the first 7 cm in the anode side but not perfectly correlated with 1080 and 800 cm^{-1} bands. Indeed, they were also found in the cathode side, albeit with smaller intensities and essentially in the two extremities (0.5 and 13 cm). In the cathodic bipolar plate, these positions are close to corners where water flooding is more likely to happen and promote some degradation.

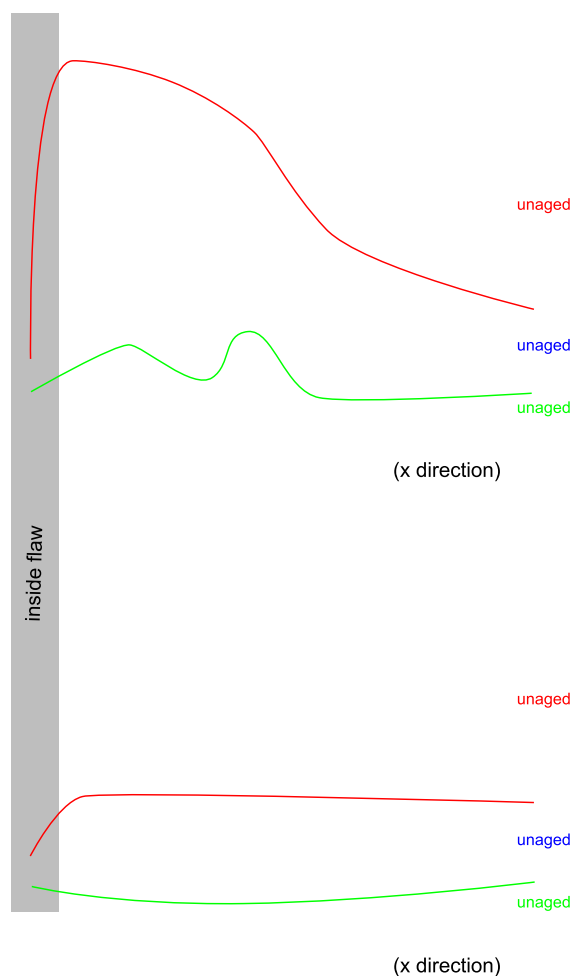


Figure VI.19: Evolution of the maximum absorbance for three new pics appeared in the membrane as a function of the H₂ travel distance

Classical FTIR-ATR spectroscopy was useful to rapidly quantify the degradation extent along channels 1 and 2. However, crystal size is too large and prevent from making proper local measurement inside a single channel. As a consequence, μ FTIR-ATR spectroscopy and SEM-EDX techniques were used to reveal with accuracy the exact location of the degradation. Figure VI.20 and VI.21 represents the individual μ FTIR and EDX spectra of fresh membrane, PFSA-anode and PFSA-cathode sides as a function of the H₂ travel distance.

μ FTIR-ATR performed inside the dead area shows a classical PTFE response with two narrow and intensive bands at 1205 and 1144 cm⁻¹ for both PFSA sides. As expected, the results are very similar in channel 1 and 2. The typical bands attributed to PFSA side chains are totally missing. This is an evidence as shown in the Figure VI.8, that the degradation of the

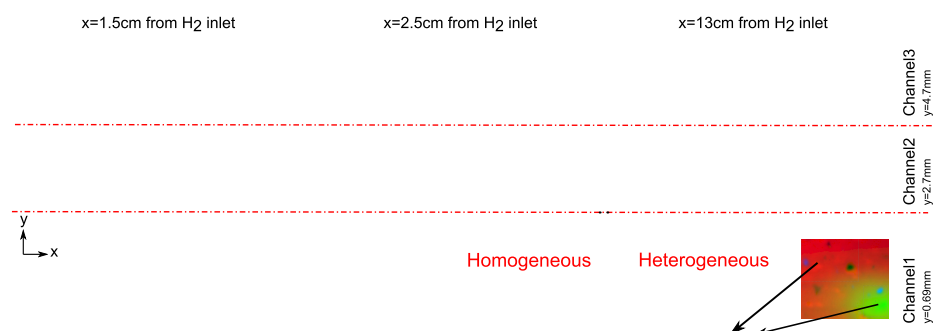


Figure VI.20: μ FTIR-ATR spectra of PFSA anode and cathode sides as a function of the H_2 travel distance for the channels 1 to 3

PFSA close to the hydrogen inlet is complete. In this area, the PTFE layer was not degraded, indicating a chemical degradation process. It results from gas crossover free radicals attacks rather than thermal degradation with gas crossover hotspots. Moreover, the system was running when dismantled and the undamaged reinforcement layer kept a role of electronic insulator and, in a lower extent, barrier to gaz. This particularity has allowed fuel cell to keep running for hundreds of hours even with strong local PFSA degradation. In channel 3, FTIR spectra were all identical in both sides and no new band was observed, in good agreement with the previous observation (Figure VI.10). Similar spectra were found on both side, for channel 2 and 3 at the position 2.5 and 13 cm, away from the main degradation. The most important result was finally found inside channel 1. As shown in Figure VI.17, very strong peaks appeared in the $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ and 800 cm^{-1} regions in the anode side at the position 2.5 cm. These strong bands were homogeneously found over all the analyzed area. At 13 cm, and in accordance to classical FTIR-ATR results, no new bands were expected. However, heterogeneous spectra were measured as seen on the chemical map. In the small green part, the spectrum (in pink continuous line) also shows trace of bands at 1100 and 800 cm^{-1} but in a lower concentration than in position 2.5 cm. Spectrum extracted from the red dominant part (pink dashed line) looks like a mixture between fresh and aged membrane. Features of aged membrane such as shift and loss of intensity for bands at 1055 and 970 cm^{-1} are observed. In contrast, the 1144 cm^{-1} band shoulder around the 1100 cm^{-1} which has disappeared in all cases was here detected close to the fresh membrane. This indicates that the product responsible for these new bands may also be found in the red part but in a very low concentration. The low concentration of that polluting moieties explains why it was not detected by classical FTIR-ATR spectroscopy.

In addition, SEM imagery and EDX mapping were also performed on both sides of the membrane as a function of the hydrogen travel distance. SEM and EDX mapping were recorded with low resolution in order to maximize the analyzed area. Figure VI.21 summarizes the EDX spectra for each membrane side for different positions inside channel 1. Each EDX spectrum was normalized on the fluor peak.

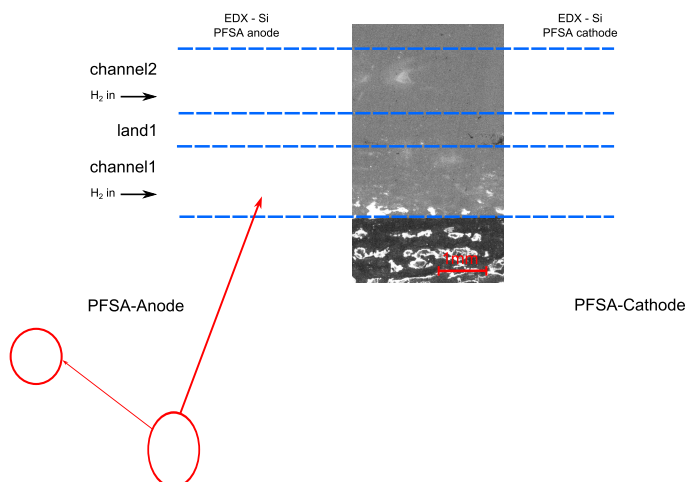


Figure VI.21: EDX spectra of PFSA anode and cathode sides in channel 1 as a function of the H_2 travel distance (x)

EDX results show that aged membrane can be divided in two populations, with or without silicium. Si element is initially present in a pristine membrane. A loss of this element after ageing indicates that membrane structural changes has occurred promoting its leaching. Looking more into details, it is observed that silicium has largely disappeared in the dead area, and totally in the PFSA-cathode side. To the opposite, spectra with the presence of silicium were all found in the anode side of the channel 1. Silicium and oxygen signals seems related and show even stronger response than in the fresh sample. The EDX-Si cartographies clearly show evident trace of silicium in the anode side and localized only in channel 1 whereas in the cathode side, no trace of Si was recorded. These results are in good accordance with μ FTIR-ATR results and confirm the presence of a Si-based component migrating into PFSA-anode. The migration of a degradation product in the anode was also confirmed by FTIR-ATR results performed on the catalyst layers. In order to be comparative with membrane, spectra were also recording in the two first channels and named as a function of the hydrogen travel distance.

Normalized spectra for both anode and cathode catalyst layers are shown on Figure VI.22.

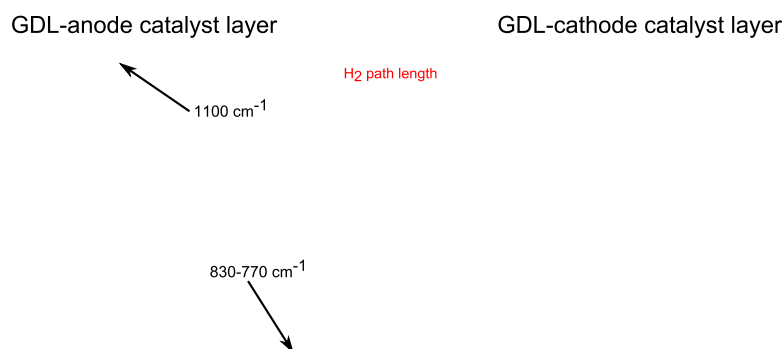


Figure VI.22: FTIR-ATR spectra normalized on 1144 cm⁻¹ for anode and cathode catalyst layers as a function of the H₂ travel distance for channels 1 and 2

At the anode, a strong difference was found between the two sides. At the cathode, mainly the two bands related to CF₂ vibrations (1205 and 1144 cm⁻¹) were recorded. As a consequence of the low ionomer content in the catalysts, bands associated to PFSA side chains were very low in intensity. At the anode, strong peaks also appeared in the 1100 and 800 cm⁻¹ regions. The presence of Si and O, as well as a strong band in FTIR in the 1100-1000 cm⁻¹ region (attributed to Si-O-Si elongation) is a first indicator for gasket or subgasket degradation. Degradation of this part of the elementary cell is often disregarded and undervalued. However, the degradation of silicone gasket leaching Si at the anode side has already been observed^[52] and more attention should be paid on this sealing component.

VI.4.2 Subgasket degradation

Silicone gasket degradation under fuel cell environment has been studied by very few groups^[53-56]. Degradation of subgasket element, which prevent the direct contact of the silicone gasket on the membrane, is even less studied. In our MEA configuration, subgasket is stucked to the membrane and localized elementary characterizations were possible. Gasket materials are commonly made with silicone based material. Concerning the subgasket, no information was furnished by the supplier. Thus, FTIR-ATR spectroscopy was performed to identify the nature of this material. Figure VI.23 shows FTIR-ATR spectrum for fresh subgasket (in black) and spectrum for aged one (in red). Bands identification is tentatively summarized in Table VI.2.

Figure VI.23: μ FTIR-ATR spectra normalized on 1222 cm^{-1} for unaged and 13,000 hours aged subgaskets

The FTIR spectrum reveals that the subgasket material in this study is a polyether based polyurethane (PU) with some content of siloxane phase. The addition of poly(dimethyl siloxane) (PDMS) as soft segment in net PU have several interesting properties including low surface energy, high thermal and oxidative stability, low T_g (around -123°C), increased impact strength, excellent electrical insulating properties, good release properties and incompatibility with most of the organic compounds^[57-59]. The exact identification of the chemical structure of the subgasket is not possible with the sole FTIR spectroscopy and NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) would be more appropriate. In spite of the complete structure identification, FTIR-ATR is in a first approach enough to identify changes in the spectra between fresh and aged subgaskets as observed on Figure VI.23. Consequently, μ FTIR-ATR spectroscopy was the most appropriate technique to reveal structural changes as a function of the position. As explained in Figure VI.16, two distinct areas were chosen for both sides. Y1 area is especially a critical zone with the overlapping of the subgasket ending and GDL beginning. This local overlapping is a possible source for internal stresses during stack compression promoting membrane degradation. However, this part of the subgasket is in direct contact with fuel cell environment and gas flows (dry and acid at the anode and possibly flooded and oxidative at the cathode). When removing GDLs and the sealing adhesive between subgasket and GDL, the initial yellow-brown color moved to transparent aspect. Concerning sampling area Y2, it is located 2 to 3 mm below the first channel and concerns the zone in direct contact with the silicone gasket. When removing the gasket, dark brown marks at the surface of the subgasket were observed. Those marks are also found even after few hours of fuel cell conditioning and does not alter

Wavenumber (cm ⁻¹)	Peak attribution
3320	urea N-H stretching
2940, 2916, 2580, 2796	C-H stretching of CH ₂ and CH ₃
1730	free C=O stretching
1700	H-bonded urethane C=O stretching
1595-1600	benzene C=C stretching
1530	C-N-H deformation
1370 (?)	CH ₂ ether wag
1310	C-N stretching
1252 (?)	CH ₃ bending in Si-CH ₃
1222	urethane C=O stretching
1100	C-O-C aliphatic stretching
1080	Si-O-Si stretching
817 (?)	CH ₃ -Si rocking

Table VI.1: Summary of the main vibrational bands for subgasket obtained with FTIR-ATR spectroscopy

subgasket properties. Figure VI.24 summarizes the normalized μ FTIR-ATR spectra performed on the subgasket on anode and cathode sides as a function of the hydrogen travel distance. For better clarity, spectra obtained at $x=1.5$ cm are not presented due to their perfect similarity with those at $x=2.5$ cm.

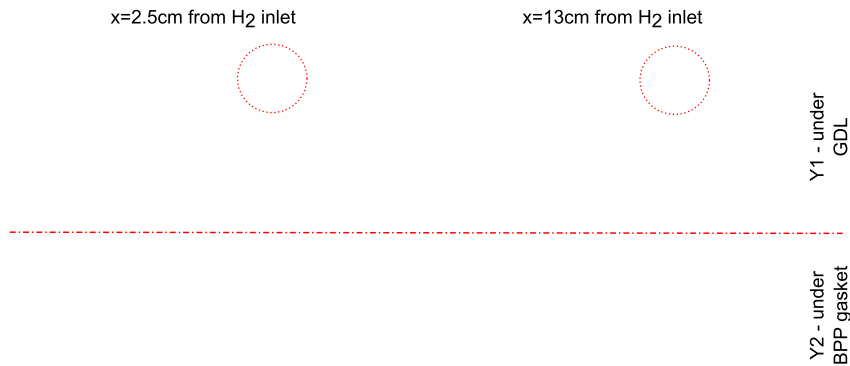


Figure VI.24: μ FTIR-ATR spectra normalized on 1222 cm⁻¹ for aged subgasket on anode and cathode sides as a function of the hydrogen travel distance and position Y1 and Y2

In a first estimation, it is clearly evidenced that sampling area Y1 is more degraded than Y2 with more band intensity changes. Bands at 1106, 1080 and 816 cm⁻¹, which are close in wavenumber to the growing peaks in the aged membrane, have strong decrease of intensity compared to fresh subgasket. Bands found in the anode side find their origin from subgasket degradation products migrating into the cell. As identified in the Table VI.2, these

bands are attributed to PDMS products and siloxane Si-O-Si and Si-CH₃ vibrations. This is perfectly in accordance with results from Figure VI.21 where O and Si atoms were predominant in the PFSA-anode side in the channel 1. In association, bands at 1730, 1530, 1370 and 1310 cm⁻¹, attributed to polyurethane functions, and not found in the membrane also show small loss of intensity. With the very few informations about the synthesis of this polyurethane and the different possibilities found in the literature about PU-PDMS formulations, conclusions about degradation mechanisms with sole FTIR-ATR can only be approximative. However, it is obvious that one bond between PU and PDMS is broken and fragments of PDMS released at the surface of membrane in the anode side. The decrease of intensity of these bands was also observed in Y2 area but in a lower extent. Aged spectra are very similar to those of unaged subgasket. This means that the degradation of the subgasket is also extremely localized and all the degradation species found in the channel 1 come from the end of the subgasket in direct contact with fuel cell environment. This area, known to be critical from a mechanical point of view, is also from a chemical point.

Concerning the difference between both sides, since no trace of Si pollution was detected within PFSA-cathode, less degradation of the subgasket was expected. However, whatever the position Y1 or Y2, spectra performed on cathode side (in green) show stronger loss of intensity for bands at 1106, 1080 and 816 cm⁻¹ than the anode side (in pink). This means that presence of excess water in the end of cathodic channels may promote the cleavage of chemical bonds of the subgasket by hydrolysis. Oxidation of PU with direct reaction with oxygen, hydrogen or oxygen free radicals is also well established^[60]. In this latter case, degradation occurs mainly in the polyether soft segments which could be related with the strong decrease of bands at 1370 and 1100 cm⁻¹. In cathode side, humidity, oxidative environment and the possible formation of oxygen or hydrogen radicals due to H₂ crossover are a perfect combination to degrade faster than in the anode side. However, PDMS fragments migrating into the membrane in the PFSA-cathode are not blocked unlike in anode due to the air flow and purges that blow out excess water and PDMS residues^[52].

Complementary, TGA analysis were performed as a function of three hydrogen travel distances. Due to the strong adhesion between subgasket and membrane, TGA samples include both anode and cathode sides and no differentiation can be made. Figure VI.25 illustrates the TG curves (left) and DTG curves (right) recorded at 20°C/min⁻¹ under nitrogen. On the basis TG curves, one may conclude that PU-PDMS subgasket degradate in the range of 250-500°C at least in two steps. Degradation steps above 500°C are related to reinforced membrane thermal decomposition and was not represented. The first step of degradation occurs between 300 and 375°C and is related to the scission of the weakest linkage in molecule which is the

Figure VI.25: TG and DTG curves for fresh and aged subgasket recorded at $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ under nitrogen

urethane bond. The temperature at the weight maximum loss for this first step of degradation was estimated at 367°C for fresh subgasket. This temperature was recorded 13 to 16°C lower for aged samples. Several studies focusing on thermal stability of polyurethane proposed that introducing silicone moiety into the structure of block copolymers increases the thermal stability of neat PU^[61–63]. The loss of PDMS fragments during ageing is in agreement with the decrease of temperature of this first step. The second step of degradation between 370 and 480°C includes the degradation step of stable siloxane segments. This second step also shows lower temperature at the maximum of the degradation and the mass loss of this step is about 30% for unaged subgasket against 27 to 29% for aged samples. Complementary, TGA measurements were also performed under air to study the mass residue due to the decomposition of siloxane fragments into white silica powder or black silicon oxycarbide^[64]. Figure VI.26 summarizes the remaining residual mass at the end of the TGA test as a function of the H_2 travel distance. For samples at $x=1.5$, 2.5 and 13.5 cm, the analyzed area was large and covered from Y1 to the end of the subgasket outside the bipolar plates. As this was not totally representative of the sole Y1 area where the main degradation occur, a samples was cut (named under GDL) covering exclusively the Y1 area.

In a fresh subgasket, the total amount of residue was measured at 15.2% of the total mass. Concerning aged samples, residual mass was measured lower than fresh one ranging from 12.7 to 13.1%. A slight trend indicates lower residue content near the hydrogen inlet compared to the position at 13.5 cm. As expected, sample representing the Y1 position have even lower residual mass (11.9%). This total loss of 3% roughly represents 20% of PDMS fragments leached out into the catalysts and membrane. A part of these 20% is directly evacuated outside the cell with the water flow whereas few percent are caught on anode and membrane surface of the channel 1. This creates important kinetics, mass transport and ohmic loss in the anodic part of the

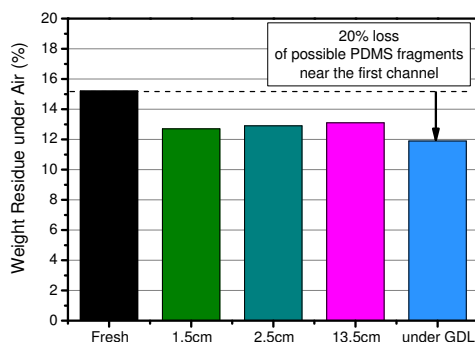


Figure VI.26: TGA residue loss for unaged and aged subgasket as a function of the H₂ travel distance under air

channel 1 where fresh H₂ enters which, in turn, may increase degradation rate.

VI.4.3 Membrane ageing

With strong signals of polluting species into PFSA-anode in channel 1, ageing mechanism of the sole membrane was studied in the other channels by FTIR-ATR spectroscopy. Figure VI.27 summarizes the typical ageing features observed in the range of 1400-900 cm⁻¹. On the left, a comparison between fresh and aged spectrum normalized on 1144 cm⁻¹ is presented. On the right part, it was superimposed convoluted Gaussian for fresh (continuous line) and aged membrane (dashed line). Indeed, a PFSA FTIR spectrum can be convoluted in 9 Gaussian as explained in reference^[65]. Convolution is especially useful to discriminate each single peak and to reveal small shoulder bands hidden by more intensive peaks. After ageing, two main features were observed such as:

- ◇ 1055 and 970 cm⁻¹ peaks shifting
- ◇ loss of shoulder band of the main 1144 cm⁻¹ peak

Peak shifting

Vibrations at 1055 cm⁻¹ is related to symmetric stretching of SO₃⁻ whereas vibration at 970 cm⁻¹ is attributed, depending on the authors, to the symmetric vibration of C-O-C close to the backbone^[66] or to the CF stretching of the CF₂-CF(CF₃) group of the side chain^[67,68]. Thanks to this deconvolution, a strong shift towards the higher wavenumbers for these two bands is evidenced. Band at 970 cm⁻¹ also changed in shape from a sharp and

Figure VI.27: ATR-FTIR convoluted spectra of fresh and aged membrane

well defined peak to a small shoulder of the 983 cm^{-1} band. This was attributed to cationic contamination of the membrane^[69]. Bas *et. al*^[65,70] found that the shift in band frequency depends with the type of cation (actually its Lewis acid strength) and the level of contamination. As shown on Figure VI.28, they proposed a correlation between the shift of the symmetrical stretching frequency of the ether bond COC and that of the sulfonate group with increasing the level of contamination for three different cations (K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+}).

In addition, some 13,000 hours ageing data were added to compare the tendency. Two particular samples were analyzed: Cell 3, located in the undamaged upper part of the left stack and measured with one of the best cell voltage at the end of life (0.73 V); Cell 53, located in the damaged upper part of the right stack with one of the lowest cell voltage at the end of life (0.6 V). The use of different membrane between the calibration curve and the ageing (respectively SSC Aquivion E87 and LSC reinforced) explains the difference for the unaged position. Even though starting position is different, trends as a function of the cationic pollution are believed to be the same. Calibration curve with different ratio showed that alkaline earth cations such as Ca^{2+} with Lewis Acid Strength close to 0.3 were responsible for shifting of both peaks towards the highest wavenumbers^[70]. Aged FTIR spectra show that bands shifting follow this alkaline earth cation tendency. Due to shoulder effect, shift of the ether bond was difficult to measure without spectrum deconvolution. Thus, a maximum shift of 5 cm^{-1} was measured in right stack against 2 cm^{-1} in left stack. Additionally, it was observed for the sulfonate group a shift of 15 cm^{-1} and 6 cm^{-1} for right and left stack respectively. As shown on Figure VI.21, calcium atom was systematically revealed by EDX spectroscopy which is in accordance with FTIR band shifts. Calcium was also found on the fresh membrane but its low concentration did not disturb FTIR spectrum. Calcium cations may originate from several reasons and therefore hard to identify. Nevertheless, regarding the deposition of silicone fragments into the membrane and considering that cations species are com-

monly added in gaskets formulation, subgasket degradation is surely one of the main source for this contaminant leaching. Comparing the FTIR results between those two specific samples, one may assume that the source of the pollution is the same. However, stronger shifts in the right stack clearly indicate higher concentration which has to be associated with a stronger subgasket degradation in this part of the fuel cell.

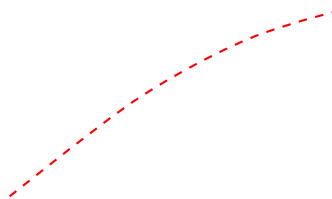


Figure VI.28: ATR-FTIR peak position evolution as a function of the sample position in the stack

Shoulder loss

As illustrated in Figure VI.27, deconvolution of FTIR spectra for both fresh and aged membrane has also pointed out a loss of the shouldered peak of the main band (1144 cm^{-1}). This shoulder was identified through the Gaussian 4 and its amplitude was reduced to half by ageing. This Gaussian is centered near 1100 cm^{-1} which corresponds to the region of the Si-O-Si vibrations. This vibration is not expected in fresh PFSA membrane, however new radical scavengers were recently proposed consisted of silica supported cerium oxide based^[3, 71, 72]. Figure VI.29 illustrates EDX spectra for both fresh and aged membrane with a particular attention in the 4.4-5.2 keV region where cerium may appear.

As expected, silicium was found in the fresh membrane and plausibly associated with a very small peak at the cerium $L\alpha$ ray position. Peak resolution is very poor and is the result of initial low cerium concentration and none optimized EDX experimental conditions, but one may assume that the fresh membrane was synthesized with this scavenger types. However, EDX spectra of aged membrane clearly demonstrate the complete disappearance of both cerium and silicium. The stabilization of radical scavengers on the supported material is currently a main issue and it is difficult up to now to conclude

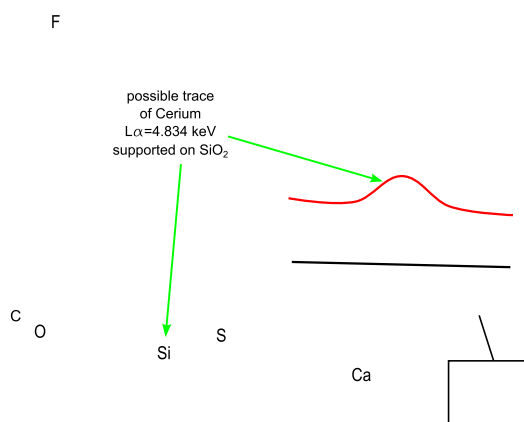


Figure VI.29: EDX spectra for fresh and unaged membrane

on the leaching mechanism of the radical scavengers. Anyhow, the shoulder peak at 1100 cm^{-1} in FTIR seems perfectly correlated with the presence or not of the silica support and may be a first indicator of the membrane state of health. To illustrate this point, FTIR spectra for membranes aged in left and right stacks upper part were compared. Figure VI.30 illustrates the normalized FTIR spectra for both membranes associated with their Gaussian 4 (centered at 1110 cm^{-1}) relative area.

Figure VI.28 have shown with peak shifting that the pollution was more severe in the right stack. Anew, comparison between the shoulder band indicates that membrane from left stack is very close to a fresh membrane spectrum whereas membrane from right stack shows a strong thinning of the 1144 cm^{-1} peak. This small loss of radical scavengers in the left part is associated with a very good cell voltage at the end of life (0.73 V) where in the right part the cell voltage dramatically drops down to very low value (0.6 V). It would be a leap to conclude on a direct link between loss of the radical scavengers and decrease in cell voltage because mean cell voltage depends on too many parameters such as gas crossover, catalytic activity of the active layers, the protonic resistance. But, there is an evidence with the degraded areas inside the stack and the loss of scavengers in the membrane. Upper part of the right stack is known to be a warmer area due to fuel cell design. Running during 13,000 hours with possible few degrees Celsius higher than the rest of the stack increases significantly membrane and subgasket degradation in dry areas. Where degradation is initiated, gas crossover gradually increase and promote more and more free radicals which are in first step inhibited by cerium reduction. With the complete loss of the shoulder in the right upper part, 13,000 hours tends to be a time limit for scavengers. At this point, membrane is without protection which accelerate its complete degradation. To the opposite, in the left upper part, fuel cell conditions are

mild and membrane might have run probably twice longer. This is a new confirmation of the necessity to design fuel cell with homogeneous behavior both *inter* and *intra* cell.

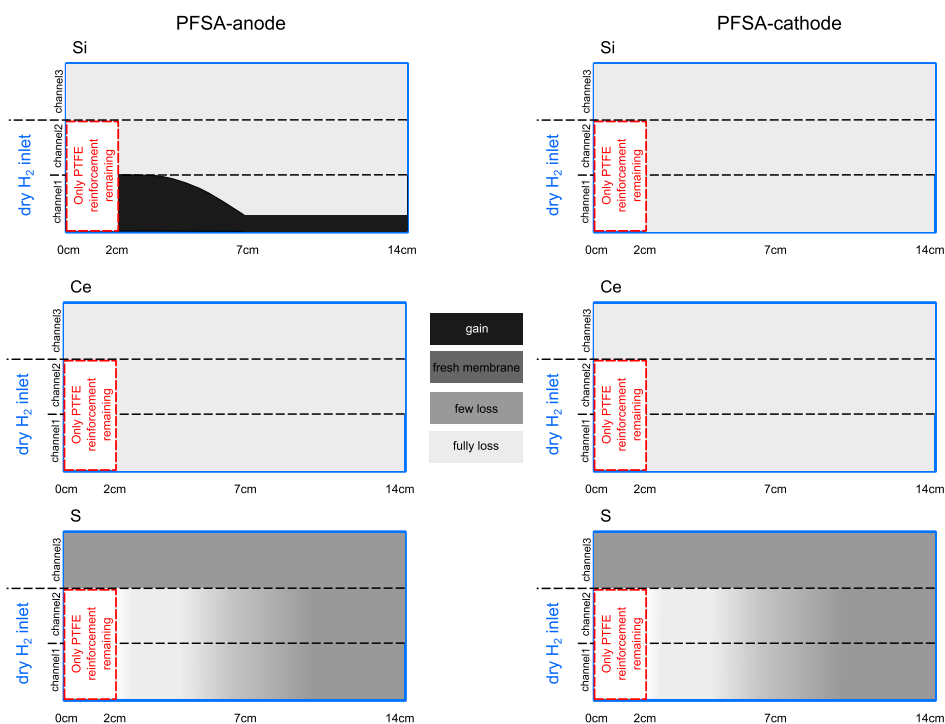


Figure VI.31: Schematic representation of the presence of Si, Ce and S elements detected by EDX as a function of the position in the channels

voltage in this channel. The changes in electrodes potential in this channel might lead to catalyst and membrane premature degradation. The loss of siloxane blocks makes the subgasket porous which in long term operation will favor gas leak. Degradation of the subgasket was found more important in the cathode side but no trace of silicone was found in the membrane in this side. This means that the degradation products formed at the cathode side are evacuated with water through the cathode outlet.

The second important result is the degradation of the silica based cerium oxide radical scavengers. State of health of scavengers, or at least their support, can be briefly analyzed with the shoulder peak around 1100 cm^{-1} . In the right stack, a complete loss of the scavengers was found both in anode and cathode side. Up to now, it is difficult to conclude on the mechanisms because different scenarios are possible. We cannot answer yet if cerium and its support have disappeared because they were effectively reduced by scavenging the free radicals or if they have disappeared because of a lack of stability inside membrane.

The last main result is the heterogeneous degradation inside a cell and also between cells. Indeed, the comparison between two cells located in the same position in both stack revealed for a same ageing time strong differences. Sampling was done in the upper part of the left stack where cells had good

cell voltages and were not leaking, and in the upper part of the right stack where all the cells were strongly degraded and were responsible for fuel cell shut down, as shown on the Figure VI.2. In the right stack, results such as strong leaks, complete loss of membrane, loss of scavengers, strong cationic pollution and degradation of the subgasket are at the opposite of what was observed in the left stack where membrane looks like in its beginning of life. This indicate that heterogeneous ageing within the stacks remains a main issue to solve to improve their durability.

References

- [1] L. Dubau, L. Castanheira, M. Chate-
net, F. Maillard, J. Dillet, G. Maranzana,
S. Abbou, O. Lottin, G. De Moor, A. El
Kaddouri, C. Bas, L. Flandin, E. Rossinot,
and N. Caque. Carbon corrosion induced
by membrane failure : The weak link of
PEMFC long-term performance. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(36) :21902 – 21914, 2014.
- [2] G. De Moor, C. Bas, N. Charvin, E. Moukheiber, F. Niepceon, N. Breilly, J. Andre, E. Rossinot, E. Claude, N. D. Alberola, and L. Flandin. Understanding Membrane Failure in PEMFC : Comparison of Diagnostic Tools at Different Observation Scales. *Fuel Cells*, 12(3) :356–364, 2012.
- [3] C. D’Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, and A. Arico. Towards fuel cell membranes with improved lifetime : Aquivion Perfluorosulfonic Acid membranes containing immobilized radical scavengers. *J. Power Sources*, 272(0) :753 – 758, 2014.
- [4] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, and H. Zhang. Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications. *J. Membr. Sci.*, 212(1-2) :213 – 223, 2003.
- [5] H. Tang, X. Wang, M. Pan, and F. Wang. Fabrication and characterization of improved PFSA/ePTFE composite polymer electrolyte membranes. *J. Membr. Sci.*, 306(1-2) :298–306, 2007.
- [6] P. Xiao, J. Li, H. Tang, Z. Wang, and M. Pan. Physically stable and high performance Aquivion/ePTFE composite membrane for high temperature fuel cell application. *J. Membr. Sci.*, 442(0) :65–71, 2013.
- [7] Y. Tang, A. Kusoglu, A. M. Karlsson, M. H. Santare, S. Cleghorn, and W. B. Johnson. Mechanical properties of a reinforced composite polymer electrolyte membrane and its simulated performance in PEM fuel cells. *J. Power Sources*, 175(2) :817–825, 2008.
- [8] E. Moukheiber, C. Bas, and L. Flandin. Understanding the formation of pinholes in PFSA membranes with the essential work of fracture (EWF). *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(6) :2717 – 2723, 2014.
- [9] R. M. Khorasany, E. Kjeang, G. Wang, and R. Rajapakse. Simulation of ionomer membrane fatigue under mechanical and hygrothermal loading conditions. *J. Power Sources*, 279(0) :55 – 63, 2015.
- [10] S. Kreitmeier, M. Michiardi, A. Wokaun, and F. N. Buchi. Factors determining the gas crossover through pinholes in polymer electrolyte fuel cell membranes. *Electrochim. Acta*, 80(0) :240 – 247, 2012.
- [11] S. F. Burlatsky, M. Gummalla, J. O’Neill, V. V. Atrazhev, A. N. Varyukhin, D. V. Dmitriev, and N. S. Erikhman. A Mathematical Model for Predicting the Life of PEM Fuel Cell Membranes Subjected to Hydration Cycling. *J. Power Sources*, 215(0) :135 – 144, 2012.
- [12] T. Uchiyama, M. Kato, and T. Yoshida. Buckling deformation of polymer electrolyte membrane and membrane electrode assembly under humidity cycles. *J. Power Sources*, 206(0) :37 – 46, 2012.
- [13] Y.-H. Lai and G. W. Fly. In-situ diagnostics and degradation mapping of a mixed-mode accelerated stress test for proton exchange membranes. *J. Power Sources*, 274(0) :1162 – 1172, 2014.
- [14] Y. Chatillon, C. Bonnet, and F. Lapicque. Heterogeneous Aging Within PEMFC Stacks. *Fuel Cells*, 14(4) :581–589, 2014.
- [15] P. Pei, X. Yuan, P. Chao, and X. Wang. Analysis on the PEM fuel cells after accelerated life experiment. *Int. J. Hydrogen Energy*, 35(7) :3147–3151, 2009.
- [16] C. Carral and P. Mele. A numerical analysis of PEMFC stack assembly through a 3D finite element model. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(9) :4516–4530, 2014.
- [17] C. Carral, N. Charvin, H. Trouve, and P. Mele. An experimental analysis of PEMFC stack assembly using strain gage sensors. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(9) :4493–4501, 2014.
- [18] L. Flandin, A. Danerol, C. Bas, E. Claude, G. De Moor, and N. Alberola. Characterization of the degradation in Membrane-Electrode-Assemblies through passive electrical measurements. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156(n10) :B1117–B1123, 2009.
- [19] G. De Moor, N. Charvin, C. Bas, N. Caque, E. Rossinot, and L. Flandin. in situ quantification of electronic short-circuits in PEM Fuel Cells stacks. *IEEE Trans. Ind. Electron.*, PP(99) :1–1, 2015.

- [20] J. Stumper, R. Rahmani, and F. Fuss. Open circuit voltage profiling as diagnostic tool during stack lifetime testing. *J. Power Sources*, 195(15) :4928–4934, 2010.
- [21] J. Durst, A. Lamibrac, F. Charlot, J. Dillet, L. F. Castanheira, G. Maranzana, L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, and O. Lottin. Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell : Inlet vs. outlet and channel vs. land. *Appl. Catal., B*, 138-139(0) :416–426, 2013.
- [22] J. Yu, Z. Jiang, M. Hou, D. Liang, Y. Xiao, M. Dou, Z. Shao, and B. Yi. Analysis of the behavior and degradation in proton exchange membrane fuel cells with a dead-ended anode. *J. Power Sources*, 246(0) :90–94, 2013.
- [23] B. Wu, M. Zhao, W. Shi, W. Liu, J. Liu, D. Xing, Y. Yao, Z. Hou, P. Ming, J. Gu, and Z. Zou. The degradation study of Nafion/PTFE composite membrane in PEM fuel cell under accelerated stress tests. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(26) :14381 – 14390, 2014.
- [24] J. Yu, T. Matsuura, Y. Yoshikawa, M. N. Islam, and M. Hori. Lifetime behavior of a PEM fuel cell with low humidification of feed stream. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7(2) :373–378, 2005.
- [25] T. Matsuura, J. Chen, J. B. Siegel, and A. G. Stefanopoulou. Degradation phenomena in PEM fuel cell with dead-ended anode. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(26) :11346–11356, 2013.
- [26] K. D. Baik, B. K. Hong, and M. S. Kim. Effects of operating parameters on hydrogen crossover rate through Nafion membranes in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Renew. Energ.*, 57(0) :234–239, 2013.
- [27] K. D. Baik, I. M. Kong, B. K. Hong, S. H. Kim, and M. S. Kim. Local measurements of hydrogen crossover rate in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Appl. Energy*, 101(0) :560 – 566, 2012.
- [28] P. Chippar, K. Oh, W.-G. Kim, and H. Ju. Numerical analysis of effects of gas crossover through membrane pinholes in high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(6) :2863 – 2871, 2013.
- [29] J. Nam, P. Chippar, W. Kim, and H. Ju. Numerical analysis of gas crossover effects in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). *Appl. Energy*, 87(12) :3699–3709, 2010.
- [30] S. Kundu, M. W. Fowler, L. C. Simon, R. Abouatallah, and N. Beydokhti. Degradation analysis and modeling of reinforced catalyst coated membranes operated under OCV conditions. *J. Power Sources*, 183(2) :619–628, 2008.
- [31] S. Vengatesan, M. W. Fowler, X.-Z. Yuan, and H. Wang. Diagnosis of MEA degradation under accelerated relative humidity cycling. *J. Power Sources*, 196(11) :5045–5052, 2011.
- [32] S. Hommura, K. Kawahara, T. Shimohira, and Y. Teraoka. Development of a Method for Clarifying the Perfluorosulfonated Membrane Degradation Mechanism in a Fuel Cell Environment. *J. Electrochem. Soc.*, 155(1) :A29–A33, 2008.
- [33] S. Galbiati, A. Baricci, A. Casalegno, and R. Marchesi. Gas crossover leakage in high temperature polymer electrolyte fuel cells : In situ quantification and effect on performance. *J. Power Sources*, 205(0) :350–353, 2012.
- [34] G. Mousa, J. DeVaal, and F. Golnaraghi. Diagnosis of hydrogen crossover and emission in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39(35) :20116 – 20126, 2014.
- [35] T. H. Yu, Y. Sha, W.-G. Liu, B. V. Merinov, P. Shirvanyan, and W. A. Goddard. Mechanism for Degradation of Nafion in PEM Fuel Cells from Quantum Mechanics Calculations. *JACS*, 133(49) :19857–19863, 2012.
- [36] M. Danilczuk, F. D. Coms, and S. Schlick. Visualizing Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell Inserted in the ESR Resonator : Detection by Spin Trapping of Oxygen Radicals, Nafion-Derived Fragments, and Hydrogen and Deuterium Atoms. *J. Phys. Chem. B*, 113(23) :8031–8042, 2009.
- [37] N. N. Krishnan, D. Henkensmeier, J. H. Jang, S. Hink, H.-J. Kim, S.-W. Nam, and T.-H. Lim. Locally confined membrane modification of sulfonated membranes for fuel cell application. *J. Membr. Sci.*, 454(0) :174–183, 2014.
- [38] M. Danilczuk, L. Lancucki, S. Schlick, S. J. Hamrock, and G. M. Haugen. In-Depth Profiling of Degradation Processes in a Fuel Cell : 2D Spectral-Spatial FTIR Spectra of Nafion Membranes. *ACS Macro Letters*, 1(2) :280–285, 2012.
- [39] A. Ohma, S. Yamamoto, and K. Shinohara. Membrane degradation mechanism during open-circuit voltage hold test. *J. Power Sources*, 182(1) :39–47, 2008.
- [40] S. Zhang, X.-Z. Yuan, R. Hiesgen, K. A. Friedrich, H. Wang, M. Schulze, A. Haug, and H. Li. Effect of open circuit voltage on degradation of a short proton exchange membrane fuel cell stack with bilayer membrane configurations. *J. Power Sources*, 205(0) :290 – 300, 2012.
- [41] C. Chen and T. F. Fuller. XPS Analysis of Polymer Membrane Degradation

- tion in PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 156(10) :B1218–B1224, 2009.
- [42] L. Guetaz, S. Escribano, and O. Sicardy. Study by electron microscopy of PEMFC membrane-electrode assembly degradation mechanisms : Influence of local conditions. *J. Power Sources*, 212(0) :169 – 178, 2012.
- [43] X.-Z. Yuan, S. Zhang, S. Ban, C. Huang, H. Wang, V. Singara, M. Fowler, M. Schulze, A. Haug, K. A. Friedrich, and R. Hiesgen. Degradation of a PEM fuel cell stack with Nafion membranes of different thicknesses Part II : Ex situ diagnosis. *J. Power Sources*, 205(0) :324 – 334, 2012.
- [44] M. P. Rodgers, B. P. Pearman, N. Mohajeri, L. J. Bonville, and D. K. Slattey. Effect of perfluorosulfonic acid membrane equivalent weight on degradation under accelerated stress conditions. *Electrochim. Acta*, 100(0) :180–187, 2013.
- [45] I. Alaefour, G. Karimi, K. Jiao, and X. Li. Measurement of current distribution in a proton exchange membrane fuel cell with various flow arrangements - A parametric study. *Appl. Energy*, 93(0) :80 – 89, 2012.
- [46] Y. Xiao-Zi, Z. Shengsheng, W. Jinfeng, and W. Haijiang. Infrared Imaging. In *PEM Fuel Cell Diagnostic Tools*, pages 351–367. CRC Press, 2012.
- [47] M. D. Abramoff, P. J. Magelhaes, and S. J. Ram. Image processing with ImageJ. *Biophotonics Int*, 11(7) :36–42, 2004.
- [48] S. Preibisch, S. Saalfeld, and P. Tomancak. Globally optimal stitching of tiled 3D microscopic image acquisitions. *Bioinformatics*, 25(11) :1463–1465, 2009.
- [49] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, and A. Cardona. Fiji : an open-source platform for biological-image analysis. *Nat Meth*, 9(7) :676–682, 2012.
- [50] T. R. Ralph, D. E. Barnwell, P. J. Bouwman, A. J. Hodgkinson, M. I. Petch, and M. Pollington. Reinforced Membrane Durability in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Stacks for Automotive Applications. *J. Electrochem. Soc.*, 155(4) :B411–B422, 2008.
- [51] S. Kreitmeier, G. A. Schuler, A. Wokaun, and F. N. Buchi. Investigation of polymer electrolyte membrane degradation in PEMFC using local gas permeation analysis. *J. Power Sources*, 212(0) :139 – 147, 2012.
- [52] M. Schulze, T. Knori, A. Schneider, and A. Gulzow. Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell operation. *J. Power Sources*, 127(1-2) :222–229, 2004.
- [53] J. Tan, Y. J. Chao, M. Yang, C. T. Williams, and J. W. Van Zee. Degradation Characteristics of Elastomeric Gasket Materials in a Simulated PEM Fuel Cell Environment. *J. Mater. Eng. Perform.*, 17(6) :785–792, 2008.
- [54] J. Tan, Y. J. Chao, M. Yang, W.-K. Lee, and J. W. V. Zee. Chemical and mechanical stability of a Silicone gasket material exposed to PEM fuel cell environment. *Int. J. Hydrogen Energy*, 36(2) :1846–1852, 2011.
- [55] G. Li, J. Tan, and J. Gong. Chemical aging of the silicone rubber in a simulated and three accelerated proton exchange membrane fuel cell environments. *J. Power Sources*, 217(0) :175–183, 2012.
- [56] J. Tan, Y. J. Chao, H. Wang, J. Gong, and J. W. Van Zee. Chemical and mechanical stability of EPDM in a PEM fuel cell environment. *Polym. Degrad. Stab.*, 94(11) :2072–2078, 2009.
- [57] Q. Fan, J. Fang, Q. Chen, and X. Yu. Synthesis and properties of polyurethane modified with aminoethylaminopropyl poly (dimethyl siloxane). *J. Appl. Polym. Sci.*, 74(10) :2552–2558, 1999.
- [58] Y. Xue-Hai, M. Nagarajan, T. Grasel, P. Gibson, and S. Cooper. Polydimethylsiloxane–polyurethane elastomers : Synthesis and properties of segmented copolymers and related zwitterionomers. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 23(11) :2319–2338, 1985.
- [59] E. Yilgor, E. Burgaz, E. Yurtsever, and I. Yilgor. Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers. *Polymer*, 41(3) :849–857, 2000.
- [60] B. Ward, J. Anderson, M. Ebert, R. McVenes, and K. Stokes. In vivo biostability of polysiloxane polyether polyurethanes : Resistance to metal ion oxidation. *J. Biomed Mater Res*, 77(2) :380–389, 2006.
- [61] L. Byczynski, M. Dutkiewicz, and H. Maciejewski. Thermal degradation kinetics of semi-interpenetrating polymer network based on polyurethane and siloxane. *Thermochimica Acta*, 560(0) :55 – 62, 2013.
- [62] R. Benrashid and G. L. Nelson. Synthesis of new siloxane urethane block copolymers and their properties. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 32(10) :1847–1865, 1994.
- [63] K. M. Seeni Meera, R. Murali Sankar, S. N. Jaisankar, and A. B. Mandal. Physicochemical Studies on Polyurethane/Siloxane Cross-Linked Films for Hydrophobic Surfaces by the Sol–Gel Process. *J. Phys. Chem. B*, 117(9) :2682–2694, 2013.
- [64] F. Belva, S. Bourbigot, S. Duquesne, C. Jama, M. Le Bras, C. Pelegrin, and M. Rivenet. Heat and fire resistance

- of polyurethane-polydimethylsiloxane hybrid material. *Polym. Adv. Technol.*, 17(4) :304–311, 2006.
- [65] E. Moukheiber. *Compréhension par établissement de courbes d'étalonnage de la structure des membranes perfluorées sulfoniques pour pile à combustible*. PhD thesis, Grenoble, 2011.
- [66] K. M. Cable, K. A. Mauritz, and R. B. Moore. Effects of hydrophilic and hydrophobic counterions on the Coulombic interactions in perfluorosulfonate ionomers. *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 33(7) :1065–1072, 1995.
- [67] Z. Liang, W. Chen, J. Liu, S. Wang, Z. Zhou, W. Li, G. Sun, and Q. Xin. FT-IR study of the microstructure of Nafion membrane. *J. Membr. Sci.*, 233(1-2) :39–44, 2004.
- [68] L. Y. Levy, A. Jenard, and H. D. Hurwitz. Hydration and ion-exchange process in carboxylic membranes. Part 1.-Infrared spectroscopic investigation of the acid membranes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 78(1) :29–36, 1982.
- [69] E. Moukheiber, C. Bas, N. D. Alberola, and L. Flandin. Infrared and thermal behaviour of proton exchange membrane (PEM) after cationic contamination. *J. Membr. Sci.*, 431(0) :105–112, 2012.
- [70] C. Bas, N. D. Alberola, and L. Flandin. Effects of contaminant on thermal properties in perfluorinated sulfonic acid membranes. *J. Membr. Sci.*, 363(1-2) :67–71, 2010.
- [71] M. Danilczuk, S. Schlick, and F. D. Coms. Cerium(III) as a Stabilizer of Perfluorinated Membranes Used in Fuel Cells : In Situ Detection of Early Events in the ESR Resonator. *Macromolecules*, 42(22) :8943–8949, 2009.
- [72] V. Prabhakaran, C. G. Arges, and V. Raman. Investigation of polymer electrolyte membrane chemical degradation and degradation mitigation using in situ fluorescence spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(4) :1029–1034, 2012.

Résumé

La première partie de ce chapitre (Part I) sonde l'étendue de la dégradation dans la zone d'entrée H₂/Sortie Air, sujette à une dégradation prématurée. L'épaisseur est un paramètre classique et surtout simple à mesurer pour quantifier la dégradation. Dans la littérature, les mesures d'épaisseur sont généralement réalisées dans des zones aléatoirement définies, ou dans le cas de zones ciblées, mesurées à l'aide de techniques d'imagerie trop localisées (type MEB). Par conséquent, nous avons opté pour de l'imagerie par Microscopie Optique (MO), certes moins précis qu'un MEB, mais plus appropriée pour cartographier de larges zones. A partir de centaines de photographies et d'une technique de reconstruction d'images, l'épaisseur de la membrane a été profilée sur des distances supérieures à 1.5 cm. Cette taille d'échantillon a permis l'analyse de la membrane depuis une zone inactive (sous le sub-gasket) jusqu'aux canaux de sortie d'air (soit une couverture totale de 6-7 canaux/dents). A l'aide du logiciel ImageJ, le profil d'épaisseur a été tracé à partir de milliers de points de données (1 valeur d'épaisseur tous les 0.08 μm). Ce mode de calcul autorise une excellente statistique mais également une excellente définition dans les zones de transition dent/canal. Cette mesure réalisée sur plusieurs vieillissements a permis d'identifier les différents modes de rupture entre membranes renforcées et non renforcées. Cette approche originale a révélé deux résultats majeurs utiles à la compréhension de l'origine de cette dégradation. En effet, elle a été identifiée comme étant un phénomène extrêmement localisé dans certains canaux où les contraintes liées à l'humidité sont les plus importantes (à la fois très sec d'un côté et potentiellement noyé de l'autre). De plus, l'utilisation de membranes renforcées a été bénéfique pour discriminer la dégradation de la membrane côté anode du côté cathode. Ainsi, le côté anodique a été identifié comme celui par lequel s'initie la dégradation.

La deuxième partie de ce chapitre (Part II) est consacrée aux principaux résultats extraits des caractérisations physico-chimiques réalisées dans les zones de défauts et autour des défauts des membranes tricouches. En effet, localiser précisément le cœur des défauts est capital. Il n'est toutefois pas nécessaire de les caractériser car la dégradation en est souvent à un stade trop avancée pour en déduire un quelconque mécanisme (seul le renfort reste présent). Il est donc plus riche en enseignement de sonder les zones entourant le défaut car la dégradation est amorcée et non complète. Parmi les techniques les plus pertinentes, on peut citer la microscopie FTIR, l'analyse EDX ou encore les analyses thermogravimétriques (ATG). Ainsi, la spectroscopie FTIR a révélé une modification structurale des couches PFSA-anode et PFSA-cathode avec une forte diminution de l'épaule dans la région des 1100 cm^{-1} . Ce résultat, couplé avec la disparition du Silicium et du Cerium observée par EDX

après 13,000 heures de fonctionnement, met en évidence le rôle des pièges à radicaux contre les attaques des radicaux oxygénés. Toutefois, la disparition de ces deux éléments laisse présager soit une durée de vie limitée de ces piègeurs de radicaux soit d'un manque de stabilité physique. Un produit de dégradation étranger à la membrane a également été identifié sur plus de 7 cm après l'entrée de l'hydrogène. Ce produit est seulement identifié à la surface d'un des deux côtés de la membrane. La microscopie couplée à des techniques de spectroscopie a été indispensable pour localiser précisément ce produit présent uniquement dans le premier canal d'alimentation d'H₂. La proximité avec le subgasket a orienté nos recherches sur cet élément, peu pris en considération dans les études de dégradation. La spectroscopie FTIR et les analyses ATG ont révélé une modification structurale du subgasket avec une perte de certains fragments de chaînes qui seraient à l'origine de cette pollution de membrane.

Conclusion générale

La dégradation des cœurs des piles à combustible basse température de type PEMFC a été étudiée à travers une approche expérimentale multi-échelle. L'un des principaux constituants des cœurs de pile, la membrane polymère échangeuse de protons, est soumise au cours de son fonctionnement à de fortes contraintes mécaniques, chimiques ou thermo-hydriques, sources d'un vieillissement prématuré. Les études sur la dégradation des membranes sont abondantes et nombreuses sont celles qui proposent des mécanismes de dégradation. Il est souvent difficile de comparer ou d'extrapoler à ses propres travaux tant les variables sont nombreuses d'une étude à l'autre (les protocoles de vieillissement, les conditions opératoires, l'hygrométrie des gaz ou encore la nature des matériaux). A cela s'ajoute des variables relatives à la conception des systèmes et principalement étudiées pour optimiser la performance, mais rarement afin de limiter la dégradation (gestion thermique et fluidique, serrage des stacks, périphériques auxiliaires, nombre de cellules, design des canaux, etc...).

Au cours de cette étude, le choix a été fait d'analyser un seul type de système sollicité le plus souvent en conditions réelles, c'est à dire déployé chez des clients. Ces vieillissements ne sont donc pas des vieillissements accélérés (les modes de sollicitations et les temps de fonctionnement réels dépendent du besoin du client). Ainsi, les données issues de ces tests reflètent fidèlement la réalité du fonctionnement d'une pile. Cette stratégie est bénéfique à la fois au constructeur Axane qui, au travers de ces nombreux déploiements, a acquis un vrai retour d'expérience, mais également aux différents laboratoires partenaires qui ont bénéficié d'une très grande quantité d'échantillons rares.

Lier les données systèmes aux résultats de caractérisations physico-chimiques nous a semblé rapidement indispensable. En première intention, nous avons concentré nos efforts sur des caractérisations à l'échelle microscopique que nous avons tenté de corrélater aux données macroscopiques des systèmes. Cependant, un système complet de 110 cellules fournit plus de 9000 cm² de

membrane à analyser. Comment prétendre que l'échantillon de traction couvrant une surface 0.4 cm^2 , que celui d'ATG couvrant 0.02 cm^2 ou encore celui du MEB couvrant moins de 0.01 cm^2 étaient effectivement révélateurs d'un mécanisme de vieillissement ? Malgré un prélèvement systématique des échantillons sur des zones volontairement ciblées, l'hétérogénéité de vieillissement *inter* et *intra* AME est trop prononcée pour obtenir des résultats fiables et révélateurs des mécanismes de dégradation, même en multipliant les tests et donc le temps de mesurage. A la difficulté d'identifier les variations microstructurales inhérentes au vieillissement, s'ajoutent les modifications d'un lot à un autre générées par les fabricants d'AME. Ces changements rapides de formulation, nécessaires pour adapter en permanence le produit aux exigences clients, nous ont conduits à remettre en cause certaines de nos courbes d'étalonnage ou de tendance réalisées sur des formulations précédentes.

Par conséquent, afin de cibler rapidement et efficacement les cellules et zones d'intérêt à caractériser, en d'autres termes optimiser l'échantillonnage, nous avons développé et utilisé des moyens de caractérisation macroscopiques, simples et rapides d'utilisation. Ainsi, plusieurs centaines d'AME ont été sondés dans leur ensemble permettant une analyse statistiquement révélatrice. Deux types de fuites sont symptomatiques de la fin de vie des membranes. En premier lieu, les fuites les plus critiques sont celles liées à la perméation de l'hydrogène ou de l'oxygène d'un compartiment à l'autre. Ces fuites sont provoquées par une dégradation chimique ou mécanique de la membrane créant ainsi des déchirures et perforations locales favorables au crossover. Des techniques développées par Axane telles que la détection de fuite par perte de pression et le « bubble mapping » ont été bénéfiques pour identifier les cellules fuyardes au sein des stacks. En complément, l'usage de la caméra infrarouge a rendu possible la localisation précise des fuites au sein de l'AME. Ainsi, en corrélant l'ensemble des résultats, une zone critique où la dégradation de la membrane est favorisée a été identifiée. Quel que soit le type de sollicitation ou le type de membrane, la zone d'entrée H_2 /sortie d'air s'est révélée être le point faible de l'AME. Ces défauts (Type N°1) sont critiques à court-terme et responsables de la fin de vie de nombreux systèmes.

En second lieu, de nombreuses fuites de petites tailles ont été détectées quel que soit le type d'AME et le fournisseur. Ils sont aléatoirement positionnés au sein des AME. Ces défauts (Type N°2) sont de tailles suffisamment petites pour ne pas perturber les propriétés d'usage de la pile à court et moyen terme. Ils sont également difficiles à détecter car transparents aux mesures classiques telles que la spectroscopie d'impédance, la voltampérométrie cyclique ou encore les courbes de polarisation. Toutefois, nous avons démontré à travers une mesure de caractérisation électrique passive, dite de relaxométrie, que l'ensemble de ces défauts était une source évidente de court-circuit électronique. Bien que ces défauts soient identifiés comme source majeure de dégradation, ils sont rarement étudiés pour deux raisons. En premier

lieu, trouver l'origine exacte du court-circuit est complexe car souvent le résultat d'un phénomène extrêmement localisé. De plus, le court-circuit peut apparaître ou disparaître selon certains paramètres comme la compression du stack ou l'hydratation de la membrane. En second lieu, en conditions d'usage normal, le courant de fuite électronique est estimé dix fois inférieur au courant de fuite par perméation et donc considéré comme moins critique. Cependant, au vu du nombre identifié dans les AME d'origine, ces défauts risquent à long terme de devenir des zones potentielles de rupture. Le développement et l'usage d'une technique simple telle que la relaxométrie, a été utile pour suivre et comprendre l'évolution et l'impact de ces défauts au court des vieillissements.

Cette mesure développée en interne s'est révélée idéale pour sonder les défauts de Type N°2. Elle est à la fois rapide, peu coûteuse et facilement intégrable en pile permettant ainsi de suivre au cours du fonctionnement l'évolution de la résistance électronique de chacune des cellules. Cette technique est dite passive, c'est à dire qu'il n'y a pas d'activités électrochimiques au niveau de la double couche lors de l'essai. Les mesures sont par conséquent réalisées uniquement durant les phases d'arrêt et à température ambiante, ce qui représente son principal défaut. Cette technique est inspirée d'une mesure réalisée dans le domaine des capacités et supercapacités pour estimer la résistance de fuite entre les électrodes (en d'autres termes la résistance électronique du séparateur). Le principe de cette technique consiste à charger la capacité de double couche présente aux interfaces membranes électrodes. L'AME est ensuite maintenue en circuit ouvert et l'auto-décharge de la capacité est enregistrée. Le temps de décharge total est dépendant de la résistance électronique de la membrane et varie de 13 heures pour une membrane neuve à 1 seconde dans le cas d'une membrane court-circuitée. La calibration de la vitesse de décharge à partir de résistances de court-circuit connues a permis l'obtention d'une courbe de calibration permettant une très bonne estimation des résistances électronique de chaque cellule, y compris au cours du fonctionnement. Les mesures réalisées au cours d'un vieillissement en laboratoire ont mis en évidence l'apparition de court-circuits et donc des déchirures de membrane favorisées dans un premier temps dans les zones les plus chaudes du stack. Ces mesures ont également démontré que l'apparition du court-circuit n'est pas accompagnée, dans un premier temps, d'une diminution de tension de cellule et que la pile peut fonctionner plusieurs centaines d'heures avec des cellules fuyardes.

A l'exception de quelques cas imprévisibles, les cellules fuyardes ont majoritairement été identifiées en entrée H₂/Sortie air (défaut type N°1). Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'analyse des modes de dégradation dans cette région. Bien que la zone d'analyse ait été réduite par rapport à l'AME globale, une démarche du macroscopique vers le microscopique a également été initiée. Ainsi, un procédé de calcul d'épaisseur de la membrane a été mis

au point à l'aide d'une méthode d'analyse d'image. L'imagerie a été réalisée à l'aide d'un Microscope Optique et d'une platine motorisée. Malgré une résolution plus faible qu'un Microscope Electronique à Balayage, l'avantage du microscope optique réside dans sa simplicité d'utilisation et la possibilité d'analyser de grandes zones. Ainsi, des profils d'épaisseur ont pu être obtenus avec une résolution micronique sur des distances de 1.5 cm couvrant 6 à 7 canaux des gaz (de l'entrée de l'hydrogène à la sortie de l'air). Nous avons ainsi révélé que les défauts de type 1 étaient spécifiquement localisés dans les deux premiers canaux où l'hydrogène sec est alimenté. L'utilisation de membranes renforcées tri-couches a permis de dissocier les variations d'épaisseur entre les couches anodique et cathodique. Ainsi, il a été démontré dans notre cas que l'attaque de la membrane était initiée côté anode. L'état sec de l'hydrogène engendre des variations dimensionnelles en surface et un phénomène de fatigue aux interfaces dents/canaux pouvant provoquer des micro-déchirures. Le crossover de l'oxygène dans cette zone est peu probable car les canaux cathodiques faisant face aux canaux d'entrée d' H_2 sont potentiellement sous-alimentés en air. Par conséquent, l'attaque par des radicaux H^\bullet récemment observée par certains auteurs peut être envisagée et serait même la plus probable. Les mesures d'épaisseur différenciées selon les différentes couches ont également montré que la couche PFSA-anode perdait 70% de son épaisseur initiale sans que la couche PFSA-cathode ne subisse de réelles dégradations. A partir de cette valeur critique de 70%, le crossover de l'hydrogène vers la cathode est fortement favorisé et accélère la dégradation de la cathode jusqu'à sa disparition complète. Ainsi la membrane est progressivement « grignotée » de l'anode vers la cathode tout en avançant sur plusieurs centimètres le long des canaux jusqu'à atteindre probablement un niveau d'hydratation suffisant.

Lorsque un défaut a été parfaitement localisé, entreprendre des caractérisations physico-chimiques en plein cœur est rarement judicieux. En effet, la dégradation se trouve à un stade trop avancé voire ultime et ne permet pas d'identifier et d'extraire un quelconque mécanisme. Il est ainsi préférable de caractériser les zones avoisinants le cœur du défaut. L'analyse fine par des techniques de spectroscopie des trois premiers canaux côté anodique a révélé la présence d'un corps étranger sur les 7 premiers centimètres après l'entrée H_2 . Ce produit de dégradation n'a cependant pas été retrouvé côté cathode. A partir des spectres EDX révélant la forte présence des éléments Si et O, ainsi que la forte diminution d'intensité des pics infrarouge de la bande associée à la vibration des Si-O-Si mesurée dans le subgasket, le produit emprisonné à l'anode a été identifié comme appartenant à un résidu de dégradation du subgasket en proche périphérie des canaux H_2 . L'analyse plus fine du subgasket en fonction de différentes positions confirme cette analyse en montrant une dégradation plus prononcée côté cathode. Il est évident que l'absence de ces résidus dans le côté cathodique de la membrane est expliquée par son évacuation au travers de l'eau produite et des purges fréquentes.

De plus, la spectroscopie infrarouge a révélé d'importants décalages de pics caractéristiques des chaînes latérales des membranes PFSA. Les décalages des pics ont été identifiés comme provenant d'une pollution cationique de type alcalino-terreux. Ce type de cations est communément ajouté dans la synthèse des matériaux des joints de plaque ou de subgasket et la dégradation du subgasket peut être une des raisons de cette pollution prononcée des membranes. Dans les zones autres que celles polluées par la dégradation du subgasket, différents mécanismes de vieillissement ont été également observés sur les membranes. Il a été observé une disparition totale des éléments Si et Ce au sein des membranes les plus dégradées. Ces deux éléments jouent initialement le rôle de piègeurs de radicaux. L'état de vie de ces pièges à radicaux peut être rapidement estimé en étudiant par FTIR l'épaule à 1100 cm^{-1} . Ainsi, après 13000 heures de fonctionnement, la durée de vie limite de ces piègeurs semble atteinte dans ces conditions d'utilisation. Pour finir, bien que toutes les membranes aient fonctionné 13000 heures, d'importantes hétérogénéités de vieillissement ont été mesurées selon la position dans les stacks. Les zones les plus chaudes du stack sont à nouveau sujettes à des dégradations prématurées contrairement à d'autres zones où l'état de la membrane a été mesurée comme proche d'une membrane neuve.

Les perspectives à ces travaux pour continuer d'améliorer la durabilité et les performances des piles sont nombreuses. A court terme et d'un point de vue purement applicatif et système nous pouvons citer :

- ◇ une réflexion sur le moyen d'humidifier l'entrée d'hydrogène ou de limiter l'effet négatif de l' H_2 sec sur les premiers centimètres.
- ◇ homogénéiser la gestion de la température et de l'humidité de chacune des cellules du stack serait une étape clé permettant de franchir un nouveau gap en terme de durée de vie (après celui franchi par l'utilisation de membranes dites « renforcées »).

L'analyse des nouveaux systèmes développés par Axane apportera de nouvelles pistes d'amélioration pour les développements futurs.

A moyen terme, un travail de fond doit continuer à être mené en appliquant cette même démarche afin de :

- ◇ confronter les différents mécanismes de dégradation au sein de l'AME en analysant l'ensemble de l'AME et d'autres zones spécifiques telles que l'entrée Air/sortie H_2 .
- ◇ comprendre les mécanismes de dégradation des éléments périphériques tels que le subgasket ou le joint des plaques. L'analyse de ces matériaux peu étudiés permettra une réflexion sur le développement de nouveaux produits plus stables. De plus, la jonction subgasket/membrane/GDL

est une zone critique où de nombreuses ruptures de membranes ont été observées. Une réflexion sur le design de ces produits dans cette zone pourrait également être menée afin de la renforcer.

- ◇ comprendre les mécanismes liés à la disparition des piègeurs de radicaux. Afin de développer des supports plus stables, il va être nécessaire de comprendre si leur disparition est associée à une réelle activité ou si cela provient d'un manque de stabilité dans les membranes. Comprendre ce mode de dégradation permettra de proposer aux fabricants une optimisation de la synthèse de ces membranes.

D'un point de vue plus personnel, les défauts de type N°2 sensibles au court-circuit électronique ont eu une place importante au cours de ce travail. Nous avons longtemps cru qu'ils seraient responsables de la fin de vie des piles et d'importants efforts ont été déployés pour les identifier et les appréhender. Toutefois, la configuration actuelle des systèmes et l'apparition des membranes tricouches ont fait que ces défauts n'ont jamais été le facteur limitant des AME. Malgré tout, nous continuons de croire qu'ils seront un jour, lorsque les piles atteindront des durées de fonctionnement nettement supérieures, une source majeure de rupture. Il sera alors judicieux d'utiliser ces outils pour identifier les mécanismes de dégradation autour des court-circuits.

Annexe 1 : Détermination locale de l'IEC par spectroscopie Raman

Les résultats des précédents chapitres sur la localisation des défauts de membrane ont révélé une dégradation fortement localisée. L'intérêt, une fois le défaut identifié, est de pouvoir caractériser et mesurer précisément l'IEC de la membrane afin d'identifier le mécanisme de dégradation de la membrane (unzipping ou attaque des chaînes latérales). Moukheiber *et. al*^[2] a mesuré à partir de différentes techniques (FTIR, ATG-MS, EDX, conductivité, Analyse élémentaire, dosage, ¹⁹F NMR) l'IEC de membranes commerciales connues. Ses résultats ont montré une forte disparité pour les techniques les plus couramment utilisées dans la littérature, le dosage et la spectroscopie Infrarouge. Les techniques telles que l'EDX, l'analyse élémentaire ou encore ¹⁹F NMR se sont révélées plus efficaces. Toutefois, ces techniques requièrent des surfaces d'au moins 4 cm², beaucoup trop pour une étude localisée. Nous nous sommes donc orientés vers la microscopie Raman. Nous avons dans un premier temps travaillé sur des membranes PFSA commerciales homogènes (de type SSC et LSC) afin d'optimiser nos conditions expérimentales. Nous avons ainsi utilisé un laser de 785nm, un objectif x50, une puissance de 10mW, un temps d'intégration de 100 secondes, un pinhole de diamètre 50 μm. Deux modes sont envisageables, le mode confocal au travers l'épaisseur de la membrane ou en mode spatial en enrobant préalablement l'échantillon dans une résine. Le mode confocal est préférable lors de l'étude des membranes commerciales, et le mode spatial préférable dans le cadre des membranes vieilles. Avec ces conditions expérimentales, le mode spatial garantit une résolution de 1.3 μm.

Après une optimisation des conditions expérimentales, nous avons sélectionné trois bandes caractéristiques de la chaîne latérale des PFSA (intensités relatives par rapport à la bande la plus intense à 730cm⁻¹) dépendantes de

l'IEC et de la longueur des chaînes, à savoir les bandes Raman à 1060, 970 et 800 cm^{-1} (Figure VI.32).

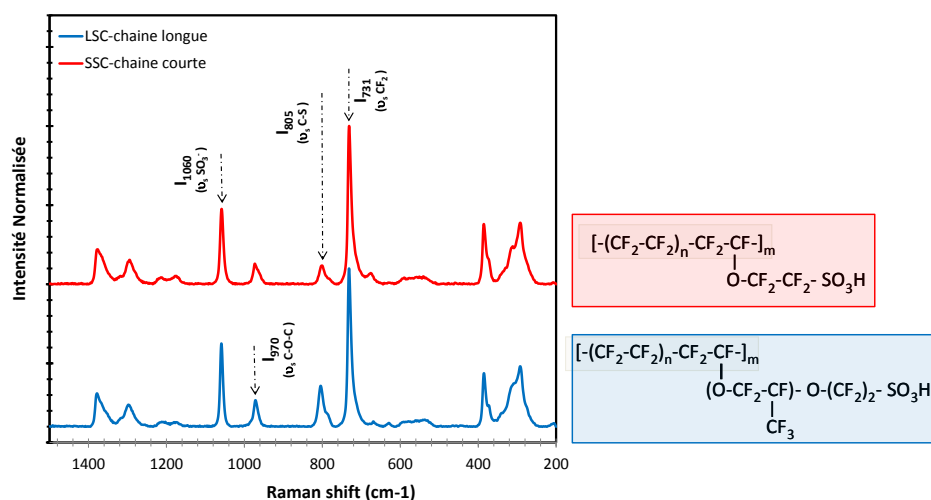


FIGURE VI.32 – Spectres Raman des différentes membranes de poids équivalent 1000

L'intensité relative du signal Raman à 1060cm^{-1} attribuée à des vibrations d'allongement impliquant les groupements sulfoniques s'est révélée être dépendante du taux d'humidité. De plus, cette bande peut être perturbée par la résine epoxy et principalement son durcisseur dans le cas d'échantillons enrobés. En revanche, il a été possible d'établir une droite d'étalonnage pour déterminer n , le nombre d'unité TFE dans le ionomère et donc l'IEC du PFSA à partir du signal à 800cm^{-1} (Figure VI.33). Les fonctions $f(n)$ en fonction du type de membrane sont décrites dans le Tableau VI.2.

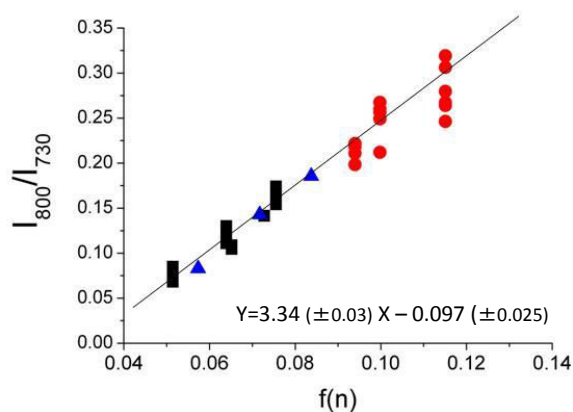


FIGURE VI.33 – Dépendance de l'intensité relative de la bande à 800cm^{-1} avec une fonction de n , le nombre d'unité TFE dans le polymère (en rouge, membrane SSC ; en bleu, membrane LSC)

Type membrane	$I_{800/730}$	$f(n)$	IEC
SSC	0.43 ± 0.05	$=1/(2n+3)$	$=10/(n+2.70)$
LSC	0.83 ± 0.09	$=1.6/(2n+4)$	$=10/(n+4.44)$

Tableau VI.2 – Paramètres permettant de déterminer le type de membrane et sa structure chimique

Cette méthode a ensuite été utilisée sur un échantillon vieilli en mode Base-Load à 0.58 A.cm^{-2} présenté dans le chapitre V. La membrane était homogène et de type PFSA-SSC (short-side chain) et connue pour être fuyarde dans la zone d'entrée hydrogène après les 3400 heures de vieillissement. La zone fuyarde a été enrobée dans une résine Epoxy réticulant à froid et le profil d'épaisseur de la membrane a été mesurée couvrant du subgasket (zone inactive) au canal 6 (sortie de l'air) suivant la méthode décrite dans le chapitre VI. En parallèle, la spectroscopie Raman a été réalisée en mode spatial selon différentes positions dents/canaux. Les spectres ont été réalisés dans l'ensemble de l'épaisseur de la membrane, du côté anode vers le côté cathode avec des pas entre chaque point de $1.5 \mu\text{m}$. La figure VI.34 représente une comparaison entre le spectre de la membrane neuve et celui de la membrane vieilli dans la région des $850\text{-}675 \text{ cm}^{-1}$. Il est clairement identifié une baisse d'intensité de la bande à 800 cm^{-1} généralement attribuée à la vibration ν_s de la liaison C-S de la chaîne latérale^[7, 21]. La baisse d'intensité de cette bande indique qu'un des mécanismes de dégradation de cette membrane s'opère sur la chaîne latérale.

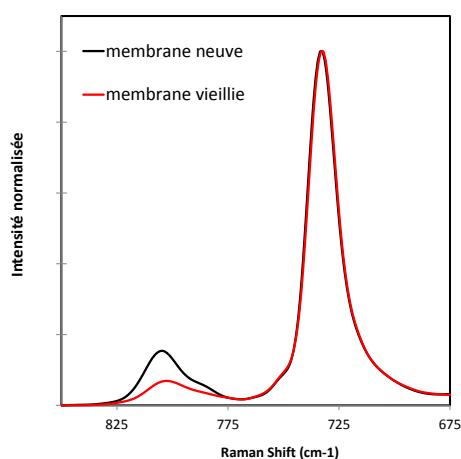


FIGURE VI.34 – Comparaison entre un spectre de la membrane neuve et un spectre de la membrane vieilli dans la gamme spectrale d'intérêt

Pour compléter ces observations, l'analyse a été répétée selon différentes positions au sein des canaux afin de mesurer les variations d'intensité de

cette bande (dégradation de la chaîne latérale) en fonction de l'épaisseur de la membrane. La figure VI.35 représente le profil d'épaisseur de la membrane selon l'axe y (perpendiculaire aux canaux) ainsi que les valeurs du rapport I_{800}/I_{730} en fonction des différentes positions d'essai.

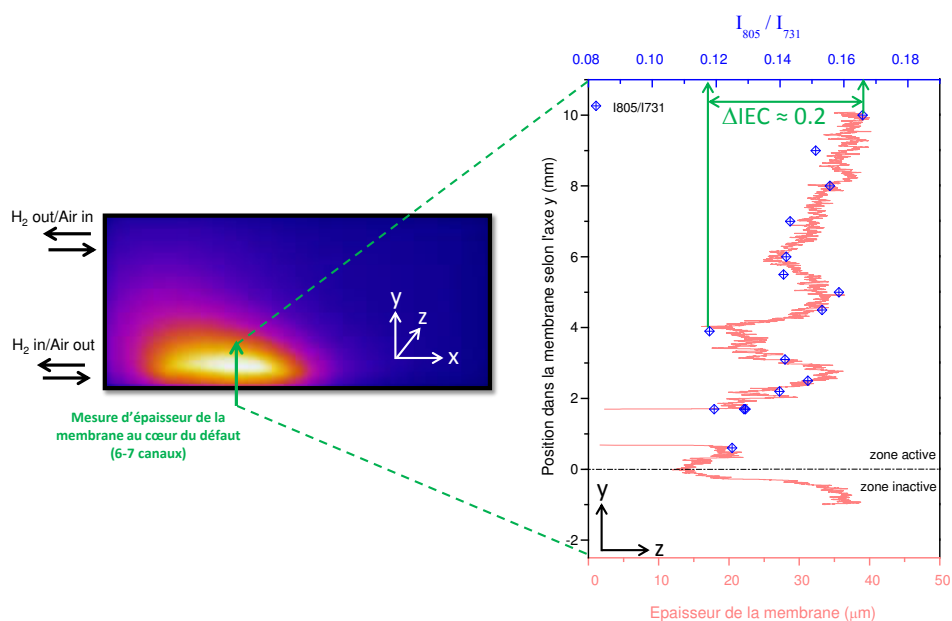


FIGURE VI.35 – Corrélation entre mesure d'épaisseur et signal Raman dans une zone de défaut de type 1

Le profil d'épaisseur montre une absence totale de membrane sur les deux premiers millimètres (canaux d'entrée de l'hydrogène). Ensuite, des variations significatives d'épaisseurs sont mesurées de 2 à 8 mm avec des pertes d'épaisseurs plus prononcées entre 2 et 6 mm (canaux 3 et 4). Ensuite à partir du 8^{ème} mm, l'épaisseur de la membrane redevient constante et identique à l'épaisseur de la membrane neuve (35-40 μm). Les rapports d'intensité I_{800}/I_{730} en fonction de la position (points bleus) suivent parfaitement le profil d'épaisseur. En reportant les valeurs de ce rapport sur la droite d'étalonnage présentée en figure VI.33, on estime ainsi une variation d'IEC entre la zone à 10 mm (peu ou pas dégradée) et la zone à 2 mm (fortement dégradée), de l'ordre de 0.2 meq.g^{-1} . Ces premiers résultats montrent la relation entre perte d'épaisseur, perte d'IEC et attaque chimique de la membrane sur les chaînes latérales. Ces diminutions d'épaisseur provoquées par les attaques chimiques sont à l'origine des défaillances mécaniques des membranes qui se matérialisent sous forme de déchirure (cas du canal N°1).

Ces mesures ont été possibles sur cette membrane homogène d'épaisseur 35-40 μm . Les mesures au cœur de la membrane ne sont pas perturbées par l'époxy qui migre dans les premiers micromètres en surface. Des mesures ont

également été réalisées sur les membranes tricouches issues du vieillissement de 13000 heures présenté dans le chapitre VI. Cependant, l'exploitation des spectres a montré certaines limitations actuelles de notre méthodologie. La figure VI.36 résume l'ensemble des verrous à lever pour mesurer localement l'IEC sur ce type de membrane.

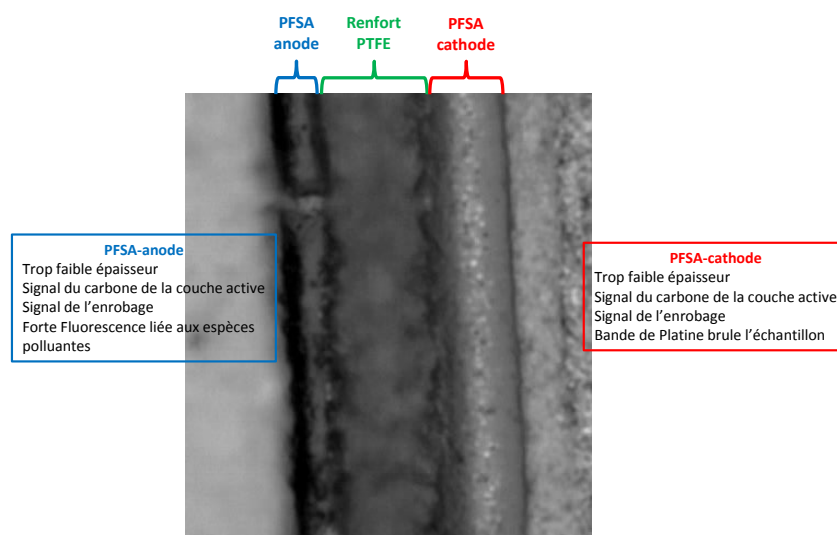


FIGURE VI.36 – Limitations concernant les mesures Raman sur les membranes vieilles tricouches

La couche PFSA-anode qui s'est révélée être celle qui se dégradait en premier dans la zone d'entrée H_2 , présente après vieillissement une épaisseur trop faible (2 à 5 μm). Par conséquent, on mesure une réponse non négligeable de la résine Epoxy en surface de membrane, ainsi qu'une réponse forte du carbone de la couche active qui peut s'incruster également en surface de membrane^[?] . De plus, dans les zones d'intérêt, la migration de produits de dégradation du subgasket favorise une fluorescence importante durant la mesure rendant l'exploitation du spectre impossible. La couche PFSA-cathode présente, quant à elle, des épaisseurs plus importantes que la couche PFSA-anode, et donc une zone d'analyse plus importante. Cependant, la présence de la bande de platine étendue sur 3 à 5 micromètres, rend les mesures Raman quasiment impossible. En effet, lorsque le laser pointe sur un grain de platine, il y a instantanément une dégradation thermique de la membrane sur une large zone et donc aucun signal à traiter. Pour finir, il est techniquement possible de réaliser des spectres entre la bande de platine et la couche active, mais on se retrouve à affronter les mêmes problèmes qu'à l'anode avec la réponse de la résine et du carbone.

A contrario, les mesures sur le renfort PTFE sont elles possibles et aisées car l'épaisseur de cette couche évolue peu ou pas du tout au cours du vieillissement. Les mesures sur cette couche peuvent donner des informations riches

en enseignement sur la dégradation de la phase ionomère avec l'analyse des baisses d'intensité des bandes associées aux phases PFSA. Ainsi les premières mesures réalisées sur la couche renfort en fonction de la position dans les canaux ont mis en avant des variations d'IEC au sein du renfort comme le montre la figure VI.37.

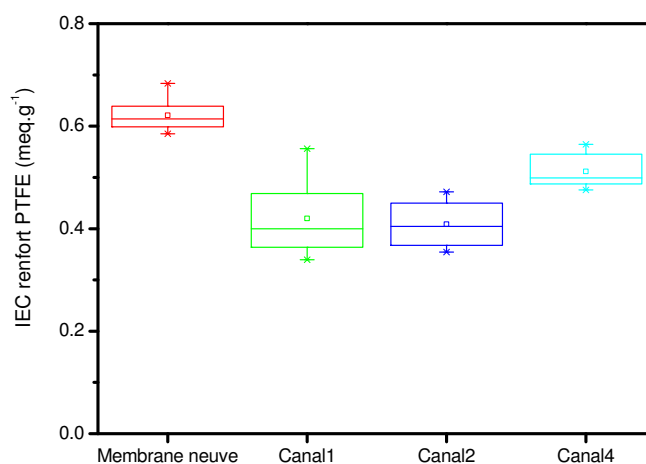


FIGURE VI.37 – Estimation de l'IEC mesurée dans le renfort PTFE sur une membrane tricouche en fonction de la position dans les canaux (canaux 1&2 : zone dégradée; canal 4 : zone peu dégradée)

Pour conclure, la microscopie Raman a montré son intérêt pour mesurer rapidement et précisément l'IEC local au sein des membranes. Il a aussi été mis en évidence que dans le cas des défauts de type N°1 sur les membranes homogènes, la diminution d'épaisseur est directement corrélée à une baisse d'IEC. On a pu ainsi analyser une perte de 20% de l'IEC dans les premiers canaux d'H₂. Ceci n'a pas pu être vérifié sur les couches extérieures des membranes tricouches du fait de la faible épaisseur de chacune des couches, de la présence d'espèces favorisant la fluorescence et de la présence de Pt côté cathode. En revanche, dans la zone centrale, les variations d'IEC de la phase PFSA ont pu être mesurées et il a été possible d'identifier des IEC plus faibles dans les zones les plus fortement dégradées.

Approche multi-échelle des mécanismes de vieillissement des cœurs de pile à combustible

Résumé

Malgré d'importants progrès ces dix dernières années, les piles à combustible de type PEMFC (à membrane échangeuse de protons) souffrent toujours de fin de vie prématurée. Le catalyseur et la membrane, principaux constituants du cœur de la pile, sont les deux éléments principalement mis en cause. Ce travail a pour objectif de comprendre les modes de rupture et de dégradation de la membrane électrolyte durant le fonctionnement. Différents types de vieillissement ont été analysés, à la fois en laboratoire mais également sur des systèmes ayant fonctionné sur site en conditions réelles d'opération (jusqu'à 13000 heures). Au travers une approche multi-échelle (du système macroscopique à l'analyse des propriétés macromoléculaires de la membrane) et d'une utilisation systématique (plusieurs centaines d'échantillons analysés), des scénarios de dégradation ont été établis. Dans un premier temps, des outils de caractérisation macroscopiques ont été spécifiquement développés pour sonder rapidement l'ensemble des cellules d'un stack. Ces outils permettent d'identifier les défauts *inter* et *intra*-cellule tout en discriminant les propriétés barrières aux gaz des propriétés d'isolation électronique des membranes, tous deux responsables des courants de fuite en système. Cette approche systématique sur l'ensemble des échantillons a mis en évidence des zones spécifiques favorisant la dégradation prématurée des membranes. Dans un second temps, des caractérisations physico-chimiques ciblées dans ces zones de défaillance ont révélé une dégradation fortement localisée et principalement favorisée par des conditions opératoires spécifiques dans les zones d'entrée des gaz.

Mots clés: PEMFC ; Dégradation ; Nafion ; vieillissement ; court-circuit ; caractérisation ; stack

Multi-scale approach of membrane ageing mechanisms in PEM Fuel Cell

Abstract

In spite of strong improvements in fuel cell design this last ten years, Proton Exchange Membrane Fuel Cell are still suffering of premature end of life. Failure of the heart of fuel cell, composed of membrane and catalysts, is commonly responsible for fuel cell shutdown. This work brings an original contribution in understanding membrane degradation mechanisms. Different ageing tests were analyzed, in laboratory as well as in real life operating conditions (up to 13000 hours of solicitations). Within a multi-scale approach, from macroscopic to microscopic, and with a systematic usage (hundreds of samples fully characterized), some degradation mechanisms were established. Firstly, macroscopic tools were specifically developed to rapidly track state of health of all the cells from each stack. With the help of these tools, we were able to identify defects *inter* and *intra*-cell. It was also possible to discriminate between gas crossover or electronic short-circuit defects, both responsible for current leaks. This systematic approach on each samples put forward some specific areas within the membrane where degradation was promoted. Secondly, physico-chemical characterizations were performed on membrane targeted areas. It was shown that membrane degradation is strongly localized in some specific channels of the bipolar plates and favored by specific operating conditions in the gaz inlets areas.

Keywords: PEMFC; Degradation; Nafion; ageing; short-circuit; characterization; stack
