



**HAL**  
open science

# Gestion de l'eau dans les piles à combustible électrolyte polymère : étude par micro-spectroscopie Raman operando

Thi Bich Hue Tran

► **To cite this version:**

Thi Bich Hue Tran. Gestion de l'eau dans les piles à combustible électrolyte polymère : étude par micro-spectroscopie Raman operando. Autre. Université Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONTT198 . tel-01872736

**HAL Id: tel-01872736**

**<https://theses.hal.science/tel-01872736>**

Submitted on 12 Sep 2018

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

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

**THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER**

**En Chimie et Physicochimie des Matériaux**

**École doctorale Sciences Chimiques Balard**

**Institut Européen des Membranes (IEM – UMR 5635)**

**GESTION DE L'EAU DANS LES PILES À  
COMBUSTIBLE ÉLECTROLYTE POLYMÈRE :  
ÉTUDE PAR MICRO-SPECTROSCOPIE RAMAN  
*OPERANDO***

**Présentée par Thi Bich Hue TRAN  
Le 19 décembre 2017**

**Sous la direction de Patrice HUGUET  
Et Stéfano DEABATE**

**Devant le jury composé de**

Laurent SERVANT, Pr, Université de Bordeaux  
Pierre BOILLAT, Ingénieur, Institut Paul Scherrer  
Lasâad DAMMAK, Pr, IUT de Créteil-Vitry  
Arnaud MORIN, Ingénieur, CEA-Grenoble  
Patrice HUGUET, Pr, Université de Montpellier

Rapporteur  
Rapporteur  
Président  
Examineur  
Directeur de thèse



**UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER**



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Miele, directeur de l'Institut Européen des Membranes, de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition des matériels pour un bon déroulement de la thèse.

Je tiens également à remercier l'Université de Montpellier pour le financement de cette thèse.

Je remercie très chaleureusement chacun des membres de mon jury de thèse pour le temps qu'ils ont consacré à évaluer mes travaux. Merci à Laurent Servent et Pierre Boillat d'avoir accepté le rôle de rapporteurs et de m'avoir attribué les rapports pertinents me permettant de mieux compléter le fond de cette thèse. Merci à Lasâad Dammak et Arnaud Morin d'avoir accepté de participer en tant que examinateurs et d'avoir partagé leurs riches points de vue concernant ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Patrice Huguet, mon directeur de thèse, et Stéfano Deabate, mon encadrant :

- Patrice, je te remercie pour tout ce que tu m'as appris pendant ces trois années. Merci pour ta disponibilité, tes réponses et tes conseils riches et précis qui m'ont permis d'avancer. Merci également pour ton aide et pour la grande patience dont tu as fait preuve lors de la rédaction. Enfin, merci de m'avoir donné l'occasion pour réaliser des Missions Complémentaires d'Enseignement. Grâce à ton équipe pédagogique j'ai acquis d'une bonne expérience en enseignement.
- Stéfano, je te remercie d'avoir encadré ces travaux de très près. Merci pour nos discussions scientifiques, tes commentaires et tes idées pertinents qui m'ont aidé à mieux comprendre et compléter ces travaux. Merci également de ta disponibilité et de ta patience lors de la rédaction de ce mémoire.

Je souhaite également remercier les membres de l'équipe d'IP2 : Philippe Sistat, Stella Lacour, Marc Cretin, Sophie Tingry, Yaovi Holade et tous les autres que je n'ai pas pu citer ici, merci pour votre accueil chaleureuse et votre aide pendant les trois années de ma thèse.

Je remercie sincèrement les techniciens à l'atelier mécanique de l'IEM pour la fabrication des plaques mono-polaires et du banc de test.

J'adresse aussi mes remerciements à Linh, Huong, Trung et Roseline d'avoir partagé des moments sympatiques et des idées enrichissantes et de m'avoir soutenu très amicalement durant la thèse.

Je remercie enfin de tout cœur ma famille, mes parents et mes deux frères pour leur soutien et leur amour. Merci à Tien et à Gia Linh de rendre chaque jour ma vie encore plus belle.



## Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : État de l'art.....	5
1.1 Contexte énergétique mondial.....	6
1.2 Introduction sur la pile à combustible à membrane échangeuse de protons.....	9
1.2.1 Histoire de la PEMFC.....	9
1.2.2 Principe de fonctionnement de la PEMFC.....	10
1.2.3 Caractéristiques des différents éléments de la PEMFC.....	11
1.2.4 Problème de commercialisation des PEMFC.....	18
1.3 Gestion de l'eau dans la pile à combustible à membrane échangeuse de protons.....	20
1.3.1 Théorie sur le transport de l'eau dans la PEMFC.....	21
1.3.2 Les méthodes de caractérisation de la distribution de l'eau dans la PEMFC.....	28
1.3.3 Répartition hétérogène de l'eau dans la PEMFC au cours du fonctionnement..	30
1.3.4 Impact de la gestion de l'eau sur la performance et la durabilité de la PEMFC	36
1.3.5 Impact de la géométrie des canaux de distribution des gaz sur la gestion de l'eau et les performances de la PEMFC.....	41
1.4 Position de nos travaux d'étude.....	47
1.4.1 Motivation.....	47
1.4.2 Démarche expérimentale.....	48
Chapitre 2 : Matériels et méthodes.....	51
2.1 Montage de la pile à combustible et banc de test.....	52
2.1.1 Montage de la pile à combustible.....	52
2.1.2 Banc de test du fonctionnement de la pile à combustible.....	54
2.2 Mesures du bilan matière.....	56
2.3 Caractérisations électrochimiques.....	59
2.3.1 Introduction des méthodes de caractérisation électrochimique.....	59

2.3.2	Conditions expérimentales .....	63
2.4	Micro-spectroscopie Raman confocale .....	66
2.4.1	Principe de la Micro-spectroscopie Raman Confocale et configuration expérimentale .....	66
2.4.2	Traitement des données .....	69
Chapitre 3 : Influence de l'humidité relative des gaz et de la température de fonctionnement sur les performances d'une pile en serpentin et sur la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane polyélectrolyte .....		
3.1	Influence de l'humidité relative des gaz et choix des conditions d'humidification ..	84
3.1.1	Conditions de fonctionnement .....	84
3.1.2	Résultats .....	85
3.1.3	Conclusion.....	102
3.2	Influence de la température et de la position sondée (sous la dent de collection du courant et dans le canal de distribution des gaz).....	103
3.2.1	Conditions de fonctionnement .....	103
3.2.2	Résultats .....	104
3.2.3	Conclusion.....	116
Chapitre 4 : Influence de la température de fonctionnement sur les performances et la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la pile en parallèle. Comparaison des configurations en parallèle et en serpentin .....		
4.1	Conditions de fonctionnement.....	120
4.2	Résultats.....	121
4.2.1	Performances électrochimiques.....	121
4.2.2	Bilan matière .....	123
4.2.3	Profils d'eau internes à travers l'épaisseur de la membrane .....	125
4.2.4	Comparaison des géométries en serpentin et en parallèle.....	133
4.3	Conclusion.....	143
Chapitre 5 : Répartition de l'eau dans le plan de la pile en serpentin aux différentes températures de fonctionnement .....		
		145

5.1	Conditions de fonctionnement.....	146
5.2	Résultats.....	147
5.2.1	Performances électrochimiques.....	147
5.2.2	Bilan matière .....	149
5.2.3	Profils d'eau internes à travers l'épaisseur de la membrane .....	151
5.3	Conclusion .....	167
	Conclusion générale .....	169
	Annexe .....	175
	Bibliographies .....	185





## Introduction générale

La pile à combustible (PAC), dispositif électrochimique de conversion de l'énergie chimique contenu dans un combustible (la plupart du temps le dihydrogène) en énergie électrique et en chaleur, est actuellement considérée comme l'un des systèmes les plus prometteurs pour le développement des énergies renouvelables et non polluantes, en substitution des énergies fossiles. Parmi les différents types de PAC, la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) a fait l'objet d'une attention toute particulière ces dernières années : son démarrage ou mise en service rapide, son bon rendement thermodynamique, sa basse température de fonctionnement et son faible impact environnemental en font un système de conversion énergétique bien adapté à un vaste panel d'applications (mobile, portative et stationnaire).

Dans une PEMFC, la gestion de l'eau reste un des verrous majeurs à lever pour une commercialisation de cette technique à grande échelle. Dans la PEMFC, l'eau est un élément omniprésent, provenant à la fois de la réaction électrochimique et de l'humidification des gaz en entrée de la cellule. La dualité du rôle de l'eau implique un bon contrôle de sa quantité dans chaque composant. D'une part, la membrane électrolyte doit être suffisamment hydratée pour assurer une bonne conductivité ionique et d'autre part, une quantité d'eau trop importante dans la pile peut conduire aux noyages des électrodes et à l'obstruction des canaux de distribution de gaz entraînant une baisse des performances ainsi qu'une moindre durabilité du système. D'une manière générale, la compréhension des effets (positifs ou négatifs) de l'eau dans les composants d'une PEMFC est essentielle. En effet, elle constitue l'élément de couplage entre l'ensemble des phénomènes physiques, chimiques et électrochimiques (transport de gaz et d'eau liquide dans les milieux poreux et nanoporeux, transport thermique et électronique, réactions électrochimiques, transport d'eau et de protons) rentrant en jeu dans le fonctionnement et la dégradation de la pile.

La distribution de l'eau dans la PEMFC dépend des conditions de fonctionnement (débits, pressions et hydratations des gaz réactifs, intensité du courant délivrée par le système, température) mais aussi des propriétés de transport des différents composants de la pile (membrane, électrodes, plaques mono-polaires). Ainsi, même si de très nombreuses études ont été dédiées à ce sujet au cours des deux ou trois dernières décennies, les liens entre la distribution de l'eau, les différents mécanismes de transport et les performances de la pile sont

encore mal décrits ou font l'objet de controverses. En effet, les conditions de fonctionnements de la pile explorées dans ces études sont très diverses, ce qui rend souvent les résultats obtenus non comparables. Plusieurs méthodes *operando* telles que l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (RMN), la radiographie par neutrons, la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) ont été développées pour « cartographier » la répartition de l'eau dans les différentes composantes de l'assemblage membrane-électrodes (AME) de la pile en fonctionnement. Cependant, chaque méthode présente des inconvénients, soit en termes de résolution spatiale et temporelle, soit d'intrusivité, soit encore parce que la teneur locale en eau est obtenue de manière indirecte. Ainsi, les résultats publiés par les différentes équipes de recherche sont fréquemment contradictoires. De plus, l'influence (certaine) de la configuration des canaux de distribution des gaz réactifs sur la distribution de l'eau n'a pas été particulièrement étudiée par l'approche *operando*.

La membrane polymère ionique qui joue le rôle d'électrolyte au sein de la pile, et plus particulièrement son état d'hydratation, représente un facteur déterminant pour la distribution de l'eau. Ce travail de thèse porte sur la mesure quantitative de la teneur locale en eau de la membrane dans la pile en fonctionnement et sur son évolution en fonction des différentes conditions opératoires. La technique de mesure choisie est la microspectroscopie Raman confocale, qui représente la méthode *operando* la plus récemment développée pour sonder l'eau dans la membrane. Une série de spectres Raman est acquise pour des profondeurs croissantes à travers l'électrolyte. La teneur en eau à chaque point sondé est obtenue directement de l'intensité de son signal Raman. Une fois les différentes aberrations optiques et spectrales corrigées, le profil de concentration de l'eau à travers l'épaisseur de la membrane est connu avec une résolution micrométrique.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres :

Le chapitre 1 est consacré à une présentation succincte du contexte énergétique et environnemental, du principe de fonctionnement et des éléments constitutifs d'une PEMFC. Nous détaillons ensuite la problématique de la gestion de l'eau et ses impacts sur les performances et la durabilité de la pile. L'effet de la géométrie des canaux de distribution des gaz sur les performances et sur la répartition de l'eau seront aussi introduits. Nous finirons ce chapitre par l'illustration de notre démarche expérimentale.

Le chapitre 2 présente les matériels et les méthodes de caractérisation utilisés. À chaque étape de notre travail, nous avons complété les mesures Raman *operando* par des mesures de

spectroscopie d'impédance complexe et de bilan de matière. Par la suite, l'ensemble des informations obtenues par ces deux approches sont discutées en lien avec le comportement électrochimique de la pile

Le chapitre 3 expose les résultats des mesures Raman *operando* réalisées au centre de la surface active d'une PEMFC présentant les canaux de distribution des gaz en serpentin. L'évolution de la teneur en eau locale de la membrane est étudiée dans le canal et sous les dents de collection de courant, en fonction de l'humidification des gaz réactifs et de la température de fonctionnement de la pile.

Le chapitre 4 compare les résultats obtenus précédemment (performances électrochimiques, résistance globale du système, bilans matière, teneurs locales en eau dans le canal et sous les dents) à ceux provenant d'une pile avec la même surface active mais présentant une configuration des canaux de distribution des gaz en parallèle.

Finalement, dans le chapitre 5, nous complétons l'étude de la pile en serpentin avec des mesures Raman *operando* effectuées à des positions de la surface active proches de l'entrée et de la sortie des gaz réactifs. Cela permet d'avoir une première cartographie de l'évolution de la teneur en eau dans la membrane dans le plan des surfaces cathodique et anodique, et de relier ces évolutions à celles observées à travers l'épaisseur de la membrane.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale quant aux résultats obtenus et quelques perspectives pertinentes.



## Chapitre 1 : État de l'art

Ce chapitre a pour objectif d'introduire la problématique de la gestion de l'eau dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (proton exchange membrane fuel cell : PEMFC en anglais) au cours de son fonctionnement. Après avoir évoqué le contexte énergétique et environnemental actuel dans lequel se positionne le développement de la PEMFC, nous présenterons son principe de fonctionnement et ses principaux composants. Les problèmes concernant la commercialisation de ces systèmes électrochimiques seront aussi discutés. Nous détaillerons ensuite les mécanismes du transport de l'eau dans ce type de pile à combustible au cours de son fonctionnement. Un état de l'art des méthodes de caractérisation de la distribution de l'eau dans les PEMFC sera aussi présenté. Des résultats antérieurs ont montré une distribution hétérogène de l'eau dans le plan et dans l'épaisseur de la pile. Nous discuterons par la suite de l'impact de la gestion de l'eau sur les performances et la durabilité des PEMFC. Pour terminer, nous nous pencherons plus particulièrement sur l'impact des géométries des canaux de distribution de gaz sur le transport et la répartition de l'eau dans la PEMFC ainsi que sur les performances de la pile.

## 1.1 Contexte énergétique mondial

Depuis de nombreuses années, les énergies fossiles telles que le charbon, le pétrole et les gaz naturels sont utilisées comme sources énergétiques principales (Figure 1-1). En raison de la croissance de la population mondiale, la demande d'énergie augmente chaque année. Dans son scénario de référence [1], l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) estime que la consommation mondiale d'énergie pourrait passer de 549 milliards de MBtu (Btu : acronyme de « British thermal unit »,  $1 \text{ Btu} = 1055 \text{ J}$  et  $1 \text{ MBtu} = 1,055 \cdot 10^9 \text{ J}$ ) en 2012 à 629 milliards de MBtu en 2020 et 815 milliards de MBtu en 2040, soit une hausse de 48% en moins de trois décennies. Malheureusement, les réserves énergétiques de la planète ne sont pas inépuisables : au rythme de la consommation actuelle, le pétrole et le gaz naturel vont arriver à épuisement d'ici à un demi-siècle, le charbon et l'uranium, d'ici à un siècle.

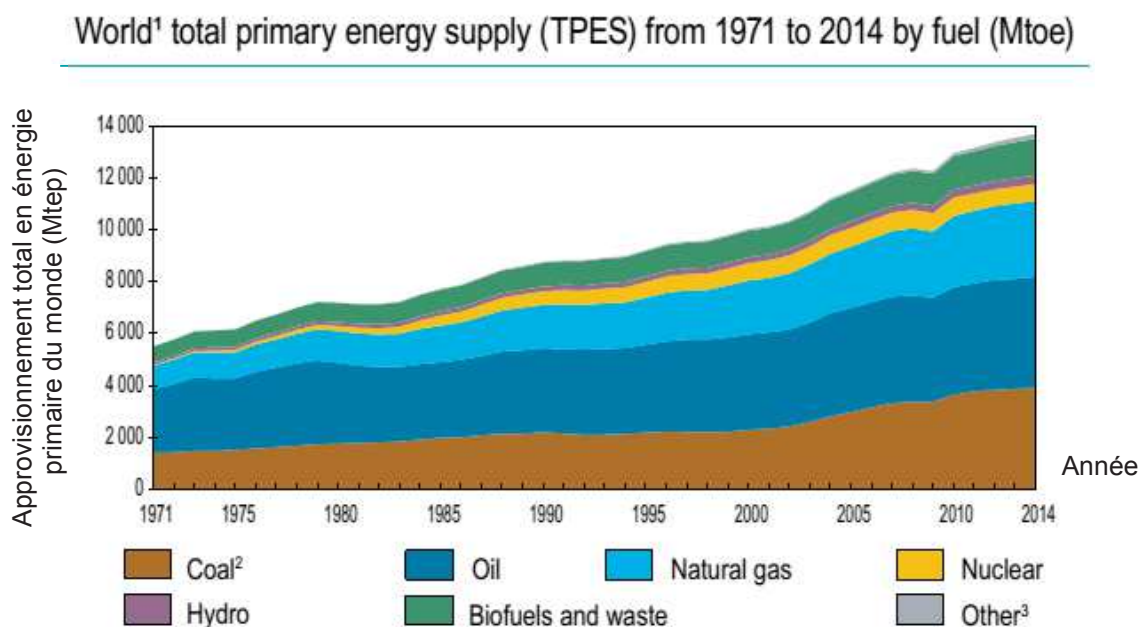


Figure 1-1 : Approvisionnement total en énergie primaire du monde (en mégatonne d'équivalent pétrole, Mtep) de 1971 à 2014 [2].

D'autre part, l'utilisation des énergies fossiles a de fortes conséquences sur l'environnement en raison de leur production et rejet en  $\text{CO}_2$ . Selon la Figure 1-2, l'émission mondiale en  $\text{CO}_2$  est passée de 15458 mégatonnes (Mt) en 1973 à 32381 Mt en 2014, soit un doublement de l'émission en quarante ans. Celle-ci est très clairement à l'origine d'une augmentation de la température moyenne mondiale qui est responsable du changement climatique, des catastrophes naturelles, et de l'augmentation du niveau des océans [3].

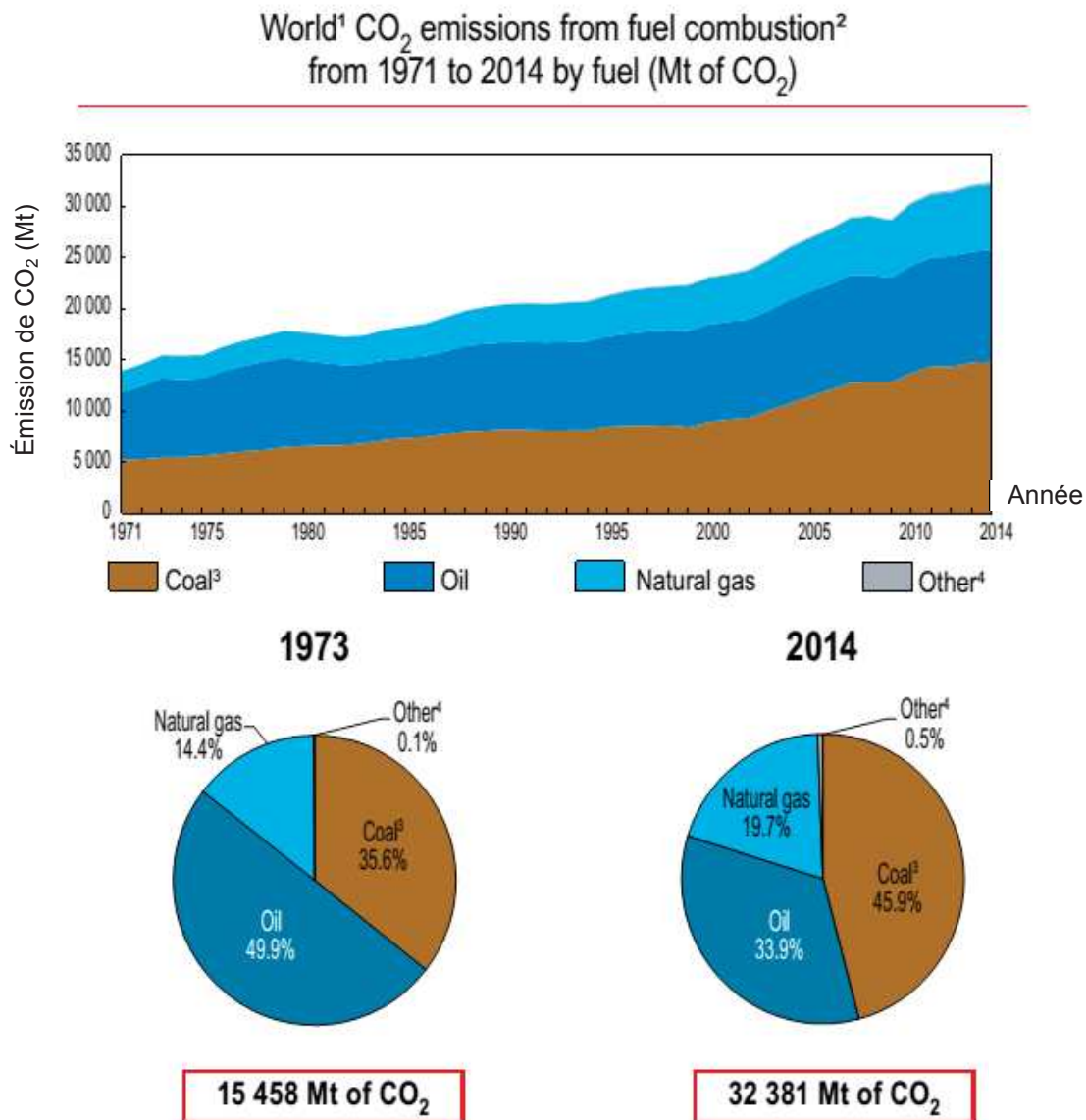


Figure 1-2 : Évolution de l'émission mondiale de CO<sub>2</sub> (Mt : mégatonne) de 1971 à 2014 [2].

Ces constatations nous conduisent à rechercher de nouvelles ressources énergétiques qui soient renouvelables, non polluantes et pouvant remplacer les énergies fossiles. Depuis quelques décennies, l'énergie éolienne, l'énergie solaire et la biomasse sont des technologies en développement. Cependant, ces sources d'énergies alternatives ne répondent pas encore aux exigences souhaitées ou souhaitables en raison de leur production limitée et intermittente. Les technologies piles à combustible (PAC) apparaissent donc comme faisant partie des meilleures solutions et elles ont fait l'objet d'une attention soutenue ces dernières années (Figure 1-3).



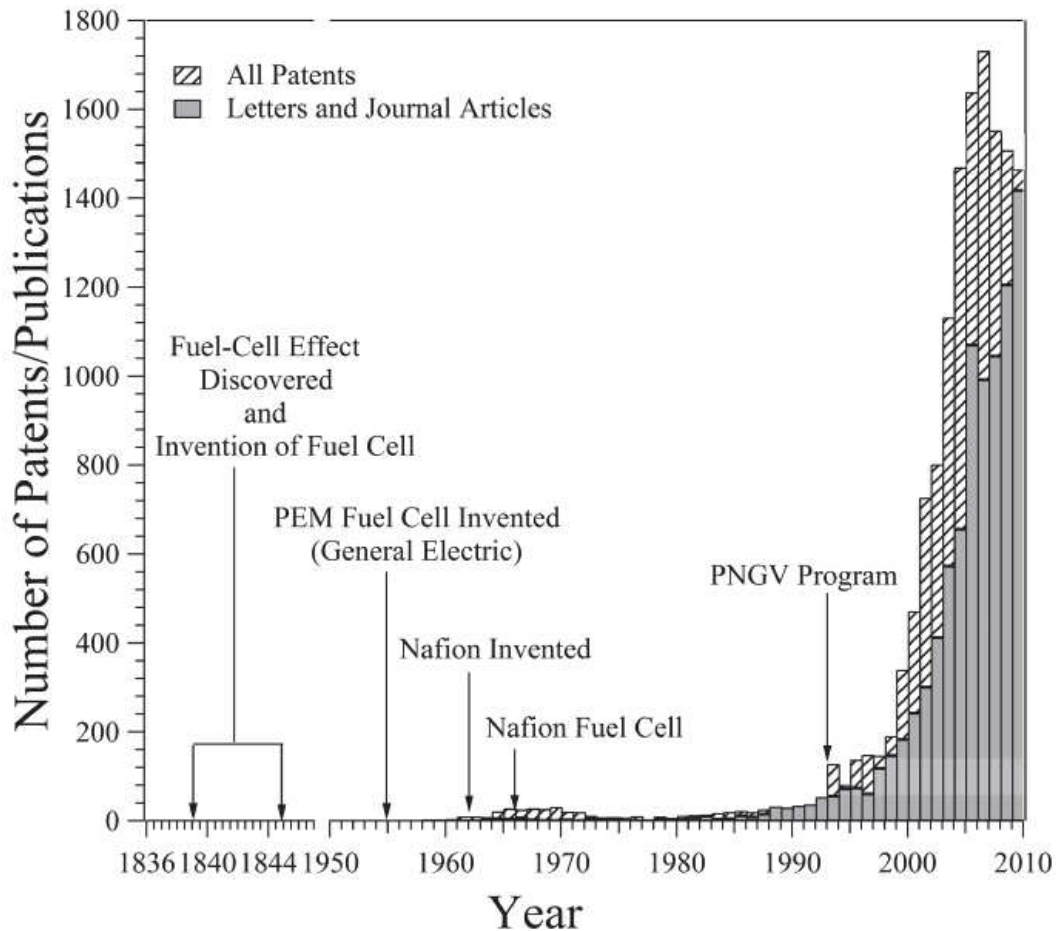


Figure 1-3 : Perspective historique de développement de la pile à combustible [4].

La pile à combustible est un générateur électrochimique qui permet de convertir directement l'énergie chimique d'un combustible en électricité [5]. À la différence des batteries, les PAC peuvent générer de l'énergie aussi longtemps que le combustible est disponible. L'efficacité de cette technologie peut atteindre jusqu'à 60% pour une conversion en énergie électrique et 80% pour une cogénération des énergies électrique et thermique. La réduction des polluants majeurs est aussi supérieure à 90% [6]. Les piles à combustible sont donc plus efficaces et plus propres que les technologies énergétiques conventionnelles et sont considérées comme l'un des piliers du système énergétique durable de l'avenir [6].

En fonction de la nature de l'électrolyte et du type de combustible utilisés, les piles à combustible sont classées en différentes catégories [5, 7-9] : pile à combustible à membrane d'échange de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), pile à combustible alcaline (Alkaline Fuel Cell, AFC), pile à combustible à méthanol direct (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC), pile à combustible à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC), pile à combustible à acide phosphorique (Phosphorique Acide Fuel Cell, PAFC), et

pile à combustible à oxyde solide (Solide Oxide Fuel Cell, SOFC). Les caractéristiques de ces PAC sont résumées dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Les différents types de pile à combustible [5, 7-9].

Type de PAC	Nature de l'électrolyte	Combustible	Température de fonctionnement	Rendement électrique
PEMFC	Membrane polymère	Hydrogène	60 – 90°C	40 – 50%
DMFC	Membrane polymère	Méthanol	60 – 90°C	20 – 30%
AFC	KOH	Hydrogène	65 – 220°C	60 – 65%
PAFC	Acide phosphorique	Hydrogène	150 – 220°C	35 – 40%
MCFC	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Hydrogène	550 – 650°C	50 – 60%
SOFC	Oxyde de zirconium	Hydrogène	600 – 1000°C	50 – 65%

Selon la température de fonctionnement, les piles à combustible sont classées en deux grandes catégories : les piles à combustible à basse température ( $T \leq 220^\circ\text{C}$ ) qui sont principalement utilisées pour les applications véhiculaires ou portables, tels que PEMFC, DMFC, AFC et PAFC et les piles à combustibles à haute température qui sont plus appropriées pour la production énergétique stationnaire, tels que MCFC et SOFC [10]. Parmi les quatre types de pile à combustible basse température, la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) suscite beaucoup d'attentions, cela est dû aux caractéristiques suivantes : démarrage rapide ; bonne efficacité énergétique ; respect environnemental [11].

## 1.2 Introduction sur la pile à combustible à membrane échangeuse de protons

### 1.2.1 Histoire de la PEMFC

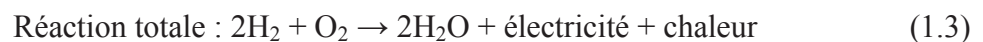
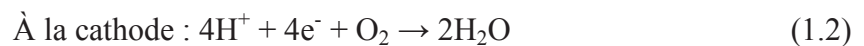
La première pile à combustible a été inventée en 1839 par Sir William Robert Grove et produisait de l'électricité à partir du dihydrogène et du dioxygène [4]. En raison de la croissance de la demande énergétique, la pile à combustible (PAC) a trouvé son intérêt et a été développée. Les premières PAC utilisaient généralement le platine (Pt) comme électrodes et un électrolyte liquide de nature acide (par exemple, acide sulfurique dilué) [4]. Il faut attendre les années 1950 pour que les électrolytes polymères solides soient employés dans une pile à combustible fonctionnelle. À la suite de cette avancée technologique apparaît le terme « pile à combustible à membrane électrolyte polymère » ou « pile à combustible à membrane échangeuse de protons », acronyme PEMFC en anglais. Les premières PEMFC ont été

développées par la compagnie General Electric (GE) et ont servi pour les programmes spatiaux Gemini de la NASA en 1962 [12]. Ces toutes premières PEMFC souffraient d'une conductivité protonique insuffisante entraînant une faible puissance de sortie ( $< 100 \text{ mW/cm}^2$ ) et une durabilité très limitée [4, 12]. Des améliorations considérables ont été réalisées au début des années 1970 avec l'apparition de la membrane Nafion<sup>®</sup> (acide perfluorosulfonique) produite par la compagnie Dupont de Nemours [13]. Les membranes Nafion<sup>®</sup> et apparentées présentent actuellement les meilleures performances possibles pour un électrolyte polymère solide et ont dépassé tous les autres types de matériaux notamment par leurs conductivités spécifiques importantes et leurs durabilités élevées [4]. Ce type de matériau (perfluoro-sulfonique) possède non seulement une conductivité spécifique au moins double de celle des autres matériaux concurrents mais aussi une durée de vie très largement supérieure, de l'ordre de  $10^4$ - $10^5$  h [12]. Le Nafion<sup>®</sup> reste encore actuellement le matériau de référence pour le polyélectrolyte solide d'une PEMFC.

### 1.2.2 Principe de fonctionnement de la PEMFC

Dans la PEMFC, le dihydrogène est utilisé comme combustible. Il est envoyé à l'anode de la pile et est oxydé catalytiquement en générant des protons et des électrons. Les protons traversent l'électrolyte, de l'anode vers la cathode, accompagnés de molécules d'eau. Les électrons transitent par le circuit extérieur qui relie l'anode et la cathode pour fournir de l'énergie électrique. Ces deux éléments (protons et électrons) arrivent ensuite à la cathode où le dioxygène est disponible, ils participent à la réduction du dioxygène en formant de l'eau et en dégageant de la chaleur (Figure 1-4).

Les réactions électrochimiques accompagnant le fonctionnement de la PEMFC sont les suivantes :



Le potentiel de chaque électrode est donné par la loi de Nernst et la différence entre la cathode et l'anode, soit la force électromotrice, s'exprime de la façon suivante :

$$U_{OC} = E_C - E_A = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2} \times a_{\text{H}^+}^4}{P^0 \times a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) - \left( E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P^0 \times a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}} \right) \right) \quad (1.4)$$

Où :

$E_{O_2/H_2O}^0, E_{H^+/H_2}^0$  : potentiels standards des deux couples redox impliqués, en V ;

$R$  : constant des gaz parfaits, 8,314 J/mol/K ;

$T$  : température, en K ;

$F$  : constant de Faraday, 1F = 96472 C/mol ;

$P_{O_2}, P_{H_2}$  : pression partielle du dioxygène et du dihydrogène ;

$P^0$  : pression standard égale à un bar ;

$a_{H_2O}, a_{H^+}$  : activité chimique de l'eau et du proton.

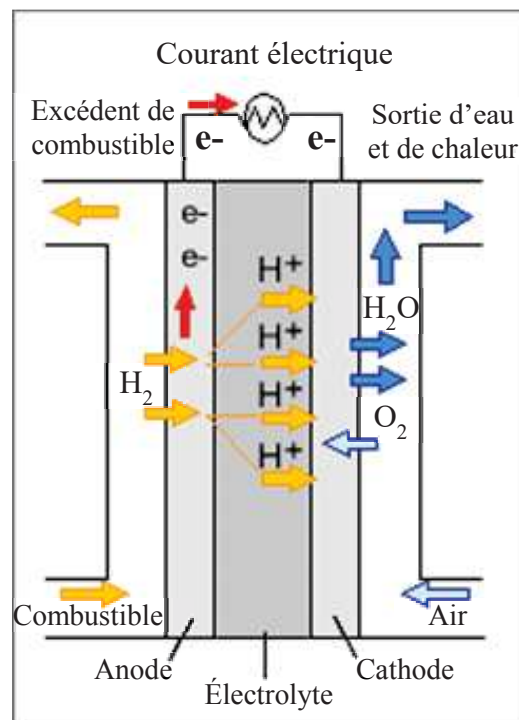


Figure 1-4 : Schéma du principe de fonctionnement de la PEMFC [13].

L'équation (1.4) montre que la force électromotrice de la PEMFC dépend de plusieurs facteurs, et en particulier de la pression des réactants, de l'activité de l'eau ainsi que de la température de la pile. Théoriquement, la valeur idéale du potentiel standard à 25°C pour une PEMFC consommant du dioxygène et du dihydrogène purs est de 1,299 V quand le produit de la réaction est de l'eau liquide et chute à 1,18 V quand le produit de la réaction est de la vapeur d'eau [5].

### 1.2.3 Caractéristiques des différents éléments de la PEMFC

Une PEMFC est généralement constituée d'un empilement de plusieurs cellules élémentaires. La force électromotrice de la pile est alors une fonction directe du nombre de

cellules élémentaires associées en série. La quantité d'énergie ou la puissance disponible dépend alors de la taille ou de la surface active ou utile des électrodes. Chaque cellule élémentaire est composée d'une membrane (l'électrolyte polymère conducteur protonique), de deux électrodes (anode et cathode) et de deux plaques mono-polaires (cas d'une seule cellule élémentaire) ou bipolaires (cas de l'empilement de cellules élémentaire). Ces éléments sont présentés dans la Figure 1-5. L'ensemble membrane et électrodes est appelé Assemblage Membrane Électrode (AME) et constitue le cœur de la pile à combustible. Chacun de ces éléments a une fonction bien spécifique.

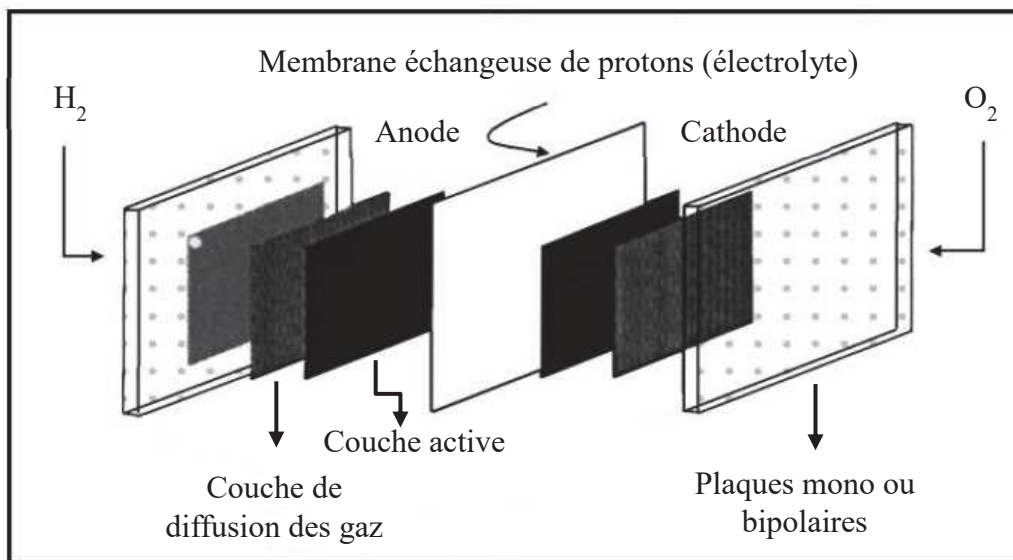


Figure 1-5 : Schéma d'une cellule élémentaire de la PEMFC [14].

### 1.2.3.1 Plaques mono ou bipolaires

Les plaques mono ou bipolaires sont des éléments essentiels de la PEMFC et remplissent un certain nombre de fonctions parmi lesquelles on peut citer : (1) alimenter en réducteur l'anode et en oxydant la cathode de la pile par l'intermédiaire des canaux de distribution, (2) collecter le courant généré par la pile, (3) évacuer l'eau et la chaleur produites, (4) séparer les cellules élémentaires, et enfin (5) fournir un support mécanique pour les électrodes [15-18]. Les plaques mono-polaires ou bipolaires peuvent être fabriquées à partir de composites organiques, de métaux ou d'alliages et représentent environ 80% du poids total et 45% du coût de la pile [15, 18]. Afin d'assurer leurs rôles, les plaques mono-polaires ou bipolaires doivent avoir une bonne conductivité électrique et thermique. Elles doivent posséder aussi une bonne stabilité mécanique et chimique compte tenu de l'environnement acide de la pile. En outre, elles doivent être, si possible, réalisées à partir de matériaux peu coûteux, légers et facile à usiner [16-18].

### 1.2.3.2 *Électrodes*

Les électrodes dans la PEMFC sont en général identiques pour le côté anodique et le côté cathodique. Elles développent une surface spécifique essentielle pour l'oxydation du dihydrogène et la réduction du dioxygène [13, 15]. Généralement, elles sont composées de deux couches superposées : une couche catalytique nommée aussi la couche active et une couche de diffusion de gaz (gas diffusion layer, GDL en anglais) [15, 19, 20]. La Figure 1-6 illustre la structure de l'électrode.

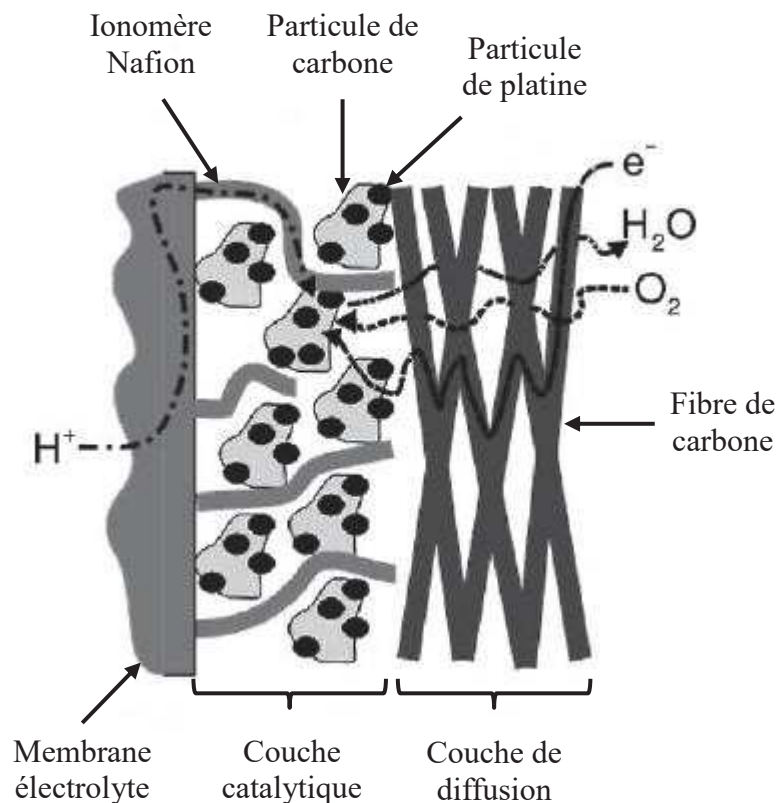


Figure 1-6 : Structure de l'électrode positive [19].

La couche active est directement en contact avec la membrane. Elle sert de support pour les particules de catalyseur, platine ou alliage de platine et résine conductrice de protons [19]. Cette couche catalytique a pour fonction d'accélérer la vitesse de la réaction et donc d'augmenter l'efficacité de la pile. Elle doit permettre aussi le transport et l'évacuation de l'eau produite [15]. Par conséquent, la couche catalytique doit avoir une bonne conductivité ionique, électrique et thermique ainsi qu'une surface spécifique suffisante. De plus, elle doit permettre une bonne diffusion des gaz. Les mêmes propriétés doivent être assurées par la couche de diffusion des gaz ou GDL, qui est responsable de la conduction électronique entre la plaque bipolaire et la couche active. La GDL participe à la protection de la couche catalytique vis-à-vis de la corrosion ou de l'érosion causée par l'eau condensée ou la



Les membranes Nafion<sup>®</sup> sont labellisées par un numéro permettant d'indiquer les caractéristiques techniques du matériau, par exemple : Nafion<sup>®</sup> 115, Nafion<sup>®</sup> 117. Les deux premiers chiffres indiquent la masse équivalente de la membrane divisée par 100 (EW pour Equivalent Weight), par exemple ici 11 pour 1100 g/éq. Cette grandeur est définie comme la masse de membrane contenant une mole de groupements échangeurs d'ions et correspond donc à l'inverse de la capacité d'échange ionique (CEI) du produit membranaire. Le dernier chiffre indique l'épaisseur de la membrane en millipouces. Dans le cas des membranes Nafion<sup>®</sup> 115 ou 117, la masse équivalente est de 1100 g/mol et l'épaisseur est de 5 et 7 millipouces, soit 127 et 178  $\mu\text{m}$  respectivement.

La modification de la structure de la membrane Nafion<sup>®</sup> au cours de l'hydratation a fait l'objet de nombreuses études afin d'expliquer les propriétés de conductivité protonique qui en découlent [25, 26]. L'évolution de la conductivité protonique du Nafion<sup>®</sup> 117 en fonction du taux d'hydratation  $\lambda$  ( $\lambda$  est défini comme le nombre de moles d'eau associé à une mole de groupements acide sulfonique dans la membrane) a été rapportée, entre autres, par Sone et al [27] (Figure 1-8). Deux régimes apparaissent sur la courbe : (1) au-dessous de  $\lambda = 4$ , la conductivité augmente très vite avec la teneur en eau ; (2) au-dessus de  $\lambda = 4$ , la croissance de la conductivité devient plus modérée avec la teneur en eau. On constate donc que l'hydratation de la membrane est nécessaire voire indispensable pour assurer une bonne conduction protonique ( $\sigma \geq 10^{-2}$  S/cm) ainsi qu'une performance élevée de la PEMFC.

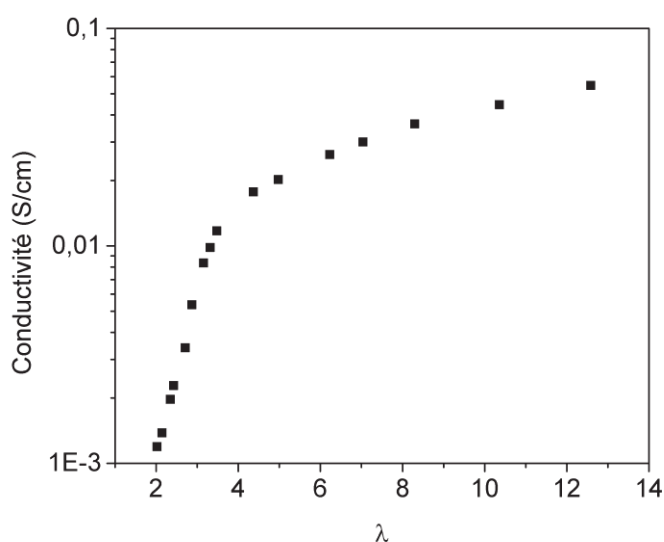


Figure 1-8 : Évolution de la conductivité protonique de la membrane Nafion<sup>®</sup> 117 en fonction du taux d'hydratation [27].



Différents modèles de structure ont été proposés. Gierke et al. [28] ont élaboré un premier modèle dit de micelles inverses. La membrane est décrite comme un système composé d'agrégats hydrophiles de sites ioniques formés par les groupements  $SO_3^-$  dispersés dans la matrice hydrophobe (Figure 1-9). L'eau est absorbée par ces agrégats et s'accumule à l'intérieur formant ainsi une structure similaire aux micelles inverses. La taille des agrégats augmente donc proportionnellement avec le taux d'hydratation de la membrane, qui dépend à son tour de l'activité externe de l'eau. La conductivité protonique est assurée par la formation de canaux ioniques entre agrégats adjacents.

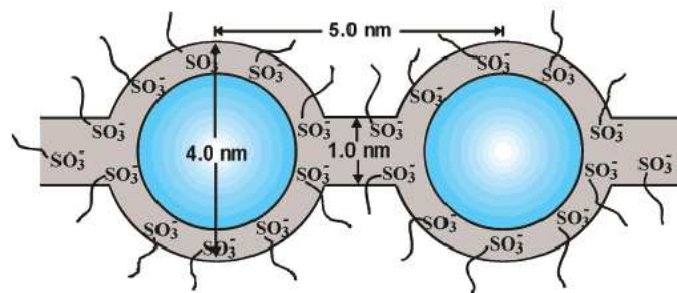


Figure 1-9 : Morphologie du Nafion hydraté sous forme des micelles inverses [28].

Par la suite, Haubold et al. [29] ont proposé un modèle de « structure sandwich ». Les particules « core-shell » sont considérées comme une juxtaposition de deux éléments : une phase contenant les solvants, appelée « core », entourée de deux phases hydrophobes constituées par les chaînes fluoro-carbonées, appelées « shell ». L'interface entre ces deux éléments est occupée par les chaînes pendantes du Nafion<sup>®</sup>, Figure 1-10 (a). La conductivité protonique du Nafion<sup>®</sup> est alors expliquée par un alignement de ces éléments conduisant à la formation des canaux de conduction, Figure 1-10 (b). La taille des canaux devient plus grande lorsque la quantité d'eau absorbée augmente. La conductivité protonique de la membrane est alors améliorée.

Gebel et al. [30] ont proposé un modèle d'évolution structurale du Nafion<sup>®</sup> conciliant le modèle de Gierke et al. [28] avec celui des cylindres propres aux polymères en solution diluée (Figure 1-11). La structure déshydratée est décrite selon le modèle de micelles inverses (Figure 1-11 (a) – Figure 1-11 (c)). Le diamètre des agrégats augmente avec la fraction volumique d'eau ( $\Phi_V = V_{\text{eau}}/V_{\text{total}}$ ). Ceci entraîne une baisse du nombre total d'agrégats car le polymère aurait tendance à se structurer de manière à ce que la surface spécifique reste constante quel que soit le niveau d'hydratation. L'augmentation moins rapide de la distance inter-agrégat par rapport à l'augmentation du diamètre de ces agrégats, induit la formation d'un réseau de percolation à partir d'une valeur de  $\Phi_V \sim 0,2$  (Figure 1-11 (c)). L'origine de

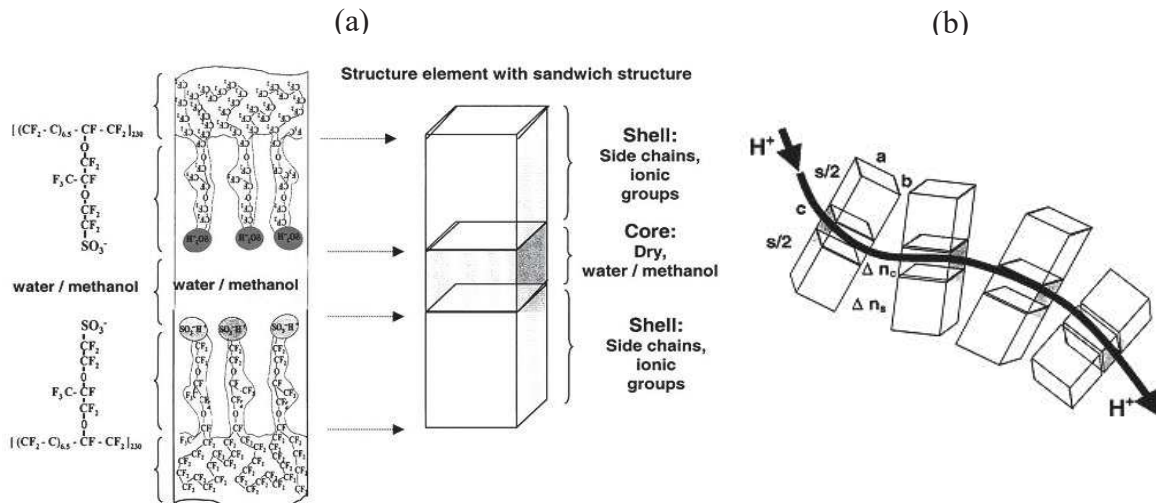


Figure 1-10 : (a) Agencement des phases selon le modèle « core-shell » proposé par Haubold et al. [29] et (b) schéma d'un canal de conduction.

cette percolation serait une combinaison de la tendance qu'a le matériau à vouloir conserver une surface spécifique constante et la rigidité de la matrice polymère qui limite le gonflement des domaines solvatés. Le diamètre des agrégats et des canaux continue d'augmenter avec la fraction volumique jusqu'à une valeur seuil égale à 0,5. À partir de cette valeur Gebel et al. supposent l'intervention d'une inversion de la structure par réorganisation de la matrice hydrophobe, Figure 1-11 (d) : on passe d'un système « eau dans le polymère » à un système « polymère dans l'eau ». Ensuite, pour les valeurs comprises entre 0,5 et 0,9 la distance entre les cylindres de la matrice augmente progressivement avec le taux d'hydratation, Figure 1-11 (e). Une fraction volumique supérieure à 0,9 correspond finalement à une solution colloïdale de particules cylindriques (Figure 1-11 (f)). Cette évolution de la structure explique aussi l'augmentation de la conductivité de la membrane avec l'augmentation du taux d'hydratation.

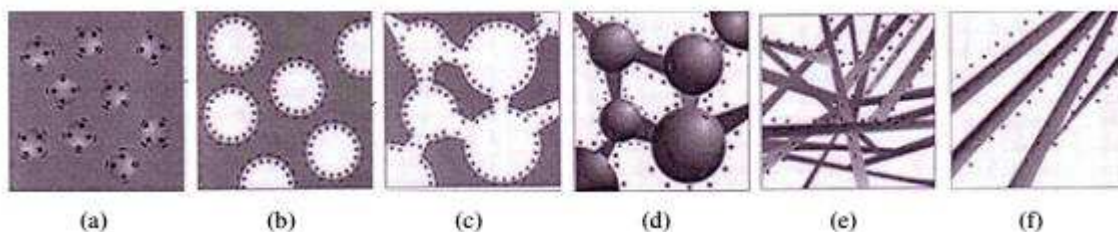


Figure 1-11 : Évolution structurale du Nafion : (a) déshydraté, (b) gonflé, (c) percolation, (d) inversion de structure, (e) réseau de cylindres connectés et (f) solution colloïdale [30].

Gebel et collaborateurs ont affiné par la suite leur modèle, en éliminant l'inversion de structure au bénéfice d'un système entièrement constitué par des agrégats polymères allongés

(« fibrilles ») plus ou moins orientés à l'échelle mésoscopique selon la teneur en eau du matériau [31].

#### **1.2.4 Problème de commercialisation des PEMFC**

Malgré de nombreux avantages : (1) densité de puissance élevée, (2) démarrage rapide même à basse température, (3) fonctionnement dans une large gamme de température, (4) respect de l'environnement [15, 32-35] ainsi qu'une large gamme d'application, de l'automobile aux applications stationnaires et portables [12, 17, 33-36], les PEMFC ne sont pas encore très largement commercialisées en raison de leurs coût élevé et de leur durée de vie qui reste limitée [4, 15, 35].

Au cours des dernières décennies, le coût des piles à combustible a considérablement diminué, passant de 275 \$/kW en 2002 à 53 \$/kW en 2016 [4, 37]. Cependant, il dépasse encore de plus de 20% l'objectif du ministère américain de l'Énergie (DOE) qui était d'atteindre un coût de 40 \$/kW en 2020 [37]. Ce coût élevé des PEMFC provient de l'utilisation de différents composants très spécifiques : les électrodes, l'électrolyte et les plaques bipolaires. Les électrodes sont coûteuses en raison de l'utilisation de métal noble (platine) comme catalyseur dans la couche active [4]. La membrane électrolyte représente une fraction significative du coût de la PEMFC, ceci est dû à la complexité de sa fabrication. Le Nafion<sup>®</sup> est la membrane la plus utilisée pour les technologies PEMFC. Une « review » sur les électrolytes polymères solides pour les PEMFC écrite en 2005 indique que le coût du Nafion<sup>®</sup> est de 700 \$ par m<sup>2</sup> [12]. Les plaques bipolaires contribuent aussi au prix des PEMFC en raison de l'utilisation de matériaux massifs et des processus d'usinage.

Concernant la durabilité des PEMFC, la durée moyenne d'une PEMFC a atteint 4100 heures pour l'application portable et 23000 heures pour l'application stationnaire en 2016 [38]. Cependant, cette durée est encore loin du minimum souhaité pour une commercialisation sereine qui est au minimum de 5000 heures pour l'application portable et de 40000 heures pour l'application stationnaire. La durée de vie des PEMFC dépend de la stabilité de chaque composant ainsi que des conditions opératoires. Au cours du fonctionnement, tous les matériaux de la PEMFC sont soumis à des processus de dégradation chimique, électrochimique, thermique et mécanique [39]. Des changements dans les conditions de fonctionnement, (températures, humidités relatives, potentiels, cycles de démarrage/arrêt) conduisent inéluctablement à la défaillance mécanique, à la dégradation chimique et donc à la diminution de la durée de vie des différents éléments constitutifs de la pile [12, 13, 39, 40]. La

dégradation des performances est donc inévitable, en particulier pour les applications de transport suite aux cycles démarrage/arrêt [40]. La plupart des piles à combustible commencent à voir leurs performances diminuer après environ 1000 heures de fonctionnement.

Afin d'améliorer la durabilité et de faire baisser le prix des PEMFC, différents types de recherches ont été réalisés. Ces recherches se sont concentrées sur la synthèse de nouveaux matériaux d'électrode, de nouvelles membranes et sur la conception des plaques bipolaires. Concernant les électrodes, deux stratégies ont été identifiées et sont poursuivies: (1) réduction de la charge en Pt (utilisation plus efficace du métal) et (2) remplacement de Pt par de nouveaux matériaux catalytiques (métaux précieux ou métaux non précieux) et utilisation d'alliages [4]. Concernant la membrane électrolyte, des efforts considérables ont porté sur la modification de la structure du Nafion<sup>®</sup> par la réalisation de mélanges, de modelage, de formation de nano-fibres et par l'incorporation de charges, tels que les zéolites, la silice et le dioxyde de titane, ceci pour améliorer la rétention de l'eau [41-45]. De nouveaux matériaux polymères alternatifs vis-à-vis du Nafion<sup>®</sup> ont été aussi développés. Ceux sont des polymères hydrocarbonés à base de polymères aromatiques sulfonés, comme les polystyrènes, les polysulfones, les polyimides, les polyphosphazènes et les poly (éther d'arylène) [46, 47]. Ces membranes alternatives donnent, dans l'ensemble, de moins bonnes performances que les électrolytes à base d'ionomères de type acide perfluorosulfonique (perfluorosulfonic acid ionomer : PFSI en anglais). À l'heure actuelle, les PEMFC les plus avancées sont toujours réalisées avec des matériaux type PFSI fournis par Dupont (Nafion<sup>®</sup>), Solvay (Aquivion<sup>®</sup>) ou par la société Gore. Enfin, pour les plaques bipolaires, le changement de matériaux pour la fabrication et les designs des géométries des canaux de distribution de gaz ont été testés afin d'une part, de diminuer le prix de fabrication et d'autre part, d'améliorer les performances et la durabilité des PEMFC [17].

En parallèle de ces améliorations technologiques, les études fondamentales entreprises jouent également un rôle important et même essentiel. Le terme «recherche fondamentale» se réfère ici aux activités génératrices de connaissances qui permettent de mieux comprendre les principes de fonctionnement. Différents phénomènes interdépendants et complexes se produisent au cours du fonctionnement d'une PEMFC, tels que les transferts de masse et de chaleur, les réactions électrochimiques, les transports ioniques et électroniques doivent donc être clarifiés. Bien que des efforts considérables aient été faits avec comme résultats de nombreuses améliorations techniques, il semblerait que 5 à 10 ans soient encore nécessaires

avant le déploiement mondial des piles à combustible [13]. D'autres améliorations scientifiques sont donc encore nécessaires pour surmonter les obstacles liés au coût et à la durabilité des piles à combustible. Notre étude est focalisée sur la gestion de l'eau dans la pile à combustible et notamment sa répartition volumique dans le polyélectrolyte. Il semblerait que cette répartition très souvent hétérogène impacte directement les performances et la durabilité du système.

### 1.3 Gestion de l'eau dans la pile à combustible à membrane échangeuse de protons

On regroupe sous l'expression « gestion de l'eau » dans les PEMFC l'ensemble des phénomènes impliquant la molécule d'eau, en particulier la génération, le transport et la distribution de l'eau. L'eau est un élément omniprésent dans la PEMFC, provenant à la fois de la réaction électrochimique et de l'humidification des gaz en entrée de cellule. Elle représente l'élément de couplage entre l'ensemble des phénomènes physiques et électrochimiques (transport de gaz et d'eau liquide dans les milieux poreux, transfert thermique, échange électronique, réactions électrochimiques, transport de charge ionique et électronique) rentrant en jeu dans le fonctionnement et la dégradation de la pile et qui sont à la fois mal compris et objet de controverses quant à leur description. Ces différents processus ont un impact significatif non seulement sur la performance mais aussi sur la durabilité de la PEMFC.

Afin d'avoir une bonne performance, la membrane polyélectrolyte doit être suffisamment hydratée. Cependant, une quantité d'eau trop importante dans la pile et donc dans la membrane peut conduire aux noyages des électrodes et à l'obstruction des canaux de distribution de gaz entraînant une baisse des performances ainsi qu'une moindre durabilité de la pile. À l'évidence, une compréhension adéquate et approfondie de la production, du transport et de la distribution de l'eau au sein de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons est essentielle. Dans ce sous-chapitre, nous présentons d'abord la théorie du transport d'eau dans le plan et dans l'épaisseur de la PEMFC. Ensuite, les méthodes de caractérisation in-situ de la distribution de l'eau dans les PEMFC sont exposées. Grâce à ces méthodes, une distribution hétérogène de l'eau dans le plan de la surface active et dans l'épaisseur de l'assemblage membrane électrode est prouvée. L'impact de la gestion de l'eau sur les performances ainsi que sur la durabilité de la PEMFC est ensuite résumé. La dernière partie de ce sous-chapitre est consacrée à la présentation de l'influence de la géométrie des canaux de distribution de gaz sur la gestion de l'eau et les performances de la PEMFC.

### 1.3.1 Théorie sur le transport de l'eau dans la PEMFC

L'eau dans la PEMFC a une double origine. Elle est d'une part, générée à la cathode par la réaction de réduction de l'oxygène et d'autre part, elle peut être apportée dans le système par les gaz réactifs humidifiés. Le transport de l'eau dans la PEMFC dépend donc des conditions de fonctionnement (débits, pressions, hydratations des gaz réactifs, courant, température) et également de la nature du composant de la pile impliquée (membrane, électrodes, plaques mono ou bipolaires). Pour avoir une vue globale sur les mécanismes de transport d'eau dans la PEMFC, les processus ayant lieu dans le plan (plan parallèle avec la membrane) et dans l'épaisseur de l'AME (plan perpendiculaire avec la membrane) seront détaillés. Une illustration des principaux mécanismes du transport d'eau dans la PEMFC est présentée dans la Figure 1-12.

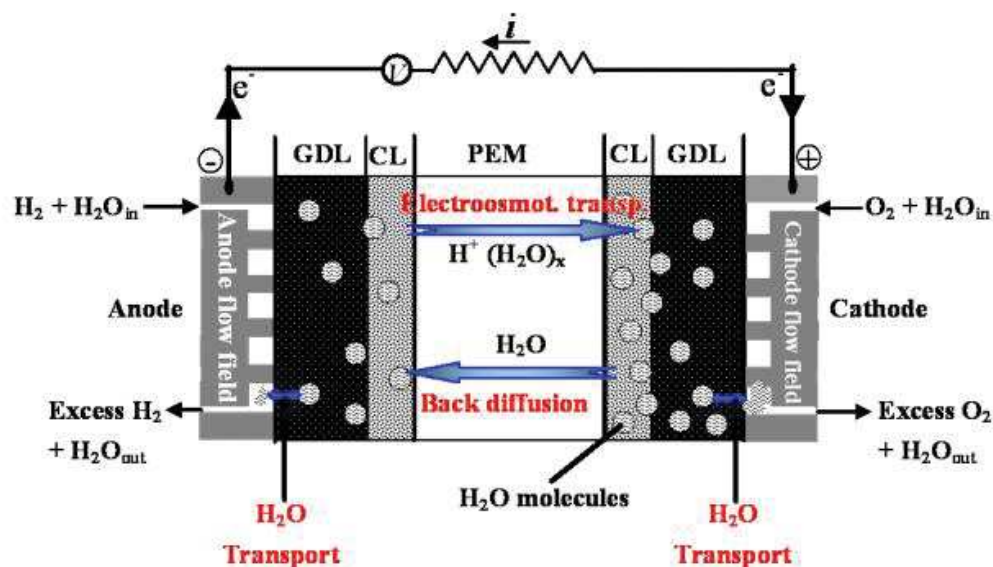


Figure 1-12 : Les mécanismes de transport d'eau dans la PEMFC [48].

#### 1.3.1.1 Transport d'eau dans l'épaisseur

Dans l'épaisseur, le flux d'eau est principalement gouverné par les propriétés de transport vis à vis de l'eau des différents composants, notamment celles de la membrane, avec deux mécanismes principaux et antagonistes : l'électro-osmose et la rétrodiffusion [10, 48, 49]. Sous l'effet du champ électrique, les protons, entourés de molécules d'eau, traversent l'électrolyte de l'anode vers la cathode de la pile [10]. Ce fait induit un flux d'eau dans le même sens que le flux de protons. C'est le phénomène d'électro-osmose. À la cathode deux phénomènes s'ajoutent ayant pour résultante une augmentation importante de la quantité d'eau, la réduction de l'oxygène et l'apport continu par électro-osmose de molécules d'eau ayant servi à hydrater le proton pour sa traversée membranaire. Un gradient de concentration

d'eau entre les deux électrodes peut alors apparaître. Si la concentration d'eau est plus importante du côté cathodique alors un flux d'eau de la cathode vers l'anode peut se mettre en place et contrebalancer ou contrecarrer le flux d'électro-osmose [49]. Ce phénomène est appelé rétrodiffusion et est en général dans le sens inverse de l'électro-osmose. Ces deux phénomènes antagonistes existent simultanément dans une PEMFC en fonctionnement et ils influencent directement le transport d'eau et les performances de la pile. Des études ex-situ qui séparent chaque phénomène et étudient leurs évolutions sous différentes conditions ont été réalisées [10, 49].

### *Électro-osmose*

L'électro-osmose est un des phénomènes importants pour comprendre la distribution de l'eau dans les PEMFC. D'un point de vue pratique, cet effet conduit à l'assèchement de la membrane par transfert de molécules d'eau de l'anode vers la cathode et, plus particulièrement, l'assèchement de la phase ionomère de l'électrode négative. Cette diminution de l'hydratation implique une augmentation de la résistance et donc réduit les performances de la pile. D'un point de vue théorique, il résulte des mécanismes de transport protonique tels que le mode de Grotthus et le mode Véhiculaire. Le flux d'eau dû à l'électro-osmose est proportionnel au flux protonique et dépend de l'état d'hydratation du matériau. On peut caractériser ce phénomène d'électro-osmose en déterminant le coefficient d'électro-osmose,  $K_{\text{électro}}$ , qui est défini comme étant le nombre moyen de molécules d'eau véhiculé ou entraîné par proton migrant au travers de la membrane :

$$K_{\text{électro}} = \frac{J_{\text{électro}}}{J_{H^+}} \quad (1.5)$$

$J_{\text{électro}}$  : flux d'électro-osmose en mol/cm<sup>2</sup>/s ;

$J_{H^+}$  : flux de proton en mol/cm<sup>2</sup>/s ;

L'impact de différents facteurs, comme la teneur en eau de la membrane, l'épaisseur de celle-ci, la température de fonctionnement de la pile et la densité de courant sur le coefficient  $K_{\text{électro}}$  a été étudié [50-68]. Les résultats des différents auteurs sont souvent contradictoires. Concernant la teneur en eau, la plupart des études ont montré une augmentation du  $K_{\text{électro}}$  avec l'accroissement de la quantité d'eau dans la membrane [52, 54-56]. Quelques études [51, 64, 68] ont mesuré des valeurs constantes de ce coefficient lorsque la quantité d'eau varie. Peng et al. [65-67] ont déterminé une diminution de  $K_{\text{électro}}$  avec une augmentation de  $\lambda$ .

L'évolution de la valeur de  $K_{\text{électro}}$  en fonction de la teneur en eau obtenu par différentes études est résumée dans la Figure 1-13.

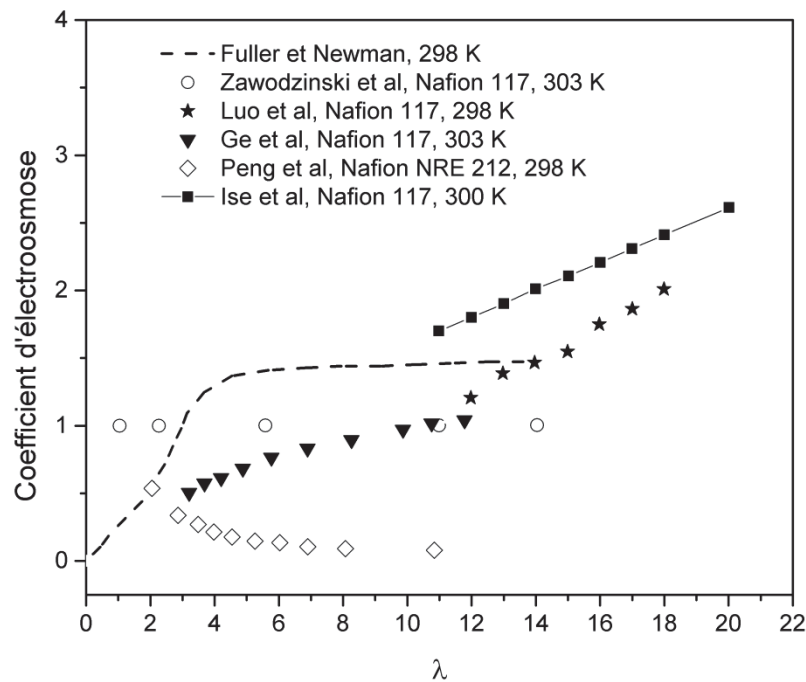


Figure 1-13 : Évolution du coefficient d'électrosmose en fonction de la quantité d'eau mesuré par différentes études.

Par contre, il a été démontré de manière unanime la croissance du coefficient  $K_{\text{électro}}$  avec la température [52, 55, 59, 60, 65]. Par exemple Ge et al. [52] ont déterminé une augmentation de ce coefficient de 1,8 à 2,7 lorsque la température évolue de 15°C à 85°C pour une membrane en contact avec de l'eau liquide. Luo et al. [55] ont reporté un accroissement de  $K_{\text{électro}}$  de 2,1 à 3,4 lorsque la température passe de 20 à 90°C. Peng et al. [65, 66] ont aussi observé une augmentation du coefficient d'électrosmose avec une élévation de la température pour une valeur de  $\lambda$  donnée. En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur de la membrane, Braff et al. [50] ont observé, pour  $\lambda$  compris entre 3 et 13 à 95°C, une variation de  $K_{\text{électro}}$  de 0,3 à 0,6 pour une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ , et de 0,3 à 1,4 pour une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$ . Le coefficient d'électro-osmose augmente donc avec l'épaisseur. Peng et al. [65] ont mesuré le coefficient d'électrosmose pour quatre membranes Nafion® : NRE211, NRE212, N115 et N117 ayant respectivement 25, 50, 125 et 175  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ils ont donc confirmé que le coefficient  $K_{\text{électro}}$  augmente avec l'épaisseur de la membrane. La densité de courant est le dernier paramètre ayant une influence sur le coefficient  $K_{\text{électro}}$ . Husar et al. [53] ont montré que le coefficient  $K_{\text{électro}}$  augmente de 0,25 à 0,4 pour une gamme de densité



de courant allant de 0,3 à 0,8 A/cm<sup>2</sup> à 40°C et de 0,65 à 1,05 pour une gamme de densité de courant de 0,3 à 1 A/cm<sup>2</sup> à 60°C.

### **Rétrodiffusion**

La rétrodiffusion qui s'installe, avec le gradient d'eau qui peut apparaître d'un côté à l'autre de la membrane, aura tendance à homogénéiser l'hydratation au sein du matériau. L'électro-osmose qui apporte de l'eau à la cathode et la réduction du dioxygène en eau toujours à la cathode font que cette cathode est en général plus hydratée que l'anode. Le gradient d'eau est donc dirigé de la cathode vers l'anode et le flux de rétrodiffusion aussi. Cet effet est donc positif pour le fonctionnement et il peut aider à améliorer les performances de la PEMFC. Cette rétrodiffusion est décrite par une équation de Fick avec un coefficient de diffusion équivalente :

$$J_{rétro} = D_e \times \frac{\Delta C}{L} \quad (1.6)$$

$J_{rétro}$  : flux de rétrodiffusion, en mol/cm<sup>2</sup>/s ;

$D_e$  : coefficient de diffusion équivalente, en cm<sup>2</sup>/s ;

$\Delta C$  : différence de concentration d'eau, en mol/cm<sup>3</sup> ;

$L$  : épaisseur du matériau traversé, en cm.

Afin de caractériser la rétrodiffusion, le coefficient de diffusion équivalente  $D_e$  a été déterminé par plusieurs études [69-81]. Comme dans le cas du coefficient d'électroosmose, le coefficient  $D_e$  dépend de l'état d'hydratation de la membrane. La plupart des études réalisées ont montré une même évolution de  $D_e$  en fonction de  $\lambda$  : la valeur du coefficient  $D_e$  augmente très rapidement à faible hydratation (de l'état sec à  $\lambda = 3$ ), elle atteint ensuite une valeur maximale pour  $\lambda$  voisin de 3 et ensuite diminue pour des valeurs de  $\lambda$  supérieures à 3 [70, 72, 75, 79] (Figure 1-14). Cependant les valeurs observées de  $D_e$  dans ces études sont relativement dispersées. Une autre évolution du coefficient de diffusion équivalente en fonction de  $\lambda$  a été observée dans l'étude de Rivin et al. [77]. Ceux-ci ont montré une augmentation continue du facteur  $D_e$  avec la teneur en eau. Peng et al. [65] ont déterminé que pour une membrane donnée, le coefficient de diffusion équivalente  $D_e$  augmente considérablement avec l'état d'hydratation de la membrane (qui peut aller jusqu'à deux ordres de grandeur entre l'état sec et l'état hydraté). L'effet de l'épaisseur et de la température sur le coefficient  $D_e$  a aussi été étudié. Burnett et al [71] ont montré que  $D_e$  augmente avec la température et l'épaisseur. Ge et al. [72], Husar et al. [53] ont, eux aussi, trouvé une

augmentation du coefficient  $D_e$  avec une élévation de la température. Peng et al. [65] ont rapporté que pour une valeur de  $\lambda$  fixe, la valeur du coefficient de diffusion équivalente augmente avec l'épaisseur.

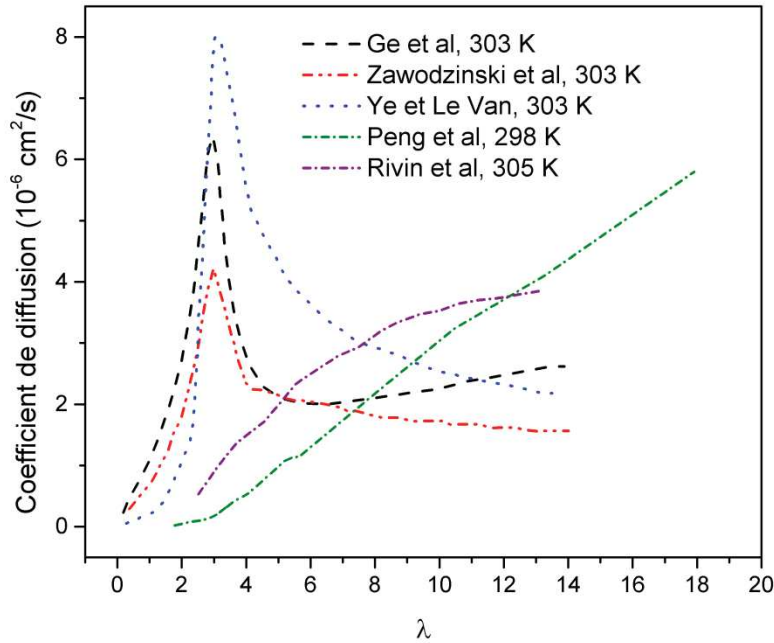


Figure 1-14 : Coefficients de diffusion équivalente du Nafion en fonction de la teneur en eau à différentes températures reportés par les différentes études.

### ***Perméation hydraulique sous pression***

Un autre mécanisme qui peut contribuer au transport de l'eau dans l'épaisseur de la PEMFC, est la perméation hydraulique sous pression [10, 49]. Le flux d'eau associé à la perméation hydraulique due au gradient de pression est calculé par la formule suivante :

$$J_{hydraulique} = c \frac{K \times \Delta P}{\mu \times L} \quad (1.7)$$

Où :

$J_{hydraulique}$  : flux d'eau par perméation hydraulique, en  $\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$  ;

$c$  : concentration de l'eau dans la membrane, en  $\text{mol}/\text{cm}^3$  ;

$K$  : perméabilité hydraulique de l'eau dans la membrane, en  $\text{cm}^2$  ;

$\Delta P$  : différence de pression hydraulique, en Pa ( $\text{kg}/\text{cm}/\text{s}^2$ ) ;

$\mu$  : viscosité dynamique de l'eau, en  $\text{kg}/\text{cm}/\text{s}$  ;

$L$  : épaisseur de la membrane, en cm.

Ce mécanisme est généralement considéré négligeable par rapport à l'électroosmose et la rétrodiffusion [49]. Toutefois, on peut s'attendre à ce que, sous des pressions élevées, ce phénomène puisse affecter de manière significative le transport d'eau dans la membrane. Husar et al. [53] ont mesuré le flux massique d'eau par perméation en fonction de la différence de pression appliquée, et ceci pour différentes températures, dans une pile à combustible en fonctionnement (Figure 1-15). On constate que le flux de perméation hydraulique engendré par la pression de l'eau augmente avec l'accroissement de la différence de pression et avec la température.

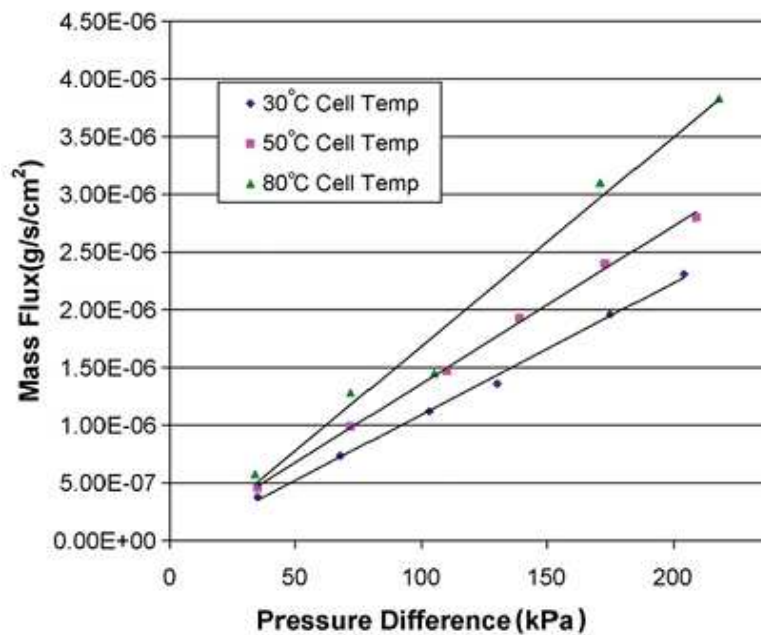


Figure 1-15 : Flux de transfert de masse d'eau dû à la perméation hydraulique à travers la membrane Nafion 115 en fonction de la différence de pression à différentes températures [53].

### 1.3.1.2 *Transport d'eau dans le plan*

Dans le plan, l'eau est essentiellement transportée à la surface de la membrane par l'écoulement du gaz dans le ou les canaux. Ce mode de transport dépend donc du mode d'alimentation en gaz réactifs (co-flux ou contre-flux) de l'anode et de la cathode, des conditions opératoires (humidités relatives, pressions, débits des gaz et température) et de la géométrie des canaux de distribution des gaz dans les plaques bipolaires.

L'admission et la circulation des gaz dans la pile peuvent se faire de deux façons différentes. Une première façon est dite régime « co-flux », où les gaz réactifs entrent du même côté de la pile de part et d'autre de l'AME. Ils circulent dans le même sens dans les

canaux de distribution en vis à vis. L'autre façon, dénommée régime en « contre-flux », est celle où les gaz réactifs entrent dans la pile par les côtés opposés mais toujours bien sûr de part et d'autre de l'AME. Ils circulent en sens inverse dans les canaux de distribution. Dans les deux cas, avec des gaz partiellement hydratés ou non, la consommation des réactifs à l'anode et à la cathode ainsi que la génération de l'eau à la cathode se produisent progressivement tout au long de l'écoulement. La pression partielle des réactifs diminue par consommation alors que celle de l'eau augmente par production. Il a été montré que le régime en « contre-flux » conduirait à une hydratation plus homogène de la membrane dans le plan alors que le régime en « co-flux » entraînerait une accumulation d'eau vers les sorties des gaz réactifs [34].

L'humidité relative (*HR*) des gaz a des effets importants sur le transport de l'eau dans le plan. Un gaz, dont l'humidité relative est élevée en entrée, permet d'hydrater suffisamment la membrane et maintient une conductivité de celle-ci élevée et plus homogène tout le long du canal. Cependant, un flux de gaz trop hydraté se sature plus vite par l'ajout de l'eau produite. Le noyage peut donc avoir lieu localement, conduisant à une distribution de l'eau non homogène entre l'entrée, le centre et la sortie de la surface active. Au contraire, un gaz sec peut drainer plus facilement l'eau produite, mais assèche fortement l'ionomère et peut également conduire ainsi à une répartition hétérogène de l'eau [48].

La température de fonctionnement, la stœchiométrie des réactants et la géométrie des canaux induisent aussi des effets sur le transport de l'eau dans le plan. L'augmentation de la température réduit la tension de surface et la viscosité de l'eau. L'eau provenant de la GDL peut donc être plus facilement évacuée par l'écoulement du gaz [82]. Le terme de stœchiométrie des gaz correspond au rapport entre les débits de gaz envoyés et les débits de gaz nécessaires à la réaction électrochimique. Plus la stœchiométrie est grande, plus le débit de gaz réactif est élevé pour un même courant et donc, l'évolution relative de l'humidité du gaz entre l'entrée et la sortie est d'autant plus faible. Par conséquent, l'hydratation dans le plan sera d'autant plus homogène que la stœchiométrie sera élevée [83]. L'influence de la géométrie des canaux de distribution de gaz sur le transport de l'eau dans le plan sera détaillée dans la partie 1.3.5.

Bien que les mécanismes de transport de l'eau soient différents dans le plan et dans l'épaisseur, ils sont interdépendants et contribuent conjointement à la distribution 3D de l'eau dans les PEMFC.

### 1.3.2 Les méthodes de caractérisation de la distribution de l'eau dans la PEMFC

Plusieurs méthodes de caractérisation *operando* ont été développées [10, 48, 84-89], comprenant la visualisation directe [90-97], l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (RMN) [98-115], la radiographie par neutrons [116-139], l'imagerie aux rayons X [140-147], la diffusion aux petits angles des neutrons (SANS) [148-155] et la micro-spectroscopie Raman confocale [67, 156-163]. Chacune de ces méthodes a des avantages et des inconvénients.

La visualisation directe a l'avantage de fournir des informations de hautes résolutions temporelles et spatiales sur le transport de l'eau liquide dans les canaux de distribution des gaz [90, 92, 94, 96], à plus petite échelle dans les pores de la GDL [88, 91] et à l'échelle micrométrique à la surface du catalyseur [93]. Cependant, cette visualisation directe suppose que les plaques mono-polaires ou bipolaires soient transparentes pour permettre au système optique de sonder le cœur de la pile. Ce fait induit une modification du montage de la pile et influence certainement le fonctionnement de celle-ci. Par ailleurs, cette technique ne fournit que des données qualitatives pour différentes raisons. La raison principale est la faible profondeur de champ [48].

L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique appropriée pour mesurer la distribution de l'eau liquide dans une PEMFC au cours de son fonctionnement [88]. Grâce à une mesure directe et à une bonne sélectivité, elle permet de détecter l'eau dans le plan de la surface active [100, 101, 105] ou dans l'épaisseur de la MEA [102, 107, 113-115], dans le canal ou sous la dent des plaques bipolaires. Cependant, cette méthode est limitée par une « faible » résolution spatiale ( $400 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ ) et temporelle (50 s) [87] ainsi que par une invasivité causée par le changement de matériau de la pile (les matériaux magnétiques ne peuvent pas être utilisés pour l'assemblage de la PEMFC).

L'imagerie par neutrons peut donner une image directe de la distribution de l'eau dans la pile à combustible. Comme l'imagerie par RMN, cette technique peut aussi visualiser de l'eau liquide dans le plan [123, 125, 133] et dans l'épaisseur [126, 130] de la pile. Elle peut atteindre une résolution spatiale de  $2,5 \mu\text{m}$  [88] et temporelle de l'ordre de la seconde [127]. Cependant, en raison des coûts élevés et de la disponibilité limitée du faisceau de Neutron, l'imagerie par neutrons n'est utilisée que par quelques groupes dans le monde [48, 88]. De plus, des difficultés à distinguer la présence d'eau dans la GDL et dans les canaux d'écoulement ont été rapportées [87, 131].

La radiographie aux rayons X classique, y compris celle issue de l'utilisation des rayons X du synchrotron, est une technique prometteuse pouvant être appliquée à l'étude du transport d'eau dans les PEMFC. Des résolutions spatiales ou temporelles élevées sont actuellement accessibles mais séparément [48]. Comme pour l'imagerie par neutrons, l'accessibilité aux sources de rayons X du synchrotron est limitée [87].

La diffusion aux petits angles des neutrons (SANS) est sans doute la technique qui a le plus contribué à ce jour, à la caractérisation de la répartition de l'eau à travers la membrane dans une pile en fonctionnement, et cela principalement en raison de son faible caractère intrusif. Les cellules électrochimiques utilisées pour les mesures *operando* correspondent à l'état de l'art en termes de design et de matériaux [89, 151-155]. Le principal inconvénient de cette méthode, au-delà des problèmes d'accessibilité au temps de faisceau, est qu'elle n'est pas directe, car le calcul de la teneur locale en eau est basé sur la modification globale (à travers la totalité de l'épaisseur) de la structure interne de la membrane [89]. En effet, pour extraire les profils de concentration en eau dans l'épaisseur à partir d'un spectre de diffusion de neutrons, la membrane est supposée être formée d'un empilement de couches à teneur en eau bien définie. Le spectre global est alors une combinaison linéaire des spectres de référence obtenus à teneur en eau homogène, fixe et bien connue. L'épaisseur de chaque couche est alors le paramètre ajustable.

Récemment, la micro-spectroscopie Raman confocale a été utilisée comme une méthode alternative pour mesurer quantitativement le contenu en eau de la membrane polymère des PEMFC au cours du fonctionnement dans le sens de l'épaisseur [157, 158, 160, 161, 163, 164]. Les spectres Raman sont enregistrés à différentes profondeurs au travers de l'épaisseur de la membrane. Après des corrections appropriées appliquées au signal brut, la quantité d'eau absorbée à chaque position sondée est calculée à partir de l'intensité des bandes vibrationnelles associées. L'utilisation de la spectroscopie Raman pour la détermination des profils d'eau présente plusieurs avantages. D'une part, elle permet une analyse avec une résolution spatiale (de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}^3$ ) et une résolution temporelle (de l'ordre de quelques minutes). D'autre part, cette méthode permet d'obtenir dans une seule série d'acquisitions (cartographie) des informations à la fois quantitatives (profils de concentration en eau et polymère) et qualitatives (nature et force des interactions responsables des processus d'absorption/désorption). Enfin, à la différence des techniques SANS/SAXS, la détermination de la quantité d'eau adsorbée par unité volumique d'échantillon est «directe» par l'intégration du signal spectral caractéristique de l'espèce étudiée. La description de la détermination des

profils de quantité d'eau à travers les polymères perfluorosulfoniques sera détaillée dans le chapitre 2.

Parallèlement à l'utilisation des techniques de visualisations de la distribution de l'eau dans la PEMFC, des mesures de paramètres physiques, telles que la perte de charge entre l'entrée et la sortie de la pile, la distribution du courant ou la chute de courant (tension) au cours du fonctionnement, la distribution de température dans la pile et la résistance de la membrane ont été utilisées [165]. Ces mesures permettent de relier l'impact de la gestion de l'eau aux performances des PEMFC.

Grâce aux différentes méthodes de caractérisations de la distribution de l'eau dans les PEMFC, il a été montré que la répartition de l'eau est très hétérogène et cela non seulement dans l'épaisseur mais aussi dans le plan de la pile au cours du fonctionnement de celle-ci. Le paragraphe suivant a pour but de résumer les résultats antérieurs issus de la littérature.

### **1.3.3 Répartition hétérogène de l'eau dans la PEMFC au cours du fonctionnement**

En raison de la complexité de l'architecture de la pile, des processus électrochimiques aux électrodes, des phénomènes de transport d'eau et de protons dans la membrane, la répartition d'eau est fortement hétérogène dans l'épaisseur et dans le plan de la pile (Figure 1-16). Les résultats expérimentaux présentés ci-dessous vont nous donner une vision générale de cette répartition.

#### **1.3.3.1 La répartition hétérogène de l'eau dans l'épaisseur**

La répartition de l'eau dans l'épaisseur de la pile a été étudiée par Boillat et al. [132]. Ces auteurs ont utilisé la radiographie par Neutrons pour mesurer la distribution de l'eau dans une PEMFC en fonctionnement. L'épaisseur de l'AME étudiée est entre 400 et 600  $\mu\text{m}$ . La densité de courant est de 1  $\text{A}/\text{cm}^2$  et différentes conditions d'humidité relative ont été appliquées (de 75 à 110 % *HR*). Leurs résultats ont montré que pour toutes les conditions d'humidité relative étudiées, la teneur en eau moyenne à la cathode est plus importante qu'à l'anode. Du côté cathodique, l'eau tend à s'accumuler et préférentiellement sous les dents alors que du côté anodique l'accumulation se fait préférentiellement dans le canal (Figure 1-17). En utilisant la même technique, Bellows et al. [116] ont déterminé le profil d'eau dans une membrane de 500  $\mu\text{m}$  constituée par un empilement de quatre membranes Nafion<sup>®</sup> 117. Ils ont ainsi mis en évidence sur cette membrane très épaisse, une diminution de la quantité d'eau du côté anode pour une hausse de la densité de courant de 0 à 200  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

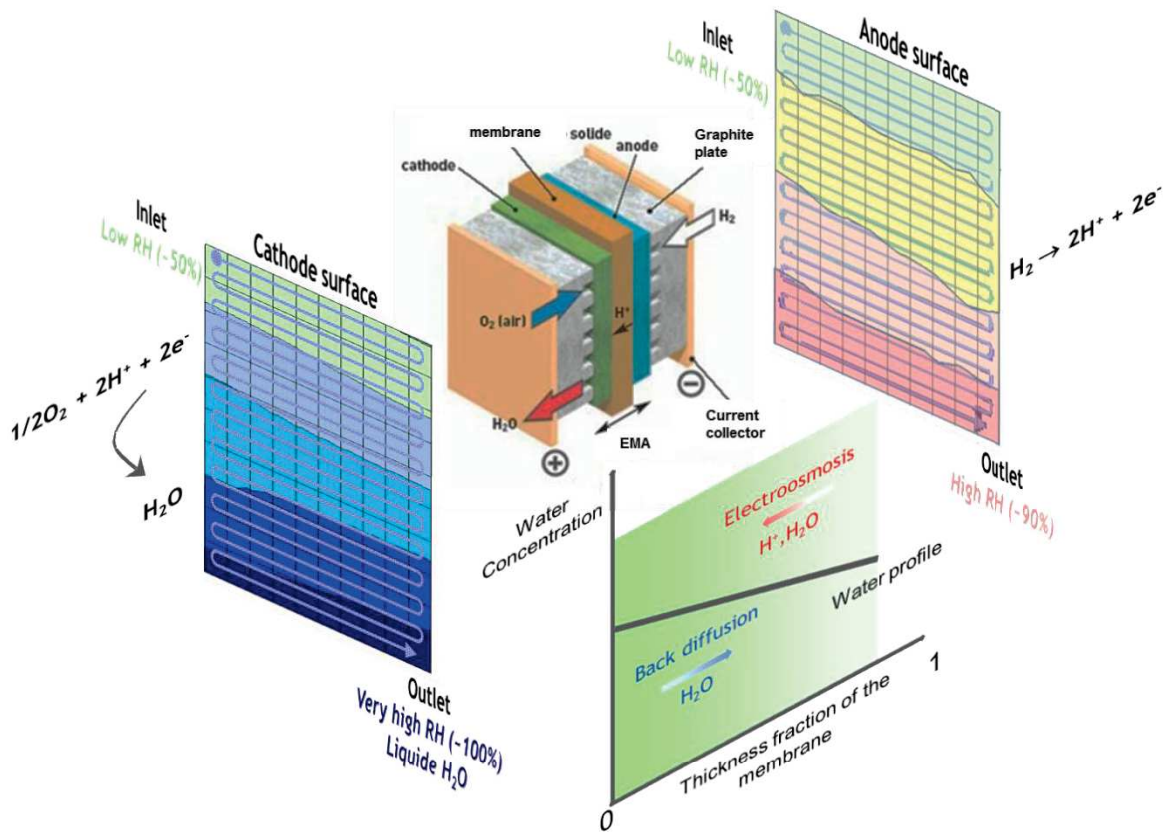


Figure 1-16 : Représentation schématique de la répartition de l'eau dans une pile PEMFC en fonctionnement.

Cette observation a été expliquée par l'effet de l'électro-osmose qui déshydrate le côté anodique de la membrane au profit du côté cathodique. Toujours par radiographie par Neutrons, d'autres études ont montré une quantité d'eau plus importante ou des noyages du côté cathodique de la pile. La dépendance de cette distribution de l'eau avec la densité de courant ou avec la température de fonctionnement a été également rapportée [126, 130].

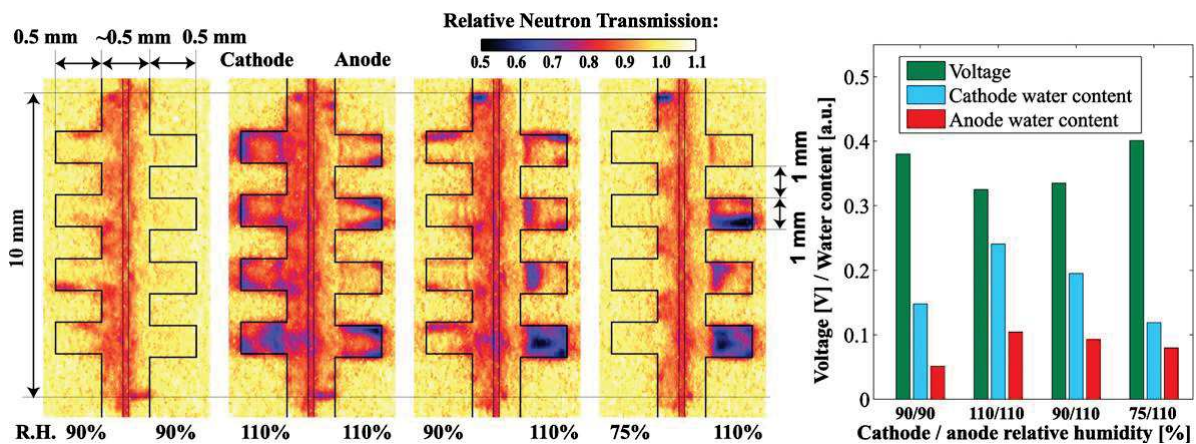


Figure 1-17 : Distribution de l'eau dans la PEMFC obtenue par Boillat et al [132]. Une faible transmission de neutrons relative correspondant à une teneur élevée en eau.



Par l'imagerie RMN, Ikeda et al. [107, 113] ont pu établir des profils d'eau au travers d'une membrane Nafion<sup>®</sup> 1110 (254  $\mu\text{m}$  de l'épaisseur) pour différentes conditions d'humidité relative et de densité de courant. Leurs résultats sont représentés dans la Figure 1-18. Ils ont ainsi mis en évidence que le côté anodique est toujours plus sec que le côté cathodique et ceci en raison de l'électro-osmose. De plus, le gradient de concentration entre les deux électrodes dépend non seulement des valeurs de l'humidité relative mais aussi de la valeur de la densité de courant. Toujours avec cette même technique, d'autres études ont souligné l'assèchement progressif de la membrane vers l'anode [114, 115].

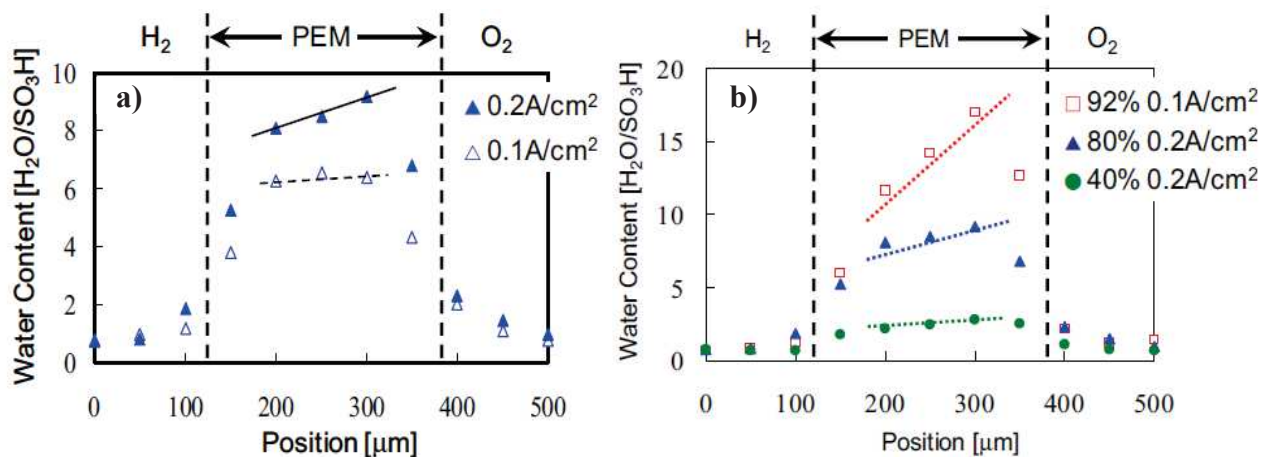


Figure 1-18 : Profil de concentration de l'eau pour différentes conditions de fonctionnement. (a) 80 % HR à 0,1 et 0,2 A/cm<sup>2</sup>, (b) 92 % HR à 0,1 A/cm<sup>2</sup>, 80 % HR à 0,2 A/cm<sup>2</sup> et 40% HR à 0,2 A/cm<sup>2</sup>. Les figures sont issues de la référence [107].

En 2011, Huguet et al. [160] ont utilisé pour la première fois la spectroscopie Raman Confocale pour déterminer le gradient d'eau interne dans la membrane Nafion<sup>®</sup> N115 d'une PEMFC en fonctionnement. Ils ont observé que le profil de concentration d'eau à travers l'épaisseur de la membrane est directement lié à l'humidité relative locale du gaz et à la densité de courant appliquée. Un gradient d'eau entre l'anode et la cathode a été déterminé avec une quantité d'eau plus importante du côté anodique de la pile. Peu après, Hara et al. [158] ont utilisé la même méthode pour étudier l'influence de la densité de courant et des débits des gaz sur la distribution de l'eau dans l'épaisseur d'une membrane Nafion<sup>®</sup> 212. Ils ont mis en évidence que le gradient de concentration d'eau dans la membrane croît avec l'augmentation du courant. De plus, la teneur en eau dans la membrane diminue avec l'augmentation des débits de gaz. Par la même méthode, Peng et al [67] ont établi les profils d'eau au travers d'une membrane bicouche, assemblage Nafion<sup>®</sup> NRE212 et Aquivion<sup>™</sup> E79-05s dans une PEMFC en fonctionnement. Leurs résultats sont présentés dans la Figure

1-19. Ils ont montré d'un part que la répartition d'eau est forcément hétérogène dans l'épaisseur de la membrane. Cette hétérogénéité dépend de la membrane utilisée et de l'orientation de la membrane bicouche par rapport aux électrodes. D'autre part, la quantité d'eau dans la membrane bicouche diminue avec l'augmentation de la densité de courant.

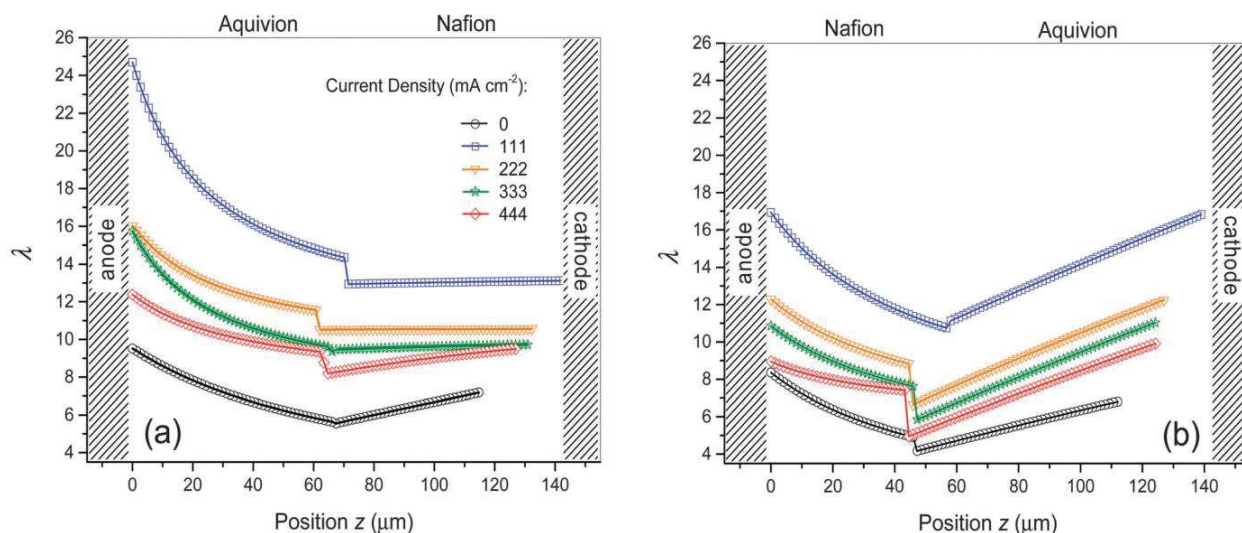


Figure 1-19 : Profil de concentration de l'eau au travers d'une membrane bicouche fabriquée par Nafion® NRE212 et Aquivion™ E79-05s dans une PEMFC en fonctionnement [67].

À partir des observations détaillées ci-dessous, nous pouvons résumer les résultats concernant la distribution hétérogène de l'eau dans l'épaisseur de la membrane (Tableau 1-2).

Tableau 1-2 : Résumé des résultats concernant la répartition de l'eau dans l'épaisseur de la PEMFC.

L'état de l'art	Perspectives et prospectives
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Existence d'un gradient d'eau dans l'épaisseur de la pile. Cela est démontré par différentes méthodes de caractérisation</li> <li>• Différents paramètres tels que la température de la pile, la densité de courant, l'humidité relative et le débit des gaz influencent fortement le gradient d'eau</li> <li>• Dans la plupart des conditions étudiées, la quantité d'eau à la cathode est plus importante qu'à l'anode</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Les différentes méthodes de caractérisation possèdent des avantages et des inconvénients. Il y a toujours un compromis à faire entre ces méthodes : directes, indirectes, intrusives, résolutive spatialement et/ou temporellement, accessibles au laboratoire, etc</li> <li>• L'effet de la géométrie des canaux de diffusion des gaz n'a pas encore été étudié par les méthodes <i>operando</i></li> </ul>

### 1.3.3.2 La répartition hétérogène de l'eau dans le plan

Pour la répartition dans le plan, Hickner et al. [125] ont visualisé par radiographie neutronique le comportement de l'eau en temps réel sur la surface active d'une pile alimentée en co-flux avec des canaux en serpentin. La distribution de l'eau liquide à l'intérieur de la cellule montre un minimum pour l'entrée des gaz. La teneur en eau atteint ensuite un maximum au centre de la surface active et diminue enfin vers la sortie de la pile (Figure 1-20). Les auteurs ont montré que cette distribution de l'eau dépend de la température de fonctionnement et de la densité de courant appliquée. Kramer et al. [118] ont détecté de l'eau liquide près de la sortie de la pile en serpentin sans préciser si la pile était alimentée en co-flux ou contre-flux. Par la même technique, Schneider et al. [120] ont mis en évidence, pour la configuration en co-flux, la coexistence de deux effets : l'assèchement en entrée et le noyage en sortie des canaux distributeurs en multi-serpentins. Trabold et al. [123] ont observé le phénomène opposé, l'accumulation de l'eau se fait au centre de la pile avec une circulation des gaz en co-flux. Les canaux distributeurs sont aussi des multi-serpentins.

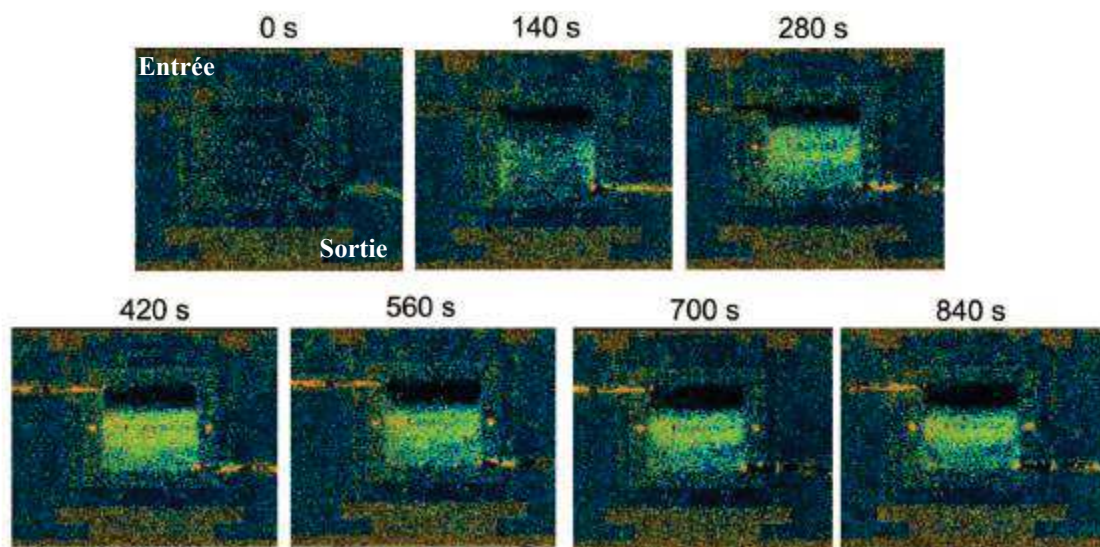


Figure 1-20 : Distribution de l'eau dans le plan d'une PEMFC suite à une augmentation de la densité de courant de 0 à 1500 mA/cm<sup>2</sup> [125]. Les couleurs rouge, orange et verte correspondent à une quantité d'eau maximale, le bleu et le noir correspondent à une quantité d'eau minimale.

Par imagerie RMN, Bedet et al. [166] ont montré une accumulation de l'eau liquide près de la sortie pour une PEMFC en serpentin dans une configuration en co-flux. Freindel et al. [100] ont comparé l'impact de la configuration en co-flux et de la configuration en contre-flux sur la distribution de l'eau dans la PEMFC. Ils ont trouvé que la configuration en co-flux entraîne une déshydratation de la membrane en entrée de la pile tandis que la configuration en

contre-flux présente une répartition plus homogène de l'eau sur toute la surface de la membrane. En utilisant la même technique, Tsoushima et al. [105] ont étudié la distribution de l'eau dans le plan et cela pour deux géométries des canaux de distribution de gaz (en serpentin et en parallèle). Leurs résultats ont montré que, quelle que soit la configuration de la pile en co-flux, la sortie est plus hydratée que l'entrée. Toutefois la distribution surfacique de l'eau est différente. Pour la configuration en parallèle, l'évolution de l'humidité ne se fait que sur une dimension (le sens d'écoulement dans le canal) alors que pour la cellule en serpentin, cette évolution est visible dans les deux dimensions de la surface. Ces auteurs ont mis en évidence une diminution de la teneur en eau dans la membrane avec l'augmentation du courant.

En utilisant la technique SANS, Xu et al. [150] ont étudié l'évolution des profils d'eau dans la membrane, en différents points de l'AME entre l'entrée et la sortie des gaz, d'une pile en serpentin alimentée en co-flux. Ils ont montré que la membrane est plus sèche à l'entrée qu'à la sortie des gaz. Le gonflement de la membrane est aussi moins marqué ou important en entrée qu'en sortie. Une augmentation de la stœchiométrie des gaz conduit à un dessèchement de la membrane qui est plus prononcé à l'entrée du gaz. En suivant l'évolution de l'état d'hydratation pendant le fonctionnement de la pile, ils ont également mis en évidence l'effet de la gravité sur la répartition de l'eau du haut vers le bas de la cellule. Ce sont les premiers résultats quantitatifs sur la teneur en eau dans une pile en fonctionnement. Morin et al. [155] ont rapporté la distribution d'eau à différentes échelles d'une PEMFC au cours du fonctionnement. La configuration du canal de distribution des gaz est en serpentin et les gaz réactifs sont alimentés en contre-flux. Ils ont montré que la distribution de l'eau est hétérogène non seulement le long du canal de distribution des gaz (de l'entrée à la sortie de la pile) mais aussi dans le plan dent/canal : (i) la membrane est plus hydratée en entrée de la cathode ; (ii) la différence de la quantité d'eau dans la membrane mesurée dans le canal et sous la dent dépend de la densité de courant appliquée.

Comme dans le cas de la répartition de l'eau dans l'épaisseur de la pile, nous pouvons faire un résumé des observations concernant la répartition de l'eau dans le plan (Tableau 1-3).

Tableau 1-3 : Résumé des résultats concernant la répartition de l'eau dans le plan de la PEMFC.

L'état de l'art	Perspectives et prospectives
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Existence d'une différence de quantité d'eau entre l'entrée, le centre et la sortie de la pile</li> <li>• Forte influence du mode d'alimentation en gaz réactifs (co-flux ou contre-flux). La pile alimentée en co-flux présente souvent une quantité d'eau plus élevée à la sortie qu'à l'entrée. Le mode d'alimentation en contre-flux conduit à une répartition de l'eau plus homogène dans le plan</li> <li>• Forte influence de la configuration des canaux de distribution des gaz sur la répartition de l'eau dans le plan</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La plupart des études existantes porte sur des piles alimentées en co-flux</li> <li>• L'effet de la température de fonctionnement sur la distribution de l'eau dans le plan n'a pas été étudié de manière systématique</li> <li>• Le nombre d'études qui comparent directement la distribution de l'eau dans le plan des piles en serpentin et en parallèle est limité</li> <li>• Il n'y a pas encore d'études dans le plan par spectroscopie Raman confocale</li> </ul>

#### **1.3.4 Impact de la gestion de l'eau sur la performance et la durabilité de la PEMFC**

Nous revenons maintenant sur l'importance de la gestion de l'eau dans l'amélioration des performances et de la durabilité de la pile. Comme nous l'avons déjà mentionné, une gestion adéquate de l'eau dans les PEMFC implique à minima de répondre à deux besoins contradictoires. Premièrement, une hydratation suffisante de la membrane et de la phase ionomère des électrodes pour atteindre une bonne conductivité protonique. Deuxièmement, une absence de noyages de la couche catalytique et/ou de la couche de diffusion des gaz. Les flux de carburant ( $H_2$ ) et de comburant ( $O_2$  ou air) sont souvent humidifiés avant d'alimenter la PEMFC. Cependant, dans certaines conditions de fonctionnement, surtout à basse température et à un niveau d'humidification élevé, les gaz à l'intérieur de la pile sont facilement sursaturés par l'ajout de l'eau produite. Ce fait entraîne ainsi une condensation au niveau des électrodes ainsi que dans les canaux de distribution des gaz. Afin de comprendre l'impact de la déshydratation de la membrane et/ou du noyage sur les performances et la durabilité des PEMFC, nous présenterons un résumé des résultats antérieurs.

### 1.3.4.1 Déshydratation de la membrane

La déshydratation de la membrane est un problème néfaste pour le fonctionnement de la PEMFC. Elle est, en général, plus importante du côté anodique que du côté cathodique de la pile [167]. Les différentes causes pouvant induire une déshydratation de la membrane sont les suivantes : (1) une humidification nulle ou insuffisante des gaz alimentant la pile ; (2) la quantité d'eau formée est insuffisante pour assurer un bon fonctionnement de la pile, et plus particulièrement à haute température ; (3) l'électro-osmose peut déshydrater la membrane du côté anodique, surtout aux fortes densités de courant [167, 168] et (4) enfin une mauvaise gestion thermique [169].

La principale conséquence d'une déshydratation de la membrane est une diminution de la conductivité protonique de celle-ci et donc une augmentation de la résistance ohmique de la pile. La Figure 1-21 présente la résistance de la membrane dans une PEMFC aux différentes humidités relatives d'après l'étude théorique de Riascos et al. [170]. Lorsque la valeur de l'humidité relative est trop faible, la résistance de la membrane est relativement importante. Une augmentation de la valeur de l'humidité relative conduit à une diminution de la résistance de la membrane et les valeurs minimales de celles-ci sont obtenues dans une gamme d'humidité relative comprise entre 75% et 100%.

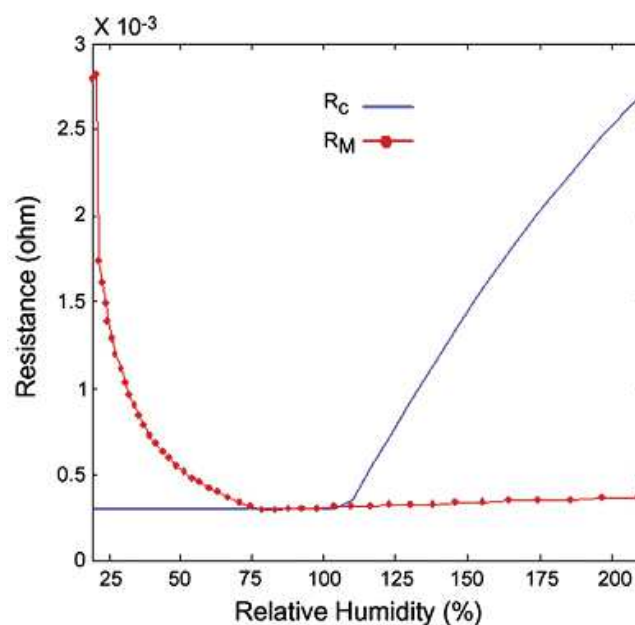


Figure 1-21 : Effet de l'humidité relative sur la résistance de la membrane ( $R_M$ ) et la résistance aux transferts de masse ( $R_C$ ) d'une pile à combustible [170].

Une hydratation insuffisante des gaz réactifs induit non seulement une baisse de la conductivité protonique de la membrane mais aussi une diminution de la conductivité de la

phase ionomère dans la couche catalytique [88, 171]. La surface active du catalyseur est donc plus difficilement accessible aux protons et une chute de performance s'en suit [88, 172, 173]. La Figure 1-22 présente les courbes de polarisation d'une PEMFC fonctionnant à 60°C et pour différentes humidités relatives de la cathode [86]. Nous voyons bien une baisse de performance très significative et progressive lorsque la valeur de l'humidité relative de cathode diminue de 100% à 20%.

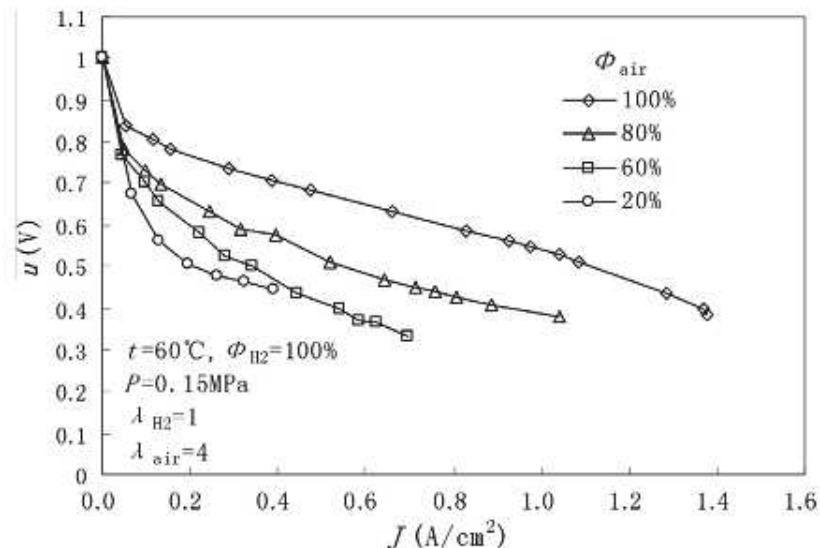


Figure 1-22 : Courbes de polarisation obtenues par la référence [86] à 100% d'HR de l'anode et aux différentes d'HR de la cathode (de 20% à 100%). La pile fonctionne à 60°C et à 0,15 MPa. La stœchiométrie du dihydrogène ( $\lambda_{H_2}$ ) et de l'air ( $\lambda_{air}$ ) est respectivement de 1 et 4.

Au-delà de l'augmentation de la résistance interne de la pile, le fonctionnement des PEMFC aux faibles valeurs d'humidité relative pendant une longue période peut provoquer la dégradation irréversible des performances électrochimiques. Büchi et Srinivasan. [174] ont confirmé cette dégradation à long terme des performances de l'AME dans les conditions d'humidification externe nulle. Après 1200 heures de test, la densité de courant est tombée de 170 à 130 mA/cm<sup>2</sup> pour un potentiel constant de 0,61 V. Panha et al. [175] ont déterminé, pour une densité de courant de 10 mA/cm<sup>2</sup>, une vitesse de dégradation de 0,24 mV/h lorsque la pile fonctionne à 0% d'HR, et de 0,18 mV/h quand elle fonctionne à 100% d'HR. La vitesse de dégradation est définie ici comme la diminution de la tension par heure de fonctionnement. L'effet d'une déshydratation prolongée de la membrane est la dégradation chimique et/ou mécanique de celle-ci [172, 176-178]. La membrane devient fragile et présente des fissures qui permettent alors une perméation importante et directe des gaz entre l'anode et la cathode. Le fonctionnement de la PEMFC est alors arrêté.

Le tableau 1-4 résume les causes et les conséquences de la déshydratation de la membrane dans la pile en fonctionnement.

Tableau 1-4 : Les causes et les conséquences de déshydratation de la membrane.

Causes	Conséquences
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fonctionnement de la pile avec des gaz secs ou faiblement humidifiés</li> <li>• Quantité d'eau formée insuffisante pour assurer un bon fonctionnement de la pile, et plus particulièrement à haute température</li> <li>• Electroosmose (déshydratation de l'anode)</li> <li>• Gestion thermique non homogène sur toute la surface de la pile qui conduit à un assèchement local de la membrane</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminution de la conductivité protonique de la membrane et de la phase ionomère dans la couche active</li> <li>• Dégradation chimique et/ou mécanique de la membrane qui conduit à une perméation importante et directe des gaz entre l'anode et la cathode</li> <li>• Diminution irréversible des performances électrochimiques de la pile</li> </ul>

#### 1.3.4.2 Noyage de la PEMFC

Le noyage est un problème grave pour le fonctionnement de la PEMFC. Il est défini comme une accumulation d'eau liquide qui peut se produire à l'anode et/ou à la cathode de la pile. Le noyage se produit toutefois préférentiellement à la cathode car c'est le siège de la production d'eau par la réaction électrochimique et le lieu d'accumulation d'eau drainée par l'électroosmose [167]. Le noyage à l'anode est moins fréquent mais peut avoir lieu aux faibles débits d'hydrogène, aux faibles densités de courant et aux faibles températures [92, 179]. Il peut également être causé par la rétrodiffusion de l'eau de la cathode à l'anode [169, 180]. Aux deux électrodes, le noyage peut être accéléré par des gaz réactifs saturés ou trop humidifiés [167].

Le premier impact du noyage est l'apparition d'une instabilité des performances de la PEMFC (Figure 1-23 (a)) [165]. Lorsque les conditions de fonctionnement permettent l'accumulation d'eau liquide, alors de petites gouttelettes apparaissent et la tension de la cellule chute assez lentement. Après un certain temps, les gouttelettes s'agrègent et obstruent les canaux de distribution de gaz, empêchant ainsi la diffusion des gaz réactifs vers les sites actifs du catalyseur. Une chute rapide des performances est alors constatée [181]. Si on observe un empêchement à l'écoulement des gaz, une augmentation de la pression locale du



gaz peut apparaître [82, 165, 182]. Cette surpression élimine rapidement l'excès d'eau liquide et entraîne une restauration des performances de la pile. Des cycles périodiques d'accumulation et d'élimination d'eau liquide provoquent une fluctuation des performances, induisant donc des caractéristiques instables, peu fiables et parfois incohérentes de la pile.

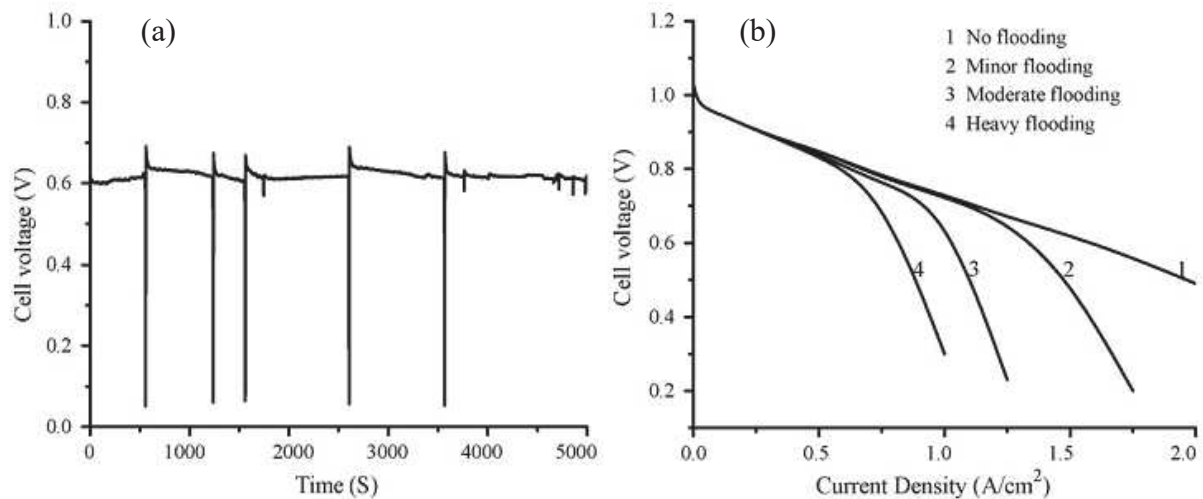


Figure 1-23 : (a) Instabilité de la tension d'une PEMFC au cours du noyage pour une densité de courant constante [165], (b) perte de performance d'une PEMFC aux différents niveaux de noyage [165].

Le deuxième effet du noyage réside dans le fait que l'eau liquide ralentit l'accès des réactifs aux pores de la couche de diffusion des gaz et aux sites actifs du catalyseur. Cette effet induit une augmentation instantanée de la perte de transport de masse [86]. La Figure 1-21 illustre une augmentation très forte de la résistance au transfert de masse quand l'humidité relative est supérieure à 100%. Le transport des réactifs vers les sites actifs du catalyseur est donc considérablement réduit [82] et les performances globales de la pile sont ainsi réduites (Figure 1-23 (b)).

L'impact à long terme du noyage est une diminution de la durée de vie de la pile [183, 184]. La présence d'eau liquide accélère à la fois la corrosion des électrodes (par dissolution du catalyseur Pt), de la membrane (par vieillissement hydrothermal) et des plaques mono ou bipolaires (par corrosion chimique) [85, 86, 184-189]. La corrosion à son tour augmente les pertes ohmiques de la pile. Les particules de catalyseur dissoutes et les impuretés provenant des plaques bipolaires, principalement des cations, peuvent ensuite être transportées dans la membrane. Ces impuretés remplacent alors les ions  $H^+$ , accélérant ainsi la dégradation chimique de la membrane et réduisant sa capacité globale à la conductivité protonique. Parallèlement, une diminution du taux de catalyseur dans la couche active est obtenue. Une chute irréversible des performances de la PEMFC est par conséquent observée [92].

Tableau 1-5 : Les causes et les conséquences du noyage de la PEMFC.

Causes	Conséquences
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fonctionnement de la pile aux fortes humidifications et faibles débits des gaz, aux faibles températures et aux fortes densités de courant</li> <li>• Accumulation localisée de l'eau liquide</li> <li>• Répartition hétérogène de l'eau, de la densité de courant et de la température</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Instabilité des performances de la pile</li> <li>• Ralentissement de l'accès des réactifs aux pores de la couche de diffusion des gaz et aux sites actifs du catalyseur, augmentation des pertes associées au transport de matière</li> <li>• Diminution des performances de la pile</li> <li>• Dégradation des composants et diminution de la durabilité de la pile</li> </ul>

### **1.3.5 Impact de la géométrie des canaux de distribution des gaz sur la gestion de l'eau et les performances de la PEMFC**

Les performances de la PEMFC dépendent de plusieurs facteurs tels que les conditions de fonctionnement, les phénomènes de transport dans la pile et la cinétique des réactions électrochimiques. Un autre facteur peut influencer fortement le fonctionnement de la PEMFC, c'est sa conception mécanique [32]. En raison de leurs fonctions multiples et variées, les plaques mono ou bipolaires et plus particulièrement la géométrie des canaux d'alimentation des gaz affectent la distribution des réactants et de l'eau dans l'ensemble de la PEMFC. Les performances de la PEMFC peuvent donc être améliorées par l'optimisation du design des plaques mono ou bipolaires. Selon Manso et al [34], une augmentation jusqu'à 50% de la densité de puissance produite, a été obtenue avec une optimisation de la géométrie des canaux de distribution des gaz. Cependant, l'impact de la géométrie des canaux dépend aussi des conditions de fonctionnement telles que la température, la pression et l'humidité relative des flux de gaz, etc. Afin d'améliorer les performances des piles à combustible, il est essentiel de comprendre l'effet de la géométrie compte tenu des paramètres de fonctionnement. Dans cette partie de l'état de l'art nous allons d'abord présenter les géométries les plus couramment utilisées pour une PEMFC. Ensuite, les résultats antérieurs concernant l'impact des géométries en serpentin et en parallèle sur la distribution de l'eau et les performances de la pile seront détaillés. Enfin, nous terminerons par une discussion sur les paramètres ou points

manquants dans les études présentées et nous évoquerons ce qui a besoin d'être complété pour obtenir une meilleure compréhension sur l'effet du design des géométries.

### 1.3.5.1 *Les principales géométries des canaux de distribution de gaz dans la PEMFC*

Afin d'optimiser le fonctionnement des plaques mono ou bipolaire, plusieurs géométries des canaux de distribution de gaz ont été développées. Chacune de ces géométries a des avantages et des inconvénients qui dépendent des conditions de fonctionnement de la pile [17, 32-34, 36, 190]. Les configurations les plus utilisées sont : les canaux serpents, les canaux parallèles et les canaux interpénétrés (Figure 1-24).

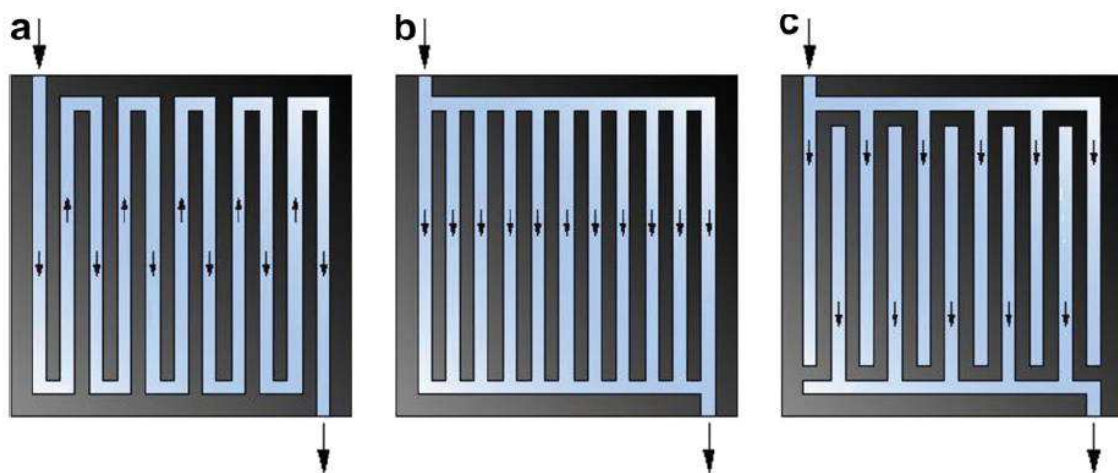


Figure 1-24 : Différentes configurations des canaux de distribution de gaz dans la PEMFC : (a) canaux serpents, (b) canaux parallèles (c) canaux interpénétrés [34].

#### **Canaux parallèles**

La géométrie en parallèle est la configuration la plus simple. Les canaux de distribution sont tous parallèles et ils sont connectés directement d'un côté à l'alimentation en gaz et de l'autre à l'évacuation. Théoriquement, cette configuration distribue de façon identique les réactants sur toute la surface des électrodes en l'absence de condensation ou du noyage [191]. Il existe toutefois un gradient de concentration du gaz réactif mais dans une seule direction : de l'entrée vers la sortie de la pile [192-194]. La perte de charge dans cette géométrie est faible [195].

#### **Canaux serpents**

Dans la géométrie en serpent, le réactant circule dans un seul canal qui, pour une même surface active, sera donc beaucoup plus long que le canal du design en parallèle. La concentration ou la pression partielle du gaz réactif évolue fortement le long du canal, du fait de sa consommation et notamment du côté cathode, par l'augmentation de la pression partielle

de l'eau [190]. Ceci peut perturber les performances électrochimiques de la pile. La perte de charge dans cette configuration est plus importante que celle dans la configuration en parallèle [195, 196].

### Canaux interpénétrés

Les canaux interpénétrés ont été proposés par Nguyen [197]. La différence essentielle par rapport aux canaux en serpentins ou en parallèles réside dans le fait que les canaux interpénétrés ne présentent pas de chemin direct entre l'entrée et la sortie de la pile. Les gaz réactifs sont obligés de passer sous les dents pour pouvoir atteindre la partie de canal menant à la sortie de la pile. La perte de charge dans cette géométrie est donc très importante [198-200]. C'est peut-être la raison principale qui entrave l'application de cette configuration [199, 201].

### Autres géométries des canaux de distribution des gaz

En complément de ces trois principales géométries, il existe d'autres « design » tels que la géométrie en cascade (cascade flow-field channel), « pin-type flow field », « bio-inspired flow field » (Figure 1-25) et des versions modifiées des canaux en serpentins et en parallèles. Généralement, ces configurations peuvent améliorer les performances de la PEMFC. Cependant leur coût de fabrication est plus élevé, conséquence de la complexité du design. Ces géométries sont donc moins utilisées dans les applications réelles des PEMFC [33, 34].

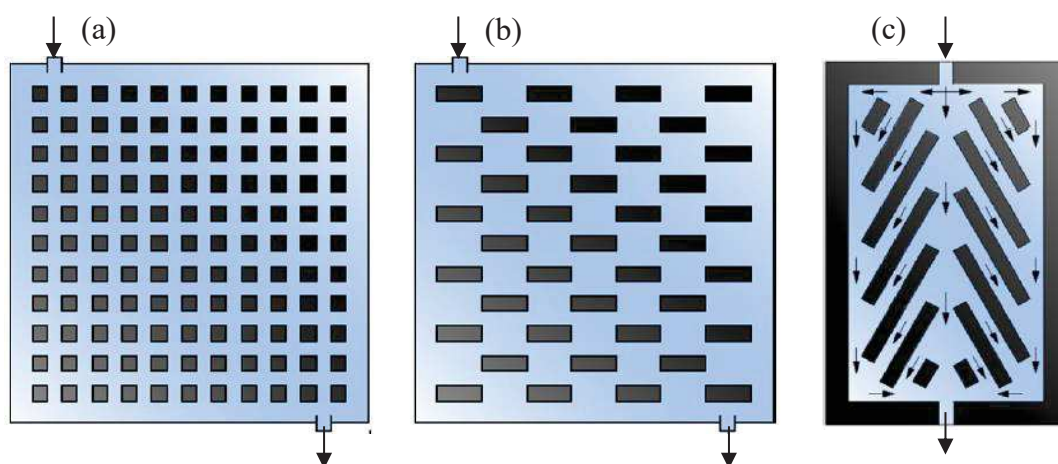


Figure 1-25 : Nouvelles configurations des canaux de distribution de gaz dans la PEMFC : (a) « cascade flow-field channel », (b) « pin-type flow field », (c) « bio-inspired flow field » [34].

Les différents designs impliquent des pertes de charges différentes, ce qui semble avoir un lien avec la distribution plus ou moins hétérogène des réactants, de la densité de courant et de l'eau, donc avec les performances de la pile. Dans les paragraphes suivants, nous présenterons

les études antérieures qui comparent les comportements des géométries en serpentin et en parallèle qui restent les références pour les applications réelles de la PEMFC.

### 1.3.5.2 Effet de la géométrie des canaux, en serpentin ou en parallèle, sur la gestion de l'eau et les performances de la PEMFC

Afin de comprendre l'effet des géométries en serpentin et en parallèle sur le fonctionnement de la PEMFC, plusieurs études sont basées sur la comparaison directe de leurs performances. La plupart des études sont numériques. Kumar et al. [202] ont simulé les performances dans des conditions à la fois stationnaires et transitoires. Ils ont montré que la géométrie en serpentin présente les meilleures performances dans des conditions stationnaires mais que sa réponse, c'est-à-dire le temps nécessaire pour retrouver ces conditions suite à un changement de potentiel, est plus lent que celle de la pile en parallèle. Ferng et al. [203] ont utilisé la simulation numérique en mécanique des fluides (CFD). Les résultats de leurs travaux ont été ensuite confrontés aux résultats expérimentaux. L'ensemble des résultats semble confirmer de manière cohérente les meilleures performances de la pile en serpentin en conditions stationnaires (Figure 1-26). Ils ont montré aussi que la densité de courant locale est proche de zéro au centre de la surface active dans la pile en parallèle, ce qui induit une baisse de performance.

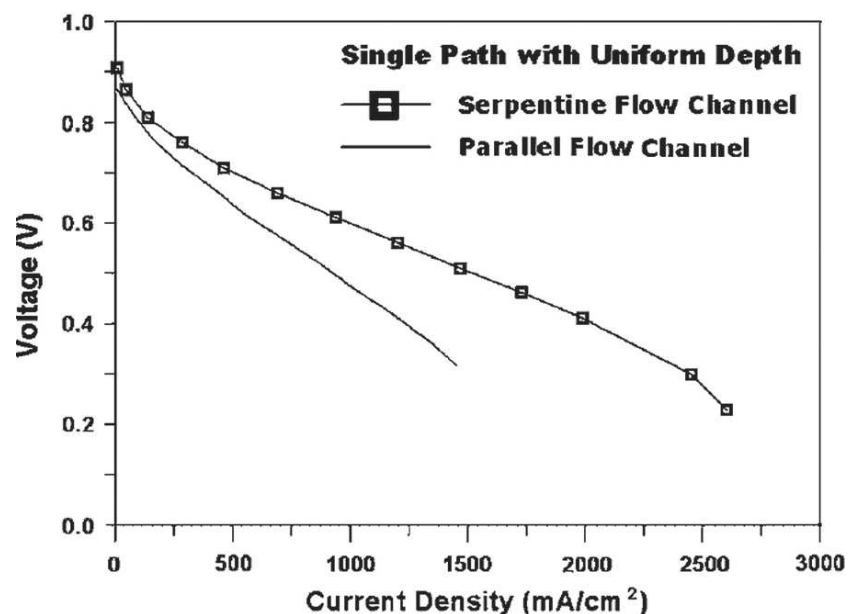


Figure 1-26 : Comparaison des performances de la PEMFC pour la géométrie en serpentin et pour la géométrie en parallèle [203].

Wang et al. [204] ont étudié numériquement l'effet de la surface active totale sur les performances de la pile pour les configurations en serpentin et en parallèle. Les résultats

mettent en évidence que pour une même surface active, la pile en serpentin présente de meilleures performances par rapport à la pile en parallèle. Pour des « tensions élevées », l'influence de la taille de la surface active sur les performances de la pile n'est pas importante et cela pour les deux configurations. Par contre, aux « basses tensions », l'augmentation de la taille de la surface active conduit à une diminution des performances de la pile en parallèle alors qu'elle améliore les performances de la pile en serpentin. Une raison avancée par les auteurs est la suivante : l'augmentation de la taille de la surface active entraîne une augmentation de la quantité d'eau formée. L'évacuation de l'eau dans la pile en parallèle est moins efficace (au niveau dent/canal) et la densité de courant moyenne diminue. Une chute des performances est alors observée. L'analyse comparative de ces deux configurations est reprise dans plusieurs études numériques [205-210]. La plupart de ces études concluent sur de meilleures performances pour la configuration en serpentin et montrent que l'influence de ces deux géométries sur les performances de la pile dépend des conditions de fonctionnement.

Pour expliquer la différence de performance des géométries en parallèle et en serpentin, la comparaison entre la distribution des réactants et la densité de courant a été étudiée. Par la simulation numérique, différentes études [205, 207, 209] ont observé une même tendance : la distribution des réactants et de la densité de courant dans le plan de la surface active est plus homogène pour la configuration en serpentin que pour la configuration en parallèle (Figure 1-27). La concentration des réactants est aussi plus élevée dans la pile en serpentin. La perte au transport de masse est alors moins importante. La densité de courant moyenne augmente et les performances de cette pile sont meilleures.

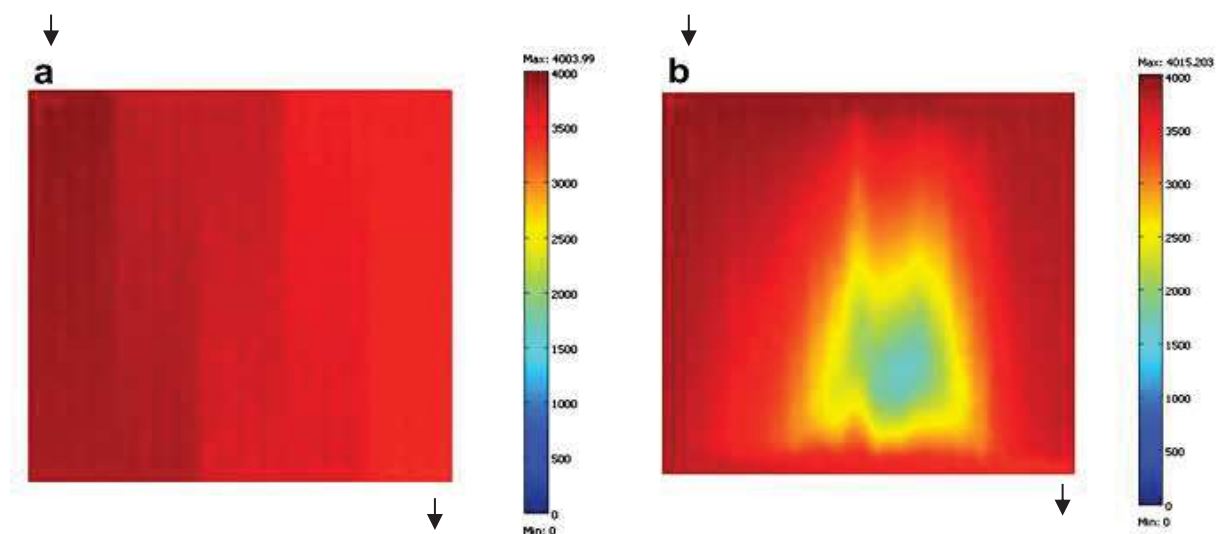


Figure 1-27 : Distribution de la densité de courant ( $A/m^2$ ) à 0,5 V dans la (a) géométrie en serpentin et (b) géométrie en parallèle [209].

Expérimentalement, Hsieh et al. [208] ont mesuré à la fois la distribution de la densité de courant et la distribution de l'eau dans les deux configurations. Ils ont constaté que ces deux paramètres sont strictement couplés par leurs degrés d'homogénéité. La pile en serpentin présente une distribution moins hétérogène de l'eau et de la densité de courant, ses performances sont par conséquent meilleures.

L'étude par simulation de Jithesh et al. [211] a, par la suite, proposé des liens réciproques qui doivent exister entre la distribution des réactants, la distribution de la densité de courant, la répartition de l'eau et les performances de la pile. Les résultats de ces auteurs montrent une fois de plus une distribution plus homogène des réactants, de la densité de courant, de l'eau et de meilleures performances pour la pile en serpentin (un exemple de la distribution de l'eau pour les géométries en serpentin et en parallèle est présenté dans la Figure 1-28). Les données numériques suggèrent que la principale raison réside dans une perte de charge non négligeable. La perte de charge conduirait à une concentration plus élevée des réactants sous la dent, comparée à la pile en parallèle, en raison du flux transversal induit des réactifs entre les canaux adjacents. La distribution des réactants (donc de la densité de courant et de l'eau) est d'abord plus homogène au niveau dent/canal et par la suite dans le plan de la surface active.

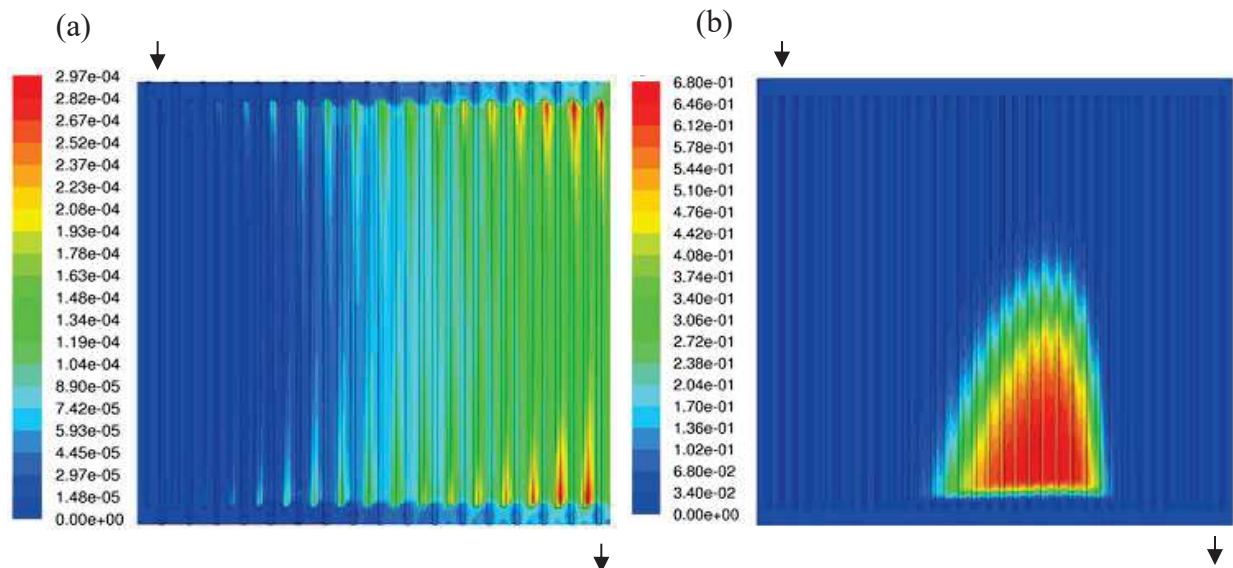


Figure 1-28 : Distribution de l'eau liquide dans la géométrie (a) en serpentin et (b) en parallèle aux mêmes conditions de fonctionnement [211].

À partir des études concernant l'effet de la géométrie des canaux de distribution des gaz sur le fonctionnement de la PEMFC, nous pouvons énoncer les points suivants : (1) la comparaison des performances des géométries en serpentin et en parallèle a été reportée par

plusieurs auteurs. Les résultats obtenus suggèrent que les performances électrochimiques des deux géométries dépendent des conditions de fonctionnement de la pile. Cependant, et pour la plupart des conditions, les meilleures performances ont été calculées pour la géométrie en serpentin ; (2) la géométrie en serpentin présenterait une distribution des réactants, de la densité de courant et de l'eau plus homogène que la géométrie en parallèle. Cela peut s'expliquer par la présence d'une perte de charge non négligeable.

Il est maintenant essentiel de rappeler que la grande majorité de ces études est basée sur la simulation numérique. Il est donc nécessaire de réaliser des études expérimentales pour pouvoir confirmer la justesse de leurs suggestions.

## 1.4 Position de nos travaux d'étude

### 1.4.1 Motivation

L'étude de la bibliographie met en évidence le rôle très important de la gestion de l'eau dans la PEMFC. Elle influence non seulement les performances mais aussi la durabilité de celle-ci. La compréhension de la gestion de l'eau est donc indispensable pour pouvoir améliorer le fonctionnement de la pile. Par différentes études, les mécanismes de transport de l'eau, les méthodes de caractérisation de la distribution de l'eau et l'impact de différents facteurs sur la gestion de l'eau, et donc les performances de la pile, ont été étudiés et développés. Cependant, de nombreux questionnements existent encore :

- En ce qui concerne la répartition de l'eau dans la PEMFC, plusieurs méthodes de caractérisation ont été développées. Quelle que soit la méthode utilisée, cette répartition d'eau est hétérogène dans l'épaisseur et dans le plan de la pile. Cependant, il existe très peu de résultats qui permettent de comparer ce paramètre dans les géométries en serpentin et en parallèle. De manière générale, les mesures *operando* rapportées en littérature sont réalisées pour des conditions de fonctionnement de la pile extrêmement variées et différentes les unes des autres. De plus, chaque méthode est potentiellement affectée par des erreurs de mesure d'origines différentes et plus ou moins sensibles à ces conditions de fonctionnement. Par conséquent, lorsqu'on regarde les résultats dans les détails, au-delà de la constatation générale de la distribution hétérogène de l'eau citée ci-dessus, ceux-ci apparaissent souvent contradictoires. Il est donc nécessaire de poursuivre ce type d'études (*operando*) pour accumuler d'avantage de données.



- Concernant l'impact de la géométrie des canaux de distribution des gaz sur le fonctionnement de la PEMFC, la plupart des études existantes sont des simulations numériques. La comparaison des géométries en serpentin et en parallèle suggère que les performances de la pile en serpentin devraient être meilleures que celles de la pile en parallèle. Cela est interprété par l'existence d'un lien entre la perte de charge et la distribution des réactants, de la densité de courant et de l'eau dans la pile. La perte de charge, plus importante dans la géométrie en serpentin, conduit aux flux transversaux sous les dents. La distribution des réactants, de la densité de courant et de l'eau devient donc plus homogène et la performance de la pile est ainsi améliorée. Cependant, ces résultats ne sont pas encore pleinement confirmés expérimentalement (très peu sont issus d'études expérimentales réalisées en parallèle et strictement dans les mêmes conditions de fonctionnement de la pile que celles adoptées pour la simulation numérique). L'utilisation des méthodes expérimentales *operando*, qui est en mesure de donner la distribution de la teneur en eau dans le système en fonctionnement, est indispensable pour confirmer définitivement les liens entre, les pertes de charge, la distribution du courant et enfin, les performances électrochimiques. De plus, il est légitime de penser que les études numériques restent affectées par l'absence d'une information clé : le réel état d'hydratation de la membrane dans les conditions de fonctionnement spécifique de la pile. Ce paramètre, quand il est pris en compte, est déduit des données issues de la littérature mais dans des conditions de fonctionnement qui peuvent être bien différentes de celles retenues pour la simulation. La connaissance du gradient d'eau local traversant l'épaisseur de la membrane est un des paramètres indispensables pour comprendre la redistribution de l'eau entre cathode et anode au sein de la pile et donc, au final, la distribution 3D de l'eau dans l'ensemble du système

#### **1.4.2 Démarche expérimentale**

Pour apporter des propositions de réponses à cette problématique, le manuscrit de thèse se divise en trois grandes parties :

- Une première partie est consacrée à étudier l'impact des différentes conditions de fonctionnement sur la répartition de l'eau et les performances de la pile en serpentin. La pile travaille, dans un premier temps, à la température ambiante et sous la pression atmosphérique. Différentes valeurs de l'humidité relative sont appliquées (0%, 10% et 20% HR). Les performances et le bilan matière de la pile à chaque valeur de l'humidité relative sont enregistrés en fonction de la densité de courant imposée. Les informations concernant la

distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane sont fournies par spectroscopie Raman confocale. Cette méthode nous permet de mesurer les profils d'eau au travers de l'épaisseur de la membrane dans le canal au centre de la surface active pour toutes les humidités relatives et densités de courant appliquées. Après avoir analysé les résultats, nous pourrions choisir la condition d'humidification des gaz la plus adaptée pour la poursuite de notre étude. Ce choix devra d'une part assurer le bon fonctionnement de la pile (meilleures performances possibles et absence de saturation des gaz à la sortie de la pile) et d'autre part, permettre l'enregistrement des profils d'eau par spectroscopie Raman (minimiser l'influence de la fluorescence). Par la suite et avec la valeur de l'humidité relative choisie, nous étudierons l'effet de la température de fonctionnement sur les performances et la répartition d'eau toujours dans la pile en serpentin. Les températures étudiées seront les suivantes : la température ambiante, 32°C, 50°C et 80°C. Les profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane seront enregistrés dans le canal et sous la dent au centre de la surface active.

- Une deuxième partie a pour objectif l'étude de l'effet des configurations des canaux de diffusion des gaz sur la répartition d'eau et les performances de la PEMFC. Dans un premier temps, la pile en parallèle fonctionnera dans les mêmes conditions que la pile en serpentin (valeur choisie de l'humidité relative et aux quatre températures). Les performances et le bilan matière de la pile en parallèle seront enregistrés. Les profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane seront mesurés dans le canal et sous la dent au centre de la surface active. L'analyse des résultats de la pile en parallèle dans les différentes conditions sera d'abord réalisée. Par la suite, les résultats des deux configurations (en serpentin et en parallèle) seront comparés. Cette confrontation nous permettra d'apporter notre contribution à la compréhension des liens existant entre la géométrie des canaux de distribution de gaz, la répartition d'eau et les performances de la PEMFC.

- Enfin, la troisième partie est axée sur la caractérisation de la distribution d'eau dans le plan de la pile en serpentin aux différentes températures (la température ambiante, 32°C, 50°C et 80°C). Le mode d'alimentation des gaz réactifs est en contre-flux. À l'aide de la spectroscopie Raman confocale, nous mesurerons les profils d'eau dans l'épaisseur de la membrane correspondant aux six positions se situant respectivement dans le canal et sous la dent, en entrée, au centre et à la sortie de la pile. Les profils d'eau obtenus nous permettront d'une part d'analyser l'évolution de la quantité d'eau moyenne dans la membrane, et d'autre part de tracer la répartition d'eau sur la surface de la membrane du côté cathodique et du côté anodique. L'effet de la température et du mode d'alimentation des gaz en contre-flux sur la répartition d'eau dans le plan de la pile sera enfin discuté.

En préambule à ces trois parties expérimentales, un chapitre expose les principes et les traitements des données des méthodes de caractérisation utilisées dans cette thèse. Ceux sont les mesures des performances électrochimiques, de la résistance de la pile, du bilan matière et des profils d'eau par spectroscopie Raman confocale.

## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord le montage de la pile à combustible et les éléments du banc de test. Les caractérisations expérimentales de la pile sont ensuite détaillées. Elles sont divisées en trois groupes :

- les mesures du bilan matière. Elles permettent de déterminer le débit d'eau en entrée et à la sortie de chaque électrode. Ces résultats sont indispensables pour comprendre la répartition d'eau globale/moyenne de la pile ;
- les mesures électrochimiques. Elles sont utilisées pour établir les courbes de polarisation et déterminer la résistance de la pile ;
- la micro-spectroscopie Raman *in-situ* permet de sonder la distribution locale de l'eau au sein de l'assemblage membrane-électrodes.

Nous détaillons le principe, les conditions des mesures expérimentales ainsi que l'exploitation des données de chaque méthode.

## 2.1 Montage de la pile à combustible et banc de test

### 2.1.1 Montage de la pile à combustible

La pile à combustible dans notre étude est une mono-cellule. Elle se compose de deux plaques mono-polaires, de deux cales d'épaisseurs incompressibles et d'un assemblage membrane-électrodes (AME). Les éléments de la mono-cellule sont présentés dans la Figure 2-1.

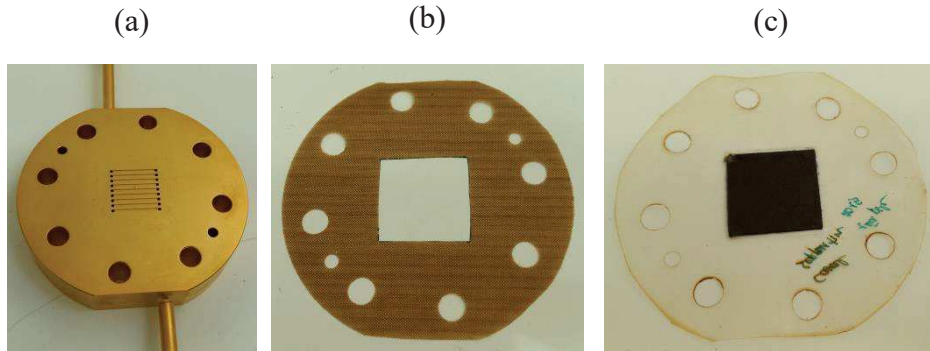


Figure 2-1 : Les éléments de la mono-cellule pile à combustible. (a) plaque mono-polaire, (b) cale d'épaisseur incompressible, et (c) assemblage membrane-électrode.

Les plaques mono-polaires sont conçues et fabriquées en acier inoxydable au laboratoire. Elles sont dorées pour améliorer le contact électrique et assurer une protection de l'acier contre la corrosion. Ces plaques servent à la fois à la collecte du courant électrique, à la distribution des gaz et au serrage mécanique de la pile. Dans cette étude, nous étudions deux configurations des canaux de distribution de gaz qui sont en serpentin et en parallèle. Par conséquent, dans chacune de ces plaques mono-polaires sont usinés un monocanal en serpentin ou plusieurs canaux en parallèles. Les deux plaques d'une mono-cellule ont la même géométrie pour les canaux de distribution des gaz. Le détail des paramètres géométriques de chaque configuration est illustré dans la Figure 2-2. Quelle que soit la configuration utilisée, l'épaisseur de la plaque mono-polaire est de 2 cm. La surface totale des canaux de distribution de gaz et des dents de collection de courant est estimée à  $4 \text{ cm}^2$  ( $2 \times 2 \text{ cm}$ ) ce qui forme la surface « active » de la pile. La largeur des canaux et des dents est de 1 et 1,2 mm, respectivement. La profondeur du canal est de 0,5 mm. Dans la géométrie en parallèle, la plaque mono-polaire contient 9 canaux d'alimentation et 8 dents de collection de courant. Dans la géométrie en serpentin, elle contient également 8 dents mais seulement un canal de distribution des gaz.

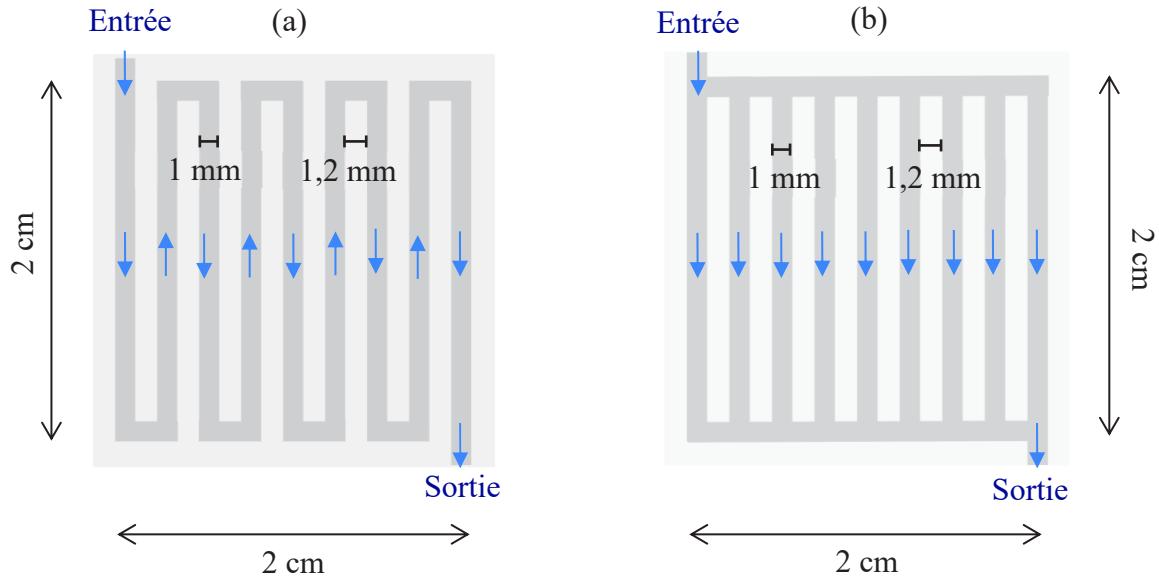


Figure 2-2 : Détail des paramètres géométriques de la configuration (a) en serpentin et (b) en parallèle.

Les électrodes utilisées sont de type Johnson-Matthey ( $0,4 \text{ mg de Pt par cm}^2$ ) et elles sont identiques pour l'anode et la cathode. Elles sont constituées de deux couches de natures différentes : une couche de diffusion des gaz en fibre de carbone, et une couche active (ou électrode) qui contient du platine enrobé de monomère et de poudre de carbone ce qui forme le point triple. L'épaisseur de l'électrode avant compression est de  $200 \mu\text{m}$ . Afin de couvrir totalement la surface des canaux et des dents, les électrodes sont découpées sous forme d'un carré de dimensions  $2,8 \times 2,8 \text{ cm}$ . Cette surface est plus grande que la surface considérée comme « active ». L'excès d'électrode par rapport à la surface des canaux et des dents, n'est pas une surface « travaillant », le phénomène de limitation au transport de masse est ici pleinement effectif.

Les cales d'épaisseur incompressibles sont en tissu de verre consolidé et imprégné de PTFE. Leur épaisseur est de  $140 \mu\text{m}$ . Elles sont ajoutées dans le montage de la pile pour permettre un parfait contact électrique entre la membrane et l'électrode d'une part, et la couche de diffusion des gaz et la plaque mono-polaire d'autre part, suite à une compression de l'électrode de l'ordre de 30%. Elles assurent aussi l'étanchéité du système. Les cales ont la même géométrie et la même surface que les plaques mono-polaires, avec en plus une découpe de  $3 \times 3 \text{ cm}$  en regard des canaux.

L'électrolyte est une membrane Nafion 115 dont l'épaisseur est d'environ  $125 \mu\text{m}$  et de masse équivalente  $1100 \text{ mg/eq}$ . La membrane n'a subi aucun prétraitement avant d'être

insérée dans la pile. Elle a été découpée suivant la même géométrie que les plaques mono-polaires.

Avant d'effectuer l'assemblage final de la pile, les deux électrodes (couche active sur couche de diffusion) sont tout d'abord collées sur les plaques mono-polaires avec la couche de diffusion contre les canaux de distribution de gaz. Les deux plaques sont ensuite assemblées sans la membrane et les cales, un trou de 400  $\mu\text{m}$  est percé au travers des deux électrodes. Ce trou permettra le passage du faisceau laser indispensable pour mener à bien les analyses par spectroscopie Raman confocale. La cellule est ensuite ouverte pour insérer la membrane et les cales entre les deux électrodes. L'ensemble de la cellule est enfin serré à 5 N.m en utilisant une clé dynamométrique et ensuite placé dans une étuve à 120°C pendant 1h pour assembler l'AME. Une fois la pile refroidie, elle est resserrée encore une fois à 5 N.m pour assurer une parfaite étanchéité hydraulique. Elle est ensuite connectée au banc d'essai pour tester son fonctionnement.

### **2.1.2 Banc de test du fonctionnement de la pile à combustible**

Le banc d'essai est un système gérant l'alimentation en gaz réactifs de la pile. Il permet d'une part d'envoyer des gaz dans la pile et d'autre part de mesurer et de contrôler tous les paramètres concernant le bilan matière. Le banc d'essai dans notre étude a été conçu au laboratoire et comporte deux lignes de gaz qui alimentent chacune soit la cathode, soit l'anode de la pile (Figure 2-3).

Les deux lignes de gaz sont strictement identiques, mis à part le débit total atteignable, qui dépend directement des débits maximum de chaque débitmètre et sont entièrement gérés par un logiciel spécifique. Une ligne est alimentée soit par de l'azote soit par le gaz réactif ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), les deux types de gaz sont disponibles en permanence. Le choix pour une ligne entre les deux types de gaz se fait par l'intermédiaire d'une vanne trois voies en façade du pilote. L'admission et la régulation en débit s'effectuent au moyen de deux débitmètres massiques de marque Brooks SLA5850. Un des débitmètres envoie le gaz dans un bulleur thermostaté (de la température ambiante jusqu'à 80°C). Le gaz en sortie du bulleur est donc saturé en vapeur d'eau. L'autre débitmètre fournit un gaz de même nature mais parfaitement sec. Ces deux flux gazeux sont ensuite mélangés. Le rapport des débits de gaz sec et humide permet de contrôler le taux d'humidité du mélange. Le bulleur est thermostaté par l'intermédiaire d'un cordon chauffant piloté par un régulateur Chauvin-Arnoux modèle statop 24-60. Un serpentín entourant le bulleur, dans lequel circule de l'eau du réseau à température ambiante (débit

contrôlé par une vanne de réglage) sert de source froide pour atteindre une bonne stabilité en température.

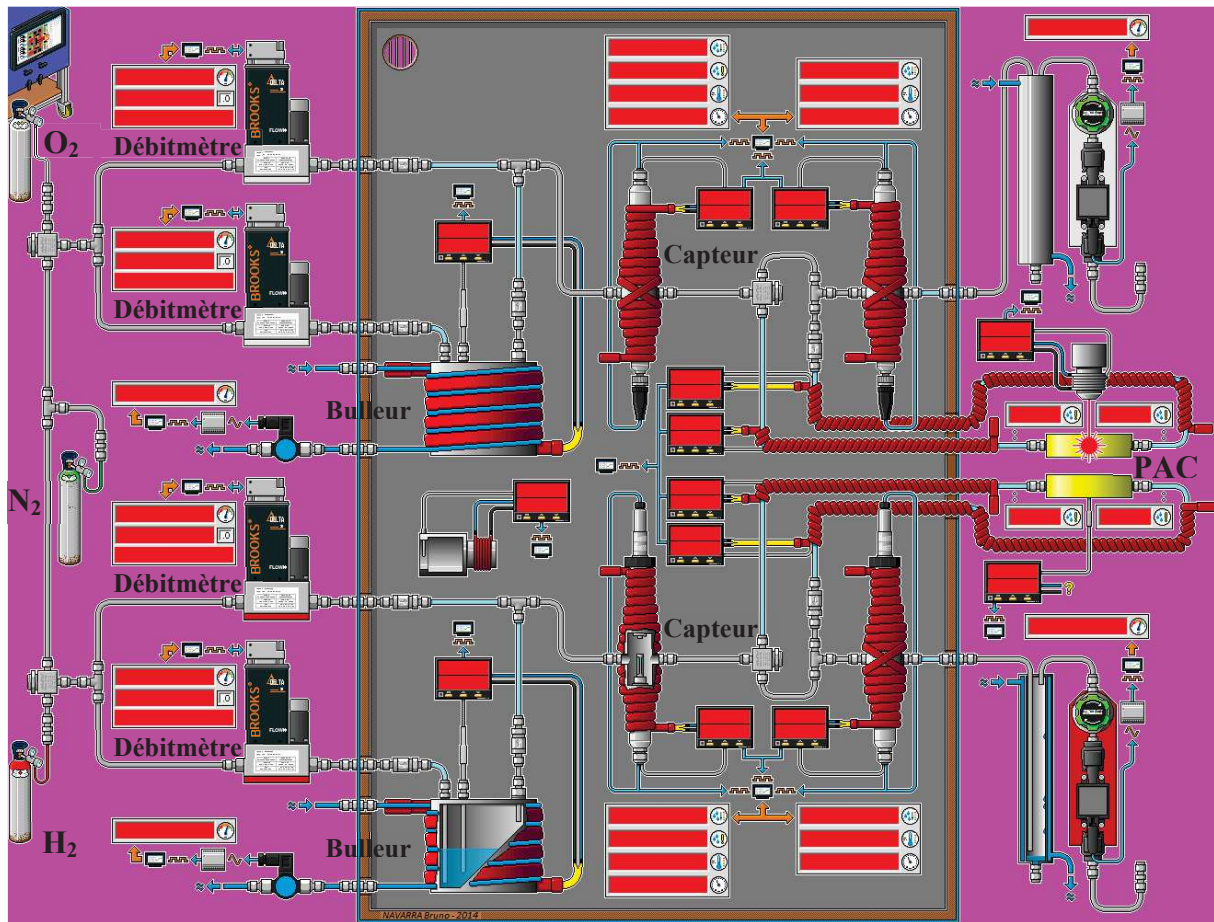


Figure 2-3 : Représentation schématique des éléments du banc de test de la pile à combustible.

Après le té de mélange, les caractéristiques Humidité relative (%), Température (°C) et Pression (mbar) sont mesurées et enregistrées. Les capteurs d'humidité relative (sonde Rotronic) et de pression (capteur numérique Keller) sont positionnés dans une mini enceinte régulée en température par un statop 24-60. Les gaz sont envoyés à la pile et ensuite récupérés par l'intermédiaire de tube semi-souple en téflon calorifugé dont la température est régulée par des cordons chauffants pilotés par des statop 24-60. La température de la pile est régulée par un cordon chauffant piloté toujours par un statop 24-60. Les caractéristiques des gaz en sortie de process (Humidité relative, Température et Pression) sont mesurées et enregistrées par un système identique à celui disposé en amont du process. En sortie du pilote de gestion des gaz et sur chaque ligne sont positionnés un condenseur à double enveloppe refroidi par de l'eau du réseau à température ambiante ainsi qu'un déverseur manuel permettant de réguler la pression



de sortie du process. L'enceinte du pilote de gestion des gaz est aussi régulée en température pour éviter l'apparition de point froid. Chaque ligne possède donc et dans l'ordre :

- deux débitmètres massiques Brooks positionnés à l'extérieur du pilote ;
- un bulleur avec sa gestion de température ;
- deux dispositifs de mesure d'humidité relative et de pression avec leurs gestions de température indépendantes ;
- une sortie (vers la pile) et une entrée (venant de la pile) sur lesquelles sont raccordées les lignes souples d'alimentation de la pile avec leurs gestions de température indépendantes ;
- un condenseur refroidi à l'eau du réseau ;
- un déverseur.

De plus, un système de vanne et de clapet anti-retour offre la possibilité de créer un by-pass permettant d'isoler la pile et de préparer les gaz de façon indépendante.

À chaque température de fonctionnement de la pile, l'enceinte du pilote est chauffée à la même valeur. La température des capteurs et des tuyaux de gaz est supérieure de 5°C à celle de la pile. La température des bulleurs doit être inférieure à celle de l'enceinte du pilote. Ces conditions de température ont pour but d'éviter toute condensation dans le pilote ce qui pourrait donner des valeurs inexacts du bilan de la matière.

## 2.2 Mesures du bilan matière

Les mesures du bilan matière sont indispensables pour estimer et comprendre le transport global de l'eau dans la pile à combustible et elles peuvent être reliées aux résultats électrochimiques. Grâce au banc de test, nous pouvons obtenir les paramètres suivants : le débit des gaz envoyé à chaque électrode de la pile, l'humidité relative et la pression des gaz en entrée et à la sortie de la pile, et enfin la température de fonctionnement de la pile. Ces paramètres vont nous permettre de calculer le débit molaire de l'eau envoyé et récupéré à chaque électrode de la pile :

Nous avons :

$$x_{eau} = \frac{n_{eau}}{n_{total}} = \frac{n_{eau}}{n_{eau} + n_{gaz}} = \frac{\frac{n_{eau}}{t}}{\frac{n_{eau}}{t} + \frac{n_{gaz}}{t}} = \frac{D_{eau}}{D_{eau} + D_{gaz}} \quad (2.1)$$

Donc :

$$D_{eau} = \frac{D_{gaz} \times x_{eau}}{1 - x_{eau}} \quad (2.2)$$

Où :

$x_{eau}$  : fraction molaire de l'eau ;

$n_{eau}$  : nombre de mole d'eau, en mol ;

$n_{gaz}$  : nombre de mole de gaz, en mol ;

$D_{eau}$  : débit molaire de l'eau, en mol/s ;

$D_{gaz}$  : débit molaire du gaz, en mol/s ;

- La fraction molaire de l'eau peut être déterminée par la formule suivante :

$$x_{eau} = \frac{P_{eau}}{P_{total}} = \frac{P_{vapeur-eau}^{partielle}}{P_{mesurée}} \quad (2.3)$$

L'humidité relative ( $HR$ ) est définie par le rapport entre la pression partielle de la vapeur d'eau et la pression de vapeur saturante à la même température :

$$HR (\%) = \frac{P_{vapeur-eau}^{partielle}}{P_{eau}^{sat(T)}} \times 100 \quad (2.4)$$

Donc :

$$P_{vapeur-eau}^{partielle} = \frac{HR \times P_{eau}^{sat(T)}}{100} \quad (2.5)$$

En remplaçant la formule (2.5) dans la formule (2.3), nous obtenons :

$$x_{eau} = \frac{HR \times P_{eau}^{sat(T)}}{P_{mesurée} \times 100} \quad (2.6)$$

Où :

$P_{eau} = P_{vapeur-eau}^{partielle}$  : pression partielle de l'eau, en Pa ;

$P_{total} = P_{mesurée}$  : pression totale de l'eau et du gaz mesurée par le capteur, en Pa ;

$HR$  : humidité relative mesurée à la température  $T$  de la pile, en % ;

$P_{eau}^{sat(T)}$  : pression de vapeur saturante à la température  $T$  de la pile, en Pa.

- Le débit molaire de gaz est déterminé par la formule suivante:

$$PV = nRT \rightarrow \frac{PV}{t} = \frac{nRT}{t} \quad (2.7)$$

Donc :

$$D_{gaz} = \frac{n}{t} = \frac{P \frac{V}{t}}{RT} \quad (2.8)$$

Avec :

$P$  : pression d'étalonnage du débitmètre, 101300 Pa ;

$V$  : volume de gaz envoyé dans la pile, en  $m^3$  ;

$n$  : nombre de mole de gaz envoyé dans la pile, en mol ;

$R$  : constante de gaz parfait, en J/mol/K ;

$T$  : température d'étalonnage du débitmètre, en K ;

$\frac{V}{t}$  : débit volumique de gaz mesuré par débitmètre, en  $m^3/s$  ;

$\frac{n}{t}$  : débit molaire de gaz envoyé dans la pile, en mol/s ;

Une fois calculé  $x_{eau}$  par la formule (2.6) et  $D_{gaz}$  par la formule (2.8) et remplacé dans la formule (2.2), nous obtenons le débit molaire d'eau. Pour les paramètres : pression,  $HR$ , et débit de gaz, il existe quatre groupes de valeurs qui correspondent à l'entrée de la cathode, à l'entrée de l'anode, à la sortie de l'anode et à la sortie de cathode. Donc, pour calculer le débit molaire d'eau en entrée ou à la sortie de chaque électrode, il faut utiliser le groupe de valeurs correspondant.

Afin de simplifier l'interprétation des données du bilan matière dans les chapitres expérimentaux, nous allons utiliser la notion de « supplément d'eau » ou flux d'eau supplémentaire qui est définie comme étant le rapport entre la différence du débit molaire de l'eau à la sortie et à l'entrée d'une électrode et la surface active de la pile :

$$\text{Supplément d'eau}^{cathode} = \frac{D_{eau,sortie}^{cathode} - D_{eau,entrée}^{cathode}}{S_{active}} \quad (2.9)$$

$$\text{Supplément d'eau}^{anode} = \frac{D_{eau,sortie}^{anode} - D_{eau,entrée}^{anode}}{S_{active}} \quad (2.10)$$

Le rapport entre le supplément d'eau à chaque électrode et le flux molaire de l'eau formée par voie électrochimique est ensuite étudié :

$$R^{cathode} = \frac{\text{Supplément d'eau}^{cathode}}{J_{eau}^{électrochimique}} \quad (2.11)$$

$$R^{anode} = \frac{\text{Supplément d'eau}^{anode}}{J_{eau}^{électrochimique}} \quad (2.12)$$

Où :

$$J_{eau}^{électrochimique} = \frac{I}{2F \times S_{active}} \quad (2.13)$$

Avec :

$I$  : courant imposé sur toute la surface active de la pile, en A ;

$F$  : constante de Faraday, 94672 C/mol ;

$S_{active}$  : surface active de la pile.

Si l'eau formée par la réaction électrochimique est totalement évacuée de la pile, la somme du rapport à la cathode et à l'anode doit être égale à 1.

## 2.3 Caractérisations électrochimiques

Les propriétés électrochimiques de la pile à combustible sont caractérisées par les courbes de polarisation et par la spectroscopie d'impédance électrochimique. Dans les paragraphes suivants, nous présentons le principe de ces caractérisations et les conditions de mesure expérimentales.

### 2.3.1 Introduction des méthodes de caractérisation électrochimique

#### 2.3.1.1 Courbe de polarisation

La courbe de polarisation est la représentation graphique de la réponse courant versus tension. Il s'agit du test électrochimique standard pour évaluer les performances de la pile à combustible. La courbe de polarisation est obtenue en enregistrant la tension de la pile en faisant varier la densité de courant, ou inversement en mesurant le courant produit aux différentes tensions [212]. La Figure 2-4 présente un exemple de la courbe de polarisation.

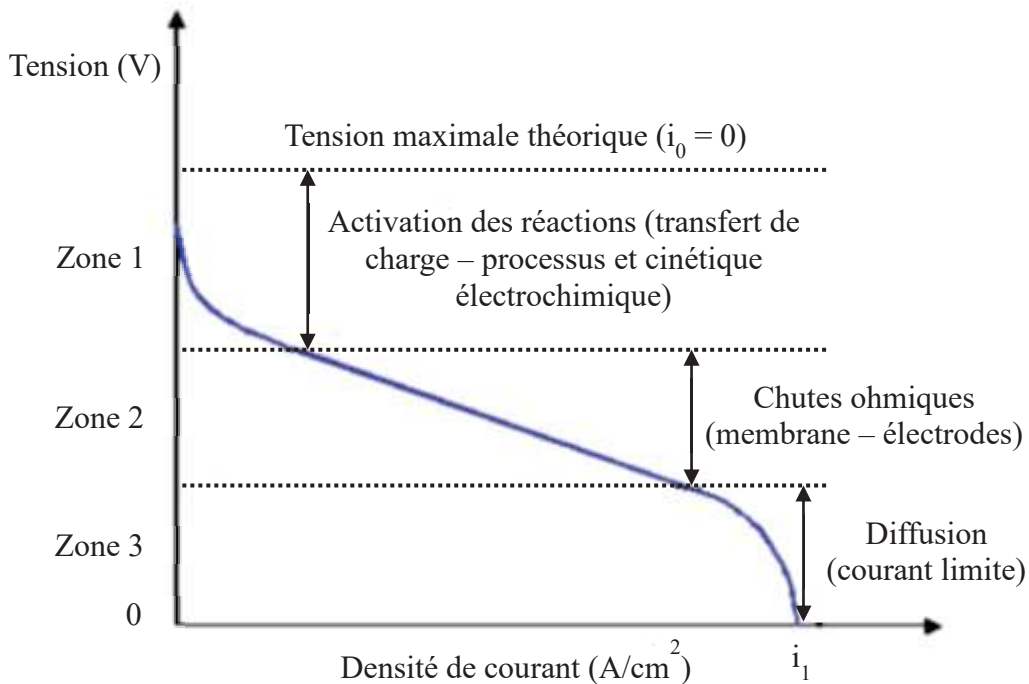


Figure 2-4 : Exemple d'une courbe de polarisation de la pile à combustible.

La courbe de polarisation comporte en général trois parties principales, et la signification de chaque partie a été bien détaillée dans la littérature [5, 212-215]. La zone 1, aux plus faibles densités de courant, correspond à une forte chute de tension avec l'augmentation de la densité de courant. Cette perte provient de l'énergie d'activation nécessaire à la mise en place des réactions électrochimiques aux électrodes. Cette énergie dépend de l'activité des espèces impliquées dans les réactions, et principalement, des pressions partielles des réactifs et des produits, de l'activité du catalyseur et de la microstructure des électrodes [5]. La cinétique de réduction de l'oxygène étant très lente, elle contribue en majorité à la diminution de la tension [212, 214]. La zone 2, aux valeurs intermédiaires de la densité de courant, correspond principalement à la chute ohmique induite par l'ensemble des résistances des différents éléments de la pile (électrodes, plaques mono ou bipolaires, circuit extérieur), mais aussi et surtout de l'électrolyte [212]. Cette partie est quasi-linéaire, en accord avec la loi d'Ohm. Les pertes ohmiques dépendent de la sélection des matériaux, de l'état d'hydratation de l'électrolyte et de la température [5]. La zone 3 se situe aux valeurs les plus élevées de la densité de courant, ici les contraintes au transport de masse sont prépondérantes. Ces contraintes sont dues aux limitations du transport des gaz réactifs dans la structure poreuse des couches de diffusion et catalytiques impliquant une polarisation de concentration. Ces pertes dépendent fortement de la densité de courant, de l'activité du réactif et de la structure de l'électrode [5]. La tension de la pile chute alors très rapidement.

La courbe de polarisation est un outil très important pour la caractérisation d'une pile à combustible. L'établissement de ces courbes pour une même pile à combustible et pour différentes conditions de fonctionnement montre les effets de celles-ci sur les performances [214]. Donc, l'analyse d'une courbe de polarisation fournit des informations essentielles sur les conditions opératoires optimales nécessaires pour une application particulière. Il faut souligner que les informations obtenues par les courbes de polarisation correspondent à la réponse globale et donc moyenne de l'ensemble des éléments de la pile. Elles ne peuvent que difficilement renseigner sur la performance d'un élément de la pile en particulier (membrane, électrodes, etc.), d'autant que le fonctionnement de la pile est hétérogène dans le plan et dans l'épaisseur de l'assemblage membrane électrode. Donc, des méthodes complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre le comportement de la pile à combustible. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'étudier la résistance du système en s'affranchissant des phénomènes de polarisation liés au transport de charge/matière.

### 2.3.1.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Dans la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), le système à étudier est excité par un signal sinusoïdal de courant (ou de tension), (de faible amplitude et à fréquence connue) superposé au courant nominal (ou tension nominale). La réponse en tension (ou en courant) est enregistrée en fonction de la fréquence perturbatrice [83, 212, 216-219]. Une représentation est donnée sur la Figure 2-5.

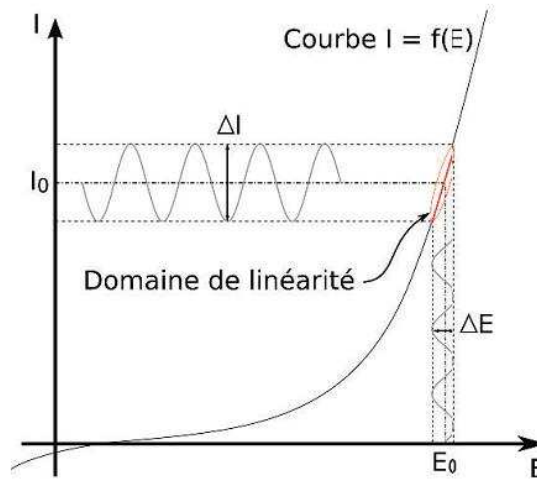


Figure 2-5 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique [218].

L'impédance électrochimique est définie comme le rapport entre la tension aux bornes du système et le courant traversant celui-ci. Ce rapport peut s'exprimer sous la forme d'un nombre complexe [83, 216, 218] :

$$Z(\omega) = \left| \frac{\Delta E}{\Delta I} \right| \cdot e^{j\Phi(\omega)} = \text{Re}(Z(\omega)) + j\text{Im}(Z(\omega)) \quad (2.14)$$

Où  $\omega = 2\pi f$  avec  $\omega$  la vitesse angulaire en  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $f$  la fréquence en Hz.

Cette impédance complexe peut être enregistrée en chaque point de fonctionnement (couple courant/tension) en faisant varier  $\omega$ . Le résultat obtenu peut être classiquement représenté selon deux modes : le mode de Bode et/ou le mode de Nyquist [212, 217, 218]. Dans un diagramme de Bode, l'amplitude et la phase de l'impédance sont tracées en fonction de la fréquence alors que, dans un diagramme de Nyquist, la partie imaginaire de l'impédance est tracée par rapport à la partie réelle pour chaque fréquence. Parmi ces deux modes de présentation, le mode de Nyquist est le plus utilisé [217]. La Figure 2-6 présente un exemple de spectre d'impédance sous la forme de Nyquist obtenu dans notre étude.

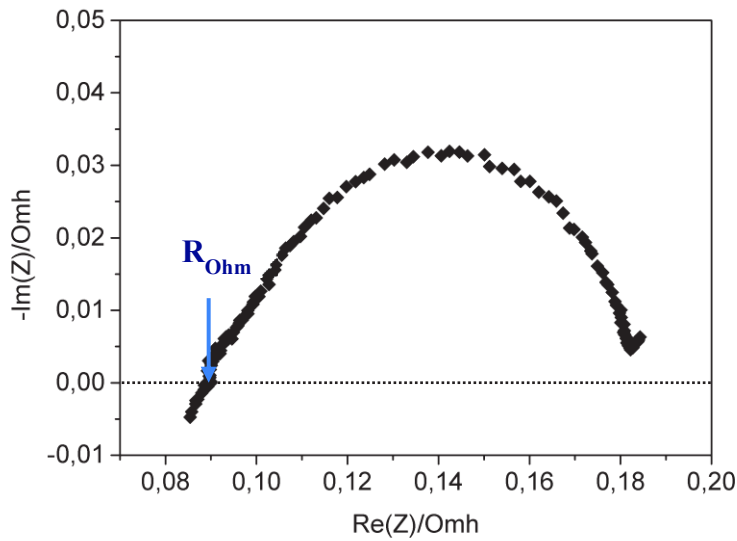


Figure 2-6 : Exemple d'un spectre d'impédance de la pile à combustible sous la forme Nyquist, obtenu à  $32^{\circ}\text{C}$ ,  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $HR_{\text{Oxygène}} = HR_{\text{Hydrogène}} = 20\%$ , stœchiométrie de  $\text{H}_2/\text{O}_2 = 25/100$ .

Dans ce diagramme la valeur  $R_{\text{ohm}}$  est définie comme la valeur que prend la partie réelle de l'impédance  $Z$  quand la valeur de la partie imaginaire est nulle.  $R_{\text{ohm}}$  est attribuée à la somme des résistances ioniques de la membrane, des résistances électroniques des électrodes, des résistances des plaques bipolaires, et des résistances de contacts dans la pile (entre le collecteur de courant et la couche de diffusion d'une part et, entre la couche de diffusion et la couche active d'autre part) [220]. Ces trois dernières contributions étant souvent négligeables.  $R_{\text{ohm}}$  peut donc être considéré comme une grandeur caractéristique de la résistivité (ou conductivité, voir annexe 1) de l'électrolyte dans la pile [212]. Il est donc possible d'estimer le taux d'hydratation moyen de l'ionomère via les spectres d'impédance.

La spectroscopie d'impédance électrochimique peut être utilisée pour caractériser *in situ* ou *ex situ* la pile à combustible [219] avec une perturbation minimale du système [176]. Les résultats obtenus nous permettent : (1) d'identifier les contributions individuelles des différents éléments à la perte totale de performance de la pile ; (2) de suivre la variation de la résistance ohmique interne qui dépend de la conductivité de la membrane et de quantifier les pertes induites par le transfert de charge et par le transport des réactifs dans les électrodes [219, 221, 222].

### 2.3.2 Conditions expérimentales

Les tests électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat VMP3B-10, 10A/20V, SP-150 de la société Biologic. Tout d'abord, la pile à combustible est démarrée soit en imposant une tension constante et en enregistrant du courant de réponse (chronoampérométrie à tension constante) soit en variant le courant délivré et en enregistrant de la tension de réponse (galvanodynamique). Le mode utilisé est fonction de la configuration des canaux de distribution des gaz étudiée. Ensuite, les courbes de polarisation sont établies point par point à l'aide de la chronopotentiométrie à courant constant. À chaque point de la courbe, les mesures de la SIE sont aussi réalisées.

#### 2.3.2.1 Démarrage de la pile

Suite à la procédure d'assemblage de l'AME, compression et étuve pendant une heure à 120°C, la membrane de la pile est pratiquement sèche. Pour un fonctionnement correct de la pile il faut donc d'abord humidifier la membrane ou l'assemblage membrane/électrodes et ensuite démarrer la pile. Comme nous l'avons indiqué dans la partie 2.1.1 de ce chapitre, nous utilisons deux configurations des canaux de distribution des gaz qui sont soit en serpentins, soit en parallèle. En raison de leurs comportements différents, ces deux types de pile sont démarrés en utilisant des protocoles différents.

(1) Les piles présentant des canaux dont la géométrie est en serpentins, dites « piles en serpentins » sont démarrées en utilisant le protocole basé sur la chronoampérométrie à tension constante : après avoir purgé la pile et le banc de test avec de l'azote, les gaz réactifs sont envoyés dans le système en mode « contre-flux ». Les débits, pour les gaz réactifs, sont les suivants :  $D_{O_2} = 416$  ml/min et  $D_{H_2} = 208$  ml/min. Ces valeurs correspondent aux débits nécessaires pour délivrer un courant de 1200 mA lorsque la stœchiométrie des gaz  $H_2/O_2$  est de 25/100. L'humidité relative des gaz est fixée à 20% en entrée de cellule. C'est la valeur maximale que nous pouvons envoyer dans cette configuration à la température ambiante pour que les  $HR$  à la sortie ne dépassent pas 100%. La membrane s'hydrate et s'équilibre en eau sous ce flux de gaz hydraté pendant 20 minutes. Ensuite, un potentiel constant de 0,2 V est imposé à la pile. Le courant délivré est mesuré et enregistré. Ce courant augmente de 0 à 1200 mA, ce qui correspond à une densité de courant maximale de 300 mA/cm<sup>2</sup>. Nous avons choisi cette valeur limite car avec des cellules similaires, les études précédentes ont obtenu cette valeur maximale. Lorsque cette valeur limite est atteinte, nous commençons à tracer la courbe de polarisation.



(2) Les piles présentant des canaux dont la géométrie est en parallèle sont démarrées en mode galvanodynamique. Comme les piles en serpentins, après avoir été purgées avec de l'azote, les gaz actifs sont envoyés dans la pile en mode contre-flux. Les débits de gaz sont les mêmes  $D_{O_2} = 416$  ml/min,  $D_{H_2} = 208$  ml/min mais les valeurs de l' $HR$  en entrée sont plus importantes :  $HR_{E-C} \sim 54$  %,  $HR_{E-A} \sim 35$  %. En effet, nous rencontrons souvent un problème de condensation dans cette pile aux basses températures. Si de la vapeur d'eau se condense au cours du cycle de démarrage, l'expérience doit être arrêtée et le système doit être entièrement séché avant une nouvelle tentative. Donc, il est indispensable de choisir une procédure de démarrage limitant l'apparition de ce problème. Des tests préalables nous ont permis de déterminer les valeurs de l' $HR$  à la sortie de la pile lorsqu'elle fonctionne à la température ambiante et à 1200 mA soit :  $HR_{S-C} \sim 52$  %,  $HR_{S-A} \sim 40$  %. Nous décidons d'imposer ce même état d'hydratation à la pile au début du démarrage. Les humidités relatives ( $HR_{E-C} \sim 54$  %,  $HR_{E-A} \sim 35$  %) sont pilotées en entrée pour obtenir les valeurs en sortie ( $HR_{S-C} \sim 52$  %,  $HR_{S-A} \sim 40$  %). Une fois les valeurs de l' $HR$  stables, la galvanodynamique est appliquée. Elle repose sur le contrôle de la vitesse du courant délivré par la pile,  $dI/dt = 0,2$  mA/s et  $I$  varie entre 0 et 1200 mA et sur l'enregistrement de la tension obtenue en réponse. Lorsque le courant délivré augmente, les  $HR$  à la sortie augmentent aussi. Les valeurs de l' $HR$  en entrée sont ajustées automatiquement pour conserver toujours les valeurs  $HR_{S-C} \sim 52$  %,  $HR_{S-A} \sim 40$  % en sortie de pile. Quand le courant atteint 1200 mA, les  $HR$  en entrée de la pile sont alors fixées à 20% et la courbe de polarisation est enregistrée pour cette condition d'humidification des gaz.

### 2.3.2.2 Enregistrement des courbes de polarisation

Les courbes de polarisation pour les deux configurations sont tracées en utilisant la chronopotentiométrie à courant constant. Les différentes valeurs de la densité de courant qui sont imposées à la pile et les valeurs de la réponse en tension sont enregistrées. Les gaz réactifs sont admis dans la pile sous une pression telle qu'en sortie du système ils se retrouvent à la pression atmosphérique, ceci après la perte de charge induite par la géométrie des canaux de distribution des gaz. Les pressions en entrée, anode et cathode, sont enregistrées et dépendent directement de la géométrie des canaux de distribution, en serpentins ou en parallèle, de la nature du gaz et plus particulièrement de sa viscosité, et du débit imposé. La stœchiométrie est constante et égale à 25/100 (25 fois plus de  $H_2$  et 100 fois plus d' $O_2$  par rapport à la quantité nécessaire pour la réaction). Cette valeur importante de la stœchiométrie des gaz est utilisée afin de pouvoir considérer que la concentration des gaz réactifs reste

pratiquement constante de l'entrée à la sortie de la pile. Les valeurs de densité de courant et les débits de gaz correspondants sont détaillés dans le Tableau 2-1. Un exemple des valeurs de perte de charge est aussi présenté.

Tableau 2-1 : Les valeurs de courant appliquées à la pile, les débits de gaz réactifs correspondants et un exemple des valeurs de la pression des gaz en entrée de la pile.

Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	Débit O <sub>2</sub> (ml/min)	Débit H <sub>2</sub> (ml/min)	Perte de charge pour la pile en serpentin		Perte de charge pour la pile en parallèle	
			$P_{O_2}^{entrée}$ (mbar)	$P_{H_2}^{entrée}$ (mbar)	$P_{O_2}^{entrée}$ (mbar)	$P_{H_2}^{entrée}$ (mbar)
300	416	208	149,70	40,96	11,98	13,28
250	348	174	110,00	35,22		
200	279	139	90,02	29,52	11,84	11,56
150	209	104	63,43	23,71	10,85	10,45
100	139	70	42,53	18,00	9,86	9,13
50	70	35	23,76	11,87	8,76	7,55
25	35	17	15,84	8,50	8,77	6,45

Les courbes de polarisation sont enregistrées à différentes températures : ~25°C (température ambiante sans régulation), 32°C, 50°C et 80°C. Pour la pile en serpentin, différentes valeurs de l'humidité relative sont étudiées : 0%, 10%, 20%. Dans la pile en parallèle, seulement la valeur de 20% HR est étudiée. Les détails concernant les conditions de fonctionnement de chaque configuration seront présentés dans les chapitres de résultats. Chaque point de mesure de la courbe de polarisation est fait en attendant les conditions stationnaires (valeur stable de l'HR en sortie et de la tension), ce qui correspond en moyenne à 30 min pour chaque mesure chronopotentiométrique.

### 2.3.2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les spectres d'impédance sont enregistrés aux mêmes valeurs de densité de courant (25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 mA/cm<sup>2</sup>) que celles utilisées pour la courbe de polarisation. Une fois le système à l'état stationnaire, la mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique est effectuée. Afin de ne pas perturber les mesures de gradient d'eau par spectroscopie Raman, les mesures de SIE viennent après, soit dans notre cas après 90 minutes de fonctionnement en mode chronopotentiométrique à courant constant. Chaque mesure est effectuée sur une même gamme de fréquence, entre 50 kHz et 0,2 Hz, avec 10 points par

décade. À chaque valeur de courant imposée, deux spectres SIE au minimum sont enregistrés. La valeur de la résistance ohmique  $R_{Ohm}$  de chaque spectre est la valeur de la partie réelle à haute fréquence lorsque la partie imaginaire est égale à 0 (Figure 2-6). Ensuite, la valeur  $R_{Ohm}$  moyenne des deux spectres sera utilisée pour la discussion.

## 2.4 Micro-spectroscopie Raman confocale

Les caractérisations électrochimiques et les mesures nécessaires au calcul du bilan matière sont indispensables pour la compréhension du fonctionnement de la pile à combustible. Cependant, ce sont des mesures à l'échelle macroscopique et elles ne peuvent fournir que des informations globales ou moyennes concernant le système. Les informations relatives à la distribution locale de l'eau ne peuvent pas être obtenues. C'est pourquoi une autre méthode est nécessairement utilisée afin de déterminer comment se distribue l'eau dans la pile à combustible. Dans le chapitre 1, une introduction aux différentes méthodes permettant de visualiser la répartition de l'eau a été présentée [48, 87-89]. Chaque méthode a ses avantages et ses limitations. Nous choisissons la  $\mu$ -spectroscopie Raman Confocale pour deux raisons : (1) cette technique a une bonne résolution spatiale (de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$ ) et temporelle (de l'ordre de quelques minutes) [156-158, 223, 224] ; (2) c'est une méthode sensible, non invasive, non destructive et puissante pour la mesure directe et simultanée des compositions chimiques et de la teneur en eau. Elle permet ainsi d'établir *in situ* et *operando* des profils d'eau au travers de l'épaisseur de la membrane [89, 159, 160, 164, 223, 225-228]. Dans les paragraphes suivants, nous détaillons le principe de la méthode, la configuration expérimentale de la pile à combustible, et le traitement des données pour obtenir ces profils d'eau.

### 2.4.1 Principe de la Micro-spectroscopie Raman Confocale et configuration expérimentale

Le principe de la spectroscopie Raman est donné dans l'annexe 2. Nous allons développer ici seulement la partie technique (géométrie, optique et mécanique) spécifique à notre étude.

La micro-spectroscopie Raman confocale est basée sur la focalisation d'un faisceau laser exciteur dans un petit volume (de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}^3$ ) de l'échantillon et sur l'analyse de la diffusion inélastique provenant de ce volume. La diffusion Raman issue de ce petit volume contient des informations structurales, qualitatives et quantitatives. Le volume sondé peut être estimé par la relation suivante :

$$V = \pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 \Delta z \quad (2.15)$$

Avec :

$d$  : diamètre du point de focalisation ;

$\Delta z$  : résolution axiale.

Le diamètre du point de focalisation et la résolution axiale sont définis comme suit :

$$d = \frac{1,22\lambda_{ex}}{ON} \text{ et } \Delta z = \frac{\pm 4,4n\lambda_{ex}}{2\pi(ON)^2} \quad (2.16)$$

Avec :

$\lambda_{ex}$  : longueur d'onde excitatrice du laser ;

ON : ouverture numérique de l'objectif ;

$n$  : rapport de l'indice optique du matériau sur l'indice optique du milieu extérieur.

Le volume sondé dépend alors de la différence entre l'indice optique du matériau et du milieu environnant, de la source lumineuse et de l'objectif utilisé pour les acquisitions. Ces éléments sont identiques pour toutes les mesures dans notre étude, donc le volume sondé est considéré comme constant. Physiquement, ce volume est à une position spatiale fixe. Pour acquérir une cartographie au travers l'épaisseur de la membrane, c'est l'échantillon qui est déplacé par rapport à cette position. La cellule est donc placée sur une platine à micro-déplacement contrôlée selon les trois axes.

Afin de réaliser des analyses par spectroscopie Raman, la pile à combustible a été spécialement conçue (Figure 2-7 (a)). Un trou de 1 mm de diamètre a été prévu au milieu de la plaque supérieure. Dans notre étude se sera toujours la cathode de la pile. Ce trou est ensuite élargi vers l'extérieur de la plaque pour dégager la place suffisante et nécessaire à un positionnement correct de l'objectif par rapport à la membrane. Le passage optique est perpendiculaire à la surface active de la pile. L'étanchéité aux gaz est assurée par une lamelle de verre optique, par un joint compressible et par une bague de serrage. Le faisceau laser est focalisé sur la surface de la membrane grâce à un trou de 0,4 mm de diamètre creusé au travers des électrodes, en correspondance du passage optique (Figure 2-7 (b) et (c)). Plusieurs positions dans la pile ont été sondées et leurs détails seront présentés dans les chapitres suivants (Figure 2-7 (d)).

La pile est placée sur une platine à micro-déplacement contrôlé selon les trois axes x, y et z. Le couplage entre l'échantillon et le spectromètre est réalisé à l'aide d'un objectif de marque Leica, x50, Fluotar d'ouverture numérique 0,55 et possédant une distance de travail

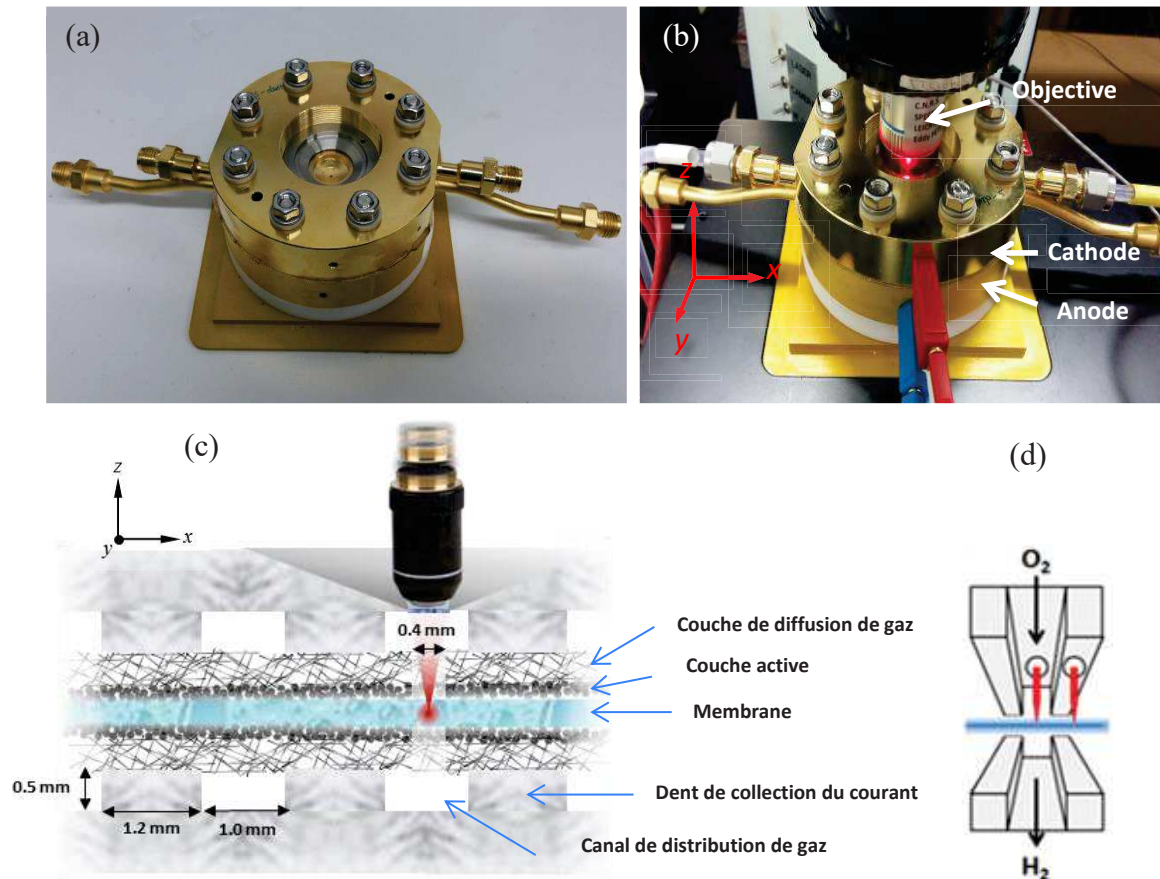


Figure 2-7 : (a) Image de la mono-cellule conçue pour les mesures utilisant la  $\mu$  spectroscopie Raman confocale, (b) image de la cellule en fonctionnement et sous le microscope Raman, (c) illustration de la focalisation du laser sur la surface de la membrane et (d) des deux ouvertures permettant l'acquisition des spectres Raman dans le canal de distribution des gaz et entre les dents de collection de courant.

de 8 mm qui est suffisante pour sonder toute l'épaisseur de la membrane. Pour les expériences à haute « température » (50°C et 80°C), l'objectif est équipé d'un système de refroidissement afin d'éviter une surchauffe pouvant l'endommager irréversiblement. La température de travail maximale de l'objectif est de 40°C. Le spectromètre utilisé est un Labram 1B (Jobin-Yvon S.A., Horiba, France), équipé d'un réseau holographique (300 traits/mm) et d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi par un double effet Peltier. Ce CCD présente une définition de 1024 sur 256 pixels. La résolution spectrale est d'environ  $6 \text{ cm}^{-1}$ . La source d'excitation est un laser Ar-Kr et la raie d'émission utilisée pour l'excitation des échantillons est à une longueur d'onde de 647,1 nm. Afin d'éviter d'une part d'endommager la membrane, et d'autre part d'avoir suffisamment de signal diffusé, la puissance du laser est régulée à 40 mW. La pile est déplacée verticalement selon l'axe z par incréments réguliers. Le point de focalisation fixe se trouve successivement dans la partie au-dessus de la membrane puis dans la membrane pour finir dans la partie en dessous de la membrane. La distance entre

deux positions successives est de 1  $\mu\text{m}$ . À chaque position sondée, un spectre est enregistré. Pour éviter l'échauffement local par le spot laser, le temps d'exposition à chaque position est limité à 1 seconde. Le regroupement des spectres enregistrés aux différentes positions représente une cartographie (Figure 2-8). Typiquement, une cartographie comprend une série d'environ 220 spectres (cela dépend de l'épaisseur de la membrane et donc de l'hydratation du matériau) collectée au travers du système gaz/membrane/gaz. Une fois l'état stationnaire électrochimique atteint (paramètres de fonctionnement de la pile et performances stabilisés, soit après environ 30 minutes), l'acquisition de la cartographie est répétée entre 12 et 15 fois. La moyenne est ensuite réalisée avant le traitement mathématique final, ceci afin d'augmenter la statistique. La durée totale de l'enregistrement est d'environ 60 min pour une condition donnée.

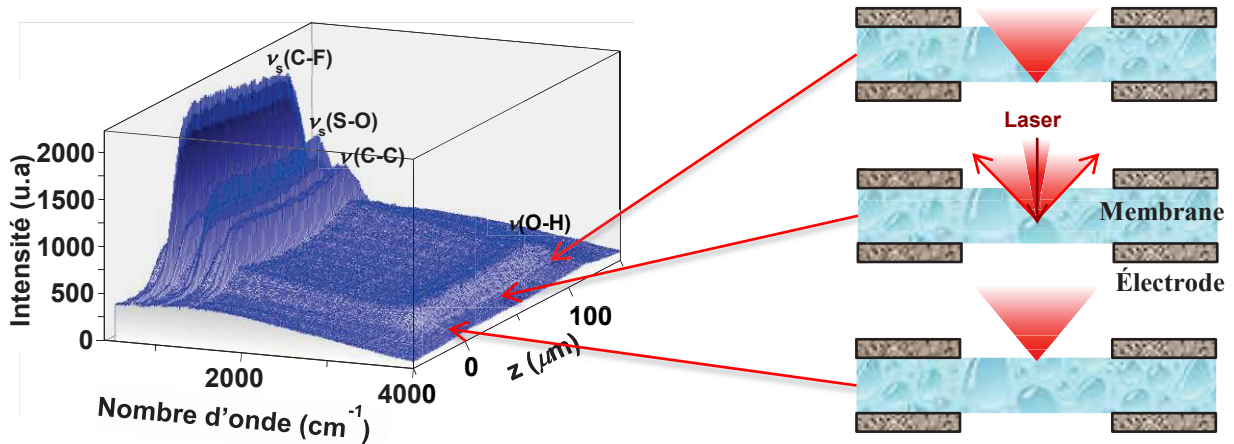


Figure 2-8 : Exemple d'une cartographie enregistrée par la spectroscopie Raman confocale.

#### 2.4.2 Traitement des données

Le traitement des données pour remonter aux profils d'eau au sein de la membrane comprend les étapes suivantes : traitement de la ligne de base, intégration des bandes caractéristiques de l'eau et de la membrane pour obtenir des profils bruts (expérimentaux), correction des profils bruts et calcul des profils réels afin de déterminer la quantité d'eau dans la membrane.

##### 2.4.2.1 Ligne de base

Les spectres Raman sont souvent perturbés ou même masqués par la fluorescence qui peut fortement gêner l'obtention de bons résultats pour les analyses quantitatives. C'est pourquoi nous avons besoin de traiter les spectres et de corriger la ligne de base pour faire baisser voire éliminer la fluorescence. Pour réaliser ce traitement, la cartographie enregistrée est affichée en

mode 2D (Figure 2-9). Cette figure correspond à l'enveloppe qui contient l'ensemble des spectres de la cartographie. Le domaine spectral s'étale de  $530\text{ cm}^{-1}$  à  $5060\text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à la dispersion totale pour notre système par un réseau de 300 traits/mm et une excitatrice à 660 nm. Grâce au logiciel Labspec, la cartographie en mode 2D est découpée en deux domaines spectraux : le domaine de  $600\text{ cm}^{-1}$  à  $2200\text{ cm}^{-1}$  contenant les informations concernant la membrane et le domaine de  $2000\text{ cm}^{-1}$  à  $5060\text{ cm}^{-1}$  contenant les informations concernant l'eau (Figure 2-10 et Figure 2-11). Ce découpage permet de traiter les domaines séparément, ce qui les rend plus facilement manipulables.

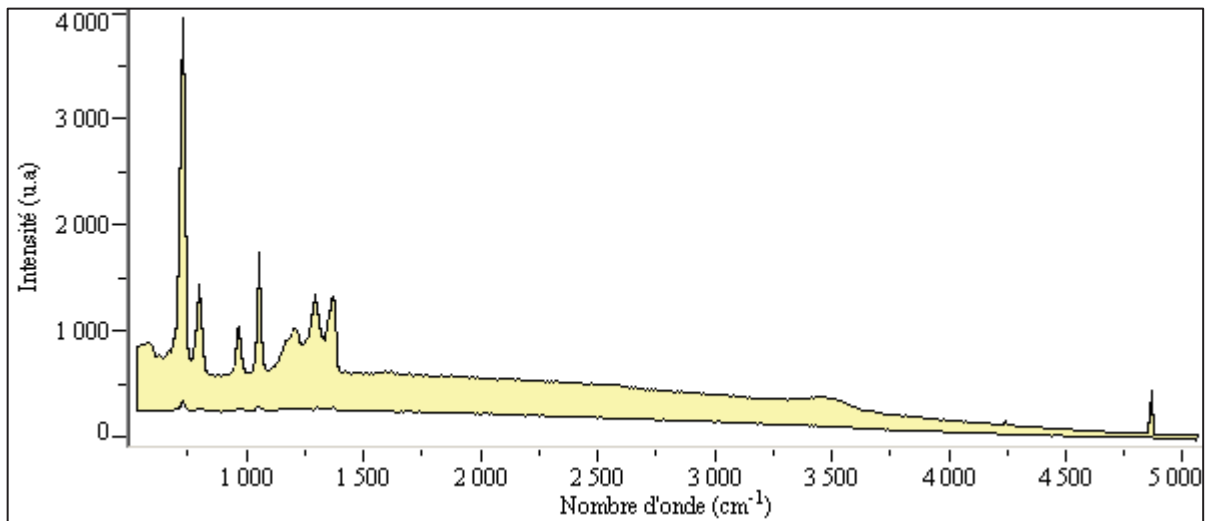


Figure 2-9 : Exemple d'une cartographie affichée en mode 2D.

Pour chaque domaine spectral, une ligne de base est calculée ce sera pour notre étude un polynôme d'ordre 7 : elle est ensuite soustraite individuellement de chaque spectre. C'est une opération sensible car elle ne doit pas déformer le signal spectral tout en permettant de retrouver un fond sensiblement égal à zéro. La Figure 2-10 (a) et la Figure 2-11 (a) illustrent cette étape. La position des points (les carrés sur les figures) permettent la définition de la ligne de base. Cette position est choisie à des nombres d'onde où aucun signal spectral n'est visible, soit dans le bruit de fond uniquement. Sur chaque spectre, il faut vérifier que la ligne de base ne diminue pas artificiellement l'intensité des bandes spectrales, c'est-à-dire qu'elle ne se trouve pas à un niveau supérieur à celui du spectre ce qui conduirait à des intensités négatives qui peuvent compliquer le traitement des données par la suite. Un exemple de résultat obtenu après le traitement de la ligne de base est donné dans la Figure 2-10 (b) et la Figure 2-11 (b).

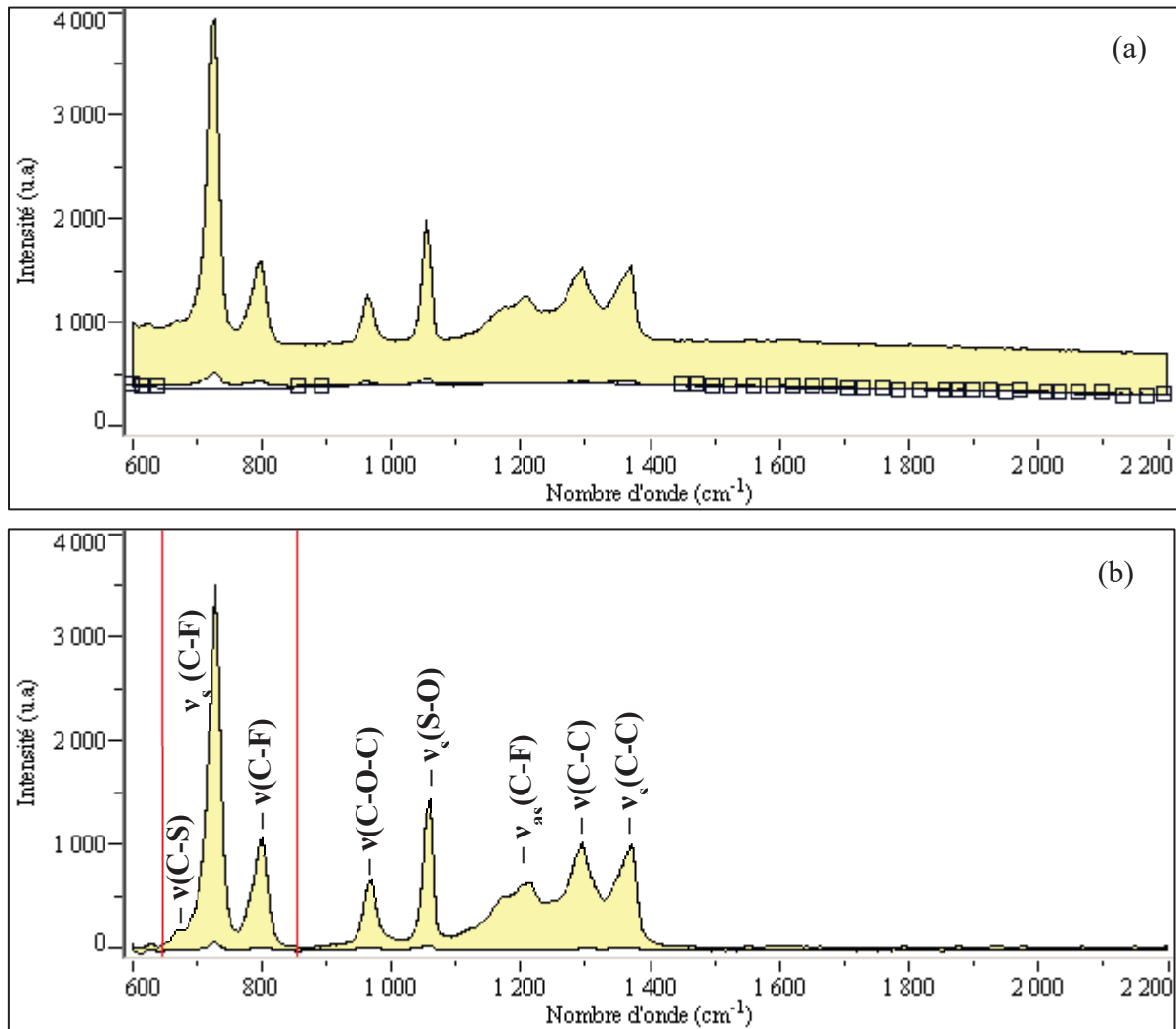


Figure 2-10 : Domaine spectral de la membrane (a) avant le traitement de la ligne de base et (b) après le traitement de la ligne de base.

Sur les exemples de spectres précédents, après le traitement de la ligne de base, les attributions spectrales des deux « espèces » dans le système sont reportées. Ces attributions sont compatibles avec les résultats antérieurs [23, 24, 160, 224, 229, 230]. Un résumé est présenté dans le Tableau 2-2.

**Matrice polymère** : les bandes de vibration à 735, 1150 et 1210  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux différents modes de vibration (en anglais, bending et stretching) des groupes  $-\text{CF}_2$  dans le squelette de la membrane. Les bandes apparaissant à 1295 et 1375  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux modes  $\nu(\text{C}-\text{C})$  toujours de la chaîne principale.

**Chaîne pendante** : les bandes à 675, 1060 et 1175  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées au groupe  $-\text{SO}_3^-$  de la chaîne pendante. Le mode à 675  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au groupement C-S (mode stretching). Les bandes à 1060  $\text{cm}^{-1}$  et à 1175  $\text{cm}^{-1}$  sont attribué respectivement au mode d'élongation



symétrique « stretching symétrique »  $\nu_s(\text{S-O})$  et au mode d'élongation antisymétrique  $\nu_{as}(\text{S-O})$ . Le signal Raman à  $970\text{ cm}^{-1}$  est attribué au mode vibrationnel d'élongation du groupe C-O-C. La bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode d'élongation du groupement  $\nu(\text{C-F})$ .

**Eau absorbée :** la bande à  $1650\text{ cm}^{-1}$  (peu intense) est attribuée au mode de déformation  $\delta(\text{H-O-H})$  cisaillement « bending » de l'eau, la bande à  $3250\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode d'élongation antisymétrique  $\nu_{as}(\text{O-H})$  et la bande à  $3455\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode d'élongation symétrique  $\nu_s(\text{O-H})$ .

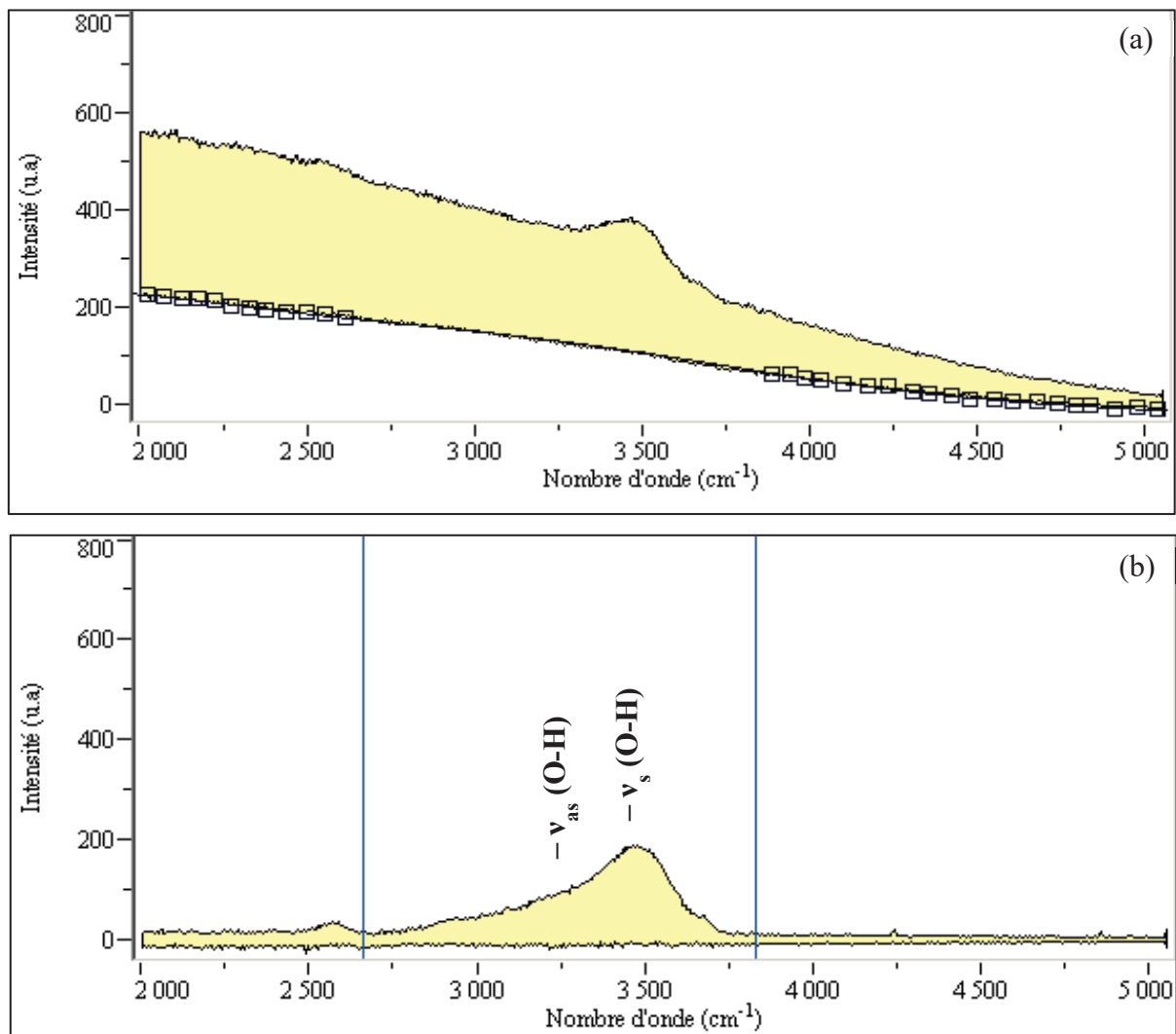


Figure 2-11 : Domaines spectraux de l'eau (a) avant le traitement de la ligne de base et (b) après le traitement de la ligne de base.

Tableau 2-2 : Attribution des bandes du polymère et de l'eau liquide en spectroscopie Raman.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attributions	Mode de vibration
675	Chaîne pendante	$\nu(\text{C-S})$
735	Squelette	$\nu_s(\text{C-F})$
800	Chaîne pendante	$\nu(\text{C-F})$
970	Chaîne pendante	$\nu(\text{C-O-C})$
1060	Chaîne pendante	$\nu_s(\text{S-O})$
1150	Squelette	C-F
1175	Chaîne pendante	$\nu_{as}(\text{S-O})$
1210	Squelette	$\nu_{as}(\text{C-F})$
1295	Squelette	$\nu(\text{C-C})$
1375	Squelette	$\nu_s(\text{C-C})$
1650	Eau	$\delta(\text{H-O-H})$
3250	Eau	$\nu_{as}(\text{O-H})$
3455	Eau	$\nu_s(\text{O-H})$

En s'appuyant sur cette attribution des différentes bandes vibrationnelles et notamment celles relatives à la chaîne principale du polymère, à la chaîne pendante et enfin, à l'eau dans la phase hydrophile, nous proposons une méthodologie permettant de remonter ou de calculer l'état « vrai » d'hydratation local de la membrane en son sein. Ceci fait l'objet du prochain paragraphe.

#### 2.4.2.2 Calcul de la quantité d'eau au sein de la membrane

L'intensité du signal Raman pour une espèce diffusante peut-être exprimée par la relation suivante :

$$S_{\Delta\lambda} = I_0 \sigma_{\lambda_{ex}} N \Omega S_d S_{\Delta\lambda} = f(N) \quad (2.17)$$

$S_{\Delta\lambda}$  : intensité du signal ;

$I_0$  : intensité incidente du faisceau laser, en W/m<sup>2</sup> ;

$\sigma_{\lambda_{ex}}$  : section efficace de diffusion, en m<sup>2</sup>/sr/mol ;

$N$  : nombre de molécules de l'espèce diffusante dans le volume sondé ;

$\Omega$  : angle solide de collection du signal, en sr ;

$S_d$  : surface du détecteur chauffée ou illuminée par la lumière diffusée, en m<sup>2</sup> ;

$S_{\Delta\lambda}$  : sensibilité moyenne du détecteur sur la gamme de longueur d'onde  $\Delta\lambda$  ;

Dans la formule (2.17), l'intensité du signal est proportionnelle au nombre de molécules de l'espèce diffusante dans le volume sondé donc à la densité de l'espèce. La surface intégrée d'une bande sera donc directement proportionnelle à la concentration locale du groupement chimique. Afin de déterminer la quantité d'eau au sein de la membrane, il suffit de déterminer le rapport entre la surface des bandes caractéristiques de l'eau et celle des bandes caractéristiques de la membrane. Le choix de ces bandes est fondamental car le rapport calculé doit fournir une évolution exacte de la quantité d'eau dans le volume sondé. Ce travail a été détaillé dans les études précédentes de notre équipe [224]. La variable nommée  $S_{polymère}$  qui correspond à la somme des intensités intégrées des bandes de vibration  $\nu(C-S)$ ,  $\nu_s(C-F)$ ,  $\nu(C-F)$  à 675, 735 et 800  $cm^{-1}$  respectivement est utilisée pour représenter la densité du polymère. La variable nommée  $S_{(O-H)}$  qui correspond à la somme des intensités intégrées des bandes de vibration  $\nu_{as}(O-H)$  et  $\nu_s(O-H)$  à 3250  $cm^{-1}$  et 3455  $cm^{-1}$  est utilisée pour représenter la densité de l'eau. Pour l'eau, nous avons choisi d'intégrer ces bandes d'élongation parce qu'elles sont les bandes les plus intenses en Raman et donc elles permettent les mesures les plus précises.

En exprimant le rapport entre les intensités des signaux de l'eau absorbée et du polymère, tous les paramètres expérimentaux restent constants et s'annulent. Ces considérations permettent d'écrire :

$$\frac{S_{H_2O,\Delta\lambda}^{absorbée}}{S_{polymère,\Delta\lambda}} = \frac{I_0 \sigma_{H_2O,\lambda_{ex}}^{absorbée} N_{H_2O}^{absorbée} \Omega S_d S_{\Delta\lambda_{H_2O}}}{I_0 \sigma_{polymère,\lambda_{ex}} N_{polymère} \Omega S_d S_{\Delta\lambda_{polymère}}} = \frac{\sigma_{H_2O,\lambda_{ex}}^{absorbée} N_{H_2O}^{absorbée} S_{\Delta\lambda_{H_2O}}}{\sigma_{polymère,\lambda_{ex}} N_{polymère} S_{\Delta\lambda_{polymère}}}$$

L'expression de la fraction volumique de l'eau peut être écrite de la façon suivante :

$$\Phi_V = \frac{V_{H_2O}^{absorbée}}{V_{total}} = \frac{V_{H_2O}^{absorbée}}{V_{H_2O}^{absorbée} + V_{polymère}} = \frac{1}{1 + \frac{V_{polymère}}{V_{H_2O}^{absorbée}}} \quad (2.18)$$

Où :

$\Phi_V$  : fraction volumique ;

$V_{H_2O}^{absorbée}$  : volume d'eau dans le volume sondé par le laser (en  $cm^3$ ) ;

$V_{polymère}$  : volume du polymère dans le volume sondé (en  $cm^3$ ).

Nous savons que :

$$\frac{V_{polymère}}{V_{H_2O}^{absorbée}} = \frac{S_{polymère,\Delta\lambda}}{S_{H_2O,\Delta\lambda}^{absorbée}} \quad (2.19)$$

Donc, en remplaçant le rapport des volumes par le rapport des signaux Raman :

$$\Phi_V = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_{polymère,\lambda_{ex}} N_{polymère} S_{\Delta\lambda_{polymère}}}{\sigma_{H_2O,\lambda_{ex}} N_{H_2O}^{absorbée} S_{\Delta\lambda_{H_2O}}}} = \frac{1}{1 + \frac{\sigma_{polymère,\lambda_{ex}} S_{polymère} S_{\Delta\lambda_{polymère}}}{\sigma_{H_2O,\lambda_{ex}}^{absorbée} S_{(O-H)} S_{\Delta\lambda_{H_2O}}}}$$

$$\Phi_V = \frac{1}{1 + \beta \times \frac{S_{polymère}}{S_{(O-H)}}} \quad (2.20)$$

Dans l'étude de Peng et al. [224], il est montré que le coefficient  $\beta$  a un rôle très important afin de calculer correctement la fraction volumique. Ce coefficient ne dépend que du matériau sondé et dans le cas de la membrane Nafion 115, sa valeur est de 0,8.

Le nombre d'hydratation  $\lambda$  est calculé par la formule suivante :

$$\lambda = \frac{[H_2O]}{[SO_3^-]} = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} = \frac{V_{H_2O}^{absorbé} \times \rho_{H_2O}^{pure} \times EW}{V_{polymère} \times \rho_{polymère} \times M_{H_2O}} \quad (2.21)$$

avec :

$\lambda$  : nombre d'hydratation ;

$\rho_{H_2O}^{pure}$ ,  $\rho_{polymère}$  : densité de l'eau pure et du polymère, en  $g/m^3$  ;

EW : masse équivalent de la membrane, g/eq ;

$M_{H_2O}$  : masse molaire de l'eau, g/mol.

À partir de la formule (2.18), on peut avoir :

$$\frac{V_{H_2O}^{absorbé}}{V_{polymère}} = \frac{\Phi_V}{(1 - \Phi_V)} \quad (2.22)$$

En remplaçant le rapport des volumes dans la formule (2.21) par la formule (2.22) nous obtenons :

$$\lambda = \frac{\Phi_V \times \rho_{H_2O}^{pure} \times EW}{(1 - \Phi_V) \times \rho_{polymère} \times M_{H_2O}} \quad (2.23)$$

#### 2.4.2.3 Obtention des profils bruts par l'intégration

Pour déterminer la surface d'une bande de vibration, l'intégration du pic est réalisée. Les bornes d'intégration déterminent l'intervalle en nombre d'ondes à partir desquelles l'aire d'une bande est calculée à l'aide du programme Labspec. Le choix de ces bornes est important pour obtenir un résultat exploitable quantitativement. En effet, il faut qu'entre ces

bornes, la totalité du massif d'intérêt soit présent sans pour autant que d'autres bandes apparaissent dans cet intervalle. Les bandes de l'eau sont donc intégrées de  $2663,2 \text{ cm}^{-1}$  à  $3831,9 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 2-11 (b)) et les bandes caractéristiques de la membrane sont intégrées entre  $647,7 \text{ cm}^{-1}$  et  $855,3 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 2-10 (b)). Le choix de ces bornes d'intégration a été expliqué dans une étude antérieure de notre équipe [229].

Les courbes montrant l'évolution de ces deux surfaces en fonction de l'épaisseur de la membrane constituent donc les profils expérimentaux ou bruts. La Figure 2-12 présente un exemple du profil expérimental de l'eau au sein de la membrane et du profil expérimental de la phase polymère obtenus par l'intégration.

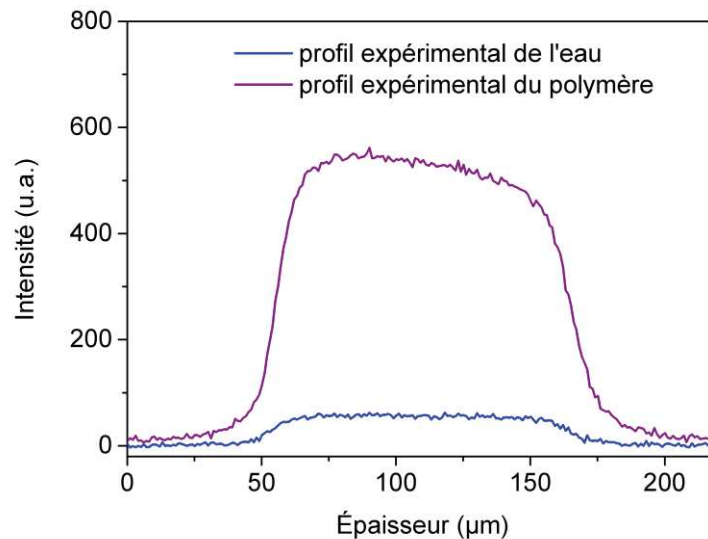


Figure 2-12 : Exemple du profil expérimental de l'eau et de la membrane obtenus pour une pile à combustible en fonctionnement.

#### 2.4.2.4 Correction des profils bruts et calcul des profils réels

Les profils expérimentaux sont le résultat de différents phénomènes pouvant déformer les profils réels [231-240]. Pour remonter aux profils réels, des corrections sont nécessairement réalisées. Dans les paragraphes suivants, trois principaux phénomènes qui influencent les profils expérimentaux sont présentés :

- **Phénomène de diffraction du système optique**

Comme nous l'avons mentionné dans la section 2.4.1, la diffusion Raman n'est pas issue d'un point ponctuel mais prend naissance dans un volume physiquement déterminé qui peut être représenté par un cylindre de diamètre  $d$  (limité par la diffraction) et une hauteur  $Dz$ . En

conséquence, même pour un échantillon d'épaisseur infiniment faible la hauteur du volume diffusant vu par l'appareil implique la présence de diffusion provenant de plans situés au-dessus et au-dessous du plan focal. Donc, pour nos mesures expérimentales, les spectres comprennent non seulement l'intensité Raman diffusée au niveau du plan focal mais aussi l'intensité de la diffusion provenant d'un volume déterminé autour du point de focalisation [164, 236-238]. Le signal obtenu est donc considéré comme le produit de convolution entre le profil réel d'intensité local à différentes positions dans la membrane  $s(z)$  et la fonction d'appareil  $h(z)$  (formule (2.24)).

$$I(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(u)h(z-u)du = s(z) * h(z) \quad (2.24)$$

Avec ‘\*’ le produit de convolution. Cette fonction d'appareil est évaluée expérimentalement car elle dépend des conditions d'acquisition (réseau, ouverture du trou confocal, ouverture numérique de l'objectif), et de la nature du chemin optique, c'est-à-dire de la nature des milieux traversés par le laser. Toutefois, nous pouvons toujours l'écrire comme la somme pondérée d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne de même largeur à mi-hauteur et de même position spectrale. L'expression générale est la suivante :

$$h_{\bar{\nu}}(z) = g f_{G,\bar{\nu}} + (1 - g) f_{L,\bar{\nu}} \quad (2.25)$$

Où :

$h_{\bar{\nu}}(z)$  : fonction d'appareil ;

$g$  : pourcentage gaussienne de la fonction d'appareil ;

$f_{G,\bar{\nu}}$  : fonction Gaussienne ;

$f_{L,\bar{\nu}}$  : fonction Lorentzienne.

Les fonctions  $f_{G,\bar{\nu}}$  et  $f_{L,\bar{\nu}}$  s'écrivent :

$$f_{G,\bar{\nu}} = I_{max}G(z) = I_{max}e^{\frac{-4(z-z_0)^2 \ln(2)}{w^2}} \quad (2.26)$$

$$f_{L,\bar{\nu}} = I_{max}L(z) = I_{max} \frac{1}{1 + \frac{4(z-z_0)^2}{w^2}} \quad (2.27)$$

Avec :

$z$  : variable courante qui dépend de la grandeur physique mesurée ;

$z_0$  : position de l'origine pour cette grandeur (position spatiale de l'interface, etc.) ;

$w$  : largeur à mi-hauteur du profil de la fonction d'appareil.

Afin de remonter au profil réel, nous suivons un protocole en trois étapes : (1) détermination de la fonction d'appareil  $h(z)$ , (2) proposition d'un profil théorique, (3) évaluation du produit de convolution et comparaison avec le profil expérimental

**Détermination de la fonction d'appareil.** Cette première étape est essentielle dans le processus que nous allons décrire et c'est pourquoi nous nous plaçons dans des conditions les plus proches possibles de celles que nous allons rencontrer au cours de nos acquisitions en pile à combustible. Dans le système de pile, la membrane, soit l'élément que nous allons sonder, est insérée entre les deux électrodes mais pour permettre le passage du faisceau laser les électrodes ont été supprimées en creusant un trou d'un diamètre de 400  $\mu\text{m}$ . Donc au-dessus et au-dessous de la membrane nous avons simplement une atmosphère gazeuse. L'étanchéité de la pile est assurée, au niveau du passage du faisceau laser, par une fenêtre optique. Nous avons donc reproduit cet ensemble *ex situ* avec comme interface inférieure une plaquette de silicium. La fonction d'appareil ou profil d'intensité du silicium est enregistrée expérimentalement en interposant sur le trajet optique du laser respectivement, la lamelle de verre optique utilisée dans le montage pile, une couche d'air de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (un trou dans une feuille de parafilm), une membrane Nafion N115, un deuxième trou et enfin la plaquette de silicium. Les paramètres caractéristiques de la fonction d'appareil, soit  $g$  et  $w$ , sont ensuite déterminés directement à partir du profil d'intensité du silicium. En effet, nous utilisons une plaquette de silicium pour déterminer la fonction d'appareil car cet élément se comporte comme un miroir parfait pour le faisceau laser qui ne peut donc pas pénétrer ce matériau [161].

**Proposition d'un profil théorique.** Un profil théorique, pour la membrane, est supposé défini par les concentrations ou densité de matière aux deux interfaces (gaz/membrane et membrane/gaz) et l'épaisseur de la membrane (Figure 2-13 (a)) en respectant les formules suivantes :

- Si  $z < z_m, c(z) = 0$
- Si  $z = z_m, c(z_m) = c_{1m}$
- Si  $z_m < z < z_m + l_m, c(z) = \frac{c_{2m} - c_{1m}}{l_m} (z - z_m) + c_{1m}$
- Si  $z = z_m + l_m, c(z_m + l_m) = c_{2m}$
- Si  $z > z_m + l_m, c(z) = 0$

Où :

$z_m$  : position en  $z$  de la première interface entre le gaz et la membrane ;

$l_m$  : épaisseur de la membrane ;

$c_{1m}$  et  $c_{2m}$  : densités ou concentrations en entrée et en sortie de la membrane ;

$c(z)$  : densité ou concentration en fonction de  $z$ .

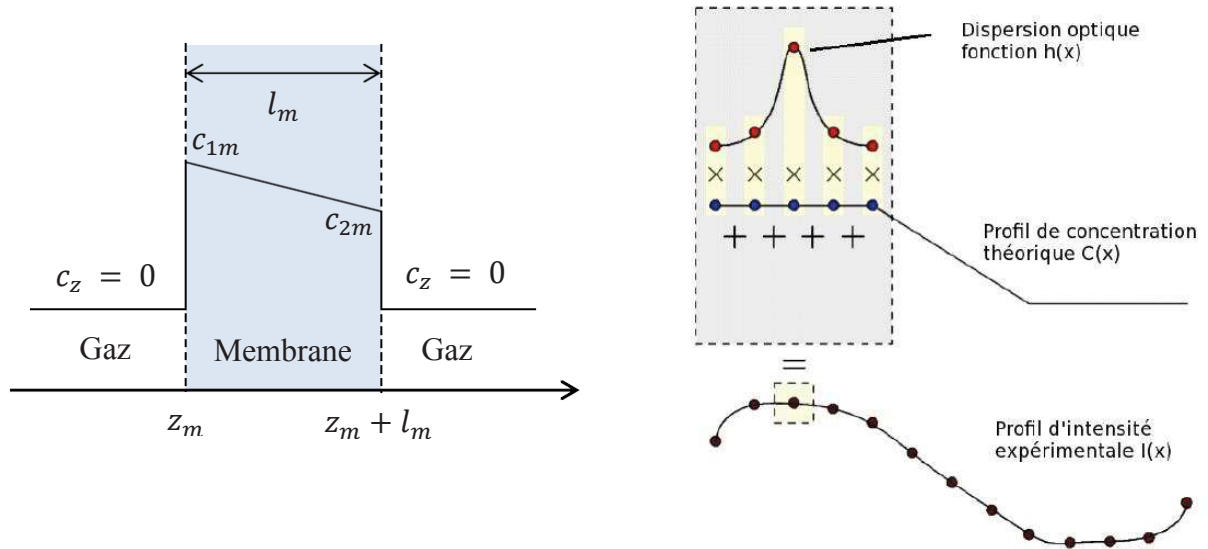


Figure 2-13 : (a) Exemple du profil de concentration théorique et (b) principe de convolution d'un profil expérimental.

**Évaluation du produit de convolution et comparaison avec le profil expérimental.** Ce profil théorique est ensuite convolué par la fonction d'appareil que nous avons déterminée ci-dessus. Ceci est réalisé à l'aide d'un algorithme développé à l'aide du logiciel Scilab, logiciel équivalent à Matlab. Dans un premier temps les valeurs de  $g$  et de  $w$  sont entrées pour calculer la fonction d'appareil. Ensuite, un ajustement manuel est effectué. Il s'agit de rentrer les paramètres de concentration aux interfaces, de l'épaisseur de la membrane et du décalage expérimental (le zéro doit être à la surface de la membrane). Ces paramètres définissent le profil théorique et donnent après convolution par la fonction d'appareil un profil calculé qui doit être le plus proche possible du profil expérimental (Figure 2-13 (b)). Au cours de cette étape manuelle (boucle dans l'algorithme), le programme calcule l'erreur quadratique moyenne et indique la valeur de chaque paramètre ayant conduit à l'erreur la plus faible. Il est ainsi possible de se rapprocher manuellement du profil expérimental. Cette étape est nécessaire pour éviter que le programme ne se termine dans un minimum secondaire. Enfin, un ajustement automatique est lancé qui calcule donc le profil théorique, conduisant à l'erreur minimale lors de la convolution, que l'on assume correspondre aux profils réels. La Figure 2-14 illustre la procédure de convolution.



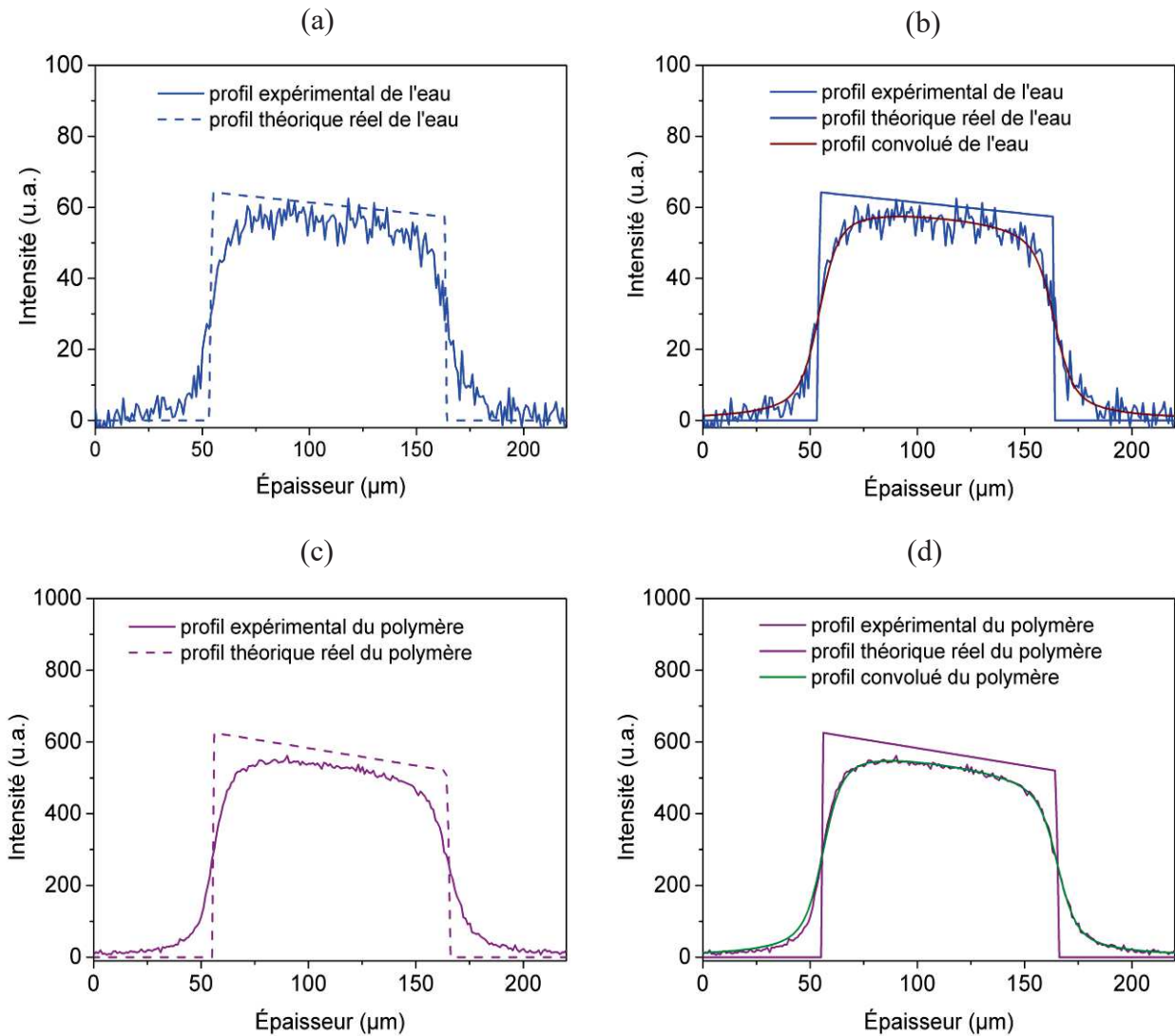


Figure 2-14 : Procédure de convolution des profils théoriques de l'eau et de la membrane par la fonction d'appareil.

- **Aberration sphérique due à la réfraction**

Ce deuxième phénomène est causé par la différence d'indice optique des matériaux traversant le plan focal au cours d'une acquisition [231-233, 237, 238]. Ce problème conduit à une variation de la déviation du faisceau laser à l'interface de la membrane, ceci est illustré par la Figure 2-15 (a). Cet effet a deux conséquences : la dégradation progressive de la résolution spatiale selon l'axe optique et l'apparition d'un décalage entre les points de focalisation théorique et réel. Le décalage augmente avec la progression du point de mesure à l'intérieur de l'échantillon. Le premier effet (diminution de la résolution en profondeur) peut être considéré comme corrigé, ou du moins en partie, par la procédure décrite dans les paragraphes précédents. Le deuxième effet (décalage entre position de focalisation nominale

et réelle) implique une contraction de l'échelle spatiale apparente et peut donc conduire à l'apparition des gradients artificiels sur les profils de concentration. Il demande un traitement ultérieur des données.

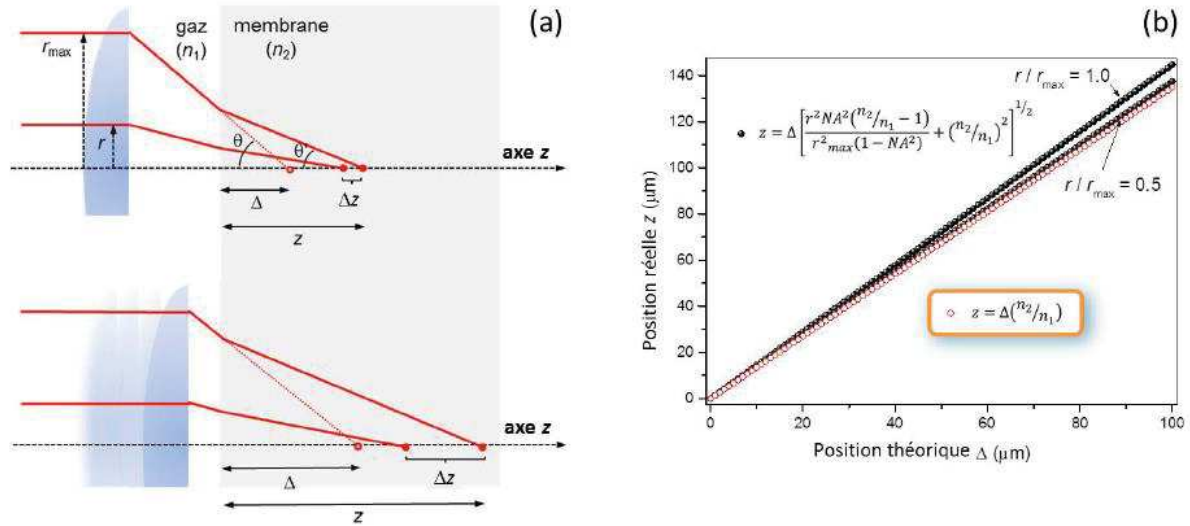


Figure 2-15 : (a) Illustration schématique des phénomènes d'aberration sphérique dus à la réfraction et (b) Comparaison des positions optiques du point de focalisation au cours d'une cartographie à travers l'épaisseur de la membrane (100  $\mu\text{m}$ ) en contact avec un gaz hydraté.

Des considérations géométriques développées à partir de la Figure 2-15 (a) permettent de déduire l'équation exacte donnant la position réelle  $z$  à partir de la position théorique  $\Delta$  [233]:

$$z = \Delta \left[ \frac{r^2 ON^2 ((n_2/n_1)^2 - 1)}{r_{max}^2 (1 - ON^2)} + (n_2/n_1)^2 \right]^{1/2} \quad (2.28)$$

Avec :

$r$  : distance à l'axe du rayon considéré ;

$r_{max}$  : distance maximale utile par rapport à l'axe sur la pupille de sortie de l'objectif de microscope ;

$ON$  : ouverture numérique de l'objectif ;

$n_1$  : indice optique du milieu environnant la membrane (1,00 pour un gaz hydraté et 1,33 pour l'eau pure) ;

$n_2$  : indice optique de la membrane (1,35 pour un polymère perfluorosulfonique).

Toutefois, dans le cas des mesures réalisées avec un montage optique confocal (tel est le cas pour ce travail), la simple multiplication de la position théorique  $\Delta$  par le rapport des indices optiques du polymère et de la phase environnante donne une correction suffisante et efficace (droite en points rouges sur la Figure 2-15 (b)).

- **Absorption et loi Beer Lambert**

Le troisième phénomène est l'effet de l'absorption progressive de l'intensité du rayonnement excitateur et diffusé qui suit en général la loi de Beer Lambert. Les profils expérimentaux présentent donc un gradient négatif dans le sens de la pénétration du faisceau laser. Plus l'épaisseur de la membrane est importante, plus l'atténuation du signal collecté est grande. Toutefois et si la diminution en intensité reste raisonnable, elle n'est pas à prendre en compte ici car la quantité d'eau en chaque point sondé est déterminée à partir d'un rapport entre deux signaux (surface des bandes de l'eau et du polymère) soumis à la même perte d'intensité.

Une fois les profils bruts de l'eau et de la membrane corrigés, nous calculons la fraction volumique et le nombre d'hydratation de l'eau au sein de la membrane par la formule (2.20) et (2.23), respectivement. Nous obtenons ensuite un profil de fraction volumique et de concentration d'eau au travers l'épaisseur de la membrane. La Figure 2-16 présente un exemple du profil de fraction volumique de l'eau obtenu dans notre travail.

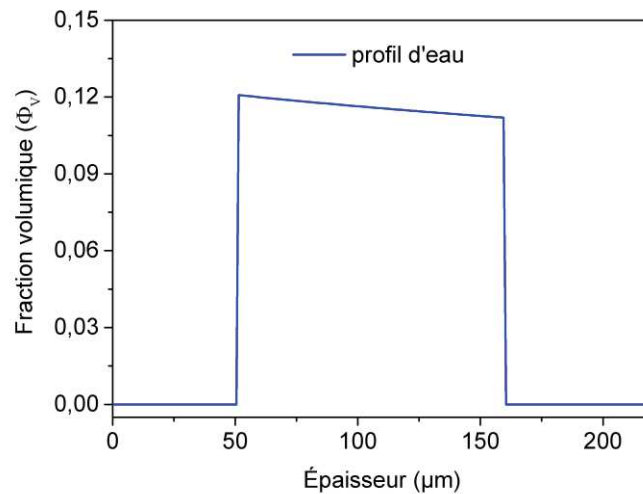


Figure 2-16 : Exemple du profil de fraction volumique de l'eau obtenu après toutes les corrections.

La spectroscopie Raman confocale est donc une méthode très puissante pour la détermination de la quantité d'eau réelle au travers l'épaisseur de la membrane.

### **Chapitre 3 : Influence de l'humidité relative des gaz et de la température de fonctionnement sur les performances d'une pile en serpentin et sur la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane polyélectrolyte**

Les performances d'une pile à combustible sont influencées par l'humidification des gaz réactifs et par la température de fonctionnement. Il est démontré que la gestion de l'eau a un lien étroit avec les performances. Ce chapitre a donc pour objectif d'étudier l'effet de ces deux paramètres sur les performances d'une mono-cellule en serpentin et sur la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane polyélectrolyte. La première partie du chapitre est focalisée sur l'influence de l'humidification des gaz réactifs en entrée de la pile. Différentes valeurs de l'humidité relative (*HR*) sont appliquées : 0%, 10% et 20%. Les performances et le bilan d'eau de la pile sont enregistrés pour chaque condition d'*HR*. À l'aide de la spectroscopie Raman confocale, les profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane sont enregistrés dans le canal au centre de la surface active. Le lien, entre les profils d'eau interne, le bilan d'eau moyen et les performances de la pile sera discuté. Le but secondaire de cette partie est aussi de choisir les conditions de fonctionnement favorables pour les manipulations pour la suite de la thèse. La deuxième partie du chapitre est centrée sur l'effet de la température de fonctionnement. Avec les conditions d'humidification des gaz choisies dans la première partie, les performances de la pile en serpentin sont étudiées pour quatre valeurs de température : ambiante ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ),  $32^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$ . Le bilan d'eau global est enregistré pour chaque température. Les positions d'enregistrement des profils d'eau sont ici dans le canal et sous la dent toujours au centre de la surface active. Le lien entre les profils d'eau locaux, le bilan d'eau et les performances de la pile sera aussi discuté.

### 3.1 Influence de l'humidité relative des gaz et choix des conditions d'humidification

#### 3.1.1 Conditions de fonctionnement

Une mono-cellule avec la configuration des canaux de distribution des gaz en serpentin est assemblée et démarrée selon le protocole présenté dans le chapitre 2. L'effet de l'humidité relative sur les performances de la pile et la répartition d'eau dans l'épaisseur de la membrane est étudié en fonction de l'humidification des gaz en entrée. Les gaz réactifs ( $O_2$  et  $H_2$ ) sont envoyés aux deux électrodes en mode contre-flux. Ils peuvent avoir une même valeur de l' $HR$  ou non. Le Tableau 3-1 résume les valeurs des  $HR$  des gaz utilisés dans cette étude. Il y a 8 couples de valeur de l'humidité relative en entrée de la cathode et de l'anode qui peuvent être classés en trois groupes. Le groupe I rassemble les couples dont la valeur de l' $HR$  est plus importante à la cathode (C) qu'à l'anode (A) : 10%C-0%A, 20%C-0%A et 20%C-10%A. Le groupe II comporte les couples dont les valeurs de l' $HR$  sont identiques à la cathode et à l'anode : 0%C-0%A, 10%C-10%A et 20%C-20%A. Le groupe III présente les couples dont la valeur de l' $HR$  à la cathode est plus faible qu'à l'anode : 0%C-10%A et 0%C-20%A.

Tableau 3-1 : Groupes des valeurs de l'humidité relative en entrée de la cathode et de l'anode.

	Groupe I			Groupe II			Groupe III	
$HR$ à la cathode	10 %	20 %	20 %	0 %	10 %	20 %	0 %	0 %
$HR$ à l'anode	0 %	0 %	10 %	0 %	10 %	20 %	10 %	20 %

Dans un premier temps, la pile fonctionne à la température ambiante. La pression des gaz à la sortie de la pile est fixée à la pression atmosphérique. La stœchiométrie des gaz réactifs  $H_2/O_2$  est de 25/100. Les courbes de polarisation sont tracées en mode chronopotentiométrique. Les valeurs suivantes de la densité de courant : 25, 50, 100, 200, 250, 300  $mA/cm^2$  sont imposées. Les valeurs de la tension correspondante à ces densités de courant sont ensuite enregistrées. À l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la résistance ohmique de la pile est mesurée pour ces mêmes valeurs de densité de courant. Les paramètres concernant le bilan matière sont aussi sauvegardés et ensuite le supplément d'eau à chaque électrode de la pile est calculé (supplément ou produit de la réaction électrochimique).

La  $\mu$ -spectroscopie Raman confocale est utilisée pour sonder l'épaisseur de la membrane et obtenir les profils d'eau transverses. Les conditions d'enregistrement ont été présentées

dans le chapitre 2. Nous faisons donc ici juste un bref rappel : la longueur d'onde et la puissance du laser excitateur est à  $647,1 \text{ cm}^{-1}$  et 40 mW respectivement ; à chaque valeur de la densité de courant imposée, les spectres Raman sont enregistrés lorsque le fonctionnement de la pile atteint la stabilité (après d'environ 30 min de fonctionnement en mode chronopotentiométrique). Entre 12 et 15 cartographies sont enregistrées et la moyenne de ces cartographies est utilisée pour le traitement afin d'obtenir les profils d'eau internes. La position sondée est dans la partie du canal de distribution des gaz qui se situe au centre de la surface active (Figure 3-1).

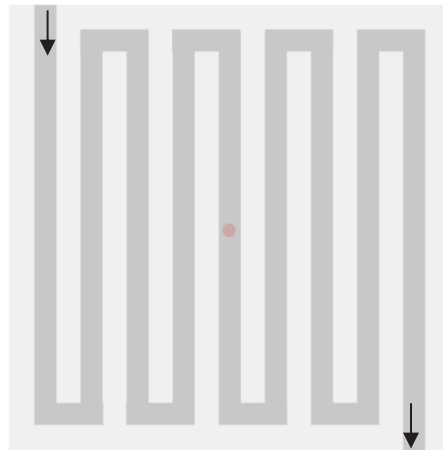


Figure 3-1 : Position d'enregistrement des profils d'eau dans la pile en serpentin (le point rouge dans le canal au centre de la surface active). Le schéma respecte les proportions entre la surface active et la largeur des dents et du canal.

### **3.1.2 Résultats**

En raison de la différence d'échelle des mesures pour les méthodes de caractérisation employées, les résultats obtenus dans cette étude sont classés en deux types : (1) les résultats à l'échelle macroscopique qui comprennent les performances électrochimiques, les mesures d'impédance complexe et le bilan matière et (2) les résultats à l'échelle microscopique qui contiennent les profils d'eau ainsi que les paramètres correspondants (gradient d'eau, quantité d'eau locale et épaisseur de la membrane) obtenus par spectroscopie Raman confocale. Les résultats macroscopiques permettent d'avoir une vision globale du fonctionnement de la pile mais ne peuvent pas fournir d'informations détaillées concernant la distribution de l'eau. Les résultats à l'échelle microscopique peuvent fournir ces dernières informations et ainsi permettre une compréhension plus fine du fonctionnement de la pile à combustible mais, étant donné le caractère local de la mesure, ils ne peuvent pas en principe être généralisés à l'ensemble de la surface active (sinon dans certaines conditions qui seront discutées au cas par

cas). Dans les paragraphes suivants, nous commencerons d'abord par exposer les résultats issus des caractérisations macroscopiques. Ensuite, les résultats provenant des caractérisations microscopiques seront présentés et le lien entre ces deux types de résultats sera discuté. Enfin, nous concluons sur l'effet de l'humidité relative des gaz sur les performances de la pile et la distribution de l'eau au sein de la membrane. Ceci nous permettra donc de choisir la condition d'humidification des gaz qui sera favorable aux manipulations pour la suite de la thèse.

### 3.1.2.1 Performances électrochimiques

Les courbes de polarisation aux différentes humidités relatives sont présentées dans la Figure 3-2. Les performances de la pile sont plus faibles à 0%C-0%A et sont meilleures à 20%C-20%A. Les courbes de polarisation aux autres conditions (10%C-0%A, 20%C-0%A, 0%C-10%A, 0%C-20%A, 10%C-10%A et 20%C-10%A) sont encadrées par les courbes à 0%C-0%A et à 20%C-20%A. Par conséquent, l'augmentation de l'HR des gaz en entrée améliore les performances de la pile à combustible. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu dans les études antérieures [174, 241, 242]. De plus, il apparaît que la variation de l'humidité relative influence plus fortement les performances de la pile aux fortes densités de courant qu'aux faibles densités de courant.

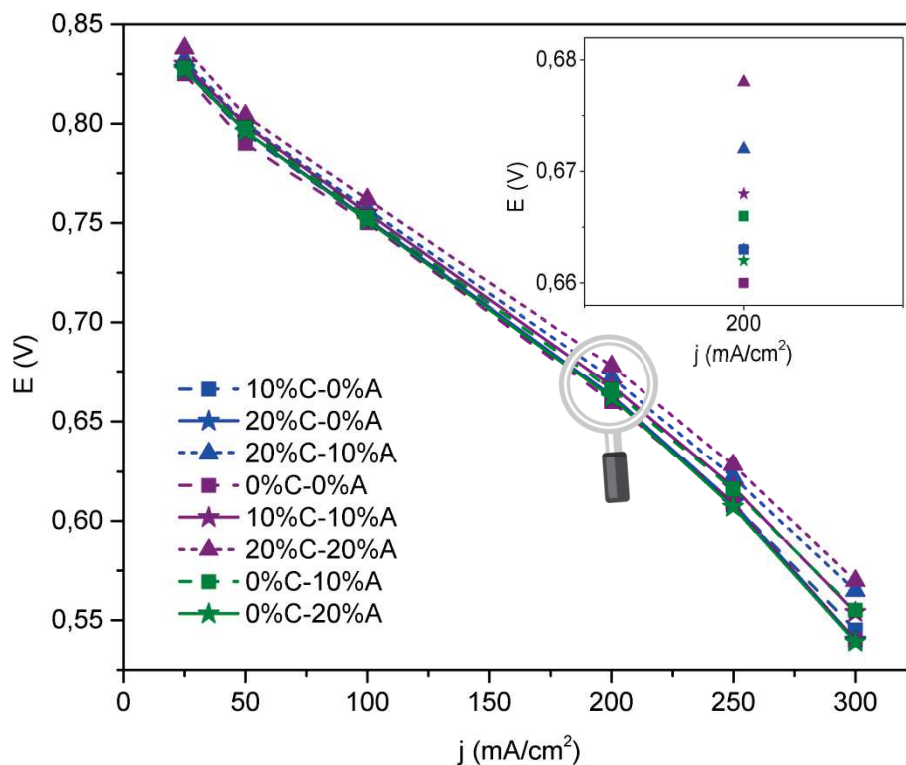


Figure 3-2 : Courbes de polarisation aux différentes humidités relatives. Fonctionnement à la température ambiante et sous la pression atmosphérique. Stœchiométrie H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> = 25/100. Les symboles « C » et « A » signifient respectivement cathode et anode.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour mesurer la résistance ohmique de l'ensemble membrane-électrodes de la pile. L'évolution de ce paramètre en fonction de la densité de courant aux différentes *HR* est présentée dans la Figure 3-3. Il est évident que pour les valeurs de densité de courant étudiées, la résistance ohmique obtenue par SIE va dans le même sens que les performances électrochimiques. Elle diminue avec l'augmentation de l'*HR* des gaz en entrée de la pile et atteint la valeur minimale pour la condition 20%C-20%A. Cette diminution de la résistance correspond à une augmentation de la conductivité protonique de la membrane (annexe 1, figure A-1 (a)). Afin de justifier l'hypothèse selon laquelle la résistance mesurée par la spectroscopie d'impédance électrochimique correspond à la résistance de la membrane, nous comparons cette valeur mesurée avec la valeur de résistance ohmique calculée à partir des courbes de polarisation, soit la pente de la partie linéaire de la courbe de polarisation. Les valeurs de résistance ohmique calculées aux différentes conditions des *HR* sont résumées dans le Tableau 3-2.

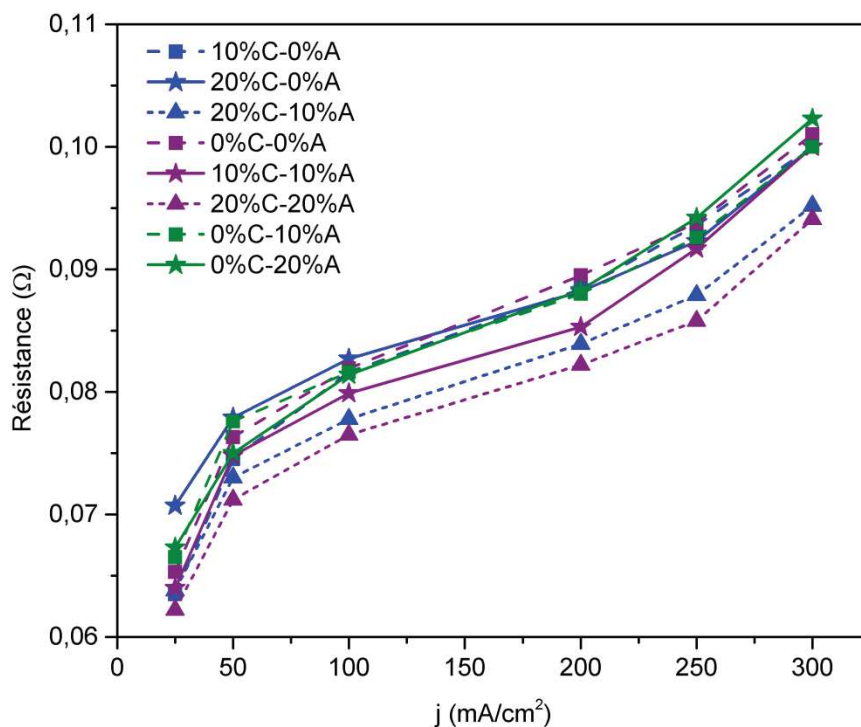


Figure 3-3 : Évolution de la résistance de la membrane en fonction de la densité de courant aux différentes valeurs de l'humidité relative.

Il est visible que les valeurs de résistance ohmique et de conductivité déterminées par les courbes de polarisations sont de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées par SIE. Cela confirme que les valeurs de résistance mesurées par SIE correspondent bien à la résistance ohmique de la membrane.



Tableau 3-2 : Valeurs de la résistance ohmique calculées à partir des courbes de polarisation et les valeurs de conductivité correspondantes.

Conditions	$R_{ohmique} = E/I$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ (S/m)
10%C-0%A	0,2300	1,36
20%C-0%A	0,2315	1,35
20%C-10%A	0,2205	1,42
0%C-0%A	0,2260	1,38
10%C-10%A	0,2255	1,39
20%C-20%A	0,2100	1,49
0%C-10%A	0,2255	1,39
0%C-20%A	0,2232	1,40

### 3.1.2.2 *Bilan matière*

La quantité d'eau formée par la réaction électrochimique se répartit et se retrouve à la sortie de chaque électrode de la pile. Le supplément d'eau à une électrode est défini comme la différence du débit d'eau entre la sortie et l'entrée divisée par la surface active de la pile (formules (2.9) et (2.10) dans chapitre 2) :

$$\text{Supplément d'eau} = (D_{eau}^{sortie} - D_{eau}^{entrée})/S_{active} \quad (3.1)$$

Les Figure 3-4 (a) et (b) présentent respectivement le supplément d'eau à la cathode et à l'anode pour différentes conditions de fonctionnement. Il apparait clairement que le supplément d'eau à la cathode croît régulièrement avec l'augmentation de la densité de courant et ceci quelle que soit la valeur de l'humidité relative étudiée. Le supplément d'eau à l'anode dans un premier temps augmente pour des densités de courant comprises entre 25 mA/cm<sup>2</sup> et 100 mA/cm<sup>2</sup>. La tendance s'inverse pour les plus fortes densités de courant. Il est à remarquer aussi que le supplément d'eau à l'anode est toujours positif (sauf à 300 mA/cm<sup>2</sup> pour la condition 0%C-20%A) mais que sa valeur est très faible par rapport au supplément d'eau à la cathode. En effet, l'eau est produite par la réduction de l'oxygène à la cathode et donc ce supplément d'eau dépend principalement de la quantité d'eau formée et donc du courant délivré par la pile. De plus, un flux d'eau, de l'anode vers la cathode, s'ajoute

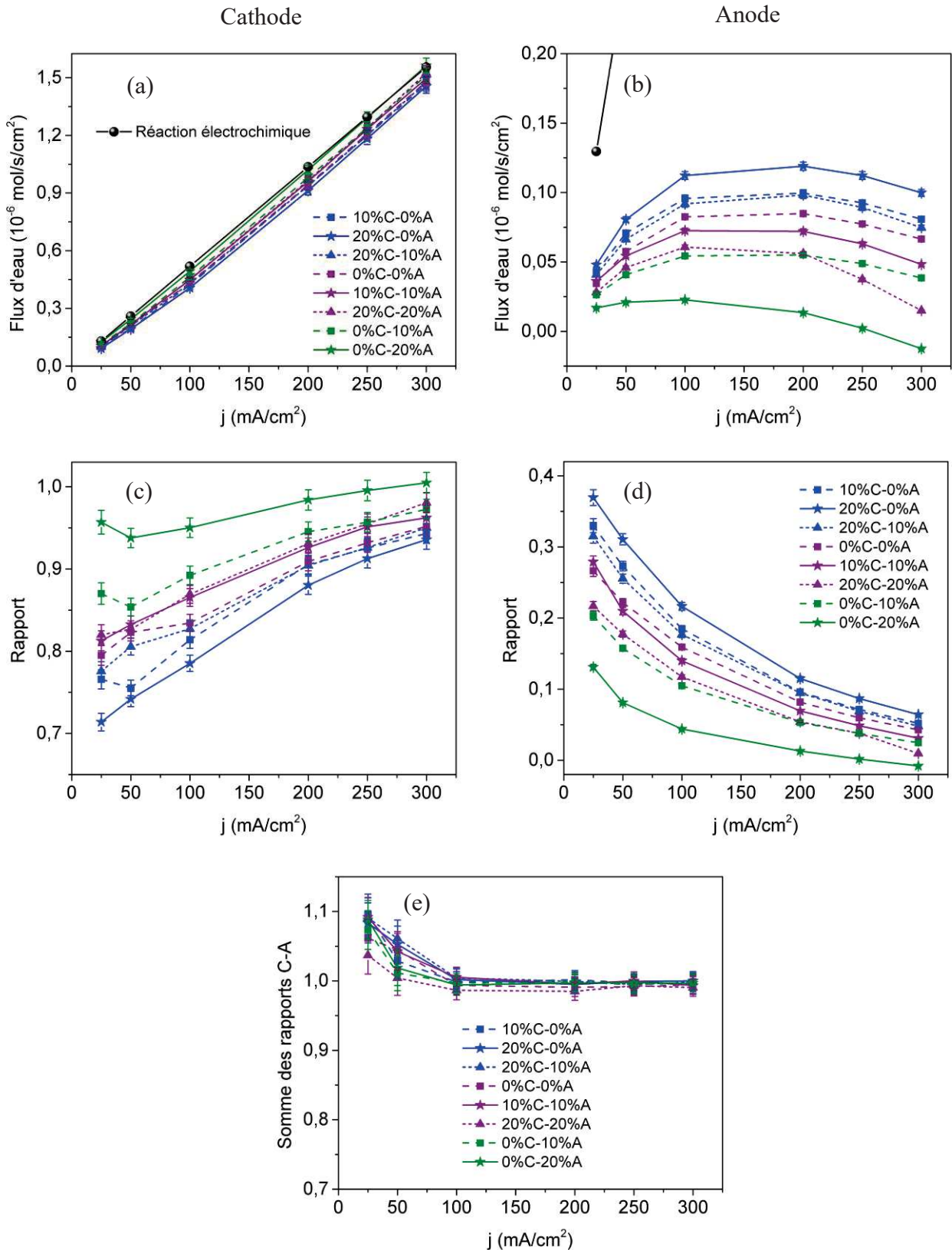


Figure 3-4 : Supplément d'eau (a) à la cathode et (b) à l'anode de la pile ; rapport (c) entre le supplément d'eau à la cathode et le flux d'eau formée et (d) entre le supplément d'eau à l'anode et le flux d'eau formée ; (e) somme des rapports à la cathode et à l'anode.

au précédent, c'est le flux d'électroosmose qui augmente aux plus fortes densités de courant [53]. À l'anode, il n'y a pas de production d'eau et le supplément d'eau, positif ou négatif, est la résultante entre la rétrodiffusion, l'électroosmose et la perméation hydraulique. Ce flux d'eau global transmembranaire est souvent beaucoup plus faible que le flux d'eau produit par la réaction électrochimique (la courbe noire sur les Figure 3-4 (a) et (b)). Il est à noter aussi que les valeurs positives du supplément d'eau à l'anode montrent la prédominance de la rétrodiffusion sur l'électroosmose et indique donc que la direction globale du flux d'eau traversant la membrane est dirigée de la cathode vers l'anode de la pile.

Les Figure 3-4 (a) et (b) montrent aussi l'évolution du supplément d'eau à la cathode et à l'anode en fonction de l'humidité relative des gaz en entrée. Pour voir plus clairement ces évolutions, nous calculons le rapport entre le supplément d'eau à chaque électrode et le flux d'eau formée par la réaction électrochimique (formules (2.11) et (2.12) dans chapitre 2) :

$$R = \frac{\text{Supplément d'eau}}{J_{\text{eau}}^{\text{électrochimique}}} \quad (3.2)$$

Si l'eau formée par la réaction électrochimique sort du système uniquement à la cathode, ce rapport  $R$  est égal à 1 à la cathode et 0 à l'anode. Dans ce cas, le flux macroscopique de rétrodiffusion de la cathode vers l'anode est nul. Inversement, si l'eau formée est totalement transportée de la cathode à l'anode, ce rapport est égal à 1 à l'anode et 0 à la cathode.

L'évolution du rapport à la cathode et à l'anode aux différentes conditions de fonctionnement est présenté dans la Figure 3-4 (c) et la Figure 3-4 (d). D'abord, nous observons que le rapport à la cathode augmente du groupe I au groupe II et atteint les valeurs maximales au groupe III. Au contraire, le rapport à l'anode diminue du groupe I au groupe II et atteint les valeurs minimales au groupe III. Ces résultats nous paraissent tout à fait logiques avec l'augmentation de la rétrodiffusion lorsque la différence d'humidité relative entre la cathode et l'anode ( $\Delta HR = HR_{\text{cathode}} - HR_{\text{anode}}$ ) augmente [243, 244]. Ensuite, il est à noter que lorsque la densité de courant augmente, le rapport à la cathode augmente tandis que le rapport à l'anode diminue. Ce résultat montre que globalement, l'influence de l'électroosmose augmente avec la densité de courant. L'importance relative de la rétrodiffusion par rapport à l'électroosmose et la densité de courant varient donc en sens inverses.

La Figure 3-4 (e) présente la somme des rapports à la cathode (Figure 3-4 (c)) et à l'anode (Figure 3-4 (d)) de la pile. Pour les valeurs de densité de courant variant de 100 à

300 mA/cm<sup>2</sup>, cette somme est très voisine de 1. Ce terme montre que toute l'eau produite a été évacuée de la pile et qu'il n'y a pas d'accumulation ou de condensation au cours du fonctionnement en conditions stationnaires. Aux faibles densités de courant (25 et 50 mA/cm<sup>2</sup>), cette somme est supérieure à 1. Ce résultat est très probablement dû à une surestimation des débits par les débitmètres. Les débits de gaz utilisés pour ces valeurs de densité de courant sont très faibles (par exemple 35 ml/min d'O<sub>2</sub> et 17 ml/min de H<sub>2</sub> à 25 mA/cm<sup>2</sup>) alors que le débit de travail maximum du débitmètre utilisé est très grand (2000 ml/min). Donc, il est très difficile d'ajuster avec une bonne précision ces faibles valeurs de débit de gaz avec ces débitmètres. Les calculs du bilan matière sont donc moins précis et nous observons des valeurs supérieures à 1. Pour la suite des travaux, les débitmètres seront recalibrés pour résoudre ce problème.

### *3.1.2.3 Profils d'eau internes au travers de l'épaisseur de la membrane*

La Figure 3-5, la Figure 3-6 et la Figure 3-7 présentent les profils d'eau dans l'épaisseur de la membrane dans les conditions correspondantes aux groupes I, II et III, respectivement. Ces profils sont quasi-linéaires mais non horizontaux. Ils présentent des gradients d'eau entre la cathode et l'anode qui dépendent de la densité de courant imposée et de l'humidité relative des gaz en entrée : (i) lorsque la cathode est plus humidifiée que l'anode (groupe I), le gradient d'eau est toujours dirigé de l'anode vers la cathode pour une densité de courant  $j = 25 \text{ mA/cm}^2$ . Une inversion du gradient intervient à partir d'une densité de courant  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$  et ce gradient (de la cathode à l'anode) augmente dans un premier temps avec la densité de courant puis se stabilise. Nous obtenons ainsi des profils d'eau très similaires à 200, 250 et 300 mA/cm<sup>2</sup> ; (ii) dans le cas où l'humidité relative des deux côtés de la pile est identique (groupe II), le gradient d'eau change ici avec l'augmentation de l'humidification des gaz. À 0% d'HR, le gradient d'eau est toujours dirigé dans le même sens, de l'anode vers la cathode et ceci quelle que soit la densité de courant appliquée. À 10% et 20% d'HR, le gradient d'eau est dirigé de l'anode vers la cathode pour les faibles densités de courant. On observe une inversion du gradient d'eau à partir de 100 mA/cm<sup>2</sup>. Les profils sont très voisins à partir de 200 mA/cm<sup>2</sup> ; (iii) pour les humidités relatives de l'anode plus importantes que la cathode (groupe III), le gradient d'eau est toujours orienté de l'anode vers la cathode et ceci pour toutes les densités de courants imposés et les profils d'eau se resserrent pour les fortes densités de courant.

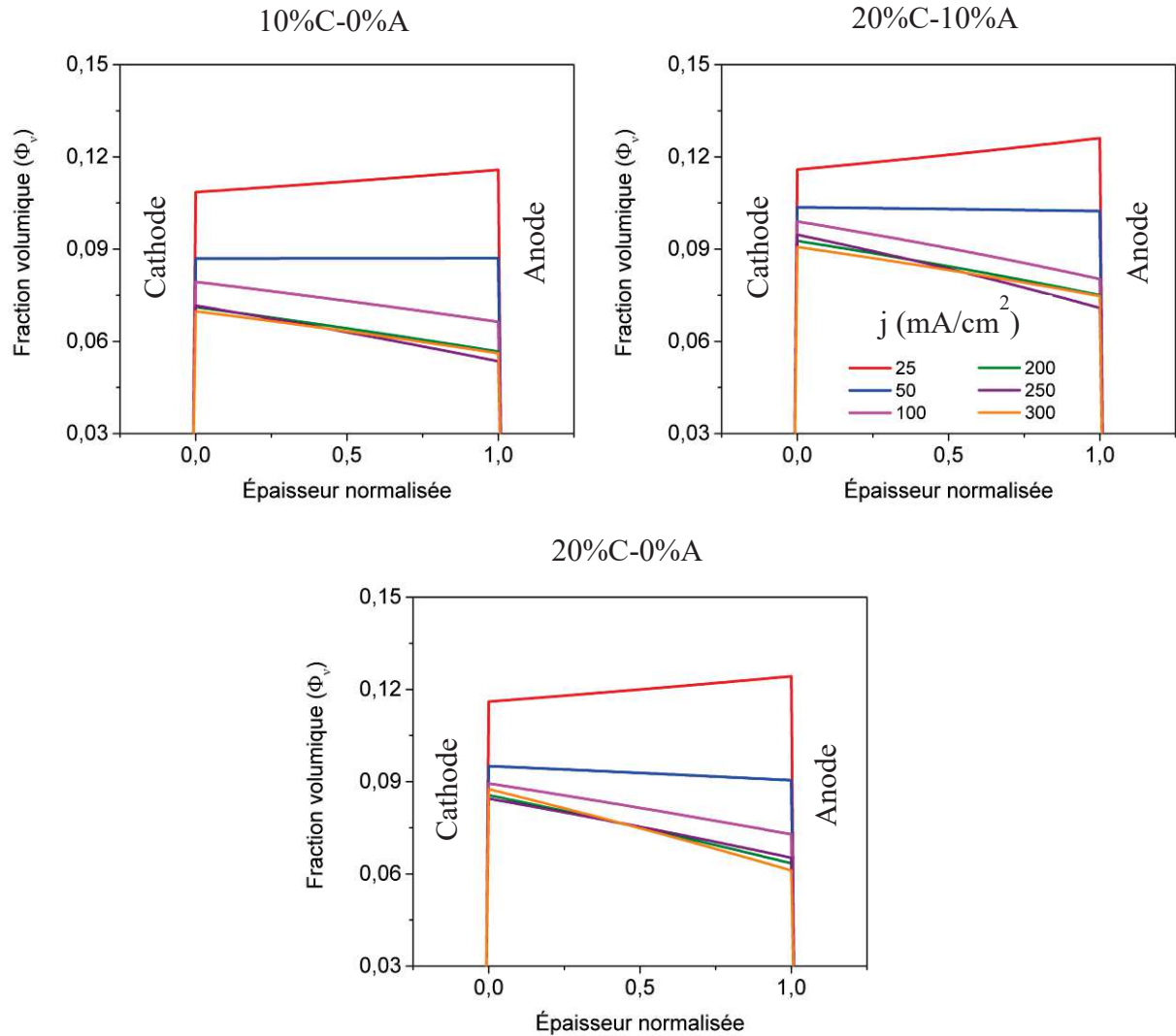


Figure 3-5 : Profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane dans les conditions du groupe I : 10%C-0%A, 20%C-10%A, 20%C-0%A. La position d'enregistrement est dans le canal au centre de la pile.

Afin de comparer directement les gradients d'eau dans la membrane aux différentes densités de courant et d'humidités relatives, les Figure 3-8 (a) et (b) présentent respectivement les rapports  $\Delta\Phi_v/d_{Mbr}$  et  $\Delta\lambda/d_{Mbr}$  :  $\Delta\Phi_v$  est la différence de fraction volumique entre la cathode et l'anode ;  $\Delta\lambda$  est la différence du nombre d'hydratation entre la cathode et l'anode, et  $d_{Mbr}$  est l'épaisseur de la membrane en  $\mu m$  obtenue par spectroscopie Raman confocal (Figure A-4 dans l'annexe 3). Pour les conditions d'humidification du groupe I et II, les rapports  $\Delta\Phi_v/d_{Mbr}$  et  $\Delta\lambda/d_{Mbr}$  aux faibles densités de courant sont négatifs. Ils augmentent ensuite avec la densité de courant et deviennent positifs vers  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$  pour le groupe I et vers  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  pour le groupe II, sauf pour la condition particulière 0%C-0%A. Les rapports  $\Delta\Phi_v/d_{Mbr}$  et  $\Delta\lambda/d_{Mbr}$  sont maximaux pour le groupe I où la cathode est humidifiée plus que l'anode.

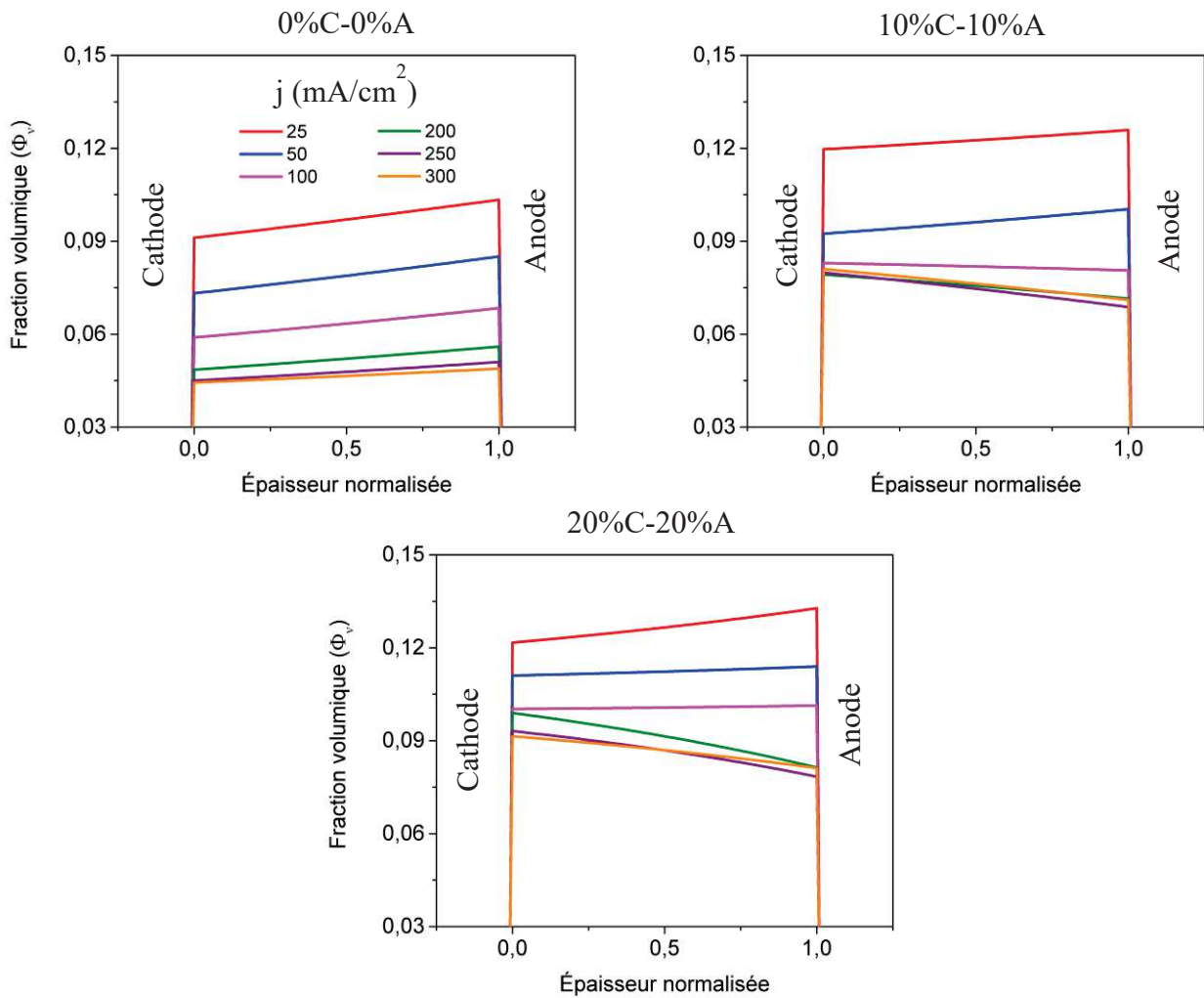


Figure 3-6 : Profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane dans les conditions du groupe II : 0%C-0%A, 10%C-10%A, 20%C-20%A. La position d'enregistrement est dans le canal au centre de la pile.

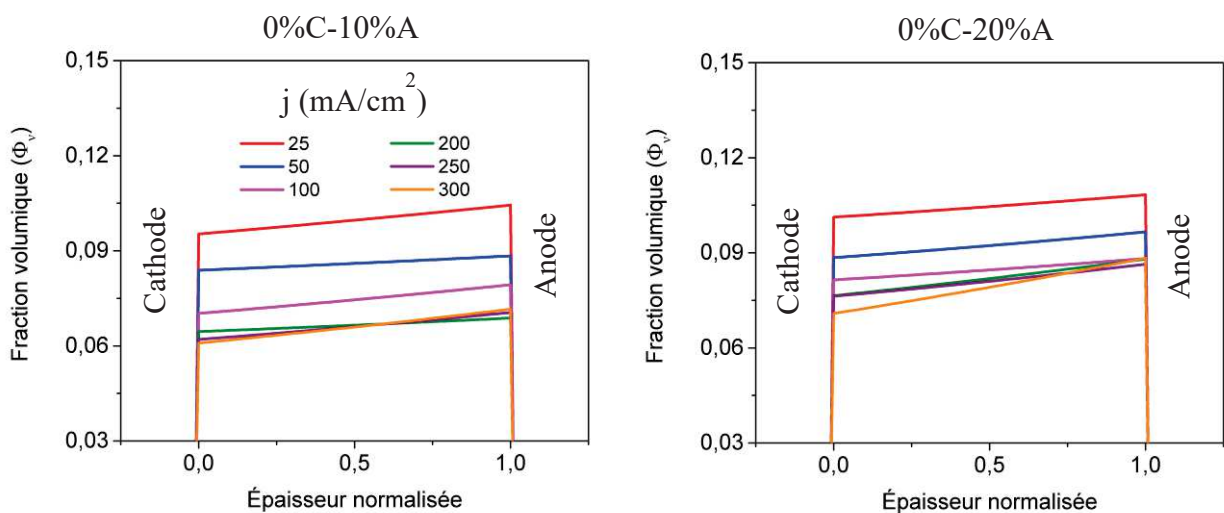


Figure 3-7 : Profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane dans les conditions du groupe III : 0%C-10%A, 0%C-20%A. La position d'enregistrement est dans le canal au centre de la pile.

Ce résultat nous paraît raisonnable car d'une part, initialement on humidifie plus le gaz du côté cathode et d'autre part, l'eau résultant de la réaction électrochimique est générée aussi du côté cathode. Dans les conditions du groupe II, les gaz en entrée ont la même valeur d'humidité relative. La différence entre la quantité d'eau à la cathode et à l'anode est donc plus faible et logiquement le gradient d'eau entre les deux électrodes diminue. Pour les conditions du groupe III, le gradient est toujours négatif quelle que soit la densité de courant appliquée. Quand la densité de courant augmente, l'amplitude du gradient ne change pas de façon significative. Dans ces conditions, la différence de quantité d'eau entre la cathode et l'anode est minimale et par conséquent le gradient d'eau est plus faible et il est orienté de l'anode vers la cathode. Nous pouvons conclure que la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane est plus homogène pour le groupe III.

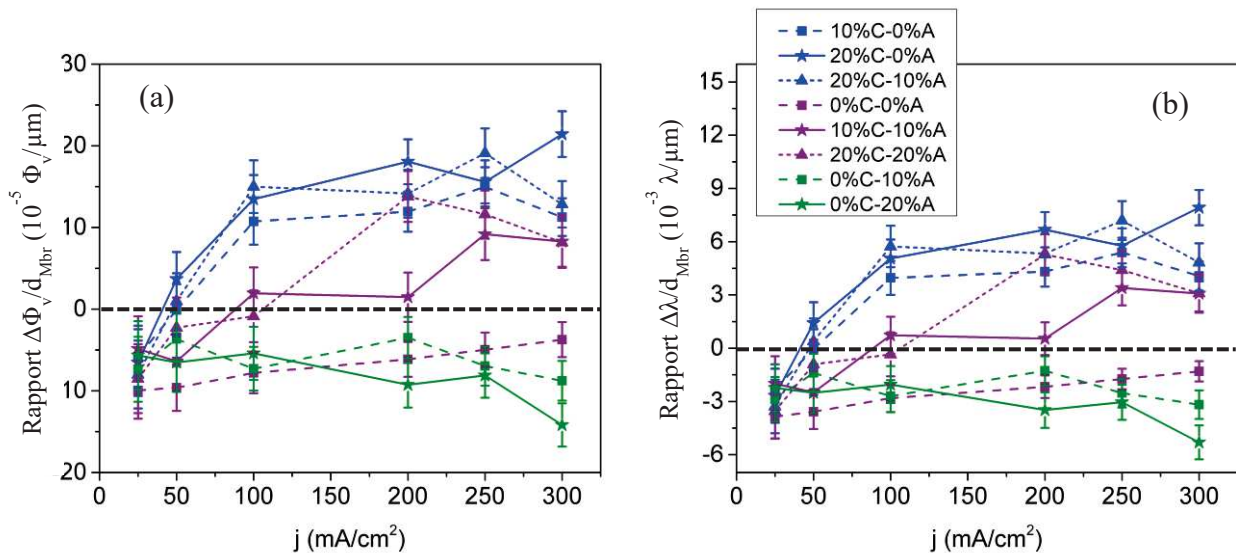


Figure 3-8 : (a) Rapport  $\Delta\Phi_v/d_{Mbr}$  et (b) rapport  $\Delta\lambda/d_{Mbr}$  pour les différentes conditions de fonctionnement.  $\Delta\Phi_v$  est la différence de la fraction volumique entre la cathode et l'anode,  $\Delta\lambda$  est la différence du nombre d'hydratation entre la cathode et l'anode et  $d_{Mbr}$  est l'épaisseur de la membrane en  $\mu\text{m}$ .

Le sens des gradients d'eau aux faibles densités de courant pour les groupes I et II est en contradiction avec les résultats macroscopiques. Pour ces conditions, nous envoyons soit une quantité d'eau plus importante à la cathode qu'à l'anode (groupe I), soit une même quantité d'eau à ces deux électrodes (groupe II). Par l'ajout de l'eau produite par la réaction électrochimique, la cathode sera plus hydratée que l'anode. Le gradient d'eau sera donc de la cathode vers l'anode. Toutefois, nous obtenons, à ces faibles densités de courant, des gradients d'eau de l'anode vers la cathode. Ceci montre bien la grande complexité de la répartition d'eau dans la pile à combustible. Nous allons maintenant tenter d'expliquer ce

résultat en établissant des diagrammes donnant l'évolution de l'humidité relative de l'entrée vers la sortie du canal pour chaque électrode de la pile. Les valeurs de l' $HR$  en entrée et à la sortie du canal sont celles qui sont enregistrées pour effectuer le bilan matière. Les valeurs au centre de la pile sont déduites à partir des valeurs des fractions volumiques à la surface de l'anode et de la cathode et de l'isotherme d'absorption (Figure 3-9).

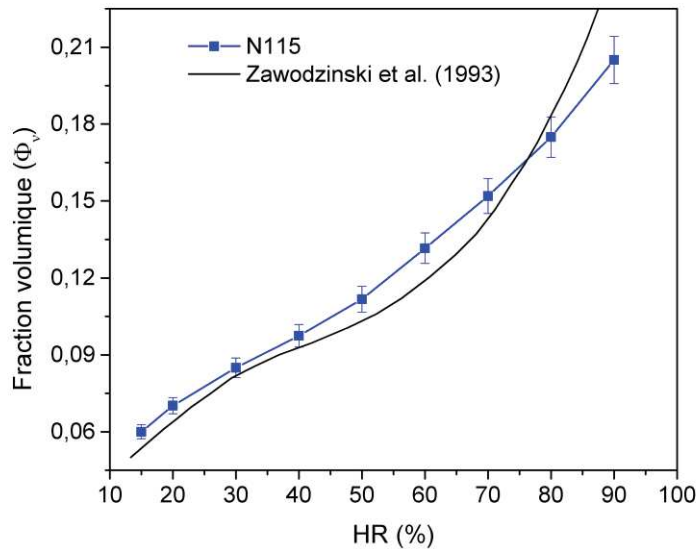


Figure 3-9 : Comparaison de l'isotherme d'absorption du Nafion 115 dans la pile en serpentin obtenue par spectroscopie Raman confocale et celle obtenue par des mesures gravimétriques de Zawodzinski et al [63].

La Figure 3-10 présente un exemple typique des diagrammes d'évolution des  $HR$  aux différentes densités de courant pour la condition 20%C-0%A. Les diagrammes à 300 et 250 mA/cm<sup>2</sup> sont très similaires à ceux obtenus à 200 mA/cm<sup>2</sup>. Ils ne sont donc pas présentés ici. Il est visible que pour les fortes densités de courant ( $j \geq 200$  mA/cm<sup>2</sup>), les valeurs de l' $HR$  à la cathode sont toujours supérieures à celles à l'anode quel que soit l'endroit sondé dans le canal. Lorsque la densité de courant diminue, les courbes de l' $HR$  à l'anode et à la cathode commencent à se croiser entre l'entrée et la sortie de la pile. Cependant, l' $HR$  au centre du canal cathodique est encore plus importante que celle au centre du canal anodique pour 100 et 50 mA/cm<sup>2</sup>. À  $j = 25$  mA/cm<sup>2</sup>, l' $HR$  au centre du canal cathodique devient plus faible que celle au centre du canal anodique. Cette inversion des valeurs macroscopiques conduit à l'inversion du gradient d'eau obtenu microscopiquement. Ce résultat vient du fait que la pile est alimentée en contre-flux.



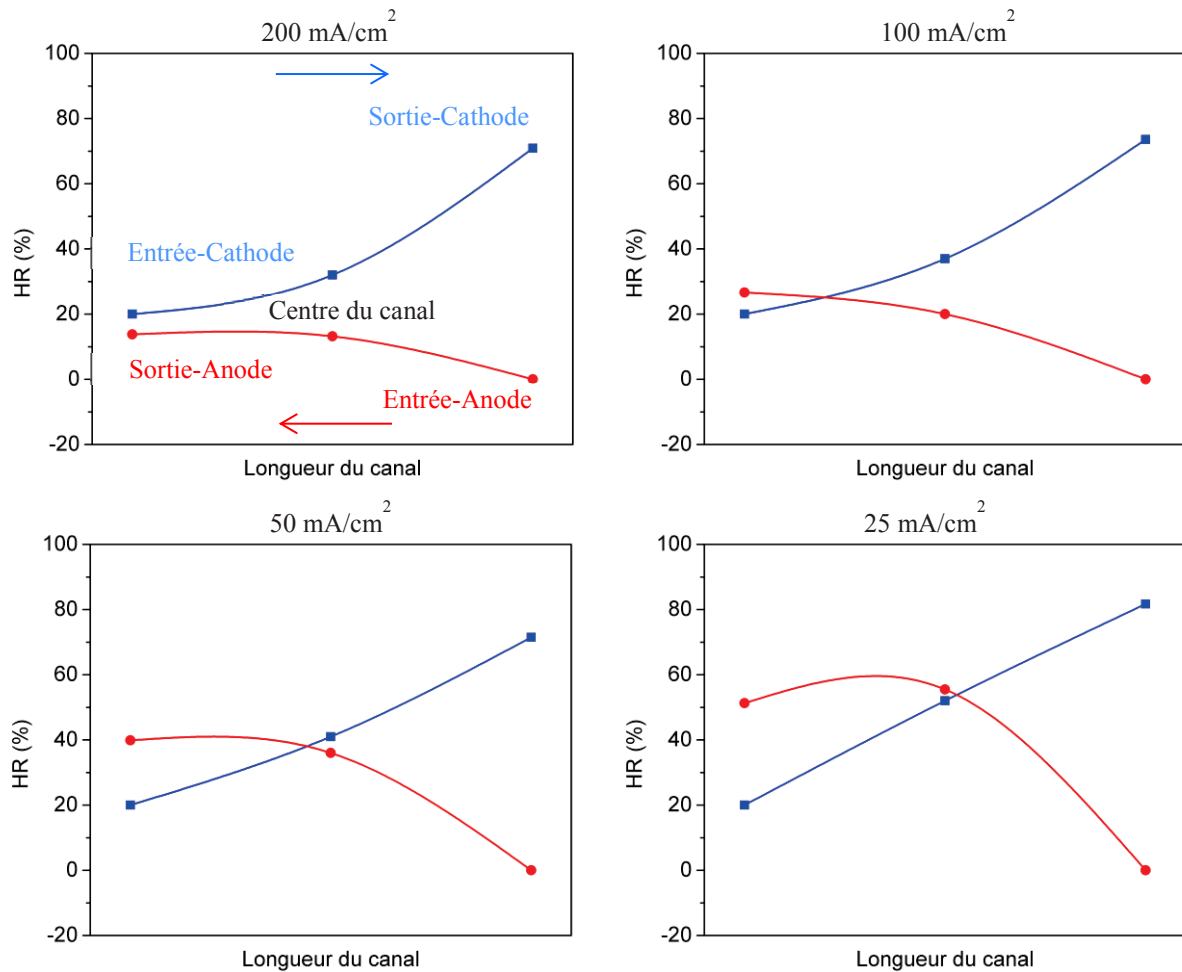


Figure 3-10 : Diagrammes d'évolution de l'humidité relative de l'entrée vers la sortie du canal cathodique et du canal anodique de la pile aux différentes densités de courant. Les conditions d'humidification des gaz sont de 20%C-0%A.

L'obtention des profils d'eau quasi-linéaires nous permet d'exprimer la quantité d'eau dans la membrane en termes de fraction volumique moyenne  $\overline{\Phi}_V$  et de nombre d'hydratation moyen  $\bar{\lambda}$ . La Figure 3-11 présente l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la densité de courant pour les différentes humidités relatives. Il est à noter que la quantité d'eau moyenne dans la membrane augmente avec l'augmentation de l'HR en entrée des électrodes. Cette observation est cohérente avec l'évolution de la résistance qui diminue avec l'augmentation de l'humidité relative en entrée. Cela confirme une fois de plus que la résistance mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique dépend principalement de la résistance de la membrane.

Pour des conditions constantes des humidités relatives imposées en entrée de pile, la quantité d'eau moyenne dans la membrane diminue avec l'augmentation de la densité de

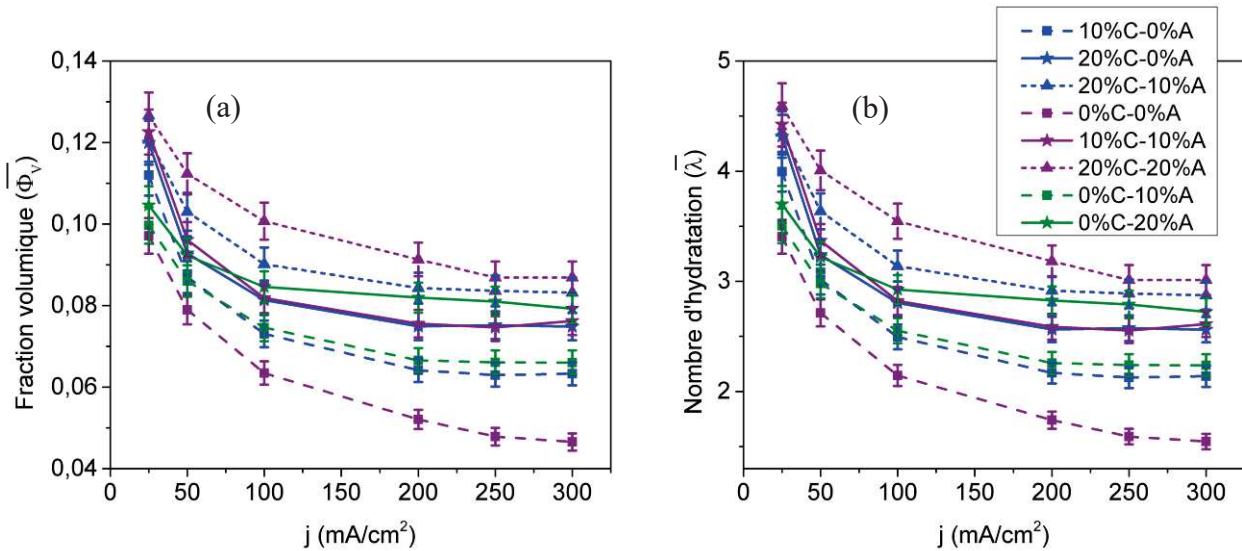


Figure 3-11 : (a) Fraction volumique moyenne et (b) nombre d'hydratation moyen de la membrane en fonction de la densité de courant aux différentes humidités relatives.

courant. Cette diminution peut être caractérisée par une vitesse de déshydratation qui est définie par les relations suivantes :

$$V_{dés\text{hy}}(\bar{\Phi}_V) = \frac{\bar{\Phi}_V^{0,025 \text{ A/cm}^2} - \bar{\Phi}_V^{0,3 \text{ A/cm}^2}}{0,3 - 0,025} \quad (3.3)$$

$$V_{dés\text{hy}}(\bar{\lambda}) = \frac{\bar{\lambda}^{0,025 \text{ A/cm}^2} - \bar{\lambda}^{0,3 \text{ A/cm}^2}}{0,3 - 0,025} \quad (3.4)$$

La vitesse de déshydratation de la membrane aux différentes valeurs des *HR* est présentée dans le Tableau 3-3. Nous observons que la vitesse de déshydratation de la membrane des groupes I et II est plus grande que celle du groupe III. La valeur maximale est obtenue à 0%C-0%A (6,758  $\lambda$  par A/cm<sup>2</sup> et 0,184  $\Phi_v$  par A/cm<sup>2</sup>) et la valeur minimale est obtenue à 0%C-20%A (3,544  $\lambda$  par A/cm<sup>2</sup> et 0,092  $\Phi_v$  par A/cm<sup>2</sup>). Cela est dû essentiellement à une vitesse de déshydratation supérieure du côté anodique lorsqu'on ne compense pas avec les *HR* en entrée de la pile. La Figure 3-12 présente l'évolution de la fraction volumique à l'interface cathodique et anodique en fonction de la densité de courant aux différentes *HR*. Il est évident que quelle que soit la valeur de l'*HR* appliquée, la fraction volumique à la cathode diminue plus lentement que celle à l'anode lorsque la densité de courant augmente. Ce résultat peut être expliqué par la production électrochimique de l'eau et l'ajout d'eau dû à l'électroosmose qui approvisionne toujours en eau le côté cathodique. Par conséquent, lorsqu'on humidifie plus le gaz à l'anode qu'à la cathode, il permet de compenser le manque d'eau à l'anode et la vitesse de déshydratation de la membrane est donc plus faible.

Tableau 3-3 : Vitesse de déshydratation de la membrane aux différentes conditions de l'humidité relative.

Nom du groupe	I			II			III	
HR à la cathode	10%	20%	20%	0 %	10%	20%	0%	0%
HR à l'anode	0 %	0 %	10 %	0 %	10 %	20 %	10 %	20 %
Vitesse déshydratation ( $\Delta\Phi_v$ par A/cm <sup>2</sup> )	0,177	0,164	0,136	0,184	0,169	0,144	0,122	0,092
Vitesse déshydratation ( $\Delta\lambda$ par A/cm <sup>2</sup> )	6,748	6,380	5,365	6,758	6,584	5,376	4,605	3,544

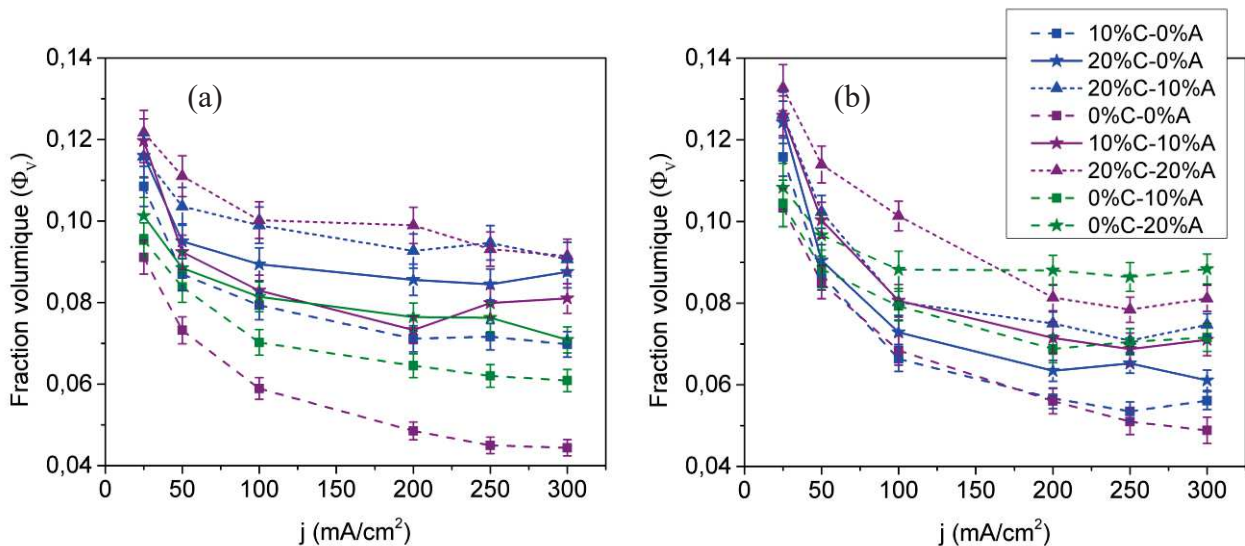


Figure 3-12 : Évolution des fractions volumiques (a) à l'interface de la cathode et (b) à l'interface de l'anode aux différentes valeurs des HR.

Dans cette étude, nous utilisons une stœchiométrie constante des gaz réactifs, c'est-à-dire que le rapport entre la quantité d'eau produite et la quantité d'eau amenée par le gaz est, toute chose égale par ailleurs, constante. L'humidité relative moyenne et donc l'hydratation moyenne de la membrane, sans l'intervention des phénomènes annexes, devrait rester constante quelle que soit la densité de courant appliquée. Ainsi, il est difficile de comprendre la diminution de la quantité d'eau moyenne dans la membrane au point d'analyse avec l'augmentation de la densité de courant. De plus, l'évolution de la résistance ohmique mesurée par spectroscopie d'impédance au cours de l'expérience (Figure 3-3) et qui résulte de

l'état d'hydratation moyen de toute la membrane, nous confirme que cette tendance n'est certainement pas seulement locale (sur la zone d'analyse) mais globale, c'est-à-dire sur toute la surface des électrodes.

Pour expliquer les évolutions, des quantités moyennes d'eau et de la résistance ohmique en fonction de la densité de courant, nous pouvons nous appuyer sur trois hypothèses : (1) l'électroosmose est souvent considérée comme la cause principale de la déshydratation de la membrane du côté anodique [167, 168]. Ce phénomène ne permet pas à lui seul d'expliquer la déshydratation globale de la membrane avec le courant mais il contribue à expliquer que l'anode se déshydrate plus vite que la cathode ; (2) l'existence des pertes de charge entre l'entrée et la sortie de la pile à cause de l'utilisation de la géométrie en serpent ; (3) l'élévation de la température interne de la pile aux plus fortes densités de courant.

Concernant la deuxième hypothèse, la Figure 3-13 présente l'évolution de la perte de charge mesurée à la cathode (O<sub>2</sub>) et à l'anode (H<sub>2</sub>) pour différentes conditions d'humidification des gaz. Ce paramètre est défini par la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la pile :

$$\Delta P_{cathode} = P_{O_2}^{Entrée} - P_{O_2}^{Sortie} \quad (3.5)$$

$$\Delta P_{anode} = P_{H_2}^{Entrée} - P_{H_2}^{Sortie} \quad (3.6)$$

Il est évident que quelle que soit l'humidité relative appliquée, la perte de charge à l'anode et à la cathode augmente avec l'accroissement des débits de gaz, donc du courant. Les valeurs à chaque électrode varient très peu avec l'humidité relative. Toutefois, les valeurs à la cathode sont plus élevées qu'à l'anode. Ceci est dû à la différence de débit (le débit d'O<sub>2</sub> est deux fois plus grand que celui de H<sub>2</sub>) et de viscosité des gaz réactifs (Oxygène : 1,9.10<sup>-4</sup> poise, Hydrogène : 8,6.10<sup>-5</sup> Poise). La perte de charge induit une augmentation de pression au niveau du bulleur. Pour une même humidité relative, cette augmentation de pression se traduit par une réduction de la quantité d'eau amenée ou transportée par le gaz vers l'entrée de la pile. Plus la perte de charge est élevée, plus la quantité d'eau en entrée de la pile est réduite. Il est ainsi possible que la diminution de la quantité moyenne d'eau soit due à la diminution de la quantité d'eau amenée par le gaz à l'entrée de la pile induite par l'augmentation de la perte de charge.

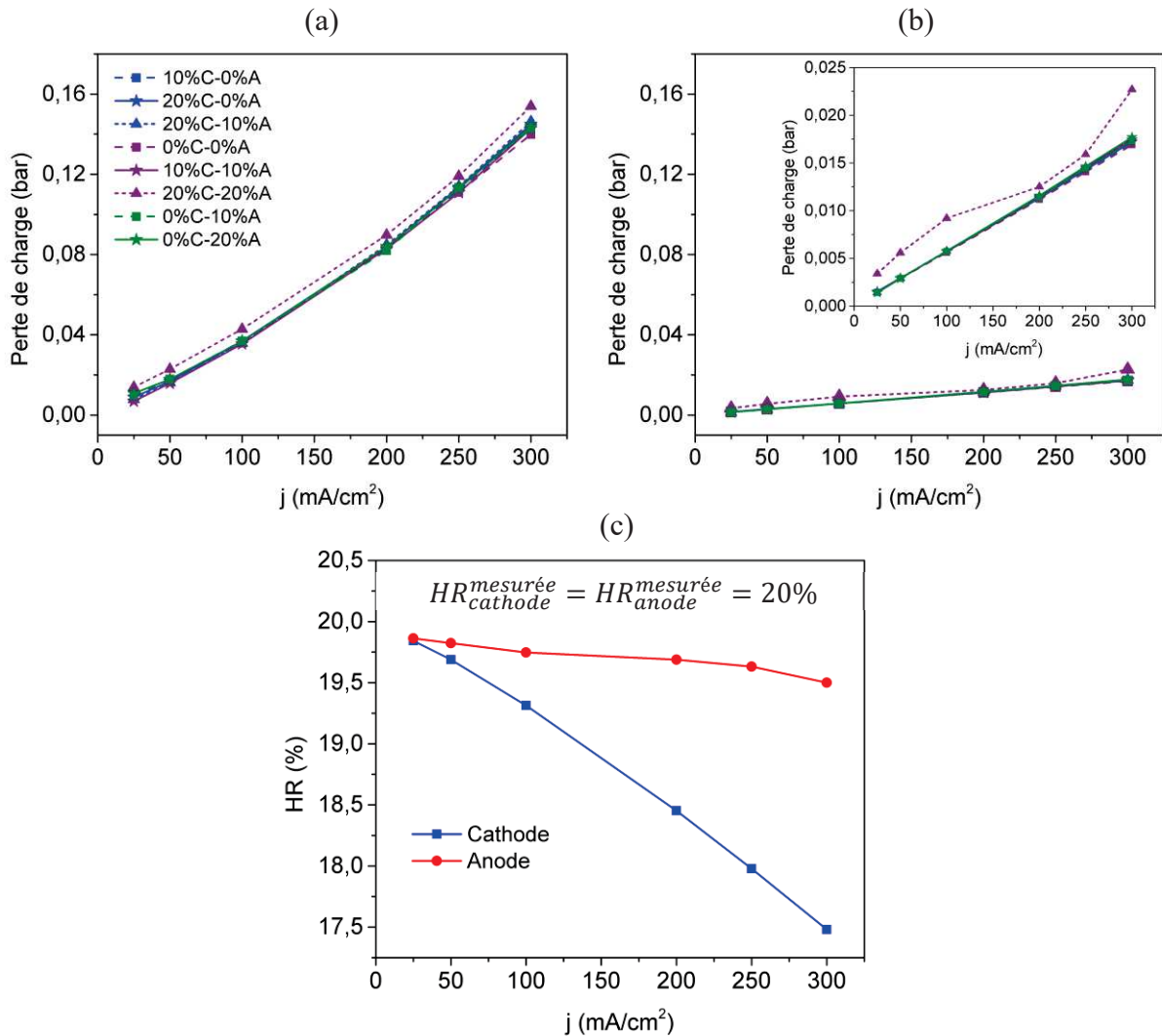


Figure 3-13 : Perte de charge (a) à la cathode et (b) à l'anode de la pile aux différentes humidités relatives ; (c)  $HR$  équivalente sous une pression de 1 bar en entrée des électrodes pour la condition 20%C-20%A.

Afin de comprendre quantitativement la contribution de la perte de charge, nous avons calculé les valeurs équivalentes de l'humidité relative en entrée de la pile lorsqu'il n'y a pas de perte de charge ou sous 1 bar. Il faut noter que pour une même valeur de perte de charge, la perte d'eau amenée par les gaz est d'autant plus importante que la valeur de l'humidité relative appliquée est élevée. Donc, nous ne présentons ici que les valeurs équivalentes des  $HR$  en entrée pour la condition 20%C-20%A où les valeurs des  $HR$  appliquées sont maximales (Figure 3-13 (c)). Le détail des calculs est présenté dans l'annexe 4. Nous avons déterminé, pour cette condition, que les valeurs équivalentes des  $HR$  sont respectivement de 17,5% et 19,5 % en entrée de la cathode et de l'anode lorsque  $j = 300$  mA/cm<sup>2</sup>. En reportant ces valeurs des  $HR$  sur la courbe de l'isotherme d'absorption (Figure 3-9), nous déterminons une perte totale d'eau d'environ  $0,00625 \Phi_v$  ( $0,005 \Phi_v$  à la cathode et  $0,00125 \Phi_v$  à l'anode)

ce qui correspond à  $0,2 \lambda$ . Cette perte de quantité d'eau moyenne dans la membrane est beaucoup plus faible que la valeur obtenue lorsque la densité de courant augmente de 25 à  $300 \text{ mA/cm}^2$  qui est d'environ  $1,5 \lambda$  (Figure 3-11). Donc, la perte de charge ne peut pas être la seule raison pour expliquer la déshydratation de la membrane avec la densité de courant.

En ce qui concerne la troisième hypothèse, dans cette étude, la pile fonctionne à la température ambiante sans aucun contrôle de la température. L'humidité relative est une constante en entrée de pile en ajustant la température des bulleurs par rapport à la température de la pile. De plus, comme la stœchiométrie est fixée pour chaque densité de courant, le rapport de la quantité d'eau produite sur le débit du gaz est également constant. Néanmoins, l'augmentation de la densité de courant implique une augmentation de la chaleur produite (due à la réaction chimique) par unité de surface. Ce phénomène conduit à une augmentation spontanée de la température de la pile (Figure 3-14). Donc, la pression de vapeur saturante d'eau augmente car elle est directement corrélée à la température de la pile. Par conséquent, pour la même *HR* à l'entrée de la pile et pour la même quantité d'eau produite par rapport au débit du gaz, l'eau supplémentaire ou produite induit une augmentation de la valeur des *HR* d'autant plus faible que la température de la pile est élevée. En moyenne l'*HR* est de plus en plus faible à mesure que la pile chauffe et donc la quantité d'eau dans la membrane diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Ceci peut expliquer en partie pourquoi la quantité d'eau dans la membrane diminue avec l'augmentation de la densité de courant.

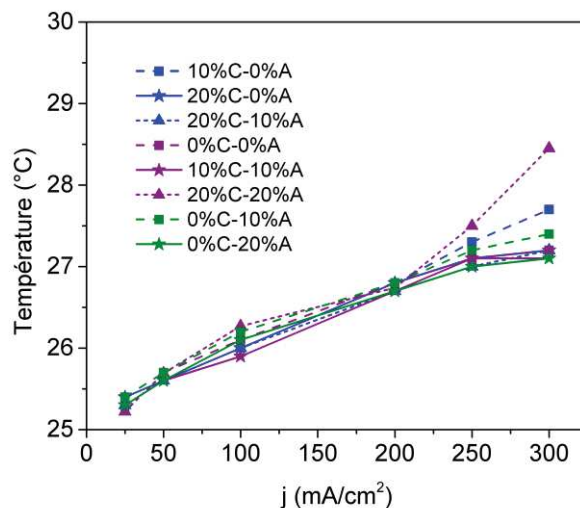


Figure 3-14 : Évolution de la température de la plaque mono-polaire avec l'augmentation de la densité de courant aux différentes humidités relatives et  $T_{\text{amb}} = 25^\circ\text{C}$ .

Selon la Figure 3-14, la température mesurée peut évoluer de  $25,2 - 25,4^\circ\text{C}$  pour  $j = 25 \text{ mA/cm}^2$  à  $27 - 28,5^\circ\text{C}$  pour  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ . Néanmoins, ces mesures sont effectuées au

niveau de la plaque mono-polaire qui est également sous l'influence de l'air ambiant (ventilation et climatisation). Les températures mesurées ne correspondent probablement pas à la température du cœur de la pile. Donc, la température interne de la pile peut monter, localement, à des valeurs supérieures à 28,5°C. Comme il n'y avait pas de moyen pour mesurer la température au niveau de l'AME, dans une étude précédente, nous avons vérifié l'effet du réchauffement interne en utilisant la modélisation. Ce résultat est présenté dans l'annexe 5. Il montre que l'augmentation de la température interne a un effet marqué sur les valeurs de la fraction volumique d'eau dans la membrane.

Nous pouvons maintenant tenter de faire un lien entre les résultats macroscopiques et microscopiques. Par spectroscopie Raman confocale, nous mesurons une quantité d'eau dans la membrane d'autant plus élevée que l'humidification des gaz augmente. Ce résultat est en accord avec la diminution de la résistance de l'ensemble membrane-électrodes et donc de meilleures performances de la pile. Dans ce cas, la mesure locale par spectroscopie Raman reflète qualitativement le comportement moyen de l'ensemble de la surface active. Il est donc évident que les résultats à l'échelle microscopique sont cohérents avec ceux à l'échelle macroscopique. Cette cohérence permet d'expliquer et de mieux comprendre l'effet de l'humidification des gaz sur le fonctionnement de la pile à combustible. Cependant, lorsqu'un seul des gaz en entrée est humidifié ( $H_2$  ou  $O_2$ ), les effets sur les performances ne sont pas assez importants pour pouvoir conclure.

### **3.1.3 Conclusion**

L'influence de l'humidité relative des gaz en entrée sur les performances électrochimiques et la répartition de l'eau dans la pile en serpentin a été étudiée à la température ambiante. De faibles humidités relatives ont été appliquées : 0%, 10%, 20%. La cathode et l'anode peuvent avoir une même valeur de l' $HR$  en entrée ou non. À partir des résultats obtenus, nous pouvons énoncer les conclusions suivantes :

(1) L'augmentation de l'humidification des gaz en entrée conduit à une diminution de la résistance ohmique et donc à une amélioration des performances de la pile. Les meilleures performances sont obtenues pour la condition 20%C-20%A où l'humidité relative des gaz est maximale. D'ailleurs, la quantité d'eau locale dans la membrane mesurée par spectroscopie Raman confocale est d'autant plus élevée que l'humidification des gaz est grande. Ce résultat montre un bon accord entre les résultats macroscopiques et microscopiques. La teneur en eau dans la membrane et la conductivité déduite des mesures de SIE et de spectroscopie Raman

évoluent dans le même sens. Cela prouve que, qualitativement, les mesures Raman reflètent bien l'évolution de la majorité de la surface de la membrane.

(2) La répartition de l'eau dans l'épaisseur de la membrane dépend des valeurs de l'humidité relative en entrée de la pile, et donc de la rétrodiffusion et de l'électrosmose. Une hydratation supérieure du côté cathodique accélère la rétrodiffusion alors qu'une hydratation plus importante du côté anodique promeut l'électrosmose. Cependant, dans cette étude nous ne pouvons pas conclure sur l'effet de l'humidification d'une seule électrode sur les performances de la pile.

(3) La quantité d'eau moyenne dans la membrane obtenue par la spectroscopie Raman diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de l'électrosmose, l'accroissement de la perte de charge et l'élévation de la température interne de la pile lorsque la densité de courant augmente.

Comme nous l'avons souligné au début de ce chapitre, cette partie a pour but secondaire de choisir les conditions d'humidification des gaz les plus favorables à la poursuite des expériences. Les résultats obtenus ont montré une meilleure hydratation de la membrane et de bonnes performances pour la condition 20%C-20%A. De plus, et concernant l'enregistrement des profils d'eau locaux, cette condition permet l'obtention de spectres Raman où la fluorescence est la plus faible. Dans ces conditions, le traitement des données est facilité et les profils d'eau obtenus sont très propres. Pour la suite de cette étude, nous avons donc naturellement choisi de poursuivre dans ces conditions, soit à 20%C-20%A.

## **3.2 Influence de la température et de la position sondée (sous la dent de collection du courant et dans le canal de distribution des gaz)**

### **3.2.1 Conditions de fonctionnement**

Dans cette partie, nous étudierons l'effet de la température de fonctionnement sur les performances et la distribution de l'eau dans la pile en serpentin. Le montage et le démarrage de cette pile se font selon des procédures identiques à celles décrites dans la première partie du chapitre. Par contre, une des valeurs de la densité de courant imposée pour l'enregistrement des courbes de polarisation est modifiée. Les résultats obtenus dans la première partie de ce chapitre ont montré d'une part, que les profils d'eau obtenus aux fortes densités de courant (200, 250 et 300 mA/cm<sup>2</sup>) sont très voisins voire confondus. D'autre part, l'inversion du gradient d'eau a très souvent lieu entre les valeurs des densités de courant  $j = 200 \text{ mA/cm}^2$  et  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ . Nous avons alors décidé de remplacer la valeur de densité



de courant de  $250 \text{ mA/cm}^2$  par une nouvelle valeur de densité de courant égale à  $150 \text{ mA/cm}^2$  en espérant ainsi obtenir des informations supplémentaires concernant la distribution de l'eau. Les valeurs des densités de courant étudiées sont donc maintenant : 25, 50, 100, 150, 200 et  $300 \text{ mA/cm}^2$ . La stœchiométrie des gaz reste constante et égale à 25/100 ( $\text{H}_2/\text{O}_2$ ). La pression des gaz à la sortie de la pile est toujours fixée à la pression atmosphérique. L'influence de la température de la pile est étudiée pour quatre valeurs différentes : la température ambiante ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ),  $32^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ . La valeur de l'humidité relative des gaz en entrée est de 20%. Comme dans la première partie, la spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour mesurer la résistance ohmique aux valeurs de la densité de courant imposée. Les paramètres classiques pour le bilan matière sont aussi enregistrés.

Les profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane sont enregistrés au centre de la surface active à deux positions différentes : dans le canal et sous une dent. La mesure de la distribution de l'eau à ces deux positions, implique que nous avons besoin d'utiliser deux cellules identiques où chaque cellule présente un trou confocal pour le passage optique (Figure 3-15 (a) et Figure 3-15 (b)).

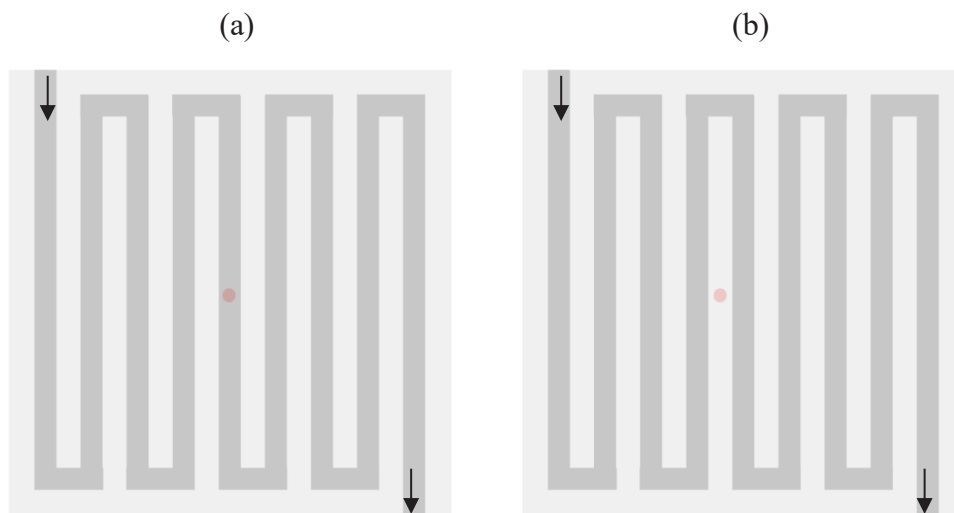


Figure 3-15 : Illustration des positions sondées pour les profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane (a) dans le canal et (b) sous la dent au centre de la surface active.

### **3.2.2 Résultats**

Dans cette partie, les résultats sont également regroupés en deux types : les résultats macroscopiques (les performances électrochimiques, les mesures d'impédance complexe et le bilan matière) et les résultats microscopiques (les profils d'eau et les paramètres correspondants tels que la quantité d'eau moyenne et le gradient d'eau entre la cathode et l'anode). Nous avons vérifié que les propriétés macroscopiques des deux cellules utilisées

(cellule avec le trou dans le canal et cellule avec le trou sous la dent) sont similaires voire identiques dans la limite des erreurs de mesure. Les données discutées par la suite (paragraphe 3.2.2.1 et 3.2.2.2) sont donc représentatives. Nous comparerons ensuite les résultats microscopiques obtenus aux deux positions sondées.

### 3.2.2.1 Performances électrochimiques

La Figure 3-16 (a) présente les courbes de polarisation de la pile aux différentes températures de fonctionnement. L'augmentation de la température a un effet significatif sur l'évolution des performances de la pile. Nous remarquons sur ces courbes que les performances de la pile augmentent avec l'élévation de température exceptées pour les deux plus faibles densités de courant à 80°C. Cet accroissement des performances est d'autant plus marqué que la densité de courant est plus forte. Des études antérieures ont aussi obtenu ces résultats [242, 245, 246].

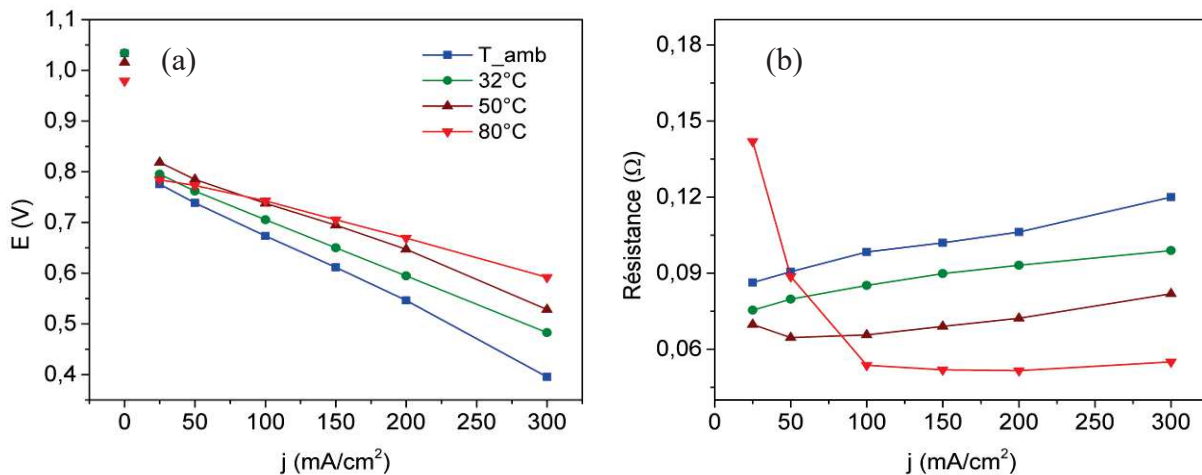


Figure 3-16 : (a) Courbes de polarisation et (b) résistances ohmiques aux différentes températures de fonctionnement. Les gaz à l'anode et à la cathode sont humidifiés à 20% et la stœchiométrie de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> est de 25/100.

L'amélioration des performances de la pile avec l'augmentation de la température peut être expliquée par un accroissement de l'activité du catalyseur [246] et de la conductivité de l'ionomère dans la couche active. Dans notre étude, elle est expliquée par une diminution de la résistance ohmique et donc une augmentation de la conductivité de la membrane. L'évolution de la résistance de la membrane (Figure 3-16 (b)) est tout à fait cohérente avec celle des performances de la pile. De façon générale, la résistance ionique de la membrane diminue avec la température [245] et, pour une température donnée, augmente avec la densité de courant [245, 247]. Toutefois il est à noter un comportement inverse pour les faibles

densités de courant et pour les températures les plus élevées. Cette inversion est progressive et régulière avec l'augmentation de la température.

Comme dans la première partie, nous déterminons ici les valeurs de la résistance ohmique de la pile à partir de la section droite des courbes de polarisation. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-4. Il est à remarquer que les valeurs de résistance ohmique et de conductivité déterminées ici sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées par SIE. Cela confirme que les valeurs de résistance mesurées par SIE correspondent bien à la résistance ohmique de la membrane.

Tableau 3-4 : Valeurs de la résistance ohmique de la pile obtenues à partir des courbes de polarisation et valeurs de la conductivité correspondante pour différentes températures de la pile.

Paramètres	T <sub>ambiante</sub>	32°C	50°C	80°C
R <sub>ohmique</sub> = E/I (Ω)	0,3361	0,2787	0,2279	0,1887
σ (S/m)	1,03	1,24	1,51	1,83

Le comportement particulier de la pile à 80°C a déjà été rapporté par Büchi et al [245] et Andreaus et al [247]. Büchi et al [245] ont expliqué la valeur supérieure de la résistance aux faibles densités de courant et aux hautes températures par un problème de régulation de la température de la pile (les valeurs de la résistance sont prises avant l'équilibrage de la température). Dans notre cas, la température de la pile est bien stabilisée avant de prendre les mesures. Donc cette explication n'est pas applicable pour notre étude. Andreaus et al [247] ont conclu que l'utilisation de l'oxygène sec conduit à une hydratation insuffisante de la membrane aux très faibles densités de courant et que, par conséquent, la résistance de la membrane augmente. Cette observation n'est pas non plus applicable à notre étude car nous humidifions les gaz en entrée à 20% d'HR. Donc, d'où vient ce comportement irrégulier des performances de la pile ? Les résultats que nous présenterons dans les prochains chapitres pourront éventuellement nous permettre de conclure.

### 3.2.2.2 Bilan matière

La Figure 3-17 (a) présente le supplément d'eau ( $Supplément\ d'eau = (D_{eau}^{sortie} - D_{eau}^{entrée})/S_{active}$ ) à la cathode et à l'anode de la pile en serpentin aux différentes températures.

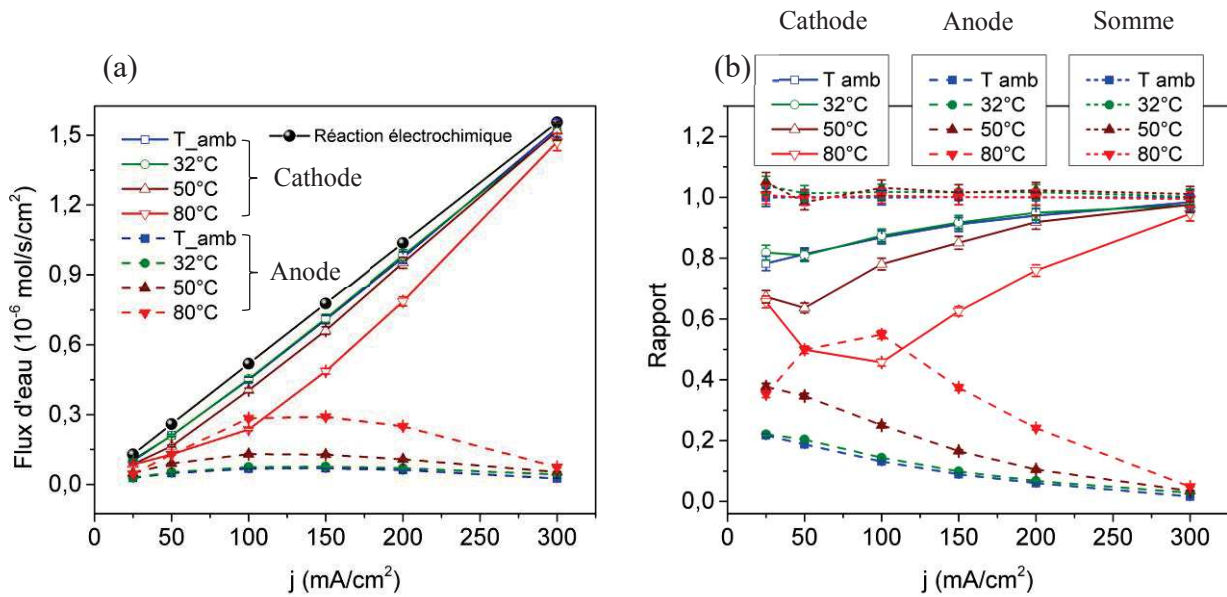


Figure 3-17 : (a) Supplément d'eau à la cathode et à l'anode et flux d'eau produit électrochimiquement ; (b) rapport du supplément d'eau à la cathode et à l'anode sur le flux d'eau formée électrochimiquement.

Le supplément d'eau à la cathode augmente parallèlement à la densité de courant et ce, quelle que soit la température étudiée. Le supplément d'eau à l'anode augmente dans un premier temps, pour des densités de courant comprises entre 25 mA/cm<sup>2</sup> et 100 mA/cm<sup>2</sup> et diminue dans un second temps, pour les densités de courant supérieures à 100 mA/cm<sup>2</sup>. Le supplément d'eau à l'anode est très faible par rapport à celui mesuré à la cathode. Ce résultat est similaire à celui obtenu dans la première partie de ce chapitre et nous avons aussi expliqué clairement la raison de l'évolution de ces deux paramètres avec la densité de courant. Il est évident ici que l'excès d'eau à chaque électrode dépend non seulement de la densité de courant mais aussi de la température de fonctionnement. Du côté cathodique, l'évolution pratiquement linéaire du supplément d'eau est très voisine pour chaque température allant de la température ambiante à 50°C. À 80°C, l'évolution du supplément d'eau présente une pente identique ou légèrement supérieure à celle observée pour les températures inférieures, mais seulement après une période de stagnation allant de 25 à 100 mA/cm<sup>2</sup>. Le supplément d'eau du côté cathodique, pour une même densité de courant imposée, diminue avec l'augmentation de la température. Au contraire, du côté anodique, l'évolution est beaucoup moins importante en valeur absolue mais présente la même forme de courbe en cloche centrée sur 100/150 mA/cm<sup>2</sup>. L'amplitude de cette courbe en cloche est directement fonction de la température. L'augmentation de la température conduit à une augmentation du supplément d'eau de ce côté, surtout quand la température de la pile monte de 50°C à 80°C. Ce résultat est ainsi

obtenu par Büchi et al [174]. De plus, quelles que soient la température de fonctionnement et la densité de courant étudiée, le supplément d'eau à l'anode est toujours positif. Cette observation montre la prédominance de la rétrodiffusion vis-à-vis de l'électroosmose.

Afin de comprendre l'effet de la température sur l'évolution du supplément d'eau à la cathode et à l'anode de la pile, le rapport entre le supplément d'eau à chaque électrode et le flux d'eau formée électrochimiquement ( $R = \text{Supplément d'eau} / J_{\text{eau}}^{\text{électrochimiquement}}$ ) est calculé et présenté dans la Figure 3-17 (b). Nous pouvons constater que l'augmentation de la densité de courant fait augmenter le rapport à la cathode, ce qui implique parallèlement une diminution de ce rapport à l'anode. Cette observation est liée à l'augmentation de l'électroosmose avec la densité de courant. L'augmentation de la température de la pile a pour effet de faire diminuer le rapport à la cathode et augmenter le rapport à l'anode. Ce résultat montre que la rétrodiffusion augmente plus que l'électroosmose lorsque la température de la pile augmente. Une autre raison qui peut intervenir dans l'explication de l'augmentation du rapport à l'anode et de la diminution du rapport à la cathode avec la température est l'augmentation de la pression de vapeur saturante de l'eau lorsque la température de la pile augmente. Comme les *HR* en entrée de la pile sont constants, l'augmentation de la pression de vapeur saturante de l'eau induit une augmentation de la pression partielle d'eau, (Tableau 3-5), donc de la quantité d'eau injectée avec la température. La perméabilité à l'eau de la membrane augmente avec la température. Le flux d'eau global de la cathode à l'anode est donc plus important.

Tableau 3-5 : Pression de vapeur d'eau saturante et pression partielle d'eau correspondante pour une valeur de 20% d'*HR* aux différentes températures.

	T <sub>ambiante</sub>	32°C	50°C	80°C
Pression saturante d'eau (bar)	0,034	0,048	0,124	0,474
Pression partielle d'eau (bar)	0,007	0,01	0,025	0,095

### 3.2.2.3 Profils d'eau au travers de l'épaisseur de la membrane

La Figure 3-18 et la Figure 3-19 présentent respectivement les profils d'eau enregistrés dans le canal de distribution des gaz et sous la dent de collection du courant, aux différentes conditions de fonctionnement. Tous les profils sont quasi-linéaires et présentent des gradients d'eau entre l'anode et la cathode qui dépendent de la densité de courant ainsi que de la température de fonctionnement. À la température ambiante, on retrouve le même comportement déjà décrit précédemment (paragraphe 3.1.2.3, Figure 3-6), pour les deux lieux

sondés. Le gradient d'eau est orienté de l'anode vers la cathode pour les faibles densités de courant ( $0 - 100 \text{ mA/cm}^2$ ) et s'inverse de la cathode vers l'anode pour les fortes densités de courant ( $150 - 300 \text{ mA/cm}^2$ ). Lorsque la température de la pile augmente, les profils d'eau se resserrent. À  $32^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ , l'évolution du gradient d'eau avec la densité de courant est similaire à celle obtenue à la température ambiante mais avec des gradients moins prononcés. En accord avec les bilans matières (Figure 3-17), ce résultat indique que la distribution de l'eau entre les côtés anodique et cathodique de la pile est moins hétérogène avec l'augmentation de la température (du moins, au point sondé c'est-à-dire le milieu de la surface active). Quand la température de la pile atteint  $80^\circ\text{C}$ , les profils d'eau aux différentes densités de courant deviennent similaires et sont orientés pour la plupart de l'anode vers la cathode, sauf pour le gradient à  $100$  et  $300 \text{ mA/cm}^2$  sous la dent.

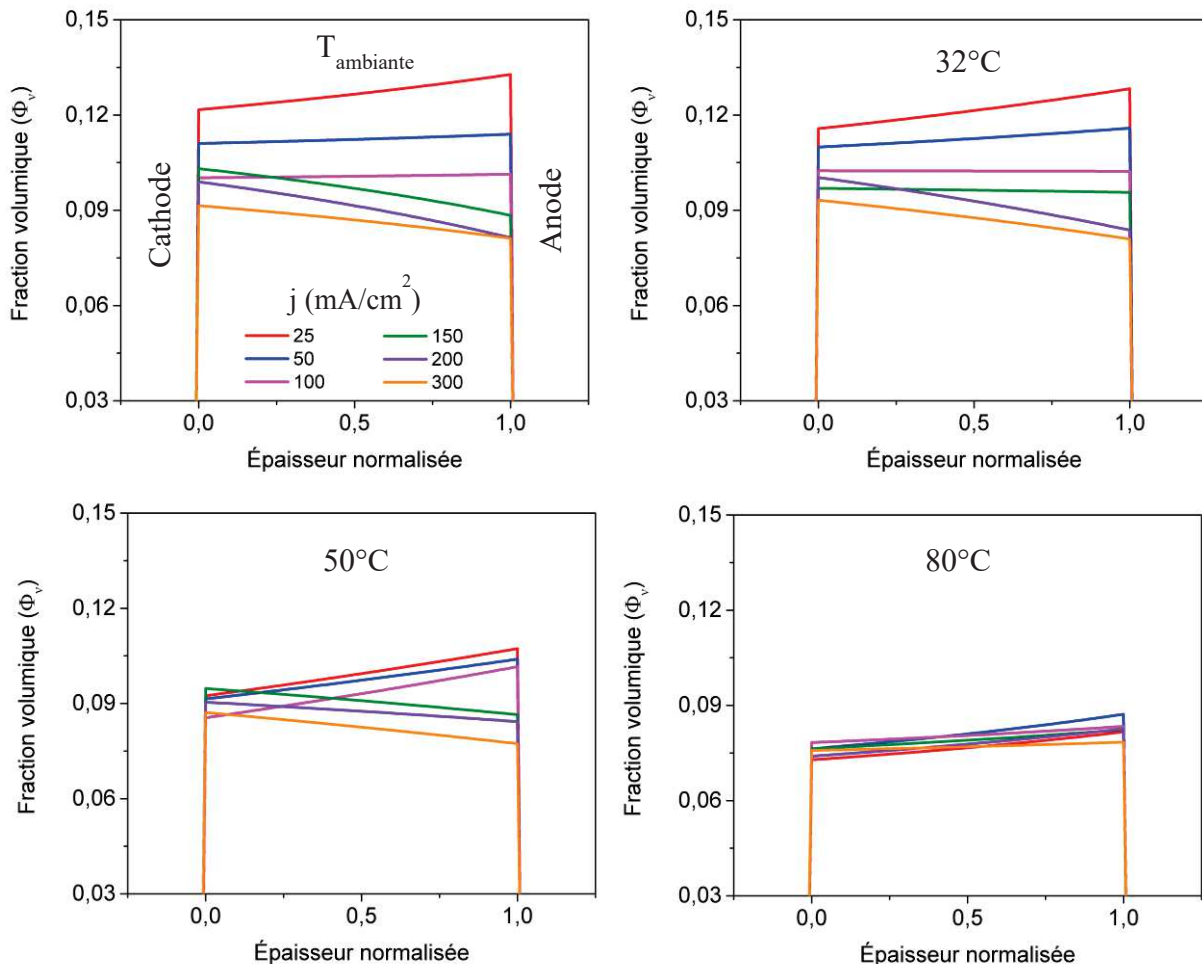


Figure 3-18 : Profils d'eau au travers de l'épaisseur de la membrane mesurés par spectroscopie Raman aux différentes densités de courant et températures. La position d'enregistrement est dans le canal de distribution des gaz.

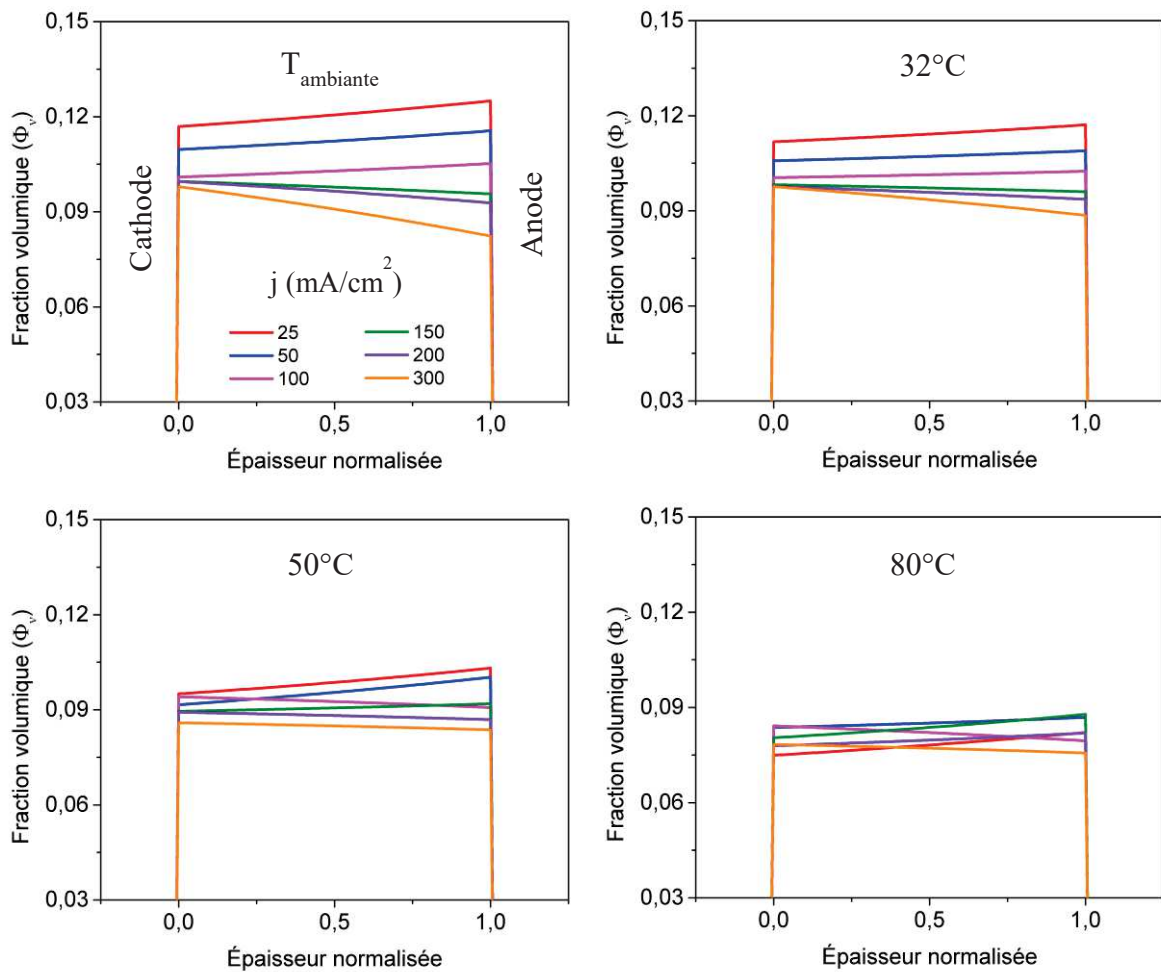


Figure 3-19 : Profils d'eau au travers de l'épaisseur de la membrane mesurés par spectroscopie Raman aux différentes densités de courant et températures. La position d'enregistrement est sous la dent de collection du courant.

Les portions de membrane dans le canal et sous les dents présentent des teneurs en eau proches ainsi que des évolutions similaires avec la densité de courant et la température. Toutefois, il est intéressant de noter que le gradient d'eau interne est, en général, plus important dans le canal et ceci pour toutes les températures.

Afin de comparer les gradients d'eau aux différentes conditions, nous présentons les rapports  $\Delta\Phi_v/d_{Mbr}$  et  $\Delta\lambda/d_{Mbr}$  pour deux positions sondées dans la Figure 3-20. Où  $\Delta\Phi_v$  et  $\Delta\lambda$  sont respectivement la différence de la fraction volumique et du nombre d'hydratation entre la cathode et l'anode,  $d_{Mbr}$  est l'épaisseur de la membrane en  $\mu m$  obtenue par spectroscopie Raman confocale (Figure A-5 dans l'annexe 3). Il est visible que quelle que soit la température de fonctionnement et la position sondée, ces rapports augmentent avec l'accroissement de la densité de courant. Aux faibles densités de courant, ces rapports sont

négatifs. Ils deviennent positifs aux plus fortes densités de courant pour des températures inférieures ou égales à 50°C.

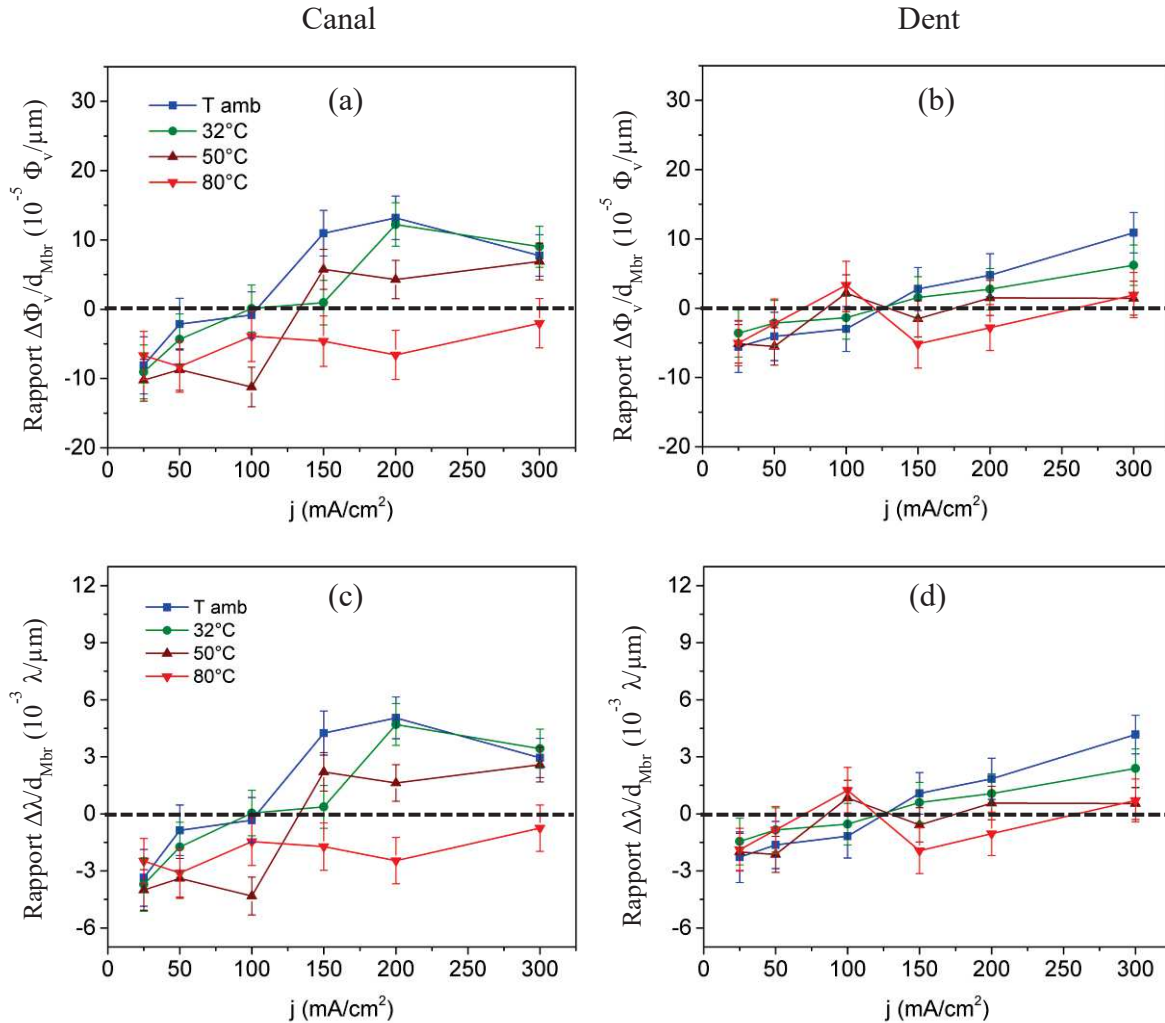


Figure 3-20 : (a) et (c) rapport  $\Delta\Phi_v/d_{Mbr}$  et  $\Delta\lambda/d_{Mbr}$  des profils d'eau dans le canal ; (b) et (d) rapport  $\Delta\Phi_v/d_{Mbr}$  et  $\Delta\lambda/d_{Mbr}$  des profils d'eau sous la dent (l'unité de l'épaisseur de la membrane est en  $\mu m$ ).

Cette inversion de comportement peut être expliquée par les diagrammes d'évolution de l' $HR$  de l'entrée à la sortie du canal cathodique et du canal anodique. Un exemple des diagrammes à 32°C est présenté dans la Figure 3-21. La façon d'établir ces diagrammes a été décrite dans la première partie du chapitre. Sur ces diagrammes, nous voyons que les courbes de l' $HR$  dans le canal anodique et cathodique se croisent pour toutes les valeurs de la densité de courant. Cependant, aux fortes densités de courant, la valeur de l' $HR$  au centre du canal cathodique est plus importante que celle au centre du canal anodique. Lorsque la densité de courant diminue, le point de croisement se déplace et les valeurs de l' $HR$  au centre du canal pour les deux électrodes deviennent très proches. À 25  $mA/cm^2$ , la valeur de l' $HR$  au centre



du canal anodique est plus importante que celle au centre du canal cathodique. Cette inversion des valeurs de l' $HR$  entre l'anode et la cathode conduit à l'inversion des gradients d'eau. Nous avons confirmé une fois de plus, l'effet du mode de distribution des gaz en contre-flux sur l'évolution des gradients d'eau interne dans la membrane.

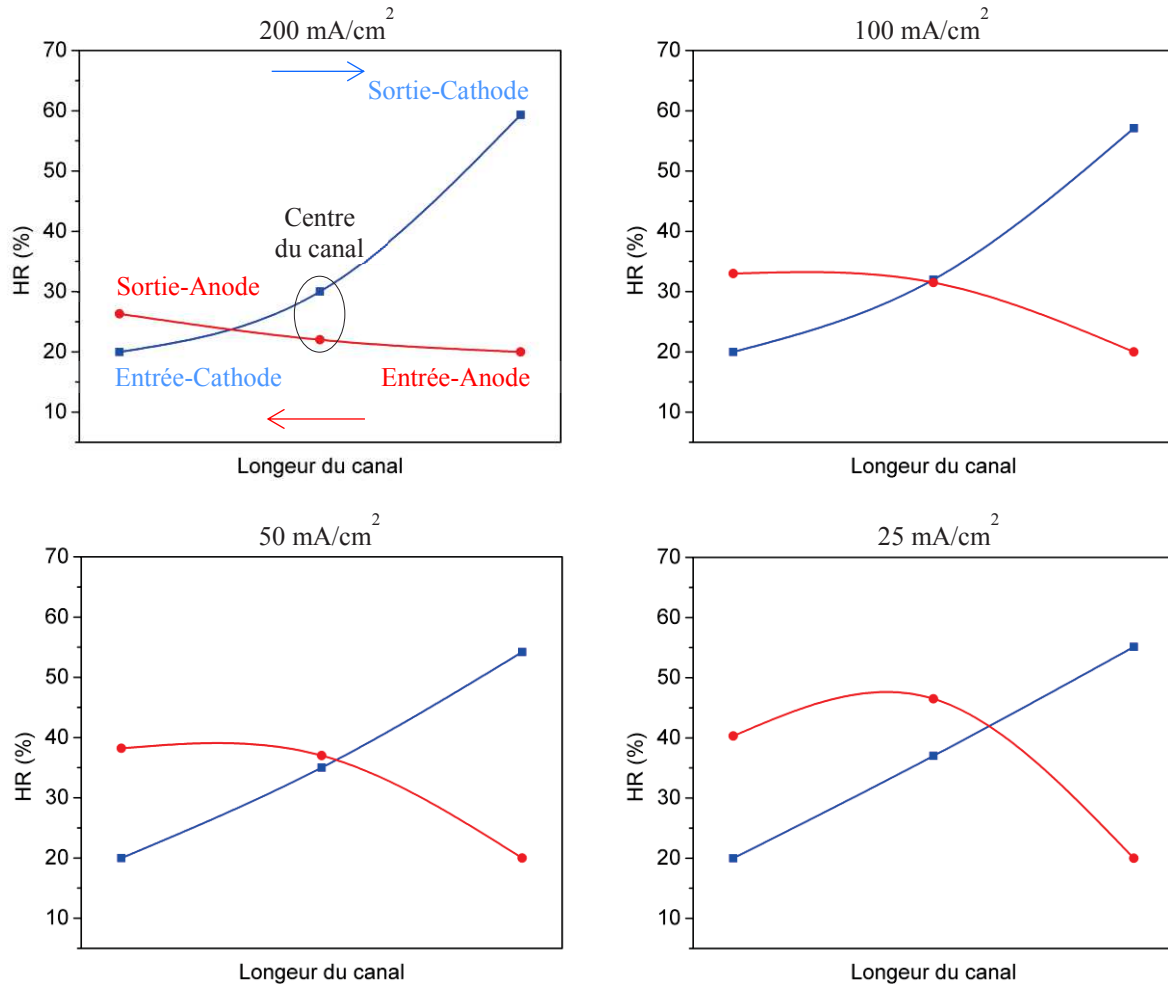


Figure 3-21 : Diagrammes d'évolution de l' $HR$  de l'entrée vers la sortie du canal cathodique et du canal anodique observés à 32°C.

La Figure 3-20 montre aussi une diminution des rapports  $\Delta\Phi_v/d_{Mbr}$  et  $\Delta\lambda/d_{Mbr}$  avec l'augmentation de la température de fonctionnement. À 80°C, les rapports sont toujours négatifs. Ce résultat peut être expliqué par une diminution de la différence de quantité d'eau entre les deux électrodes aux plus hautes températures. Comme nous l'avons déjà montré dans le paragraphe 3.2.2.2, l'augmentation de la température de la pile conduit à une augmentation de la pression de vapeur saturante et donc de la pression partielle de l'eau pour une  $HR$  constante. La quantité d'eau transportée par les gaz en entrée de la pile augmente. D'autre part, le rapport entre la quantité d'eau produite électrochimiquement et le débit de gaz est

constant pour une stœchiométrie constante et ce, quelle que soit la température de la pile. La quantité d'eau produite devient donc négligeable par rapport à la quantité d'eau injectée aux plus hautes températures. La différence entre la concentration d'eau à la cathode et à l'anode diminue et le gradient d'eau interne entre les deux électrodes devient donc moins prononcé.

La comparaison entre les deux positions sondées permet de constater que les gradients d'eau dans le canal sont plus importants que ceux sous la dent. Avec l'augmentation de la température, les gradients d'eau dans le canal diminuent plus fortement que sous la dent. Nous pouvons remarquer aussi que les profils d'eau sous la dent sont plus resserrés et surtout plus réguliers que dans le canal. Cette observation peut trouver son origine dans la différence du flux de gaz existant entre ces deux positions. Dans le canal, l'assemblage membrane électrode est directement en contact avec le flux de gaz et l'état d'hydratation de la membrane et donc le gradient d'eau est directement gouverné par les *HR* des gaz à l'anode et à la cathode. Sous la dent, le flux de gaz est moins important en raison des contraintes de compression des couches de diffusion des gaz et de la couche active. L'état d'hydratation de la membrane à cette position est très influencé par la production d'eau, éventuellement liquide, à la cathode qui peut ensuite rétrodiffuser vers l'anode plus facilement, l'atmosphère gazeuse est renouvelée beaucoup moins vite sous la dent que dans le canal. La distribution de l'eau à cette position est alors moins hétérogène entre la cathode et l'anode grâce d'une part, à l'accumulation de l'eau produite, et d'autre part à un flux de rétrodiffusion plus important.

Maintenant, nous analysons l'évolution de la fraction volumique moyenne et du nombre d'hydratation moyen en fonction de la densité de courant aux différentes températures de fonctionnement de la pile (Figure 3-22). Ces résultats montrent une évolution de ces deux paramètres similaire sous la dent et dans le canal. Une augmentation de la température de fonctionnement correspond à une diminution de la fraction volumique moyenne et, donc, du nombre d'hydratation moyen. Comme nous l'avons déjà constaté lors des mesures à différentes *HR* (paragraphe 3.1), ces courbes mettent en évidence que la quantité d'eau moyenne dans la membrane dépend directement de la densité de courant. Par exemple, à 32°C, le nombre d'hydratation moyen ( $\bar{\lambda}$ ) augmente d'abord de  $3,01 \pm 0,14$  et  $2,96 \pm 0,13$  à l'OCV à  $4,38 \pm 0,2$  et  $4,08 \pm 0,18$  pour  $j = 25 \text{ mA/cm}^2$  dans le canal et sous la dent, respectivement. Ces valeurs moyennes diminuent ensuite progressivement avec l'augmentation de la densité de courant et la valeur de  $\lambda$  est égale à  $3,04 \pm 0,14$  (dans le canal) et  $3,31 \pm 0,15$  (sous la dent) pour  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ . Cette évolution de la valeur moyenne de  $\lambda$  correspond à une variation de la valeur de la fraction volumique moyenne dans l'intervalle

$0,087 \leq \overline{\Phi}_v \leq 0,121$  dans le canal et de  $0,086 \leq \overline{\Phi}_v \leq 0,114$  sous la dent. L'évolution de la quantité d'eau moyenne dans la membrane avec la densité de courant correspond à une vitesse moyenne de déshydratation de  $4,87 \lambda$  par  $A/cm^2$  ( $0,12 \Phi_v$  par  $A/cm^2$ ) et  $2,8 \lambda$  par  $A/cm^2$  ( $0,07 \Phi_v$  par  $A/cm^2$ ) dans le canal et sous la dent, respectivement. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus à la température ambiante.

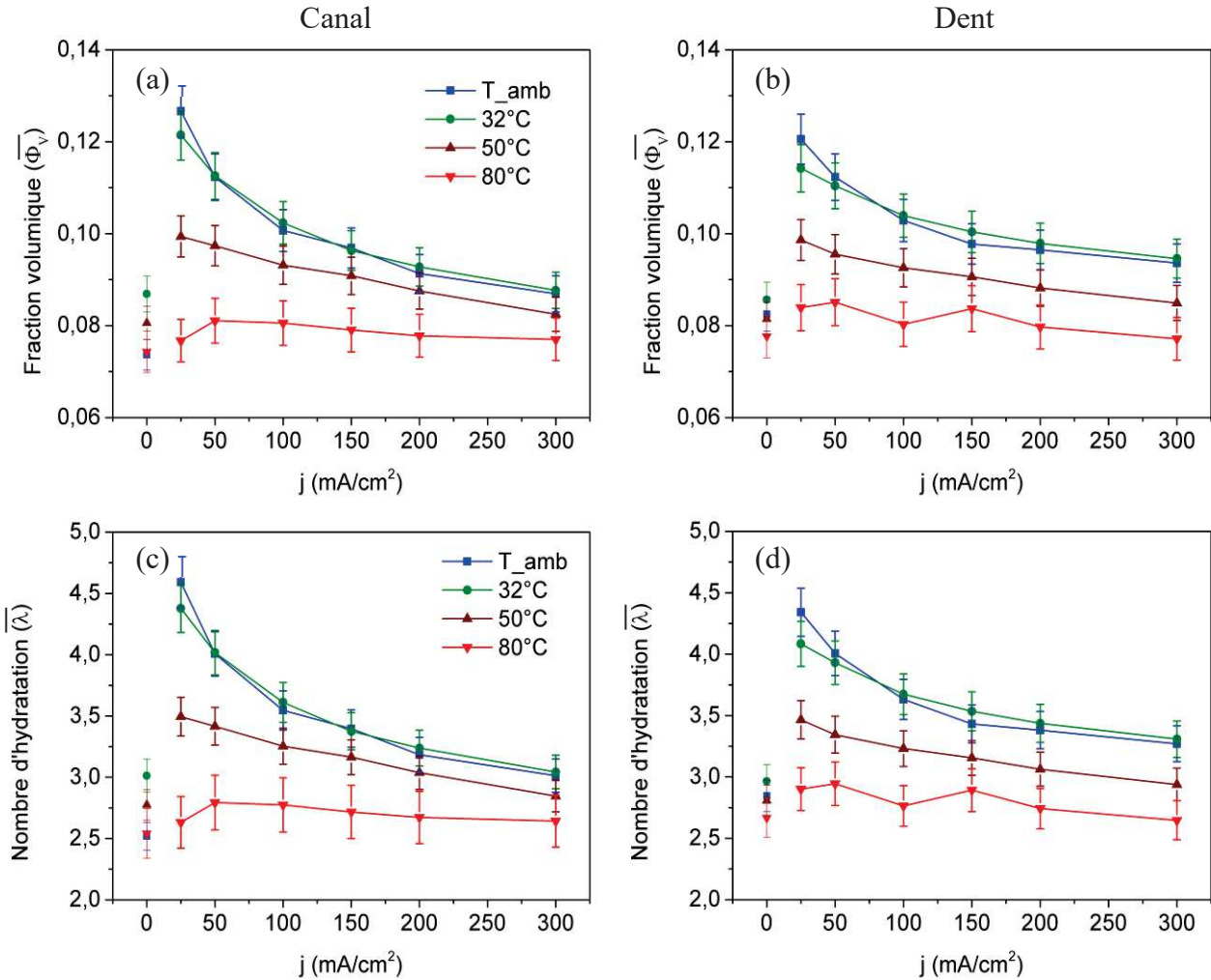


Figure 3-22 : Fraction volumique moyenne et nombre d'hydratation moyen en fonction de la densité de courant aux différentes températures de fonctionnement de la pile. À gauche, dans le canal et à droite sous la dent.

Lorsque la température de la pile augmente et atteint 50°C, la quantité d'eau moyenne varie dans l'intervalle  $2,77 \leq \bar{\lambda} \leq 3,49$  ( $0,0805 \leq \overline{\Phi}_v \leq 0,099$ ) dans le canal et  $2,8 \leq \bar{\lambda} \leq 3,47$  ( $0,0814 \leq \overline{\Phi}_v \leq 0,0987$ ) sous la dent. Cette variation correspond à une vitesse de déshydratation moyenne de  $2,33 \lambda$  par  $A/cm^2$  ( $0,61 \Phi_v$  par  $A/cm^2$ ) et  $1,92 \lambda$  par  $A/cm^2$  ( $0,05 \Phi_v$  par  $A/cm^2$ ) dans le canal et sous la dent, respectivement. Ce résultat montre que la vitesse de déshydratation dans le canal est toujours plus importante que celle sous la dent. Quand la

température de la pile atteint 80°C, la dépendance de la quantité d'eau dans la membrane en fonction de la densité de courant est moins remarquable ou prononcée.

Comme nous l'avons déjà proposé précédemment, la déshydratation de la membrane avec l'augmentation de la densité de courant est vraisemblablement causée par l'électroosmose, la perte de charge due à la géométrie des canaux en serpentin et l'élévation de la température interne de la pile aux plus fortes densités de courant. En ce qui concerne l'effet de la perte de charge, la Figure 3-23 présente graphiquement les valeurs de cette grandeur mesurée à la cathode et à l'anode de la pile aux différentes températures.

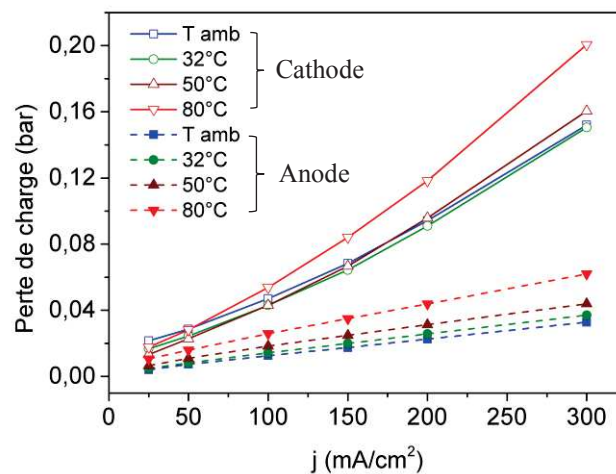


Figure 3-23 : Perte de charge à la cathode et à l'anode aux différentes températures.

À toutes les températures étudiées, la perte de charge augmente avec l'accroissement du débit et donc l'augmentation de la densité de courant. Cependant, la perte de charge à la cathode est toujours plus importante qu'à l'anode. De plus, la perte de charge aux deux électrodes, augmente avec la température et implique une diminution de la quantité d'eau en entrée de la pile. Cette baisse de la quantité d'eau injectée par les gaz contribue à la diminution de la quantité d'eau moyenne dans la membrane. L'élévation de la température interne de la pile avec la densité de courant, contribue principalement à la déshydratation de la membrane lorsque la pile fonctionne à la température ambiante. Ceci est confirmé dans cette partie par l'évolution avec la température, de la quantité d'eau moyenne dans la membrane, comme présenté dans la Figure 3-22. Il est ainsi montré que l'augmentation de la température de fonctionnement, de la température ambiante à 50°C, peut conduire à une diminution maximale de la quantité d'eau de 1  $\lambda$ . Cette valeur est proche de celle obtenue lorsque la densité de courant augmente de  $j = 25 \text{ mA/cm}^2$  à  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$  pour le fonctionnement à la température ambiante et à 32°C. Ceci suggère que localement la température interne de la pile

pourrait augmenter et atteindre une valeur voisine de 50°C. À 80°C, la déshydratation de la membrane avec la densité de courant est beaucoup moins marquée. Donc, à cette température de fonctionnement, c'est l'effet de la perte de charge qui contribue principalement à la déshydratation de la membrane avec la densité de courant.

La déshydratation de la membrane avec l'augmentation de la température de fonctionnement peut être expliquée par la prédominance de la désorption par rapport à la sorption de l'eau et de l'évaporation par rapport à la condensation. Sous l'effet thermique, la vitesse d'absorption d'eau dans la membrane ralentie alors que la vitesse de désorption augmente. La quantité d'eau absorbée par la membrane diminue lorsque la température de la pile augmente. L'enthalpie de vaporisation d'eau est positive donc une élévation de la température favorise l'évaporation au détriment de la condensation. Thermodynamiquement, un accroissement de la température favorise donc la déshydratation. De plus, la quantité d'eau formée par la réaction électrochimique devient négligeable par rapport à la quantité d'eau injectée dans le système à haute température. La quantité d'eau dans la membrane est, par conséquent, moindre lorsque la température de la pile augmente.

### **3.2.3 Conclusion**

L'effet de la température sur le fonctionnement de la pile en serpentin et sur la teneur en eau de la membrane a été étudié en fixant les valeurs de l'humidité relative en entrée des électrodes à 20%. La température de la pile est comprise entre la température ambiante et 80°C. Les profils d'eau dans l'épaisseur de la membrane ont été enregistrés sous la dent et dans le canal et ceux-ci au centre de la surface active. Les résultats obtenus nous permettent d'avancer les conclusions suivantes :

(1) L'augmentation de la température de fonctionnement : (i) diminue la quantité moyenne d'eau dans la membrane au centre de la surface active mais simultanément conduit à une diminution des gradients d'eau interne à travers l'épaisseur de la membrane à cette position. Ce fait peut être expliqué par la diminution du rapport entre la quantité d'eau produite par voie électrochimique et celle apportée par les gaz en entrée de la pile ; (ii) diminue le supplément d'eau à la cathode et augmente le supplément d'eau à l'anode. Le flux d'eau transmembranaire de la cathode à l'anode devient donc plus important à des températures plus élevées ; (iii) diminue la résistance de la membrane et par conséquent, de meilleures performances de la pile ont été observées.

(2) Les profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane dépendent non seulement de la température de fonctionnement de la pile mais aussi de la densité de courant appliquée. Nous avons montré que pour les basses températures ( $\leq 50^{\circ}\text{C}$ ), les gradients d'eau sont orientés de l'anode vers la cathode aux faibles densités de courant et s'inversent aux fortes densités de courants. À  $80^{\circ}\text{C}$ , les gradients d'eau sont orientés de l'anode vers la cathode et ceci quelle que soit la densité de courant.

(3) La quantité d'eau moyenne dans la membrane diminue avec l'augmentation de la température et de la densité de courant. L'augmentation de la température accélère la déshydratation de la membrane et conduit à une plus faible quantité d'eau moyenne dans la membrane. La hausse de la densité de courant accroît l'électroosmose, la perte de charge et la température interne de la pile. La quantité d'eau moyenne dans la membrane s'en trouve donc diminuée.

(4) Quand nous comparons les deux positions sondées, canal et dent, l'évolution des profils d'eau et de la quantité d'eau moyenne avec la densité de courant et la température sont similaires. Cependant, les gradients d'eau dans le canal sont plus importants que sous la dent. De plus, le flux de gaz est plus important dans le canal que sous la dent donc l'assemblage membrane électrode dans le canal est asséché plus rapidement.

En conclusion, le fonctionnement de la pile aux hautes températures d'une part homogénéise la répartition de l'eau entre la cathode et l'anode et d'autre part améliore les performances de la pile.

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de l'humidification des gaz et de la température de fonctionnement sur l'évolution des performances et de la répartition d'eau au travers de la membrane au milieu de la surface active dans la pile à combustible en serpentin. L'augmentation de l'humidité relative des gaz accroît la quantité d'eau moyenne dans la membrane et améliore donc les performances de la pile. L'élévation de la température de la pile a aussi des effets positifs sur son fonctionnement. Elle accroît d'une part la conductivité de la membrane et d'autre part elle conduit à une distribution de l'eau moins hétérogène entre la cathode et l'anode au centre de la surface active. Les performances de la pile sont par conséquent améliorées.



## **Chapitre 4 : Influence de la température de fonctionnement sur les performances et la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la pile en parallèle. Comparaison des configurations en parallèle et en serpentin**

Les canaux en serpentin et en parallèle sont les deux configurations limites pour les canaux d'alimentation des piles à combustible. D'après la littérature [34], chacune d'entre elles comporte des avantages mais aussi des inconvénients, cela dépend des conditions de fonctionnement. Plusieurs études comparatives ont été réalisées afin de comprendre l'origine des différences dans les performances de ces deux configurations [202, 203, 211]. La plupart de ces études ont montré que la pile en serpentin présente de meilleures performances que celles de la pile en parallèle. L'hypothèse envisagée est qu'il existe un lien entre la perte de charge, due à la configuration des canaux de distribution des gaz, et la répartition d'eau dans la pile. Cependant, ces études sont toutes basées sur de la simulation numérique. Elles sont en attente d'une validation par des données expérimentales. Dans le chapitre 3, nous avons étudié l'influence de la température de fonctionnement sur les performances et la répartition d'eau dans la pile en serpentin. Afin de comparer les configurations en serpentin et en parallèle, nous étudierons dans ce chapitre l'effet de ces mêmes conditions de température sur les performances et la répartition d'eau dans la pile en parallèle.



#### 4.1 Conditions de fonctionnement

La pile en parallèle est assemblée et démarrée selon le protocole présenté dans le chapitre 2. Les conditions de fonctionnement utilisées pour cette pile sont identiques à celles décrites pour la pile en serpentin dans le chapitre précédent. La pile est testée aux quatre températures suivantes : la température ambiante, 32°C, 50°C et 80°C. Les courbes de polarisation sont enregistrées pour les valeurs de densité de courant habituelles : 0, 25, 50, 100, 150, 200 et 300 mA/cm<sup>2</sup>. Pour chaque densité de courant imposée, la spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour mesurer la résistance ohmique de la pile (sauf à 0 mA/cm<sup>2</sup>). Les paramètres classiques pour le bilan matière sont aussi enregistrés. Les profils d'eau dans la membrane sont sondés sous la dent et dans le canal aux mêmes positions que dans la pile en serpentin (Figure 4-1).

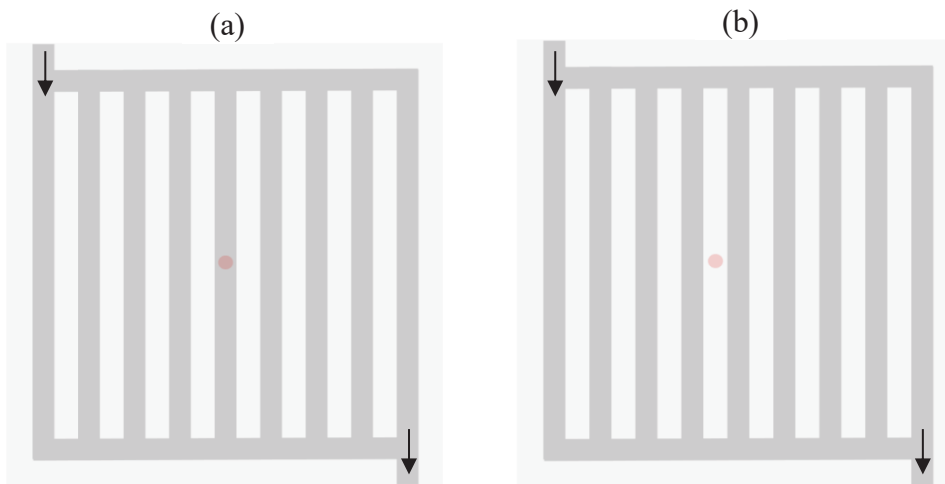


Figure 4-1 : Lieux d'études pour les enregistrements des profils d'eau dans la pile en parallèle : (a) dans le canal de distribution des gaz ; (b) sous la dent de collection du courant. Les deux positions sont au centre de la surface active.

Pour pouvoir comparer uniquement l'effet de la configuration, serpentin ou parallèle, les piles utilisées présentent, au contact de la couche de diffusion, exactement la même gravure des canaux (Figure 4-2).

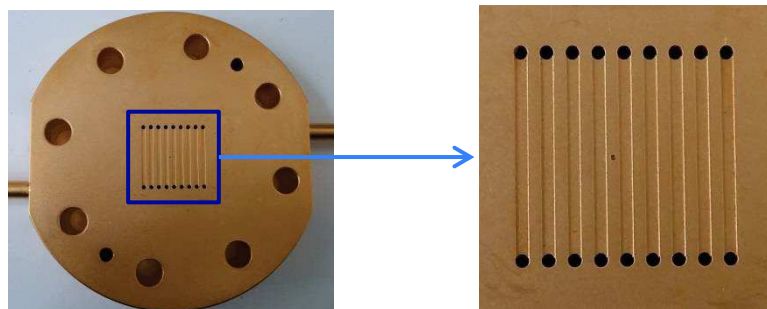


Figure 4-2 : Photographie de la gravure des canaux dans la pile en serpentin et en parallèle.

## 4.2 Résultats

Dans les paragraphes suivants, nous présenterons d'abord les résultats dits à « l'échelle macroscopique » pour la configuration de la pile en parallèle. Les deux mono-cellules, dent et canal, présentent des performances électrochimiques et des bilans matière qui sont identiques. Nous détaillerons donc les résultats pour une cellule seulement. Ensuite, les résultats dits à « l'échelle microscopique » de cette configuration seront présentés : les profils d'eau et les quantités d'eau moyennes pour les deux positions sondées seront calculés et tracés. Les résultats pour la pile en serpentin dans les mêmes conditions de fonctionnement seront aussi rappelés afin de pouvoir comparer les deux configurations. Ce chapitre se terminera par une discussion sur les différences de comportement de ces deux configurations.

### 4.2.1 Performances électrochimiques

Les courbes de polarisation de la pile en parallèle aux différentes températures sont présentées dans la Figure 4-3 (a). On remarque que leurs comportements sont très similaires à ceux présentés pour la pile en serpentin (Figure 4-3 (b)). L'accroissement de la température de fonctionnement améliore toujours les performances de la pile. On remarque encore ici le décrochement pour des densités de courant inférieure à 100 mA/cm<sup>2</sup> et une température égale à 80°C.

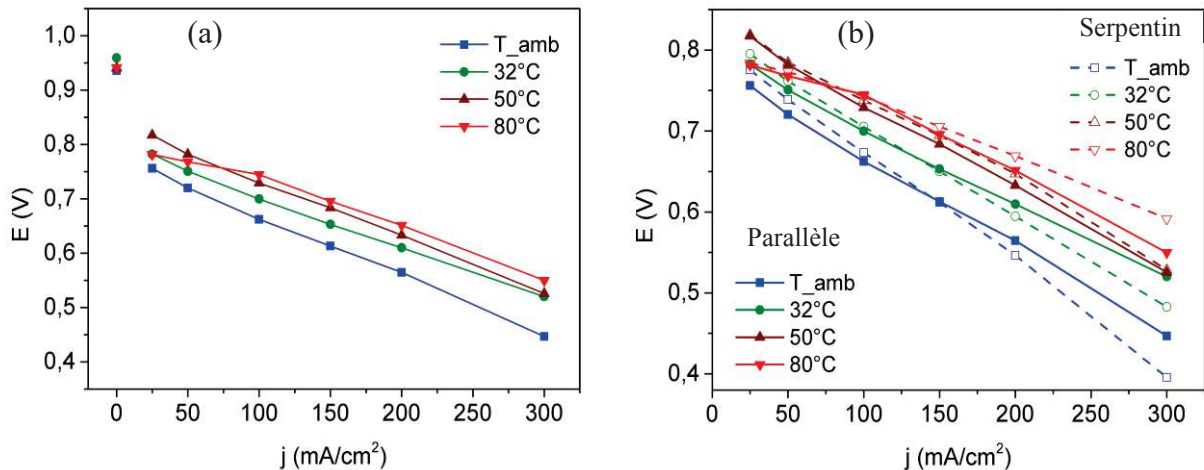


Figure 4-3 : (a) Courbes de polarisation aux différentes températures pour la pile en parallèle et (b) comparaison des performances des piles en parallèle et en serpentin. Les piles fonctionnent à 20% d'HR en entrée de l'anode et de la cathode ; la stœchiométrie H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> est de 25/100 ; la pression des gaz à la sortie est fixée à la pression atmosphérique.

La Figure 4-3 (b) permet une comparaison des courbes de polarisation des piles en parallèle et en serpentin. On constate que globalement l'évolution des performances pour les

deux géométries avec l'augmentation de la température est similaire. Cependant, la pile en serpentin présente de meilleures performances dans la plupart des conditions, sauf aux fortes densités de courant (200 et 300 mA/cm<sup>2</sup>) pour les basses températures de fonctionnement ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ). Des études antérieures ont également révélé de meilleures performances pour la pile en serpentin [202, 203, 205, 207, 209]. Nous observons, de plus, que l'amélioration des performances pour la pile en serpentin avec la température est plus importante que celle pour la pile en parallèle, ceci surtout aux fortes densités de courant. Par exemple, à 300 mA/cm<sup>2</sup>, la tension de la pile en serpentin évolue de 0,396 à la température ambiante à 0,592 V à 80°C, soit un  $\Delta E = 0,196$  V alors que celle de la pile en parallèle augmente de 0,448 à la température ambiante à 0,55 V à 80°C, d'où un  $\Delta E = 0,102$  V. De plus, les courbes de polarisation de la pile en parallèle sont plus resserrées aux différentes températures.

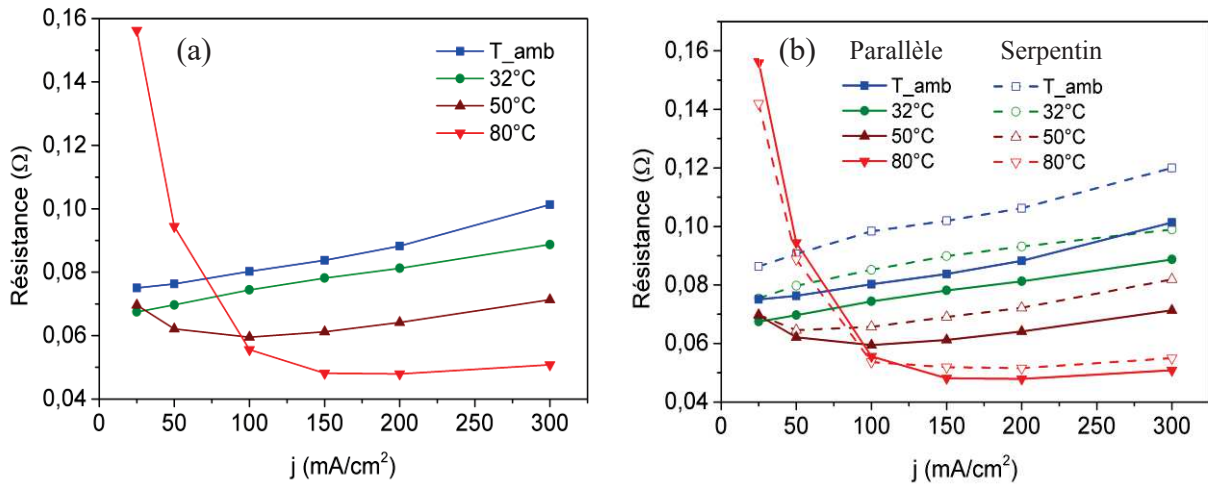


Figure 4-4 : Évolution (a) de la résistance ohmique de la pile en parallèle en fonction de la densité de courant aux différentes températures et (b) comparaison de ce paramètre pour les piles en serpentin et en parallèle.

La Figure 4-4 (a) présente l'évolution de la résistance ohmique dans la pile en configuration parallèle aux différentes conditions de température et de densité de courant. Ces évolutions sont en accord avec celles des performances de la pile. La résistance de la pile augmente avec la densité de courant, sauf à 80°C. Au-dessus de 100 mA/cm<sup>2</sup>, la résistance de la pile (membrane) diminue avec la température. Ce résultat traduit une amélioration des performances de la pile. En dessous de 100 mA/cm<sup>2</sup>, la résistance de la pile (membrane) diminue lorsque la température de celle-ci évolue de la température ambiante à 50°C. Cependant, dans cette gamme de courant, le passage de 50 à 80°C induit une forte augmentation de la résistance. Ceci permet d'expliquer la chute de performance observée dans

ces dernières conditions. Ce type de comportement a été également observé et décrit précédemment pour la pile en serpentin.

La résistance des piles en parallèle et en serpentin est comparée dans la Figure 4-4 (b). L'évolution de ce paramètre avec la température et la densité de courant est très similaire pour ces deux géométries. Nous pouvons toutefois constater que globalement la résistance ohmique est plus faible (et donc la conductivité protonique de la membrane (Figure A-1 (b) dans l'annexe 1) est plus élevée) pour le montage en parallèle. Cependant, ce résultat semble en désaccord avec le fait que les meilleures performances de la pile sont obtenues avec la configuration en serpentin. Si pour la pile en parallèle ou la pile en serpentin, la résistance ohmique était pratiquement suffisante pour expliquer les performances, ici ce n'est plus le cas, lorsqu'on veut interpréter les différences de comportement des deux systèmes. Les mesures du bilan matière ainsi que de la répartition de l'eau obtenu par spectroscopie Raman confocale nous semblent donc nécessaires et pertinentes.

#### 4.2.2 Bilan matière

La Figure 4-5 (a) présente le supplément d'eau mesuré à la cathode et à l'anode de la pile en parallèle ( $\text{supplément d'eau} = (D_{\text{eau}}^{\text{sortie}} - D_{\text{eau}}^{\text{entrée}})/S_{\text{active}}$ ) pour les différentes conditions expérimentales. Nous pouvons constater que, quelle que soit la température de fonctionnement, le supplément d'eau à la cathode augmente avec la densité de courant contrairement au supplément d'eau à l'anode qui lui n'augmente avec la densité de courant que pour les faibles températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ). À  $50^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ , ce supplément d'eau à l'anode évolue positivement lorsque la densité de courant varie de  $25 \text{ mA/cm}^2$  à  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Pour les plus fortes densités de courant et à ces températures, le supplément d'eau mesuré à l'anode diminue. Comme pour la pile en configuration serpentin, le supplément d'eau à la cathode est toujours beaucoup plus important qu'à l'anode et l'écart grandit avec la densité de courant. Ce résultat est essentiellement dû à la production d'eau, fonction de la densité de courant et éventuellement à l'accroissement du flux d'électroosmose aux plus fortes densités de courant. Sur la Figure 4-5 (a), nous voyons que les valeurs du supplément d'eau à l'anode sont toujours positives ceci démontre, une fois de plus, l'existence d'un flux d'eau global de la cathode vers l'anode de la pile et que la rétrodiffusion est le phénomène dominant vis-à-vis de l'électroosmose et ce, quelles que soient les conditions de fonctionnement.

Pour mettre en évidence l'effet de la température sur la répartition de l'eau dans la pile en parallèle, nous calculons le rapport entre le supplément d'eau à chaque électrode, et le flux

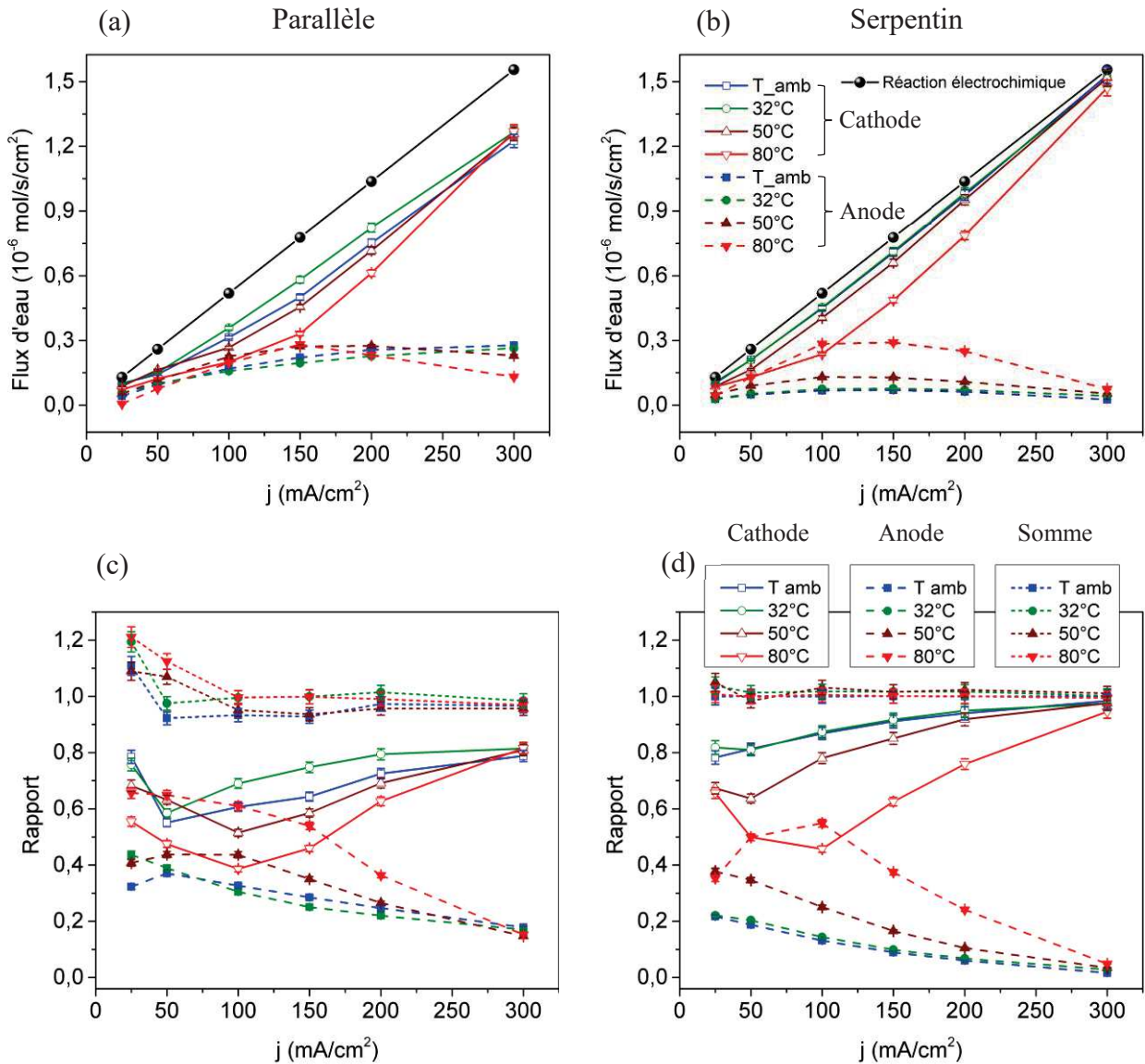


Figure 4-5 : Supplément d'eau aux deux électrodes et flux d'eau produit électrochimiquement pour la pile (a) en parallèle, (b) en serpentin ; rapport entre le supplément d'eau à chaque électrode et le flux d'eau formé électrochimiquement par la pile (c) en parallèle et (d) en serpentin.

d'eau formée par la réaction électrochimique ( $R = \text{Supplément d'eau} / J_{\text{eau}}^{\text{électrochimiquement}}$ ). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4-5 (c). Nous pouvons à nouveau constater que l'élévation de la température de fonctionnement conduit à une diminution du rapport à la cathode et à une augmentation de ce même rapport à l'anode. Ceci résulte d'un flux d'eau global plus fort de la cathode vers l'anode de la pile. Comme nous l'avons déjà suggéré pour la pile en serpentin, les flux d'électroosmose et de rétrodiffusion augmentent avec l'élévation de la température [53, 55, 71]. Cependant, la hausse du flux de rétrodiffusion est plus importante que celle du flux d'électroosmose. Donc, le flux d'eau global de la cathode vers

l'anode est accéléré. De plus, aux températures de fonctionnement plus élevées, la pression de vapeur saturante d'eau augmente. La pression partielle d'eau pour une même  $HR$  augmente aussi et la perméabilité à l'eau de la membrane est améliorée. Par conséquent, le rapport à la cathode diminue et le rapport à l'anode augmente.

Afin de comparer les deux configurations, les résultats concernant le bilan matière dans la pile en serpentin sont rappelés dans les Figure 4-5 (b) et (d). Les enseignements suivants en sont déduits : (i) l'évolution du supplément d'eau, aux deux électrodes et pour les deux géométries, en fonction de la température de fonctionnement est globalement similaire. Cependant, la pile en parallèle présente un flux d'eau global de la cathode vers l'anode plus important que celui de la pile en serpentin et ceci surtout aux basses températures. Lorsque la température de la pile augmente, la différence des bilans matière entre les deux géométries devient moins importante ; (ii) la somme entre le rapport à la cathode et le rapport à l'anode pour la pile en serpentin est toujours très proche de 1, alors que pour la pile en parallèle elle peut être supérieure ou inférieure à 1. En fait, lorsque le rapport est égal à 1, cela signifie que l'eau formée par voie électrochimique est totalement évacuée de la pile. Un rapport qui est différent de 1 veut très probablement dire qu'il y a de l'accumulation ou de la condensation d'eau dans le système ; (iii) l'évolution des rapports à la cathode et à l'anode en fonction de la densité de courant des deux géométries présente un comportement irrégulier et ceci est plus prononcé pour la pile en parallèle : quelle que soit la température de fonctionnement, le rapport à la cathode diminue pour les faibles densités de courant et ensuite augmente pour les fortes densités de courant ; inversement, le rapport à l'anode augmente tout d'abord pour les faibles densités de courant puis diminue pour les fortes densités de courant. Dans la pile en serpentin, ce comportement est aussi observé mais il n'est clairement évident qu'à 80°C. Ce comportement doit probablement être lié à un changement de la distribution de l'eau dans la membrane. Les résultats obtenus par les mesures Raman devraient nous permettre de conclure.

#### **4.2.3 Profils d'eau internes à travers l'épaisseur de la membrane**

La Figure 4-6 et la Figure 4-7 présentent respectivement les profils d'eau obtenus dans le canal et sous la dent au centre de la surface active de la pile en parallèle. Les profils d'eau sont relativement linéaires et montrent l'existence de gradients d'eau entre les deux électrodes. À la différence de la pile en serpentin, ici le gradient d'eau est toujours orienté de la cathode vers l'anode quelles que soient les conditions de fonctionnement, sauf pour

$j = 25 \text{ mA/cm}^2$ , dans le canal et à la température ambiante. On remarque que l'importance du gradient dépend fortement de la température et de la densité de courant. Aux basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ), les gradients d'eau sont conséquents et ils augmentent avec la densité de courant. Aux plus hautes températures ( $T \geq 50^\circ\text{C}$ ), les profils d'eau sont plus rassemblés ou regroupés et de plus, ces gradients d'eau diminuent et sont pratiquement confondus pour les différentes densités de courant.

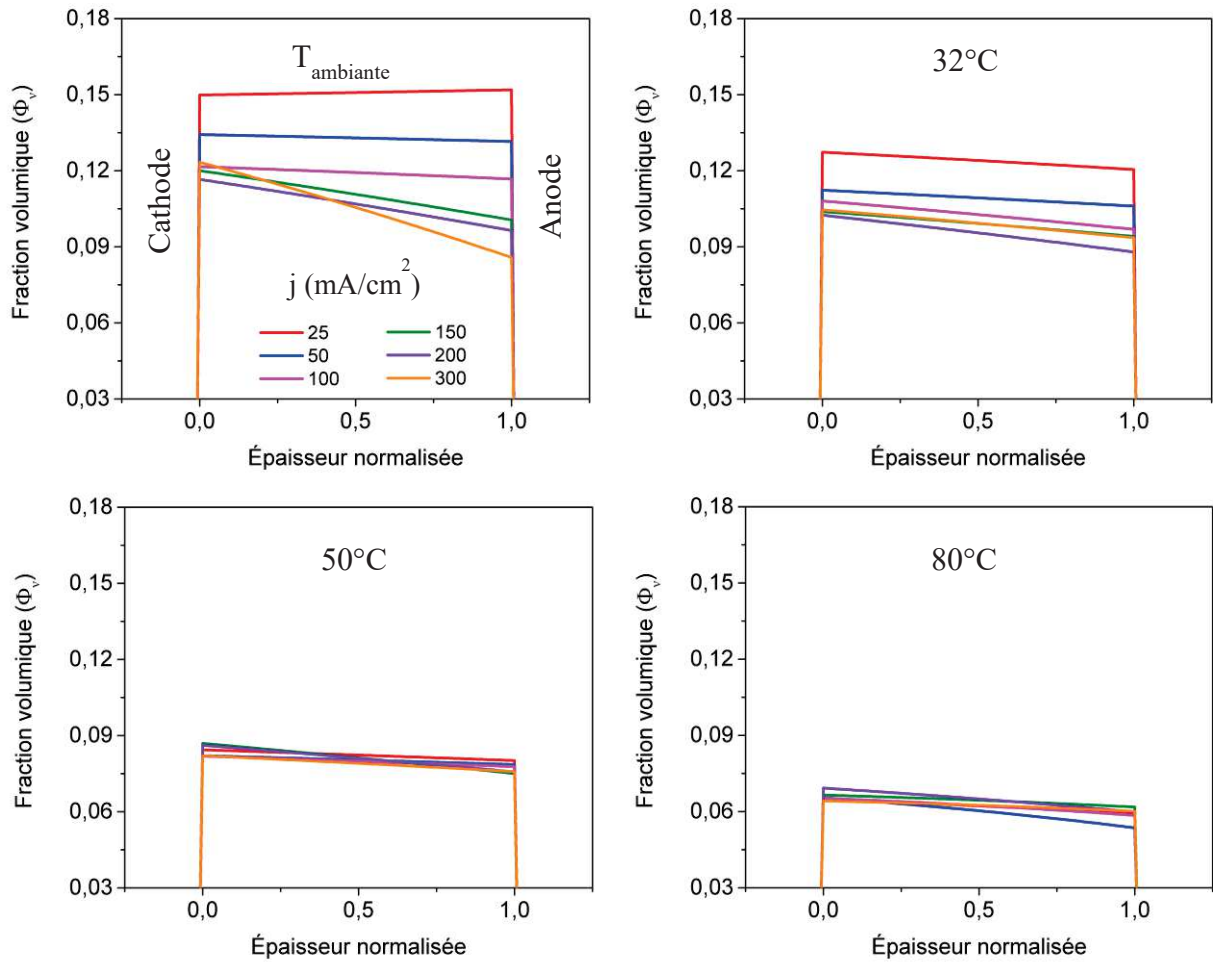


Figure 4-6 : Profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane aux différentes densités de courant et températures. La position sondée est dans le canal au centre de la surface active de la pile en parallèle.

Pour comparer les gradients d'eau aux deux positions dans la pile en parallèle, la Figure 4-8 (a) et la Figure 4-8 (b) présentent le rapport  $\Delta\Phi_v/d_{\text{Mbr}}$  ( $\Delta\Phi_v = \Phi_v^{\text{cathode}} - \Phi_v^{\text{anode}}$  et  $d_{\text{Mbr}}$  est l'épaisseur de la membrane en  $\mu\text{m}$  obtenue par spectroscopie Raman (Figure A-6 dans l'annexe 3)) dans le canal et sous la dent. On remarque, qu'aux basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ) et quelle que soit la position sondée, ce rapport augmente avec la densité de courant. Cependant, la valeur calculée du rapport sous la dent est beaucoup plus importante

que celle déterminée dans le canal. La distribution de l'eau dans l'épaisseur sous la dent est donc plus hétérogène que dans le canal. Aux hautes températures ( $T \geq 50^\circ\text{C}$ ), la dépendance du gradient d'eau en fonction de la densité de courant est moins marquée. Les rapports sous la dent et dans le canal deviennent très proches. L'augmentation de la température de la pile conduit à une répartition de l'eau moins hétérogène entre les deux électrodes.

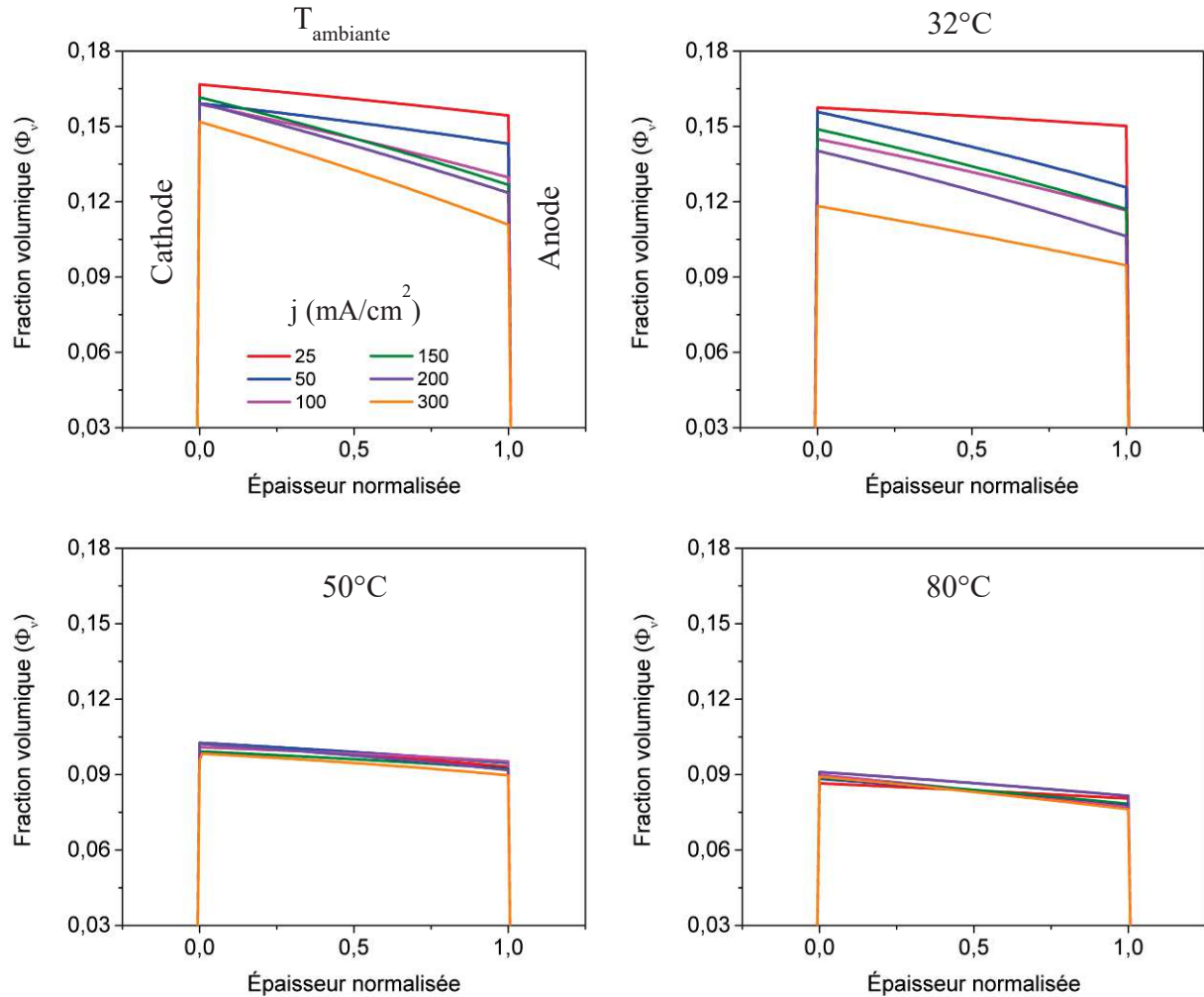


Figure 4-7 : Profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane aux différentes densités de courant et températures. La position sondée est sous la dent au centre de la surface active de la pile en parallèle.

Les Figure 4-8 (c) et (d) rappellent le rapport  $\Delta\Phi_v/d_{Mbr}$  dans le canal et sous la dent de la pile en serpentin pour comparer les deux géométries. Les résultats sont les suivants : (i) le rapport dans la pile en parallèle augmente avec la densité de courant uniquement aux basses températures contrairement à la pile en serpentin pour laquelle ce rapport croît avec la densité de courant pour toutes les températures étudiées ; (ii) le rapport dans la pile en parallèle est toujours positif quelles que soient les conditions de fonctionnement. Dans la pile en serpentin, ce rapport est négatif aux faibles densités de courant et devient positif aux fortes densités de



courant pour les températures inférieures ou égales à 50°C. Lorsque la température de la pile atteint 80°C, le rapport est négatif pour la plupart des densités de courant appliquées ; (iii) aux basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ) le gradient d'eau est plus grand sous la dent que dans le canal pour la pile en parallèle. Le résultat inverse est observé pour la pile en serpentin.

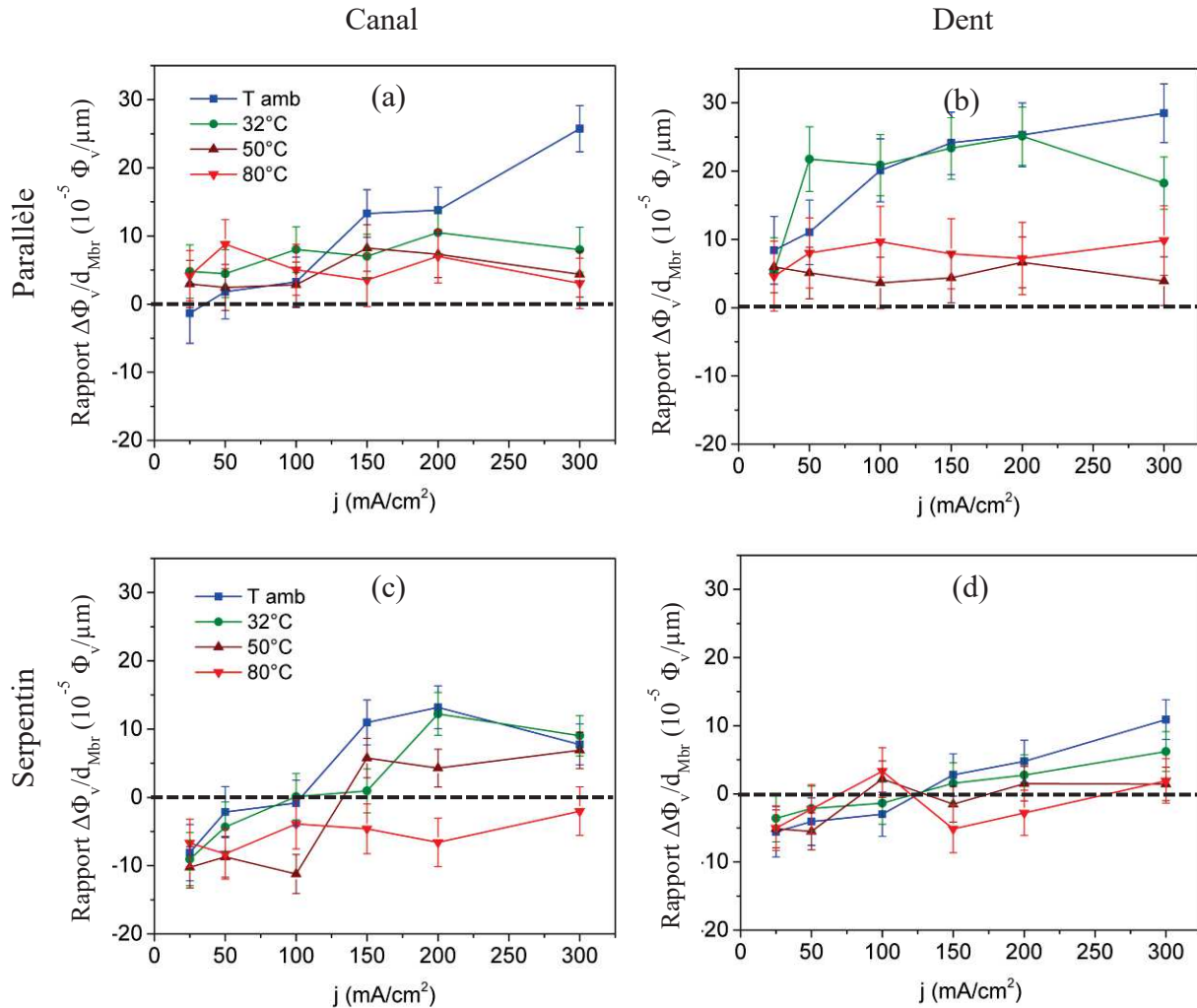


Figure 4-8 : Rapport  $\Delta\Phi_v/d_{\text{Mbr}}$  (a) dans le canal et (b) sous la dent de la pile en parallèle, (c) dans le canal et (d) sous la dent de la pile en serpentin,  $\Delta\Phi_v$  est la différence de fraction volumique entre la cathode et l'anode,  $d_{\text{Mbr}}$  est l'épaisseur de la membrane en  $\mu\text{m}$  mesurée par spectroscopie Raman confocale.

Nous évaluons ensuite la quantité d'eau moyenne dans la membrane pour les deux positions sondées dans la pile en parallèle. La Figure 4-9 présente la fraction volumique et le nombre d'hydratation moyen aux différentes conditions : les résultats à gauche sont relatifs au canal et les résultats à droite sous la dent. Nous constatons que, quelle que soit la position sondée, la quantité d'eau moyenne dépend fortement de la température de fonctionnement. L'augmentation de cette dernière déshydrate la membrane alors que la quantité d'eau disponible en phase gaz augmente. Aux basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ) la quantité d'eau

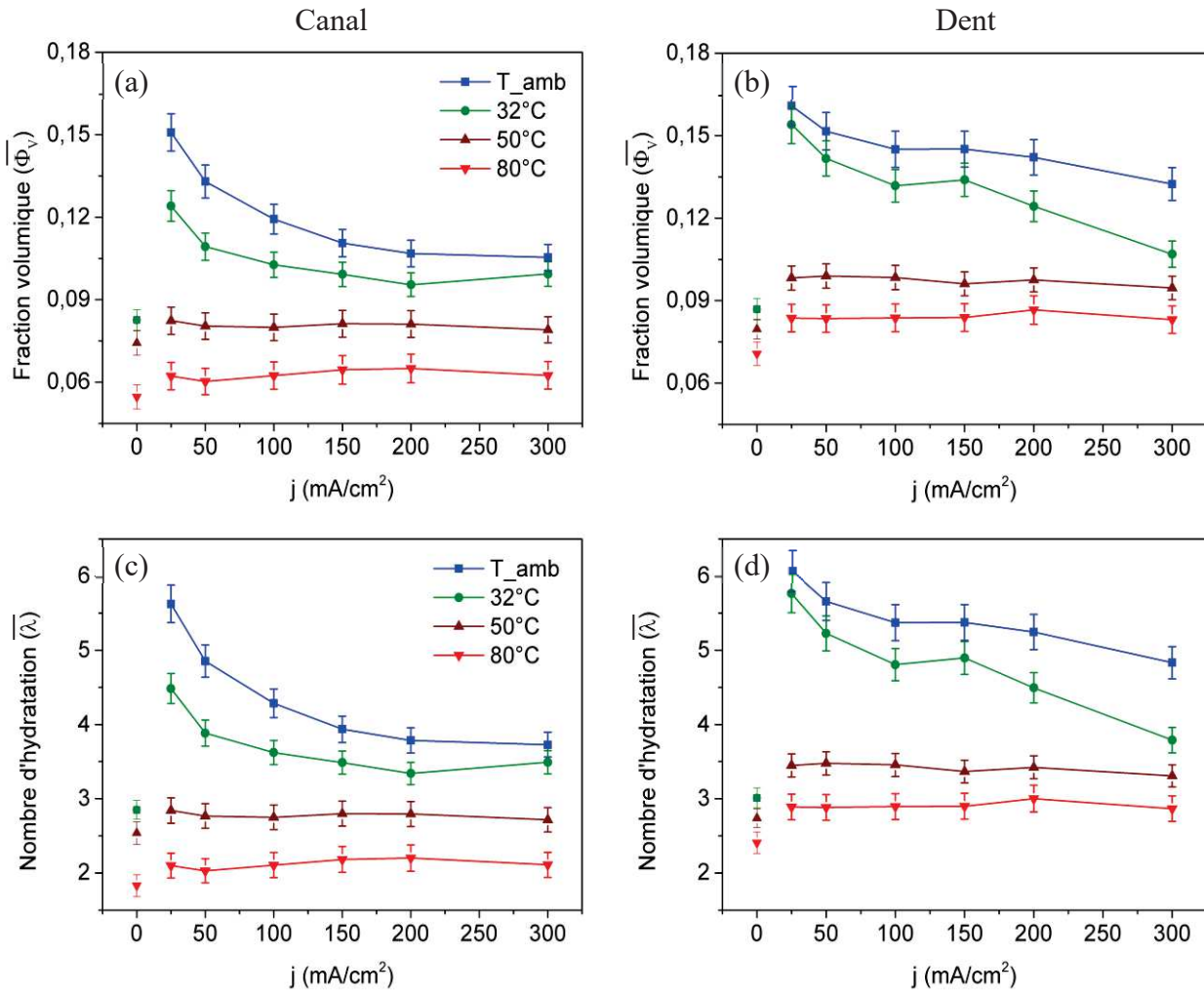


Figure 4-9 : Évolution de la fraction volumique et du nombre d'hydratation moyen de la membrane pour la pile en parallèle aux différentes températures. (a) et (c) dans le canal, (b) et (d) sous la dent.

moyenne dans la membrane dépend aussi de la densité de courant. La valeur de la fraction volumique et celle du nombre d'hydratation à l'OCV sont très faibles et en accord avec celles obtenues par l'isotherme d'absorption à 20% d'HR. Ces valeurs augmentent fortement avec le fonctionnement de la pile mais diminuent ensuite avec l'accroissement de la densité de courant. Par exemple à 32°C, le nombre d'hydratation augmente de  $2,85 \pm 0,13$  dans le canal et de  $3,01 \pm 0,14$  sous la dent à l'OCV à  $4,48 \pm 0,20$  et  $5,77 \pm 0,26$  à 25 mA/cm<sup>2</sup>, respectivement. Il diminue ensuite avec l'augmentation de la densité de courant et sa valeur est de  $3,49 \pm 0,16$  (dans le canal) et de  $3,79 \pm 0,17$  (sous la dent) à 300 mA/cm<sup>2</sup>. Cette évolution du nombre d'hydratation correspond à une vitesse de déshydratation de 3,6  $\lambda$  par A/cm<sup>2</sup> dans le canal et 7,2  $\lambda$  par A/cm<sup>2</sup> sous la dent. La vitesse de déshydratation est définie comme étant égale au rapport entre la différence du nombre d'hydratation à 25 mA/cm<sup>2</sup> et à

300 mA/cm<sup>2</sup> et, la différence des densités de courant. Aux plus hautes températures (50°C et 80°C), la quantité d'eau moyenne dans la membrane, mesurée sous la dent et dans le canal, diminue fortement par rapport à celle obtenue aux faibles températures. À ces températures, ces valeurs moyennes ne dépendent pratiquement plus de la densité de courant appliquée. Par exemple, nous obtenons une valeur du nombre d'hydratation à peu près égale à 2,8 dans le canal et 3,4 sous la dent pour les densités de courant variant de 25 à 300 mA/cm<sup>2</sup> à 50°C.

La Figure 4-10 permet une comparaison de la quantité d'eau moyenne aux deux positions sondées pour les deux configurations. La Figure 4-11 présente la différence du nombre d'hydratation moyen dans la pile en parallèle et dans la pile en serpentin pour une même position sondée (dent ou canal) aux différentes températures.

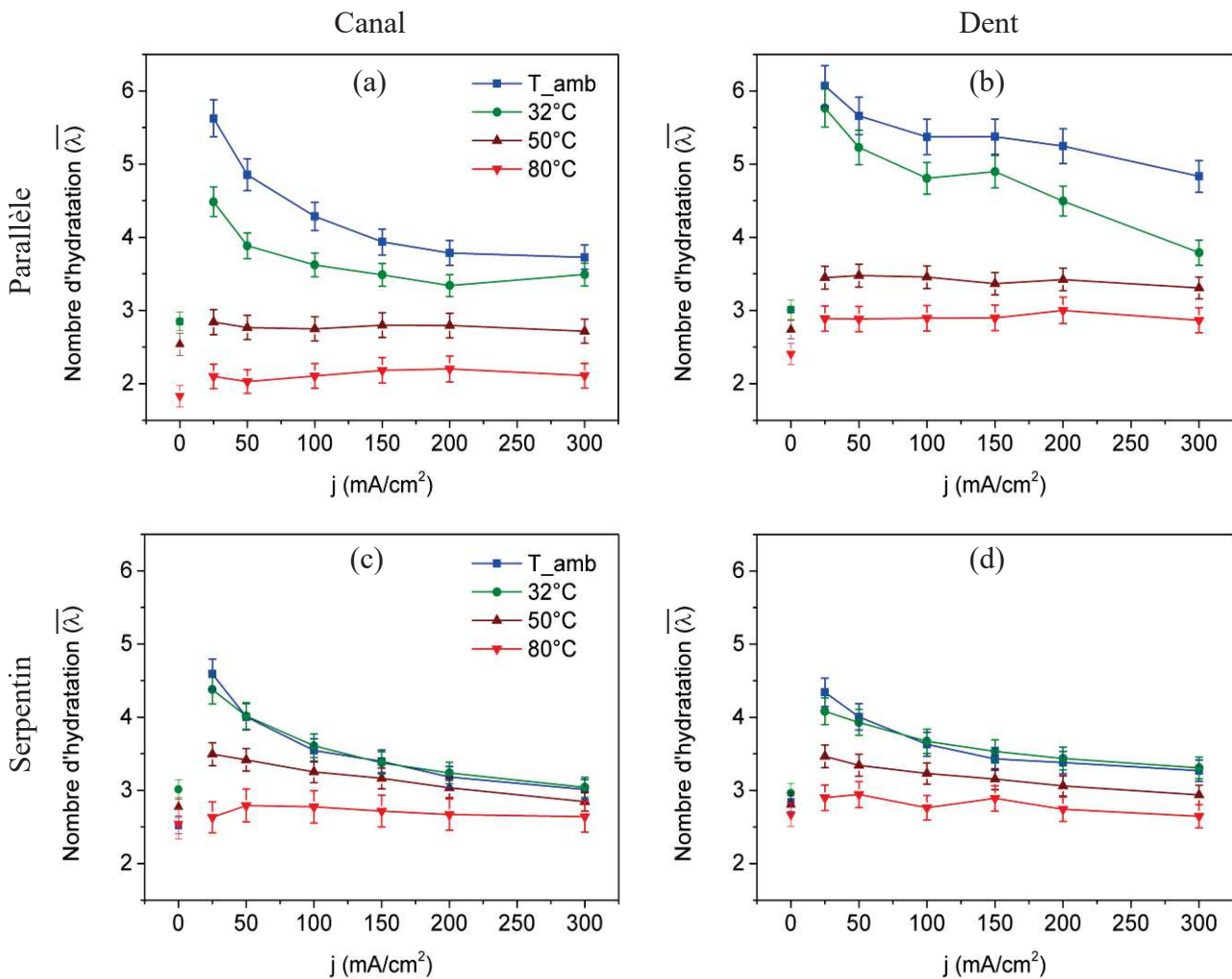


Figure 4-10 : Évolution du nombre d'hydratation moyen ; (a) dans le canal et (b) sous la dent de la pile en parallèle ; (c) dans le canal et (d) sous la dent de la pile en serpentin aux différentes conditions.

$$\overline{\Delta\lambda}_{\text{parallèle/serpentin}} = \bar{\lambda}_{\text{parallèle}} - \bar{\lambda}_{\text{serpentin}}$$

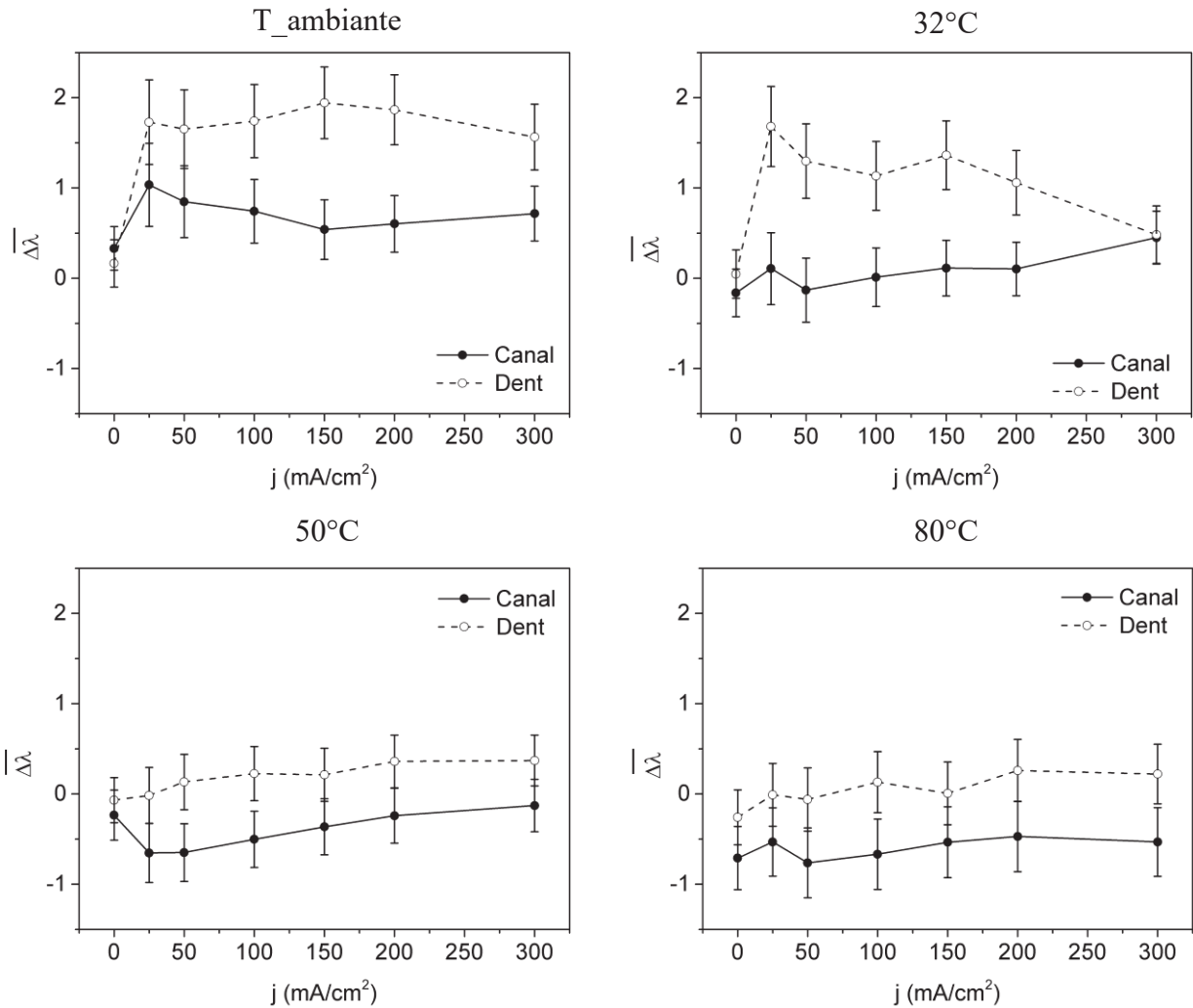


Figure 4-11 : Différence du nombre d’hydratation moyen dans la pile en parallèle et dans la pile en serpentin à une même position sondée (dent ou canal) aux différentes températures.

Nous pouvons en déduire les enseignements suivants : (i) aux basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ), la quantité d’eau moyenne, dans la pile en parallèle, est beaucoup plus importante que dans la pile en serpentin à la fois dans le canal et sous la dent. Ce résultat est en accord avec le flux d’eau global plus fort de la cathode à l’anode dans la pile en parallèle ; (ii) aux basses températures de fonctionnement, la déshydratation de la membrane avec l’augmentation de la densité de courant est effective dans les deux configurations ; (iii) aux températures plus élevées ( $T \geq 50^\circ\text{C}$ ), la différence de quantité d’eau moyenne dans les deux systèmes est moins marquée. La quantité d’eau moyenne, dans le canal de la pile en serpentin, est légèrement plus élevée que celle dans le canal de la pile en parallèle. Cependant, la quantité d’eau moyenne sous la dent, pour les deux cellules, est très similaire. Il est à noter aussi que la quantité d’eau moyenne dans la pile en serpentin diminue avec l’augmentation de

la densité de courant à 50°C, alors que celle de la pile en parallèle n'en dépend pas. À 80°C, l'évolution est similaire pour les deux cellules ; (iv) quelle que soit la température de fonctionnement, dans la géométrie en serpentin la quantité d'eau moyenne sous la dent et dans le canal est similaire alors que dans la géométrie en parallèle elle est toujours plus importante sous la dent que dans le canal.

La Figure 4-12 présente la différence du nombre d'hydratation moyen sous la dent et dans le canal,  $\overline{\Delta\lambda}_{dent/canal}$ , pour les géométries en serpentin et en parallèle aux différentes températures.

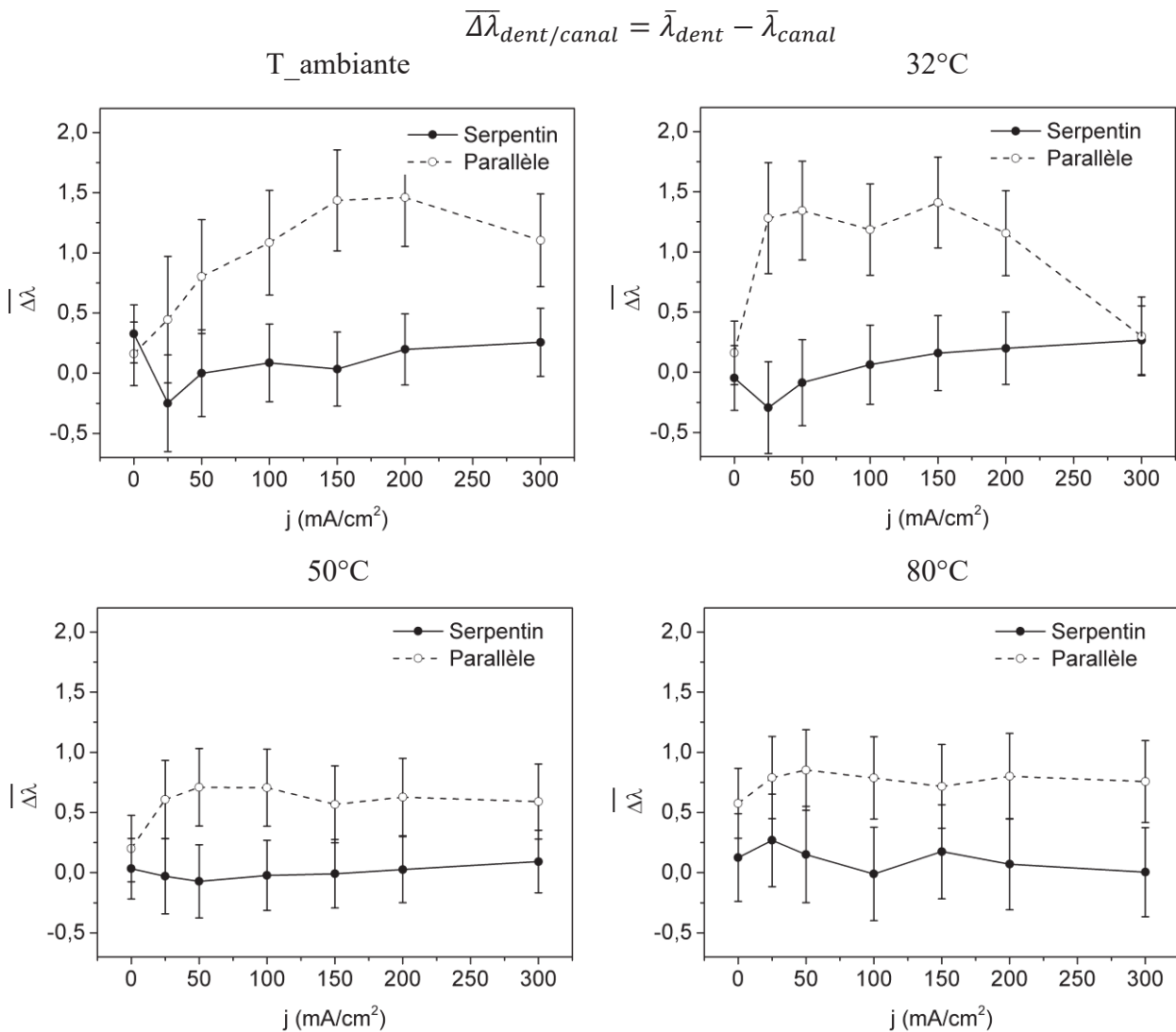


Figure 4-12 : Différence du nombre d'hydratation moyen sous la dent et dans le canal pour les géométries en serpentin et parallèle aux différentes températures.

Nous remarquons que dans le cas de la pile en parallèle cette différence est toujours positive avec une courbe en forme de cloche, et ceci quelles que soient les conditions de

fonctionnement. Pour la pile en serpentin, la courbe représentant le  $\overline{\Delta\lambda}_{dent/canal}$  en fonction de la densité de courant présente plutôt une tendance logarithmique et les valeurs peuvent être négatives pour les faibles densités de courant. De plus, les valeurs de  $\overline{\Delta\lambda}_{dent/canal}$  pour la pile en parallèle sont beaucoup plus élevées que celles calculées pour la pile en serpentin. La valeur maximale de  $\overline{\Delta\lambda}_{dent/canal}$  dans la pile en parallèle est de  $1,5 \lambda$  alors qu'elle est seulement  $0,25 \lambda$  (quantité négligeable) dans la pile en serpentin. Lorsque la température de la pile augmente, le  $\overline{\Delta\lambda}_{dent/canal}$  diminue pour les deux types de configuration. Toutefois, les valeurs de cette différence pour la pile en parallèle sont encore très élevées (à peu près de  $0,75 \lambda$  aux fortes densités de courant) par rapport aux valeurs dans la pile en serpentin (proche de 0).

#### 4.2.4 Comparaison des géométries en serpentin et en parallèle

Nous pouvons maintenant résumer les différents comportements du système en fonction des géométries en parallèle et en serpentin :

(1) Quelles que soient les conditions de fonctionnement, la géométrie en serpentin présente en général les meilleures performances, même si la résistance de la membrane dans cette configuration est plus élevée. L'augmentation de la température améliore les performances du système toutes géométries confondues, sauf pour les faibles densités de courant à  $80^\circ\text{C}$ . Cette amélioration des performances est plus marquée pour la pile en serpentin aux fortes densités de courant ;

(2) Le flux d'eau global, de la cathode vers l'anode, est plus important dans la pile en parallèle que dans la pile en serpentin et ce surtout aux basses températures. L'augmentation de la température de fonctionnement diminue l'écart existant entre les deux géométries ;

(3) Dans la géométrie parallèle, les gradients d'eau internes dans l'épaisseur de la membrane sont toujours de la cathode vers l'anode indépendamment des conditions de fonctionnement et de la position sondée. Aux basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ), les gradients d'eau aux deux positions augmentent avec la densité de courant. Sous la dent les gradients sont nettement plus importants que dans le canal. Lorsque la température de la pile augmente, les gradients d'eau diminuent. Ils deviennent similaires pour les deux positions sondées et ne dépendent plus de la densité de courant. Dans la pile en serpentin, lorsque la température de la pile est inférieure ou égale à  $50^\circ\text{C}$  et quelle que soit la position sondée, une inversion du gradient d'eau a été observée aux valeurs intermédiaires de la densité de courant : les gradients d'eau sont de l'anode vers la cathode pour les faibles densités de courant et

s'inversent de la cathode vers l'anode pour les fortes densités de courant. Dans le canal, les gradients d'eau sont légèrement plus importants que ceux sous la dent. À 80°C, les gradients d'eau sont faibles et orientés de l'anode vers la cathode pour la plupart des valeurs de densité de courant. Ils sont similaires sous la dent et dans le canal et ne dépendent plus de la densité de courant appliquée ;

(4) Aux basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ), la quantité d'eau moyenne dans la membrane, au centre de la surface active pour les deux géométries, dépend directement de la densité de courant. Une augmentation de cette densité conduit à une déshydratation de la membrane. La vitesse de déshydratation est plus importante sous la dent que dans le canal de la pile en parallèle alors qu'elle est plus faible pour cette même position dans la pile en serpentin. Aux hautes températures ( $T \geq 50^\circ\text{C}$ ) et uniquement pour la pile en serpentin la quantité d'eau est fonction de la densité de courant. Cette quantité d'eau, dans la pile en parallèle, reste constante ;

(5) Globalement, la quantité d'eau membranaire moyenne, mesurée au centre de la surface active dans la pile en parallèle est beaucoup plus grande que celle observée dans la pile en serpentin aux basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ). Pour les températures plus élevées ( $T \geq 50^\circ\text{C}$ ), la quantité d'eau moyenne dans les deux piles diminue et la différence de quantité d'eau pour les deux géométries devient moins remarquable ;

(6) Dans la pile en serpentin, les quantités d'eau moyenne dans la membrane, mesurées sous la dent et dans le canal, sont très similaires. La valeur de  $\overline{\Delta\lambda}_{dent/canal}$  est négligeable. Dans la pile en parallèle, le  $\overline{\Delta\lambda}_{dent/canal}$  est significatif notamment aux basses températures. Il peut atteindre une valeur maximale de  $1,5 \lambda$ . La température de la pile et le  $\overline{\Delta\lambda}_{dent/canal}$  évoluent en sens opposé pour les deux géométries. La valeur est toujours plus importante pour la géométrie en parallèle (environ de  $0,75 \lambda$ ) à 80°C.

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, le principal effet induit par les deux configurations, en serpentin et en parallèle, réside dans la différence de perte de charge entre l'entrée et la sortie de la pile, plus élevée pour la pile en serpentin que pour la pile en parallèle [195, 205, 248]. Logiquement, nous observons aussi ce résultat. La Figure 4-13 montre que la perte de charge dans la pile en serpentin est importante à la fois à la cathode et à l'anode. Elle croît avec l'augmentation de la densité de courant et de la température. La perte de charge à la cathode est toujours plus importante qu'à l'anode quelles que soient les conditions de fonctionnement. Au contraire, il n'y a pratiquement pas de perte de charge dans la pile en parallèle. Les pressions en entrée et à la sortie des canaux d'alimentation présentent des

valeurs similaires et stables quelle que soit la condition appliquée. L'évolution de la perte de charge dans la géométrie en serpentin avec la densité de courant et la température peut être expliquée comme suit : l'élévation de la perte de charge avec la densité de courant est due d'une part à une augmentation du débit de gaz, débit directement proportionnel à la densité de courant pour une stœchiométrie constante des gaz, et d'autre part à la quantité d'eau produite par voie électrochimique. L'accroissement de la perte de charge avec la température est issu d'une augmentation de la pression partielle d'eau injectée dans la pile pour une valeur constante de l'*HR*. La pression de vapeur saturante de l'eau augmente très fortement avec la température. La viscosité de l'eau ( $1,7 \cdot 10^{-4}$  Poise) est proche de celle de l'oxygène ( $1,9 \cdot 10^{-4}$  Poise), donc elle va contribuer aussi à la hausse de la perte de charge. La perte de charge, plus élevée à la cathode qu'à l'anode, résulte d'une part de la valeur de la viscosité plus importante de l'oxygène ( $1,9 \cdot 10^{-4}$  Poise) que celle de l'hydrogène ( $8,6 \cdot 10^{-5}$  Poise) et d'autre part, du débit de l'oxygène qui est le double de celui de l'hydrogène.

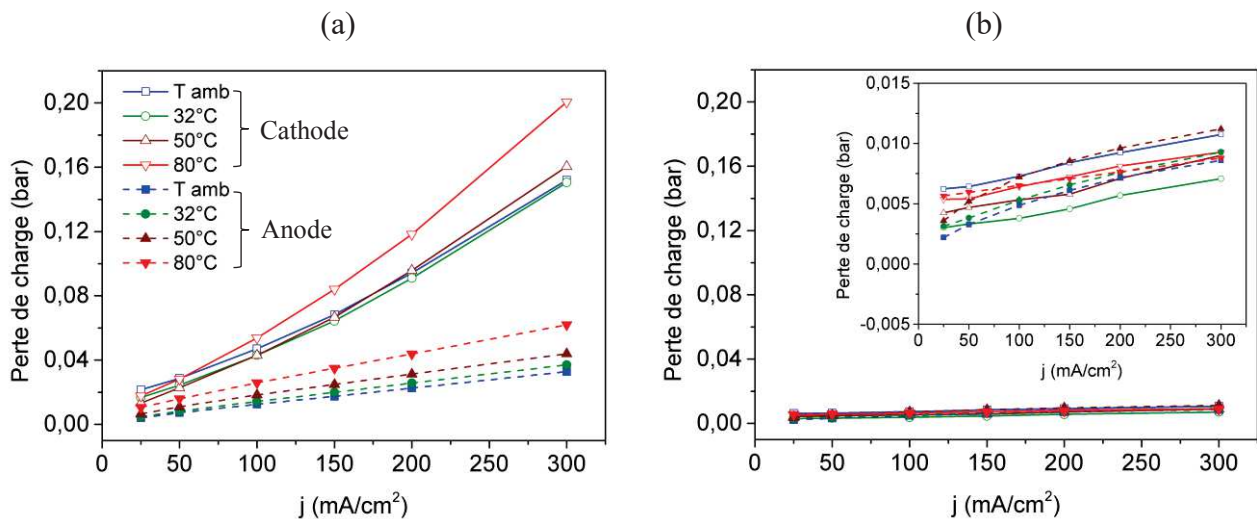


Figure 4-13 : Perte de charge en fonction de la densité de courant (a) dans la pile en serpentin et (b) dans la pile en parallèle aux différentes températures de fonctionnement.

La perte de charge importante dans la géométrie en serpentin induit : (i) une diminution de la quantité d'eau injectée par les gaz en entrée de la pile pour une valeur constante de l'*HR*. Cette quantité d'eau injectée pour une même valeur de l'*HR* est donc plus faible dans la pile en serpentin que dans la pile en parallèle ; (ii) une force de convection qui aide le transport des gaz réactifs entre deux portions de canal adjacentes, à travers la porosité des couches de diffusion de gaz et des couches actives localisées sous les dents de collection de courant [249-252]. La Figure 4-14 illustre le transport des gaz sous les dents par la force de convection.



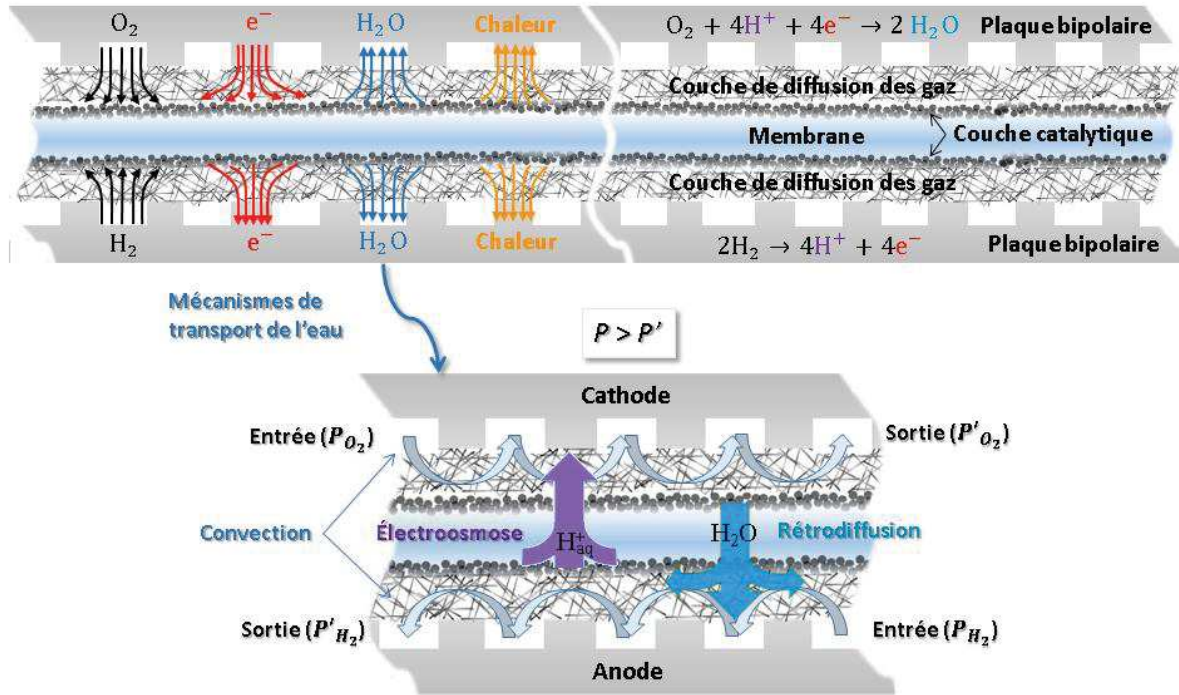


Figure 4-14 : Schéma des réactants, chaleur, électrons, protons et flux d'eau dans la pile à combustible. La convection est due à la perte de charge le long du canal de distribution des gaz ( $P > P'$ ).

Nous allons maintenant analyser l'impact de ces deux effets et tenter d'expliquer les différences visibles dans la gestion de l'eau pour ces deux types de pile (item (2) à (6)). Premièrement, la diminution de la quantité d'eau injectée dans la pile en serpentin par rapport à la pile en parallèle conduit à une différence moins importante de concentration d'eau entre la cathode et l'anode de cette pile. Le flux d'eau global de la cathode vers l'anode est donc moins favorisé (résumé 2). Deuxièmement, la force de convection sous les dents dans la pile en serpentin aide à mieux évacuer ou extraire l'eau présente. La répartition de l'eau est donc plus homogène dans le plan dent/canal et la quantité d'eau moyenne à ces deux positions est ainsi très voisine (résumé (6)). Aucune condensation d'eau n'est alors observée pour la pile en serpentin dans les conditions de fonctionnement explorées dans notre étude. Cela n'est pas le cas pour la pile en parallèle où de la condensation d'eau a été détectée (illustrée dans la Figure 4-15), par le biais des mesures du bilan matière, aux basses températures ( $T \leq 32^\circ C$ ). Les deux signes qui confirment ce problème de condensation dans la pile en parallèle sont les suivantes : (i) la somme des rapports du supplément d'eau à la cathode et à l'anode par le flux d'eau formé électrochimiquement, est à peu près égale à un pour la pile en serpentin mais est différente de l'unité pour la pile en parallèle, surtout aux faibles densités de courant. L'eau produite n'est donc pas totalement évacuée de la pile en parallèle ; (ii) les valeurs de l'humidité relative mesurées à la sortie de la pile en serpentin sont très stables et régulières

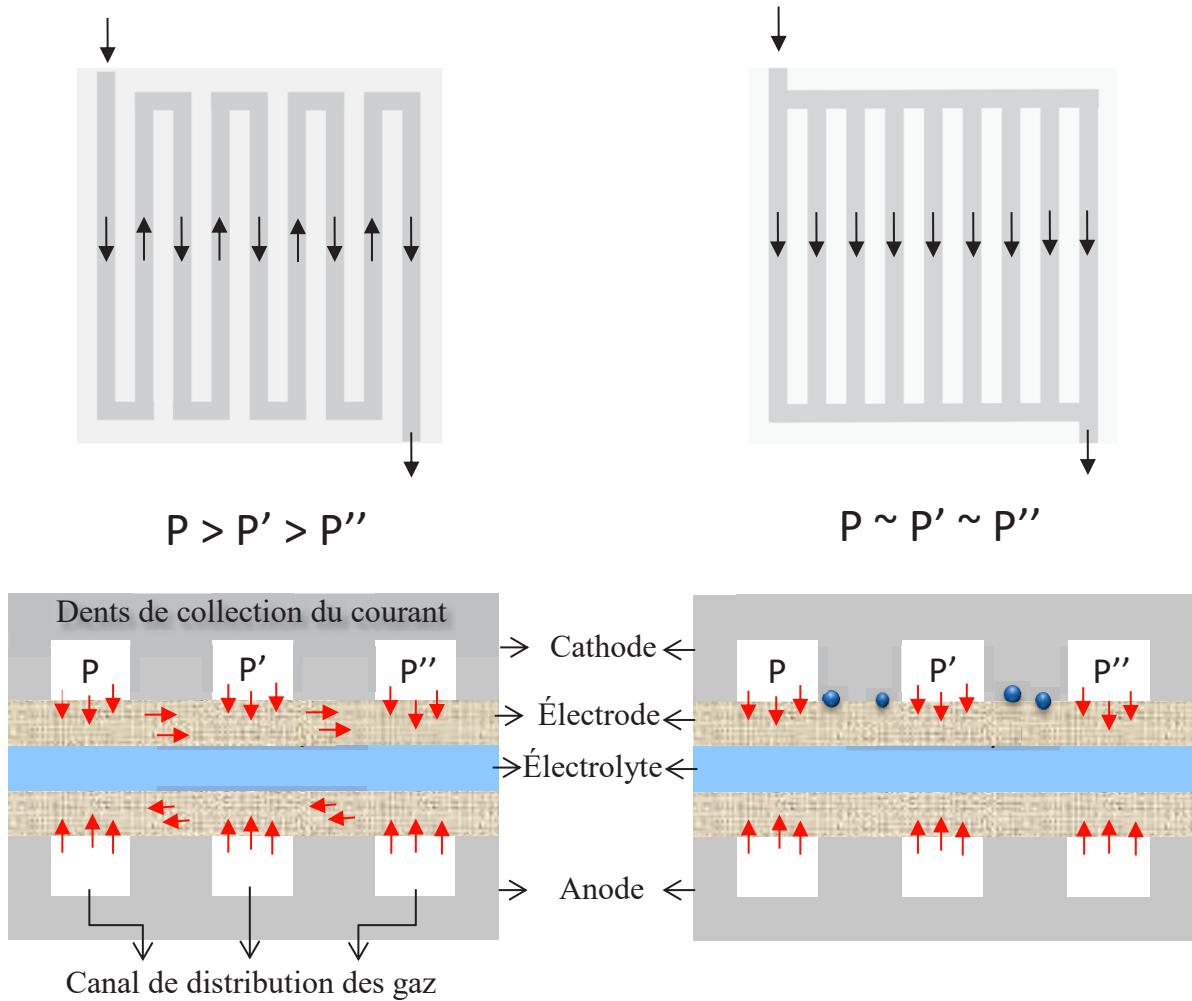


Figure 4-15 : Illustration des flux de gaz dans la géométrie en serpentin et dans la géométrie en parallèle. P, P' et P'' sont les pressions dans les canaux adjacents de l'entrée vers la sortie de la pile.

alors qu'elles augmentent ou diminuent très brusquement dans la pile en parallèle (voir la Figure A-10 dans l'annexe 6). Dans le cas où de l'eau liquide est présente sur la surface de la membrane, la partie qui est en contact avec l'eau est totalement hydratée. La perméabilité à l'eau de la membrane et la rétrodiffusion de la cathode vers l'anode est alors maximale. Ce fait contribue à expliquer d'une part, le flux d'eau global plus important de la cathode vers l'anode (résumé (2)) et d'autre part, une quantité d'eau moyenne plus élevée dans la membrane de la pile en parallèle que dans la pile en serpentin (résumé (5)). Aux hautes températures, la condensation de l'eau n'a plus lieu dans la pile en parallèle (ceci est confirmé par le bilan matière où la somme des rapports est à peu près égale à un et l'évolution des  $HR$  à la sortie des électrodes est régulière). La quantité d'eau moyenne dans la membrane des deux géométries se rapproche. Cependant, l'évacuation de l'eau sous les dents de la pile en parallèle est toujours moins efficace, effet de l'absence de perte de charge. Par conséquent,

l'accumulation de l'eau est toujours possible sous les dents de cette pile. De plus, la différence de concentration d'eau entre la cathode et l'anode est plus marquée pour la pile en parallèle. La perte de charge dans la pile en serpentin s'accroît avec la température, la quantité d'eau injectée diminue, surtout du côté cathodique et la différence de concentration d'eau entre la cathode et l'anode diminue aussi. C'est pourquoi nous observons une quantité d'eau plus élevée sous la dent que dans le canal, et un flux d'eau global plus important de la cathode vers l'anode dans la pile en parallèle par rapport à la pile en serpentin pour ces conditions de températures élevées (résumé (6) et (2)).

L'évolution du gradient d'eau interne entre la cathode et l'anode pour les deux configurations (résumé (3)) peut aussi être expliquée par la différence de la perte de charge. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la perte de charge induit une diminution de la différence de concentration d'eau entre la cathode et l'anode de la pile en serpentin. Le gradient d'eau interne de la cathode vers l'anode est par conséquent moins important pour cette pile que pour la pile en parallèle. De plus, dans la pile en parallèle, l'évacuation de l'eau sous les dents est moins efficace, ceci étant une conséquence de l'absence de force de convection. L'accumulation d'eau est alors possible sous les dents et ceci entraîne une plus grande quantité d'eau du côté cathodique. Le gradient d'eau de la cathode vers l'anode est intensifié. Aux plus fortes densités de courant et pour les faibles températures de fonctionnement ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ), l'électroosmose s'accroît et l'assèchement du côté anodique des deux piles s'intensifie. Le gradient d'eau de la cathode vers l'anode augmente. Ceci est en accord avec l'évolution de la fraction volumique à la surface de l'anode et de la cathode, mesuré sous la dent et dans le canal au centre de la surface active, présenté dans la Figure 4-16. Cette figure montre que pour les températures inférieures ou égales à  $32^\circ\text{C}$ , l'anode est déshydratée plus rapidement que la cathode et ce, quelle que soit la configuration étudiée. Lorsque la température de la pile augmente, le flux d'eau global de la cathode vers l'anode augmente. La pression de vapeur saturante (et donc la pression partielle de l'eau pour une valeur de l' $HR$ ) augmente avec la température. La quantité d'eau produite devient par conséquent négligeable devant celle injectée dans la pile. De plus, la déshydratation de la membrane du côté cathodique et anodique avec la densité de courant devient similaire. Ceci induit finalement une plus faible différence de concentration d'eau entre la cathode et l'anode à la fois dans la pile en serpentin et dans la pile en parallèle. Le gradient d'eau cathode/anode est par conséquent moins prononcé comparé à celui observé aux basses températures.

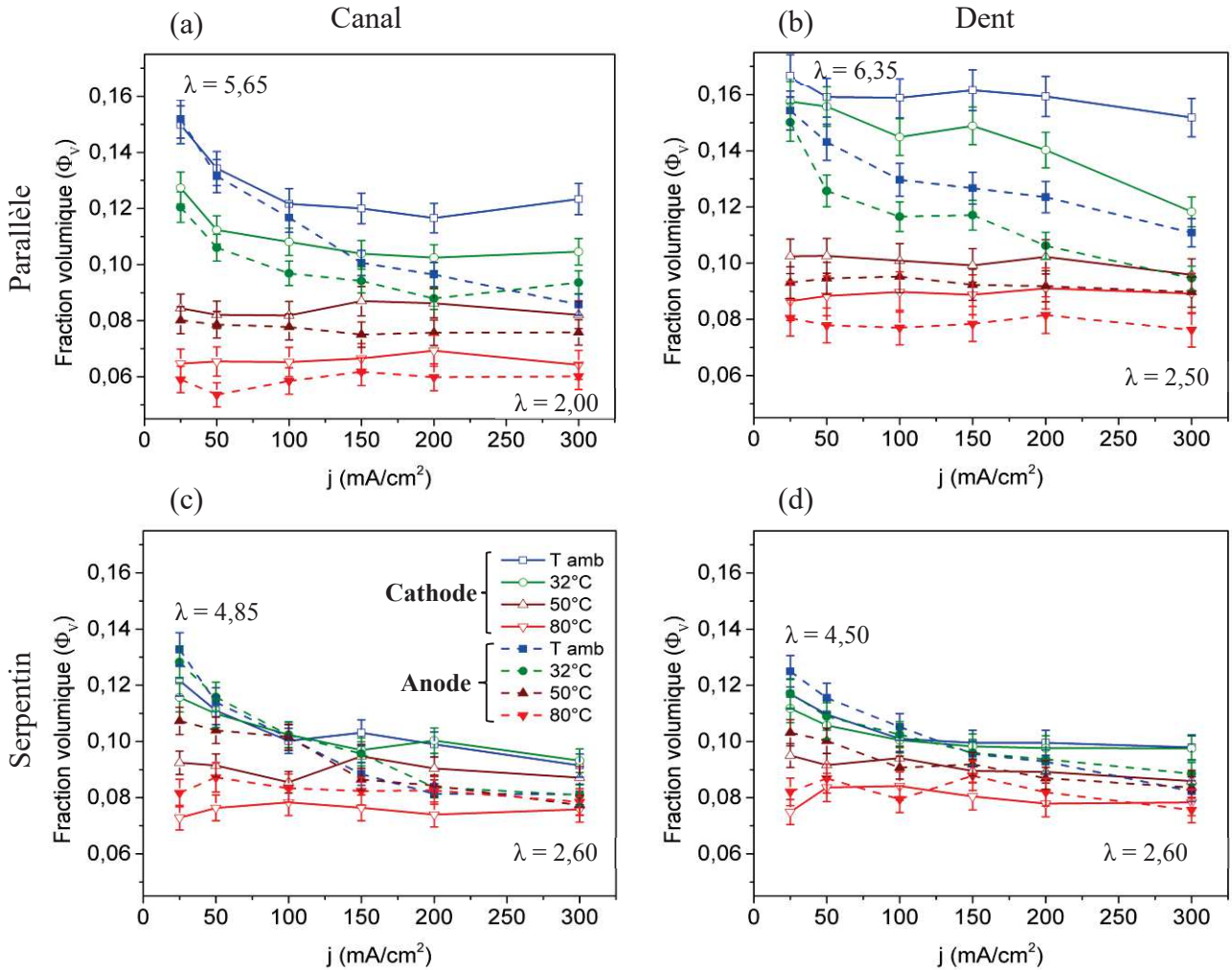


Figure 4-16 : Évolution de la fraction volumique à la surface de la membrane du côté cathodique et anodique (a, b) de la pile en parallèle et (c, d) de la pile en serpentin mesurée dans le canal et sous la dent.

Afin d'expliquer l'inversion des gradients d'eau dans la pile en serpentin aux températures de fonctionnement inférieures ou égales à 50°C, nous avons établi, dans le chapitre 3 (Figure 3-21), des diagrammes d'évolution de l'*HR* de l'entrée à la sortie du canal pour chaque électrode. Les résultats nous montrent qu'aux fortes densités de courant, la valeur de l'*HR* au centre du canal cathodique est plus importante que celle au centre du canal anodique. Lorsque la densité de courant diminue, la valeur de l'*HR* au centre du canal anodique devient plus importante que celle au centre du canal cathodique. Cette inversion des valeurs de l'*HR* à l'anode et à la cathode conduit à une inversion des gradients d'eau. Pour expliquer les gradients d'eau positifs cathode/anode dans la pile en parallèle, nous établissons aussi ces diagrammes d'évolution de l'*HR*. Un exemple pour la température de fonctionnement de 32°C est présenté par la Figure 4-17. Il est évident qu'au centre de la surface active, la valeur de l'*HR* à la cathode est toujours plus élevée que celle à l'anode, quelle que soit la densité de

courant appliquée. Les gradients d'eau aux travers de l'épaisseur de la membrane sont orientés de la cathode vers l'anode.

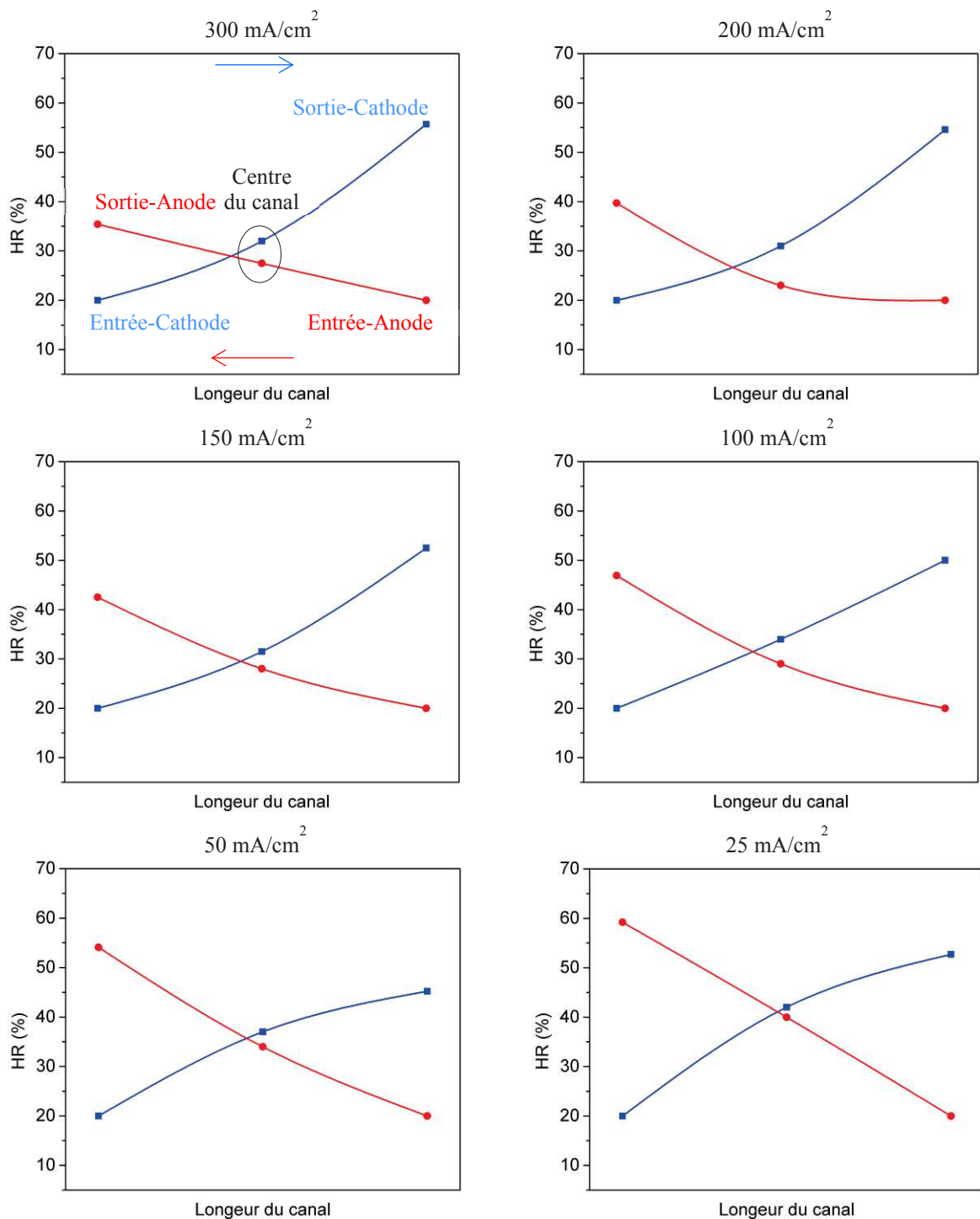


Figure 4-17 : Diagrammes d'évolution de l'HR de l'entrée à la sortie du côté cathodique et du côté anodique de la pile en parallèle à 32°C. L'HR en entrée des électrodes est de 20%.

Le gradient d'eau, plus important dans le canal que sous la dent dans la pile en serpentin, est issu de la différence du flux de gaz qui passe par ces deux endroits. Dans le canal, l'assemblage membrane électrode est directement en contact avec le flux de gaz. Le transport de l'eau est alors directement influencé par l' $HR$  des gaz et il présente la variation la plus importante. Au contraire, sous la dent, le flux de gaz est plus faible en raison des contraintes mécaniques dues à la compression. Le temps de séjour de l'eau est plus important que dans le canal et l'équilibre entre l'eau et la membrane est plus facilement réalisable. Le gradient d'eau est par conséquent plus faible. Dans la pile en parallèle, cette théorie est aussi applicable cependant la condensation possible de l'eau aux basses températures conduit à la présence d'eau liquide du côté cathodique. La membrane de ce côté est totalement hydratée. Le gradient d'eau de la cathode vers l'anode est par conséquent très important, surtout sous les dents.

Comme nous l'avons mentionné pour la pile en serpentin dans le chapitre 3, la déshydratation de la membrane aux plus fortes densités de courant est la résultante des deux principaux mécanismes : l'élévation de la température interne de la pile et l'augmentation de la perte de charge lorsque la densité de courant augmente. Aux faibles températures de fonctionnement ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ), les deux mécanismes contribuent ensemble à expliquer la déshydratation de la membrane. Cependant, l'effet de l'élévation de la température interne avec la densité de courant est dominant. Aux températures de fonctionnement plus élevées ( $T \geq 50^\circ\text{C}$ ), la température interne de la pile est très proche de la valeur régulée et mesurée sur la plaque mono-polaire et elle est de plus constante pour les différentes densités de courant. L'effet de la perte de charge domine dans ces conditions de température. Dans la pile en parallèle, il n'y a pratiquement pas de perte de charge. La déshydratation de la membrane avec la densité de courant aux basses températures est justement expliquée par l'élévation de la température interne de la pile. Cette élévation de la température interne diminue la valeur de l' $HR$  moyenne dans la pile et aide à limiter le problème de condensation aux fortes densités de courant. La quantité d'eau liquide dans la pile, et donc la quantité d'eau moyenne dans la membrane, diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Aux hautes températures ( $T \geq 50^\circ\text{C}$ ), en absence d'élévation de la température interne et de la perte de charge, la quantité d'eau moyenne dans la membrane reste constante quelle que soit la densité de courant appliquée (résumé (4)).

Maintenant, nous pouvons revenir sur les raisons permettant d'expliquer les différences de performances des deux géométries en impliquant la gestion de l'eau (résumé (1)) : (i) aux

basses températures ( $T_{\text{amb}}$  et  $32^{\circ}\text{C}$ ) et aux faibles densités de courant, bien que la membrane présente une résistance plus faible, en accord avec les mesures Raman qui donnent un état d'hydratation supérieure, les performances de la pile en parallèle sont plus faibles. Cela peut être expliqué par un problème de condensation, révélé par le bilan matière, qui limite le transport des réactants aux électrodes et diminue ensuite l'efficacité des réactions électrochimiques. Aux faibles températures ( $T_{\text{amb}}$  et  $32^{\circ}\text{C}$ ) mais pour  $j$  supérieure à  $150 \text{ mA/cm}^2$ , les performances de la pile en parallèle sont meilleures car, d'une part, la hausse de la température interne de la pile limite la condensation (la valeur de la somme des rapports calculée par le bilan matière est proche de l'unité) et, d'autre part, la membrane reste globalement plus hydratée, comme le montrent les mesures Raman. Lorsque la température de la pile augmente à  $50^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$ , les performances de la pile en serpentin sont meilleures. Cela peut être expliqué par un état d'hydratation plus élevé de la membrane dans la pile en serpentin que dans la pile en parallèle. Les mesures de Raman montrent que la quantité d'eau dans la membrane mesurée dans le canal est plus importante pour la pile en serpentin que pour la pile en parallèle. Alors que cette quantité mesurée sous la dent est similaire pour les deux configurations. Par conséquent, il y a globalement une hydratation supérieure pour la membrane de la pile en serpentin. De plus, la distribution des réactants est probablement plus homogène dans le plan dent/canal de cette pile. De meilleures performances sont obtenues même si la résistance globale mesurée par SIE pour cette configuration est légèrement plus élevée.

Nous avons observé dans la partie 4.2.2 un comportement irrégulier de l'évolution des rapports du bilan matière aux faibles densités de courant à  $80^{\circ}\text{C}$  pour les deux configurations. Cela peut être lié à un changement dans la distribution de l'eau dans la membrane. L'état d'hydratation de la membrane peut être plus faible, entraînant ainsi une augmentation de la résistance ohmique et donc une baisse des performances de la pile. Nous attendons les résultats obtenus par spectroscopie Raman confocale pour pouvoir confirmer cette hypothèse. Cependant, par cette dernière méthode, nous observons à  $80^{\circ}\text{C}$ , des profils d'eau et des quantités d'eau similaires quelle que soit la position sondée et la densité de courant appliquée. Nous ne pouvons malheureusement pas encore donner de raison plausible permettant d'expliquer la baisse de performances pour cette condition de fonctionnement.

### **4.3 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence de la température de fonctionnement sur les performances électrochimiques et la répartition de l'eau dans la pile en parallèle. Quatre températures de fonctionnement ont été étudiées : la température ambiante proche de 25°C, 32°C, 50°C et 80°C. Les résultats obtenus nous permettent de comparer cette géométrie avec la géométrie en serpentin étudiée dans le chapitre précédent. Les conclusions sont les suivantes :

(1) Généralement, l'augmentation de la température de fonctionnement améliore les performances de deux géométries. Ceci est compatible avec une diminution de la résistance ohmique aux plus hautes températures. En comparant les deux configurations, la géométrie en serpentin présente de meilleures performances que la géométrie en parallèle pour la plupart des conditions de fonctionnement : aux faibles densités de courant pour les basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ) et à toutes les densités de courant pour les hautes températures ( $T \geq 50^\circ\text{C}$ ). La géométrie en parallèle présente des performances plus élevées aux fortes densités de courant pour les faibles températures de fonctionnement.

(2) La répartition de l'eau dans les deux géométries est différente et dépend fortement de la condition de fonctionnement appliquée. Aux basses températures, les gradients d'eau dans l'épaisseur de la membrane, mesurés par spectroscopie Raman sont moins marqués dans la pile en serpentin que dans la pile en parallèle. La quantité d'eau mesurée dans le canal et sous la dent est très similaire pour la pile en serpentin alors qu'une différence significative de ce paramètre sous la dent et dans le canal a été observée dans la pile en parallèle. Globalement, la membrane dans la pile en parallèle est plus hydratée que dans la pile en serpentin. Lorsque la température de la pile augmente, la quantité d'eau moyenne dans les deux piles diminue pour atteindre des valeurs très proches. La répartition de l'eau entre la dent et le canal devient aussi moins hétérogène mais la pile en parallèle présente toujours une différence significative entre la quantité d'eau sous la dent et dans le canal. Par conséquent, la répartition de l'eau dans l'épaisseur entre la dent et le canal est moins hétérogène pour la géométrie en serpentin que pour la géométrie en parallèle quelles que soient les conditions de fonctionnement. Cette différence dans la répartition de l'eau peut trouver son origine par l'existence d'une perte de charge. Dans la pile en serpentin, la perte de charge est importante, elle accélère la convection sous les dents et l'évacuation de l'eau à cet endroit est plus efficace. Aucun problème de condensation n'a été détecté. Au contraire, dans la pile en parallèle, la perte de charge est très



faible. L'évacuation de l'eau sous la dent est beaucoup moins efficace et cela conduit à une possible condensation dans la pile et, dans tous les cas, à une hausse de la concentration locale en eau. La distribution de l'eau dans l'épaisseur entre le canal et la dent est alors plus hétérogène.

(3) En raison de l'élévation de la température interne au cœur de la pile, la quantité d'eau moyenne dans la membrane pour les géométries en serpentin et en parallèle diminue avec l'augmentation de la densité de courant pour les faibles températures de fonctionnement. À ces températures, ce phénomène dans la pile en serpentin est amplifié par la perte de charge qui diminue la quantité d'eau injectée pour une valeur de l' $HR$  constante. Lorsque la température de la pile augmente à 50 et à 80°C, la quantité d'eau moyenne dans la membrane de la pile en parallèle ne dépend plus de la densité de courant. Cependant, une légère déshydratation de la membrane avec la densité de courant est encore observée pour la pile en serpentin. Cela est très certainement dû encore une fois à l'effet de la perte de charge.

En conclusion, la distribution de l'eau dans les géométries en serpentin et en parallèle est couplée avec la perte de charge. Ce lien nous permet d'expliquer la différence de leurs performances électrochimiques. La perte de charge importante dans la géométrie en serpentin induit une meilleure distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane dans le canal et sous la dent. Elle conduit ensuite aux meilleures performances pour cette configuration dans la plupart des conditions de fonctionnement. La géométrie en parallèle présente des performances plus élevées aux fortes densités de courant et aux faibles températures. Nous pouvons donc proposer ici le type d'application le mieux adapté à chaque configuration : la configuration en parallèle sera plus intéressante pour les applications stationnaires où les conditions de fonctionnement sont fixées au cours du temps alors que la configuration en serpentin sera plus adaptée pour les applications mobiles où les conditions de fonctionnement sont variables.

## **Chapitre 5 : Répartition de l'eau dans le plan de la pile en serpentin aux différentes températures de fonctionnement**

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié l'effet de la température sur la répartition de l'eau dans l'épaisseur de la membrane sous la dent et dans le canal au centre de la surface active pour les configurations en serpentin et en parallèle. La pile en serpentin présente une perte de charge importante qui induit des flux transverses aux travers de la couche catalytique et de la couche de diffusion des gaz sous les dents. Une évacuation de l'eau plus efficace à ces endroits est alors obtenue, et la répartition de l'eau sous la dent et dans le canal devient alors moins hétérogène. Dans notre travail, la configuration en serpentin présente de meilleures performances dans la plupart des conditions explorées et elle n'est pas sujette aux phénomènes de condensation. Toutefois, il existe encore des interrogations concernant la répartition de l'eau dans cette configuration : (i) est-ce que la distribution de l'eau et son évolution avec le courant et la température au centre de la surface active est représentative de toute la surface ? (ii) comment se fait la répartition de l'eau dans le plan de la pile, et plus particulièrement à l'interface de la cathode et de l'anode ? Dans la littérature, la répartition de l'eau dans le plan pour cette configuration a été étudiée par quelques travaux [125, 150, 166]. Cependant, les mesures quantitatives sont encore très limitées. De plus, les études existantes ont été réalisées pour le mode d'alimentation de la pile en co-flux. Ce mode d'alimentation est connu pour conduire assez fréquemment à une accumulation de l'eau vers la sortie de la pile. La répartition de l'eau n'est donc pas homogène. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'effet du mode d'alimentation des gaz en contre-flux sur la répartition de l'eau dans le plan d'une pile en serpentin. L'influence de la température de fonctionnement et de la densité de courant sur cette répartition de l'eau sera aussi discutée.

## 5.1 Conditions de fonctionnement

Dans le chapitre 3, nous avons enregistré les profils d'eau dans la partie du canal et sous la dent qui se situe au centre de la surface active de la pile en serpentin. Afin de compléter la répartition de l'eau dans le plan, nous allons enregistrer et travailler dans ce chapitre sur les profils d'eau dans le canal et sous la dent en entrée et en sortie de pile. Une mono-cellule en serpentin (nommée « cellule 1 ») sera utilisée : ses paramètres géométriques et son montage sont identiques à ceux des deux mono-cellules (nommée « cellule 2 ») étudiées dans le chapitre 3. La seule différence entre la cellule 1 et la cellule 2 est qu'elle possède deux passages optiques pour l'enregistrement des spectres Raman. Un passage se situe à une extrémité du canal et l'autre sous la dent adjacente. Une illustration de la position de ces deux passages optiques est présentée dans la Figure 5-1. En permutant l'entrée et la sortie des gaz, ces deux passages optiques nous permettent d'enregistrer les profils d'eau qui correspondent à quatre positions différentes de la pile : dans le canal et sous la dent en entrée et à la sortie.

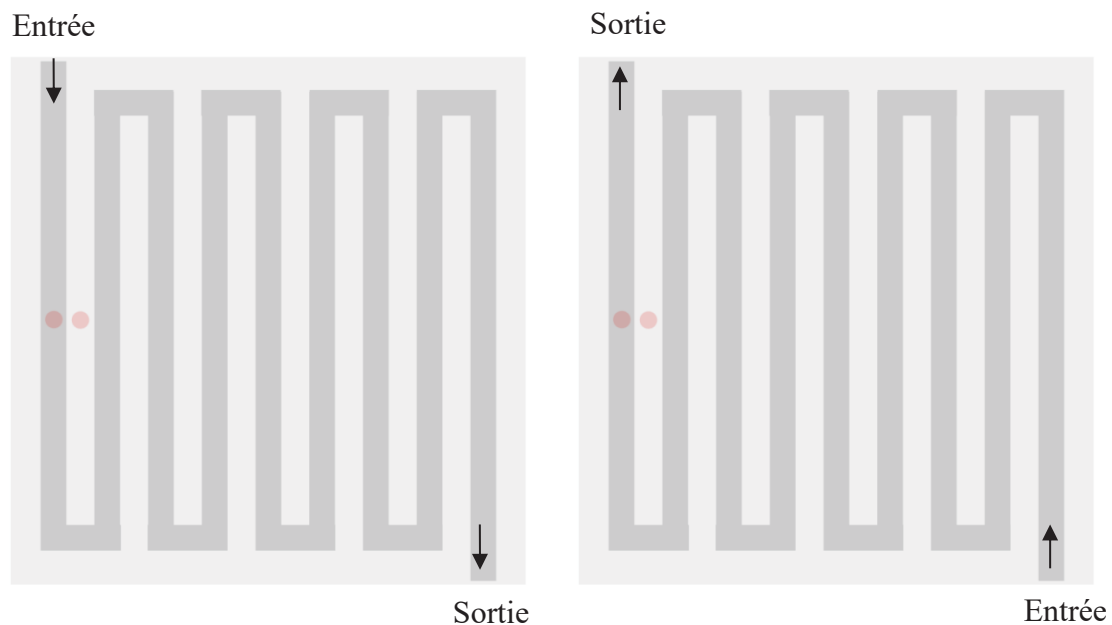


Figure 5-1 : Positions des passages optiques pour l'enregistrement des profils d'eau de la cellule 1. En permutant l'entrée et la sortie des gaz, cette cellule permet de sonder les profils d'eau en entrée et à la sortie dans le plan.

La cellule 1 est assemblée et démarrée selon le protocole présenté dans le chapitre 2. Les conditions de fonctionnement utilisées pour cette cellule sont identiques à celles décrites pour la cellule 2 également dans le chapitre 2. Les courbes de polarisation sont enregistrées pour les valeurs de la densité de courant habituelles : 0, 25, 50, 100, 150, 200, 300 mA/cm<sup>2</sup>. À chaque valeur de la densité de courant imposée, la spectroscopie d'impédance

électrochimique est utilisée pour mesurer la résistance ohmique de la pile, sauf à 0 mA/cm<sup>2</sup>. Les paramètres et les valeurs concernant le bilan matière sont aussi sauvegardés. Les profils d'eau sont enregistrés à sept valeurs de la densité de courant et aux quatre positions détaillées ci-dessus. L'effet de la température de la pile sur la répartition d'eau est étudié pour quatre températures : la température ambiante (~25°C), 32°C, 50°C et 80°C.

## **5.2 Résultats**

Dans les paragraphes suivants, nous comparerons d'abord les performances électrochimiques, la résistance ohmique et le bilan matière des cellules 1 et 2 aux différentes conditions de fonctionnement. Le but est de voir si les deux cellules donnent des résultats identiques ou très voisins. Ensuite, nous présenterons les profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane enregistrés aux quatre positions de la cellule 1. Les résultats obtenus au centre de la surface active par la cellule 2 sont aussi rappelés. L'interprétation de ces profils d'eau nous permettra de comparer la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane aux différentes zones sondées et de tracer la répartition de l'eau dans le plan de la pile aux différentes densités et températures de fonctionnement. Nous finirons ce chapitre par une discussion du lien entre la répartition de l'eau et les performances électrochimiques de la pile.

### **5.2.1 Performances électrochimiques**

Les courbes de polarisation de la cellule 1 et de la cellule 2 sont présentées respectivement dans la Figure 5-2 (a) et la Figure 5-2 (b). Les évolutions sont très similaires lorsque la température de la pile varie de la température ambiante à 50°C. L'élévation de la température de fonctionnement améliore les performances de la pile. Cependant, à 80°C et quelle que soit la cellule étudiée, une chute des performances est observée aux faibles densités de courant. La seule différence entre les deux cellules est que la chute des performances pour la cellule 1 se situe pour des densités de courant comprises entre 25 mA/cm<sup>2</sup> et 150 mA/cm<sup>2</sup> alors que pour la cellule 2 cette chute est enregistrée pour des densités de courant comprises entre 25 mA/cm<sup>2</sup> et 100 mA/cm<sup>2</sup>.

Les Figure 5-2 (c) et (d) compare la résistance ohmique des deux mono-cellules dans différentes conditions de fonctionnement. L'évolution de ce paramètre avec la densité de courant et la température est similaire pour les deux cellules aux températures inférieures ou égales à 50°C. Avec une augmentation de la densité de courant, la résistance ohmique croît alors qu'avec une élévation de la température de fonctionnement, on observe une baisse de cette résistance. Dans la cellule 1 et à 80°C, la résistance ohmique diminue pour  $j$  variant de

25 à 150 mA/cm<sup>2</sup> et puis augmente ensuite aux plus fortes densités de courant. Dans la cellule 2, ce comportement est aussi observé, mais la valeur de la densité de courant où se produit l'inversion de la variation est à 100 mA/cm<sup>2</sup>. Comme déjà mentionné dans le chapitre 4, cette inversion de l'évolution de la résistance ohmique est très certainement une des causes de la chute des performances. L'évolution de la résistance ohmique des deux cellules est par conséquent compatible avec l'évolution des performances électrochimiques quelles que soient les conditions de fonctionnement.

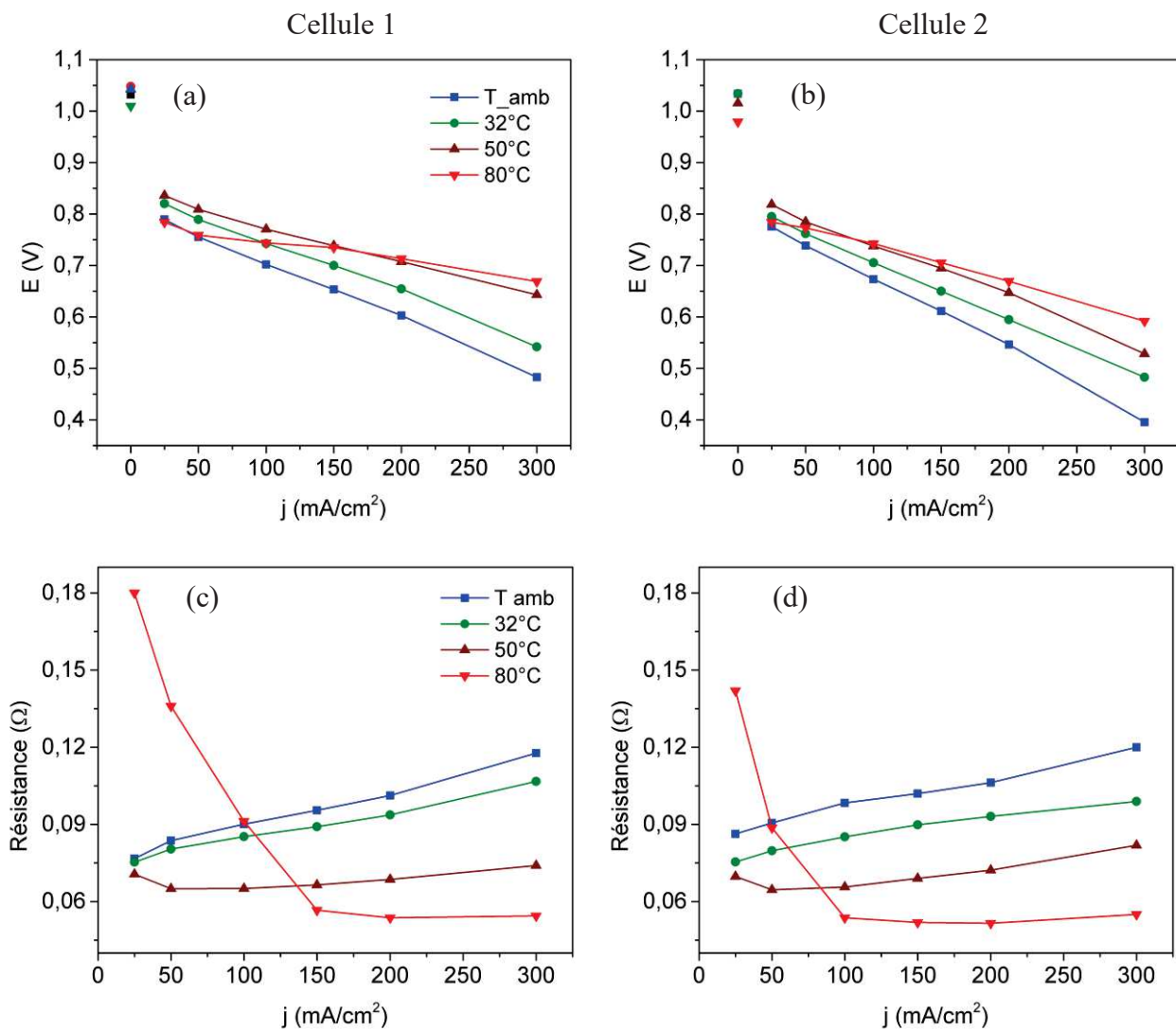


Figure 5-2 : (a) et (b) courbes de polarisation des cellules 1 et 2 respectivement ; (c) et (d) résistance ohmique des cellules 1 et 2 respectivement. Les piles fonctionnent avec un mélange H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de stœchiométrie 25/100. L'humidité relative des gaz en entrée est de 20%. La pile est alimentée en contre-flux.

### **5.2.2 Bilan matière**

La Figure 5-3 présente le supplément d'eau ( $Supplément\ d'eau = (D_{eau}^{sortie} - D_{eau}^{entrée})/S_{active}$ ) mesuré à la cathode et à l'anode ainsi que le rapport entre ce paramètre et le flux d'eau formé par voie électrochimique ( $R = Supplément\ d'eau / J_{eau}^{électrochimiquement}$ ) des deux cellules aux différentes conditions de fonctionnement. Nous retrouvons ici pour la cellule 1 les mêmes comportements que ceux décrits pour la cellule 2 dans le chapitre 3 lorsque la température de fonctionnement varie de la température ambiante à 50°C : (i) Le supplément d'eau à la cathode augmente parallèlement à la densité de courant. Le supplément d'eau à l'anode augmente aussi dans un premier temps, pour des densités de courant comprises entre 25 mA/cm<sup>2</sup> et 100 mA/cm<sup>2</sup> et diminue dans un second temps, pour les densités de courant supérieures à 100 mA/cm<sup>2</sup>. Le supplément d'eau à l'anode est toujours très faible par rapport à celui mesuré à la cathode ; (ii) la somme des rapports à l'anode et à la cathode est très voisine de l'unité quelle que soit la condition de fonctionnement (sauf quelques valeurs à 25 mA/cm<sup>2</sup> où l'erreur sur les débits peut fausser le calcul du bilan matière). Ce résultat montre qu'au cours du fonctionnement des deux piles, il n'y a pas de condensation d'eau, (iii) le rapport à la cathode diminue et le rapport à l'anode augmente avec l'accroissement de la densité de courant. L'élévation de la température de fonctionnement a pour conséquence une diminution du rapport à la cathode et une augmentation du rapport à l'anode. Les raisons de ces évolutions des paramètres du bilan matière avec la densité de courant et la température, ont été détaillées dans le chapitre 3, nous ne les rappellerons pas ici.

À 80°C, une différence de comportement pour ces deux cellules est remarquée. Pour la cellule 1, le rapport à la cathode diminue d'abord pour  $j$  évoluant de 50 à 150 mA/cm<sup>2</sup> et augmente ensuite avec la densité de courant. Le rapport à l'anode augmente d'abord pour  $j$  évoluant de 50 à 150 mA/cm<sup>2</sup> et diminue ensuite avec la densité de courant. Il existe donc un point d'inversion des valeurs du rapport à  $j = 150$  mA/cm<sup>2</sup> qui correspond au changement de la répartition d'eau entre deux électrodes. Ce comportement irrégulier est aussi observé pour la cellule 2 mais le point d'inversion est plutôt vers  $j = 100$  mA/cm<sup>2</sup>. Le point d'inversion des rapports issus des résultats du bilan matière des deux cellules est donc identique à celui des performances électrochimiques et de la résistance ohmique. La chute des performances aux faibles densités de courant pour 80°C semble être liée au changement de la répartition d'eau macroscopique entre la cathode et l'anode. Nous attendons les résultats obtenus par spectroscopie Raman pour examiner s'il y a aussi un changement dans la répartition de l'eau à l'échelle microscopique.

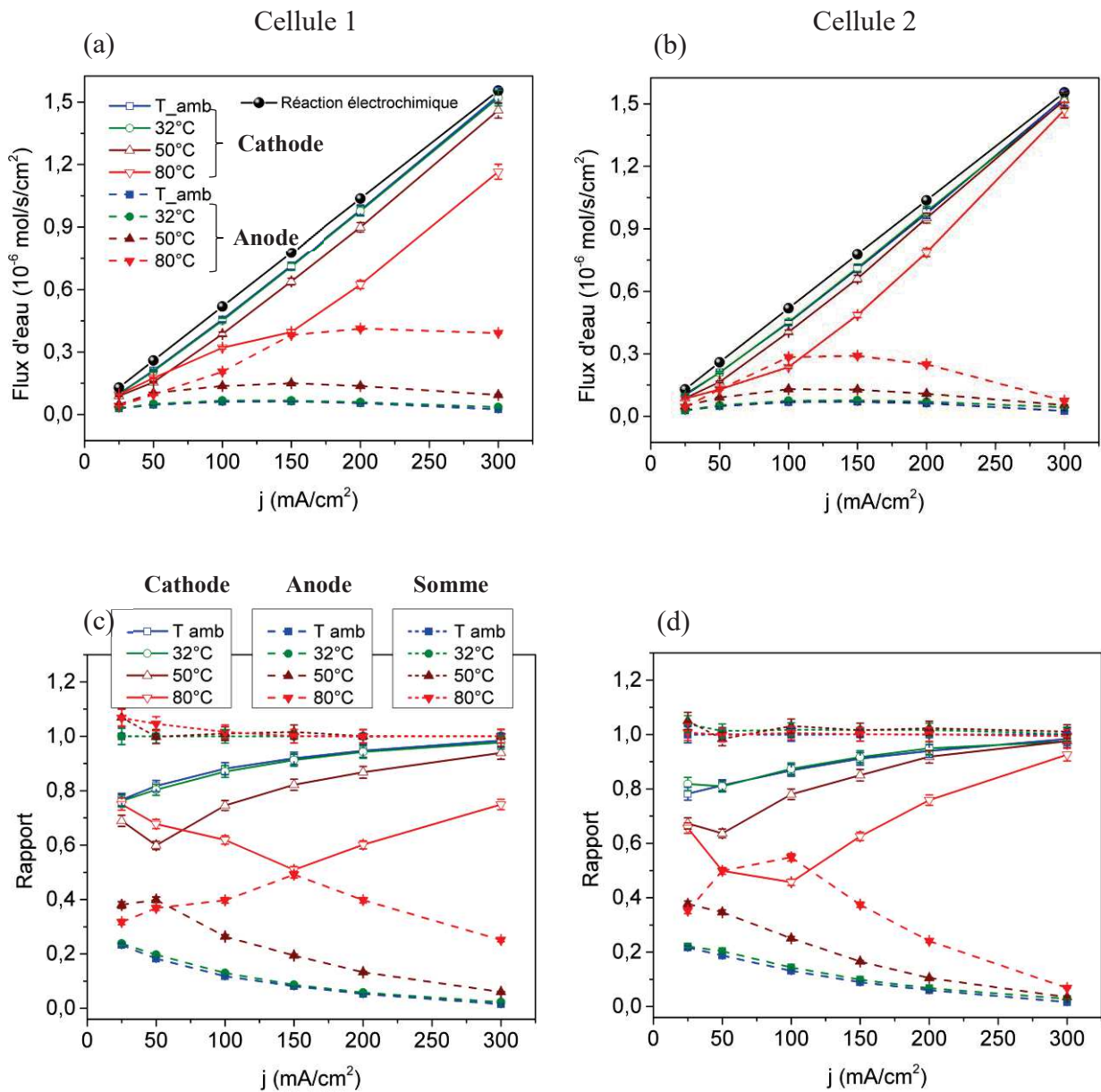


Figure 5-3 : (a) et (b) supplément d'eau aux deux électrodes dans les cellules 1 et 2 respectivement, (c) et (d) rapport entre le supplément d'eau à chaque électrode et le flux d'eau formé électrochimiquement pour les cellules 1 et 2 respectivement.

La comparaison des résultats macroscopiques des deux cellules nous permet de conclure sur les comportements très similaires des deux mono-cellules. L'existence de deux passages optiques ne modifie donc pas le fonctionnement de la pile. Nous pouvons donc réaliser la comparaison directe des profils d'eau enregistrés dans ces deux cellules, tout en gardant à l'esprit les différences relatives de comportement observées autour des points de fonctionnement à 100 et 150 mA/cm<sup>2</sup>.

### **5.2.3 Profils d'eau internes à travers l'épaisseur de la membrane**

L'utilisation des deux mono-cellules nous permet d'enregistrer les profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane pour six positions pour la pile en configuration en serpentin : dans le canal et sous la dent aux trois zones sondées (zone-entrée, zone-centre, zone-sortie dans le plan). La Figure 5-4 illustre les trois zones et les six positions. La définition de la zone-entrée ou la zone-sortie est dépendante du sens de circulation de l'oxygène. Comme nous utilisons le mode d'alimentation des gaz ( $H_2$  et  $O_2$ ) en contre-flux, l'entrée du côté oxygène sera donc la sortie du côté hydrogène et inversement, la sortie du côté oxygène sera l'entrée du côté hydrogène.

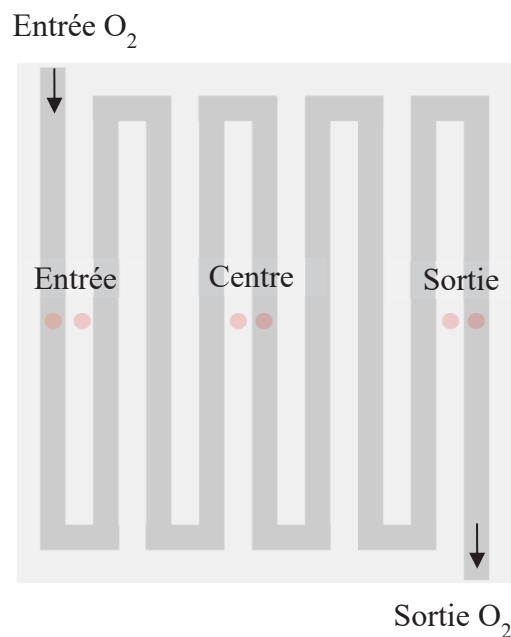


Figure 5-4 : Illustration des positions sondées dans le plan de la pile en serpentin. La définition de l'entrée ou de la sortie de la pile est faite par rapport au sens de circulation de l'oxygène.

L'évolution des profils d'eau à ces six positions en fonction de la densité de courant est enregistrée pour les quatre températures de fonctionnement : température ambiante, 32°C, 50°C et 80°C. Les résultats sont présentés respectivement dans la Figure 5-5, la Figure 5-6, la Figure 5-7 et la Figure 5-8. Les enseignements suivants peuvent être déduits : (i) les profils d'eau sont quasi-linéaires et présentent des gradients d'eau entre les deux électrodes quelles que soient les positions sondées et les conditions de fonctionnement. Ces gradients d'eau dépendent à la fois de la densité de courant, de la température de fonctionnement et de la position sondée ; (ii) lorsque la température de fonctionnement augmente, les profils d'eau deviennent plus regroupés et les gradients d'eau entre les deux électrodes sont moins



prononcés quelle que soit la position sondée ; (iii) dans une même zone sondée, l'évolution des profils d'eau dans le canal et sous la dent avec la densité de courant et la température est similaire. Cependant, les profils d'eau sous la dent, aux différentes densités de courant et pour une température de fonctionnement fixe, sont généralement plus resserrés et les gradients d'eau sont plus faibles que ceux observables dans le canal.

La diminution des gradients d'eau entre les deux électrodes à la suite d'une élévation de la température (enseignement (ii)) peut être expliquée par le fait que la quantité d'eau formée par voie électrochimique, aux hautes températures, devient négligeable par rapport à la quantité d'eau injectée à l'entrée de la pile. La différence de concentration d'eau macroscopique entre la cathode et l'anode est donc moins importante.

Les gradients d'eau plus faibles sous la dent que dans le canal, pour une même zone sondée et une même condition de fonctionnement, (enseignement (iii)) sont dus au fait que le flux de gaz sous la dent est plus faible suite à la compression mécanique de l'électrode. La distribution de l'eau entre la cathode et l'anode à cette position est donc moins hétérogène grâce à une certaine accumulation de l'eau produite et à un flux de rétrodiffusion plus important.

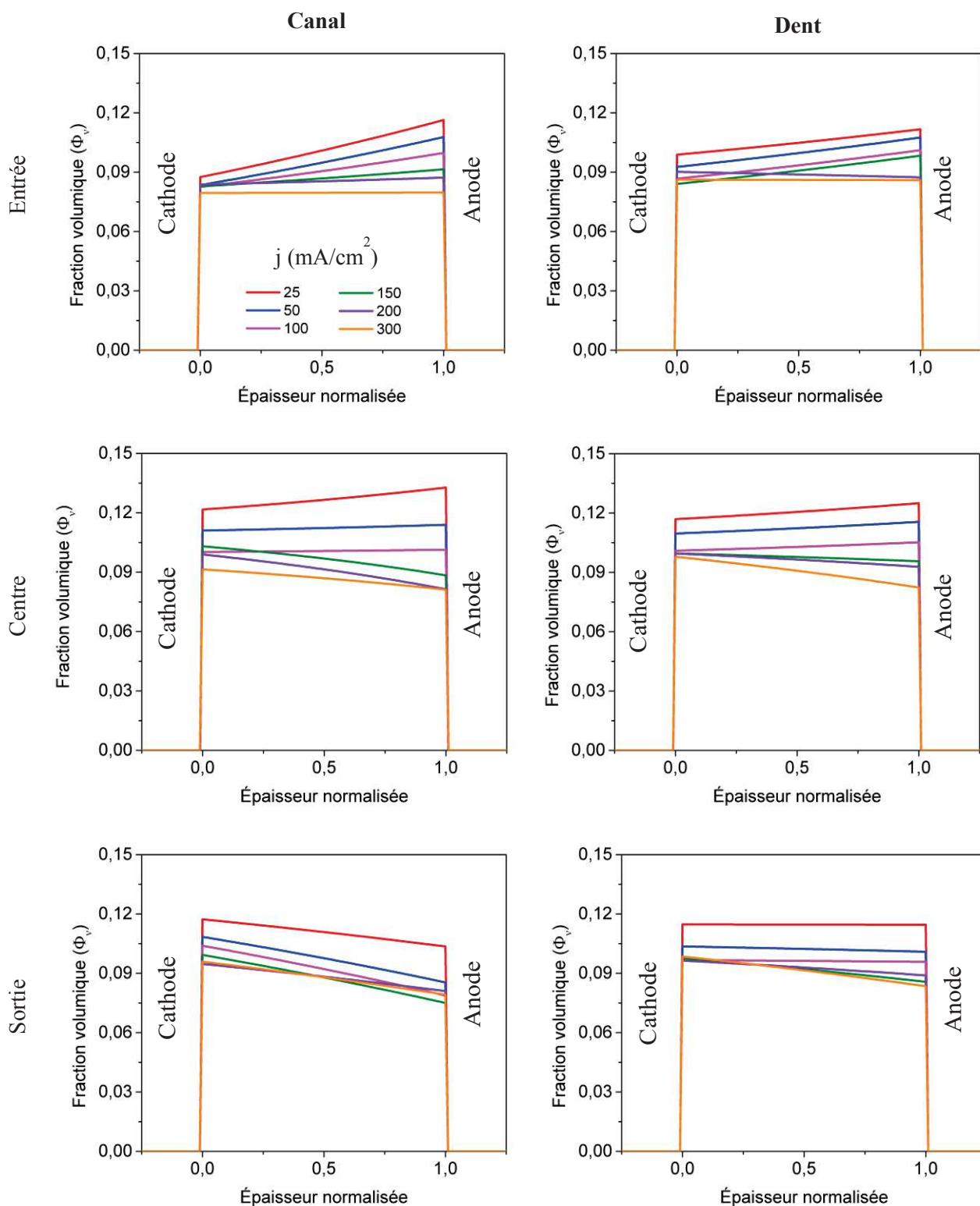


Figure 5-5 : Profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane aux différentes positions à la température ambiante ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ).

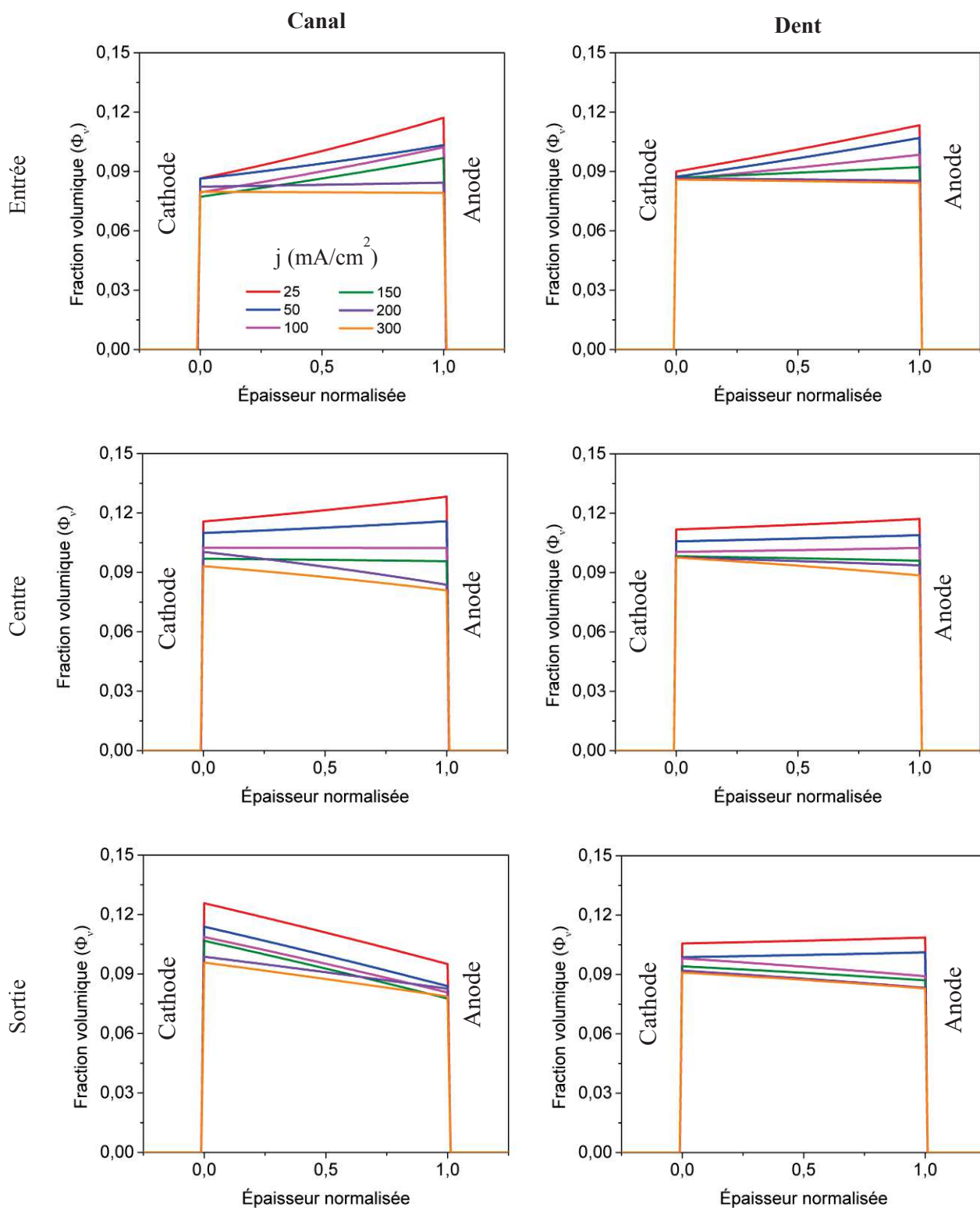


Figure 5-6 : Profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane aux différentes positions à 32°C.

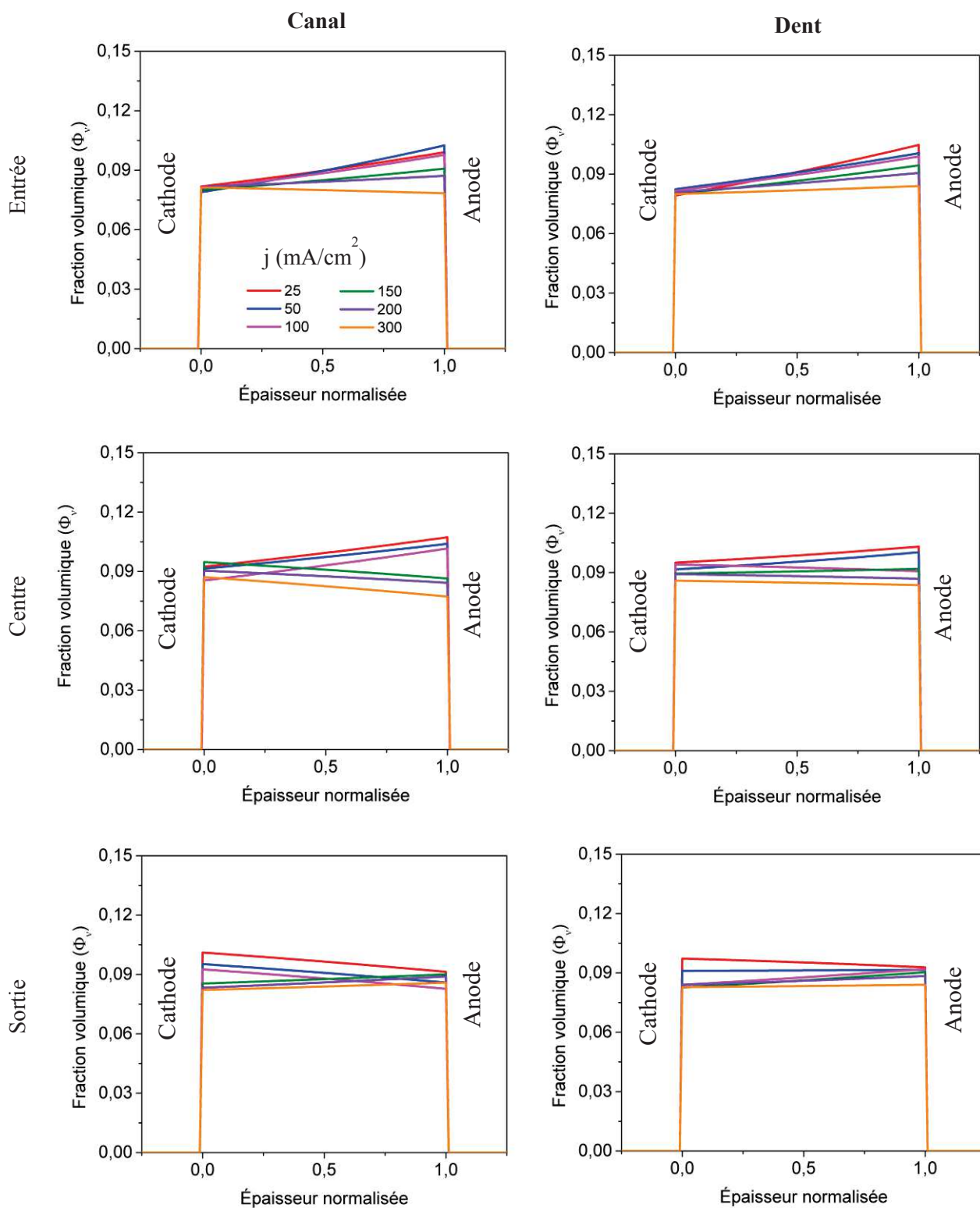


Figure 5-7 : Profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane aux différentes positions à 50°C.

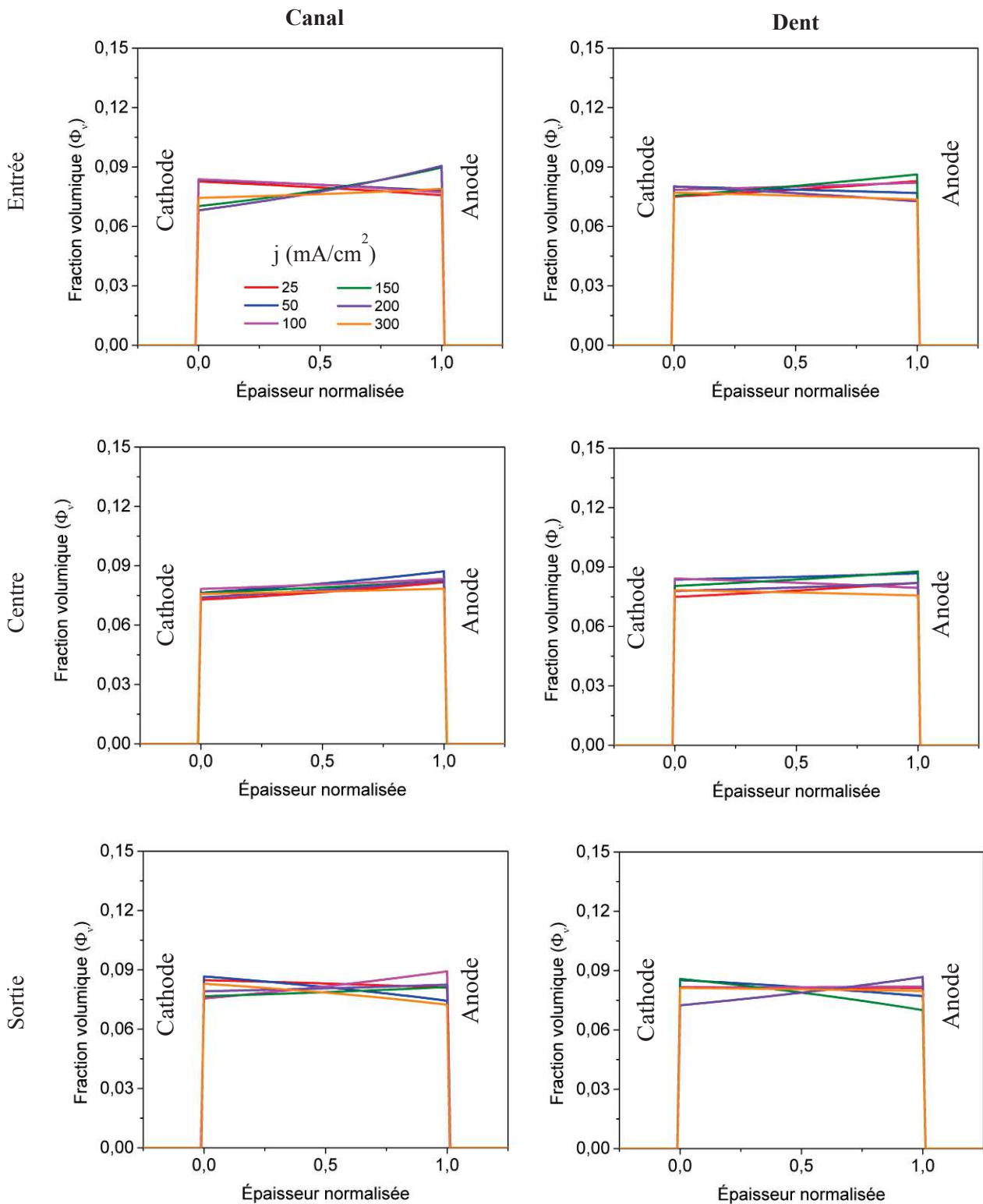


Figure 5-8 : Profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane aux différentes positions à 80°C.

Nous allons maintenant analyser l'évolution des gradients d'eau en fonction de la densité de courant pour les différentes zones sondées dans le plan et pour les différentes températures. Lorsque la température de la pile est inférieure ou égale à 50°C, les gradients d'eau dans la

zone-entrée sont opposés à ceux observables dans la zone-sortie, particulièrement pour de faibles densités de courant. Les gradients d'eau dans la zone-centre sont la moyenne de ceux dans les zones-entrée et sortie. À une zone sondée, l'évolution des gradients d'eau avec la densité de courant est similaire pour trois températures (température ambiante, 32°C et 50°C) : en zone-entrée, le gradient d'eau est dirigé de l'anode vers la cathode pour les faibles densités de courant. Ce gradient d'eau diminue avec l'augmentation de la densité de courant et devient quasiment plat pour 300 mA/cm<sup>2</sup> ; en zone-centre, le gradient d'eau est orienté de l'anode vers la cathode pour  $j \leq 100$  mA/cm<sup>2</sup> et, de la cathode vers l'anode pour  $j \geq 100$  mA/cm<sup>2</sup> ; en zone-sortie, le gradient d'eau est de la cathode vers l'anode pour la plupart des densités de courant.

Pour expliquer l'évolution des profils d'eau en fonction de la densité de courant aux différentes positions sondées et pour des températures inférieures ou égales à 50°C, nous établissons des diagrammes d'évolution de l'*HR* de l'entrée à la sortie du canal cathodique et du canal anodique. Un exemple typique des diagrammes tracés à 32°C est présenté dans la Figure 5-9. Sur ces diagrammes, les valeurs de l'*HR* à l'entrée et à la sortie du canal sont celles qui sont enregistrées pour le bilan matière. Les valeurs, près de l'entrée, près de la sortie, et au centre de la pile, sont déduites des valeurs des fractions volumiques mesurées à l'interface de l'anode et de la cathode et de leurs extrapolations à partir de l'isotherme d'absorption (le détail de l'établissement de ces diagrammes a été présenté dans le chapitre 3).

Ces diagrammes montrent que pour la zone en entrée oxygène (sortie hydrogène), la valeur de l'*HR* à l'anode est toujours plus élevée que celle à la cathode. Cependant, la différence de l'*HR* entre l'anode et la cathode diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Ce résultat explique d'une part, l'orientation du gradient d'eau microscopique de l'anode vers la cathode pour les faibles densités de courant et d'autre part, la diminution de ce gradient aux plus fortes densités de courant. Les gradients à 200 et 300 mA/cm<sup>2</sup> sont quasiment plats parce que la différence de l'*HR* entre l'anode et la cathode est très faible. Pour la zone en sortie oxygène (entrée hydrogène), la valeur de l'*HR* à la cathode est toujours plus importante que celle à l'anode. Lorsque la densité de courant augmente, la différence des valeurs entre la cathode et l'anode augmente très légèrement. C'est l'origine des gradients d'eau internes qui sont orientés de la cathode vers l'anode quelle que soit la densité de courant appliquée.

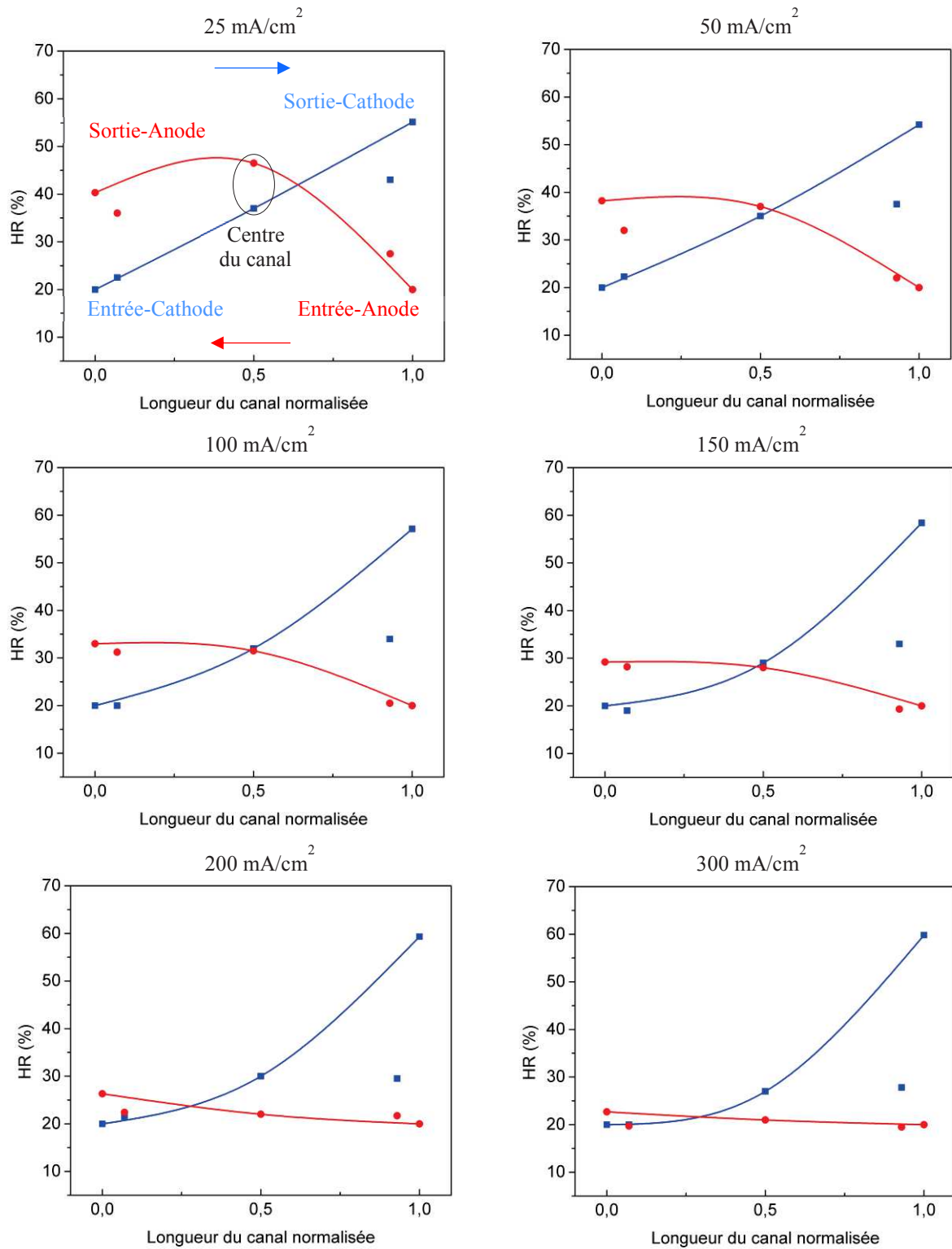


Figure 5-9 : Diagrammes d'évolution du  $HR$  de l'entrée à la sortie du canal au côté cathodique et au côté anodique de la pile en serpentin à 32°C. Le  $HR$  en entrée des électrodes est de 20%.

Toutefois, nous observons une contradiction, la différence de l' $HR$  en sortie entre la cathode et l'anode augmente alors que le gradient d'eau interne de la cathode vers l'anode diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Il faut noter que la cathode est le lieu

où l'eau est produite par voie électrochimique. Cette quantité d'eau produite augmente le long du canal de l'entrée vers la sortie. Dans la zone correspondant à la sortie, la répartition d'eau est le résultat de plusieurs phénomènes : l'électroosmose, la rétrodiffusion mais aussi la production importante d'eau. L'interprétation, en ce lieu est donc plus compliquée et il est peut-être normal que l'évolution des gradients d'eau interne ne soit pas tout à fait cohérente avec l'évolution de l' $HR$  macroscopique. Pour la zone-centre, les valeurs de l' $HR$  sont encadrées par celles des zones entrée et sortie. Nous observons par conséquent des gradients d'eau internes qui sont la moyenne des gradients d'eau dans la zone entrée et dans la zone sortie. Il est intéressant de noter que les valeurs des fractions volumiques en entrée de l'anode et en entrée de la cathode sont très regroupées et proches des valeurs observées pour l'isotherme d'absorption. Cela est cohérent avec le fait que l' $HR$  en entrée de la cathode et de l'anode est constante à 20%. Cette observation montre la fiabilité de la technique et la reproductibilité des enregistrements des profils d'eau dans l'épaisseur de la membrane.

Lorsque la température de fonctionnement augmente à 80°C, les gradients d'eau sont moins prononcés quelle que soit la densité de courant et la zone sondée. Les différences entre les trois zones sondées deviennent aussi moins remarquables. Ceci peut être expliqué par le fait que la quantité d'eau formée par voie électrochimique devient négligeable par rapport à la quantité d'eau injectée aux hautes températures. La différence entre les valeurs des  $HR$  à l'entrée et à la sortie est beaucoup plus faible. Par exemple, à la température ambiante, pour une valeur de l' $HR_{\text{entrée}} = 20\%$ , nous obtenons des valeurs maximales de l' $HR_{\text{sortie}}$  qui sont à peu près de 65% pour la cathode et de 45% pour l'anode. Toutefois, à 80°C, pour cette même valeur de l' $HR$  en entrée, les valeurs maximales de l' $HR$  à la sortie sont très proches de 20% quelle que soit l'électrode.

### 5.2.3.1 Répartition de l'eau dans l'épaisseur de la membrane aux différentes zones de la pile

Pour comparer directement les gradients d'eau aux différentes positions sondées et pour les différentes conditions de fonctionnement, nous calculons le rapport  $\Delta\Phi_v/d_{\text{Mbr}}$  où  $\Delta\Phi_v = \Phi_{v/\text{cathode}} - \Phi_{v/\text{anode}}$  (fraction volumique à une des électrodes) et  $d_{\text{Mbr}}$  l'épaisseur de la membrane en  $\mu\text{m}$  observée par spectroscopie Raman (voir la Figure A-7 dans l'annexe 3). Les résultats sont présentés dans la Figure 5-10. Nous pouvons énoncer les remarques suivantes : (i) aux basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ) ce rapport est négatif pour la zone-entrée et devient positif pour la zone-sortie. Dans la zone-centre, il est négatif aux faibles densités de courant mais devient positif aux plus fortes densités de courant ; (ii) le rapport dépend de la densité de



courant quelle que soit la zone sondée. Aux faibles densités de courant, l'écart entre les valeurs de ce rapport pour les différentes zones sondées est grand mais lorsque la densité de courant augmente, cet écart diminue ; (iii) à une zone sondée, le rapport sous la dent est souvent plus faible que celui dans le canal ; (iv) aux hautes températures ( $T \geq 50^\circ\text{C}$ ), le rapport pour les différentes zones se rapproche de la valeur 0. La différence entre les valeurs du rapport  $\Delta\Phi_v/d_{\text{Mbr}}$  dans le canal et sous la dent pour une même zone est aussi moins marquée.

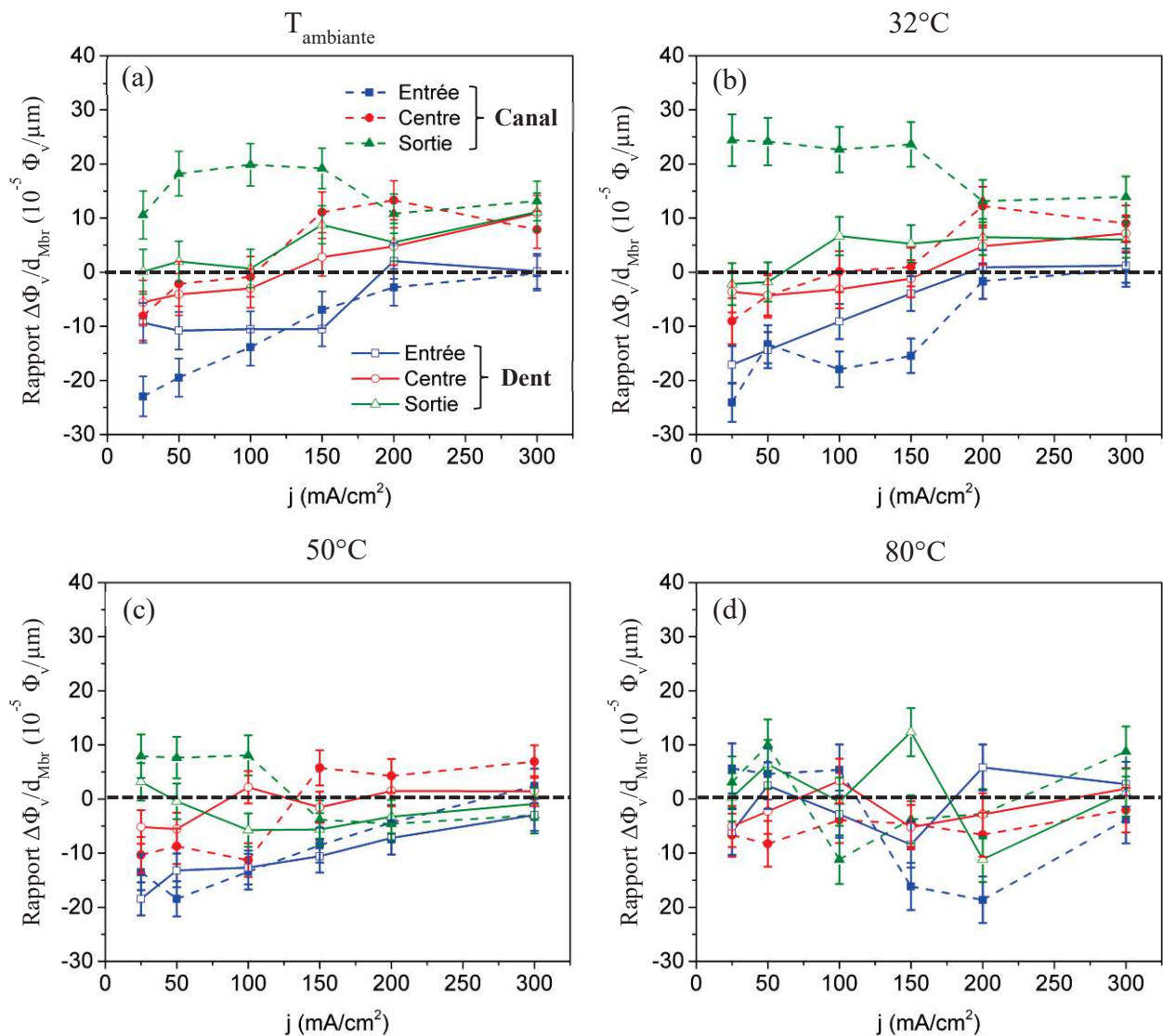


Figure 5-10 : Rapport  $\Delta\Phi_v/d_{\text{Mbr}}$  aux différentes positions sondées à (a) la température ambiante, (b)  $32^\circ\text{C}$ , (c)  $50^\circ\text{C}$  et (d)  $80^\circ\text{C}$ .  $\Delta\Phi_v = \Phi_{v/\text{cathode}} - \Phi_{v/\text{anode}}$ ,  $d_{\text{Mbr}}$  épaisseur de la membrane en  $\mu\text{m}$ .

En conclusion, la distribution de l'eau est hétérogène dans l'épaisseur de la pile pour les basses températures quelles que soient les positions sondées. Le gradient d'eau diminue avec

une augmentation de la température de la pile et de la densité de courant, et la distribution de l'eau dans l'épaisseur est par conséquent moins hétérogène.

### 5.2.3.2 Répartition de l'eau dans le plan de la pile

Nous analysons maintenant la répartition de l'eau dans le plan de la pile. La fraction volumique moyenne de l'eau dans la membrane mesurée aux différentes positions sondées est présentée dans la Figure 5-11.

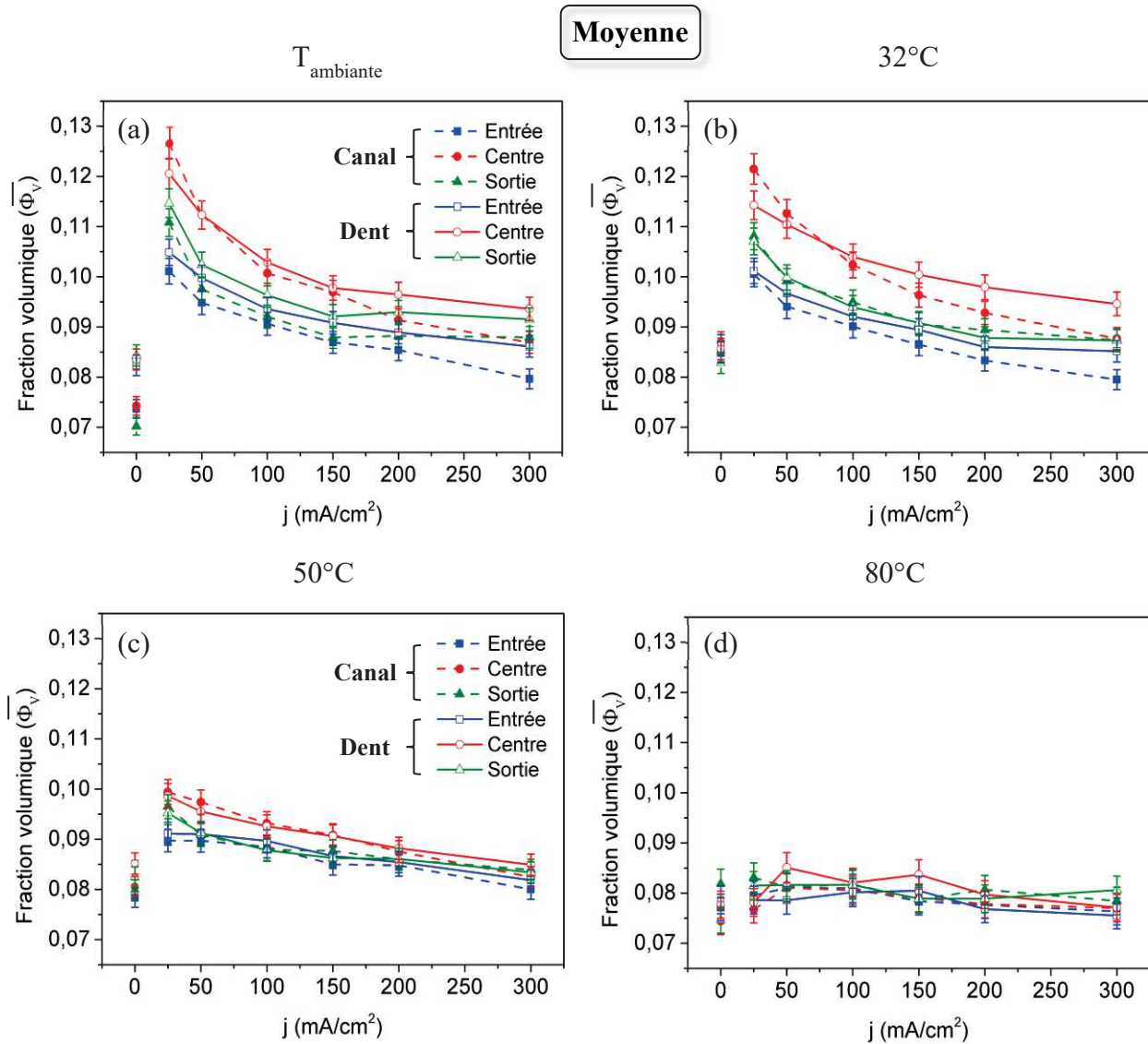


Figure 5-11 : Évolution de la fraction volumique moyenne de la membrane en fonction de la densité de courant pour différentes positions sondées et températures.

Nous retrouvons ici la même évolution pour ce paramètre, en fonction de la densité de courant et de la température, que celle décrite dans le chapitre 3. Quelle que soit la zone sondée, la fraction volumique moyenne diminue avec l'élévation de la température de

fonctionnement. Lorsque la température de la pile est inférieure ou égale à 50°C, la fraction volumique moyenne diminue avec l'augmentation de la densité de courant. La vitesse de déshydratation de la membrane est similaire dans la majorité des positions de mesures. Il est à remarquer que cette vitesse est légèrement plus rapide dans le canal que sous la dent en entrée et au centre. Cette déshydratation de la membrane avec la densité de courant a été expliquée dans le chapitre 3 par la perte de charge et l'élévation de la température interne de la pile. Nous observons que la quantité d'eau moyenne dans la membrane est plus faible pour la zone en entrée, elle atteint les valeurs maximales pour la zone au centre et diminue ensuite vers la zone en sortie. Lorsque la température de la pile atteint 80°C, la quantité d'eau moyenne dans la membrane dépend moins de la densité de courant. Les valeurs pour les différentes zones sondées deviennent très similaires. En comparant les deux positions (dans le canal et sous la dent adjacente), pour une même zone et aux basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ), la quantité d'eau moyenne sous la dent est souvent légèrement plus importante que celle dans le canal. Cependant, cette différence est très faible et devient négligeable aux hautes températures. Ceci est expliqué par la perte de charge importante dans la géométrie en serpentin, ce qui crée une contribution convective au transport de l'eau sous les dents. La distribution de l'eau sous la dent et dans le canal est par conséquent moins hétérogène.

Nous détaillons ensuite la répartition de l'eau à l'interface cathodique et anodique de la pile. La Figure 5-12 présente l'évolution de la fraction volumique à l'interface cathodique, en fonction de la densité de courant aux différentes positions sondées et températures de fonctionnement. Lorsque la température de la pile est inférieure ou égale à 50°C, la quantité d'eau dans la membrane à l'interface cathodique est toujours plus faible pour la zone entrée, et ce quelle que soit la densité de courant appliquée. Elle augmente le long de la surface active et atteint des quantités similaires pour la zone centre et la zone sortie. Cette évolution est différente comparativement à celle donnée pour la fraction volumique moyenne décrite ci-dessus. Toutefois la quantité d'eau mesurée au niveau des trois zones à l'interface cathodique diminue avec l'augmentation de la densité de courant. La vitesse de déshydratation de la membrane pour la zone entrée est plus faible que celle observée pour la zone centre et pour la zone sortie. La différence de quantité d'eau aux trois zones sondées est moins marquée aux fortes densités de courant. Quand on compare la dent et le canal dans une même zone sondée, la quantité d'eau sous la dent est plus élevée pour la zone entrée mais plus faible pour la zone sortie aux basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ). Pour la zone centre, la quantité d'eau dans le canal et sous la dent est identique. Lorsque la température de la pile augmente à 80°C, la quantité

d'eau aux trois zones sondées devient très proche. Elle diminue encore mais très légèrement aux plus fortes densités de courant. La différence entre la quantité d'eau mesurée dans le canal et sous la dent pour une zone sondée devient négligeable.

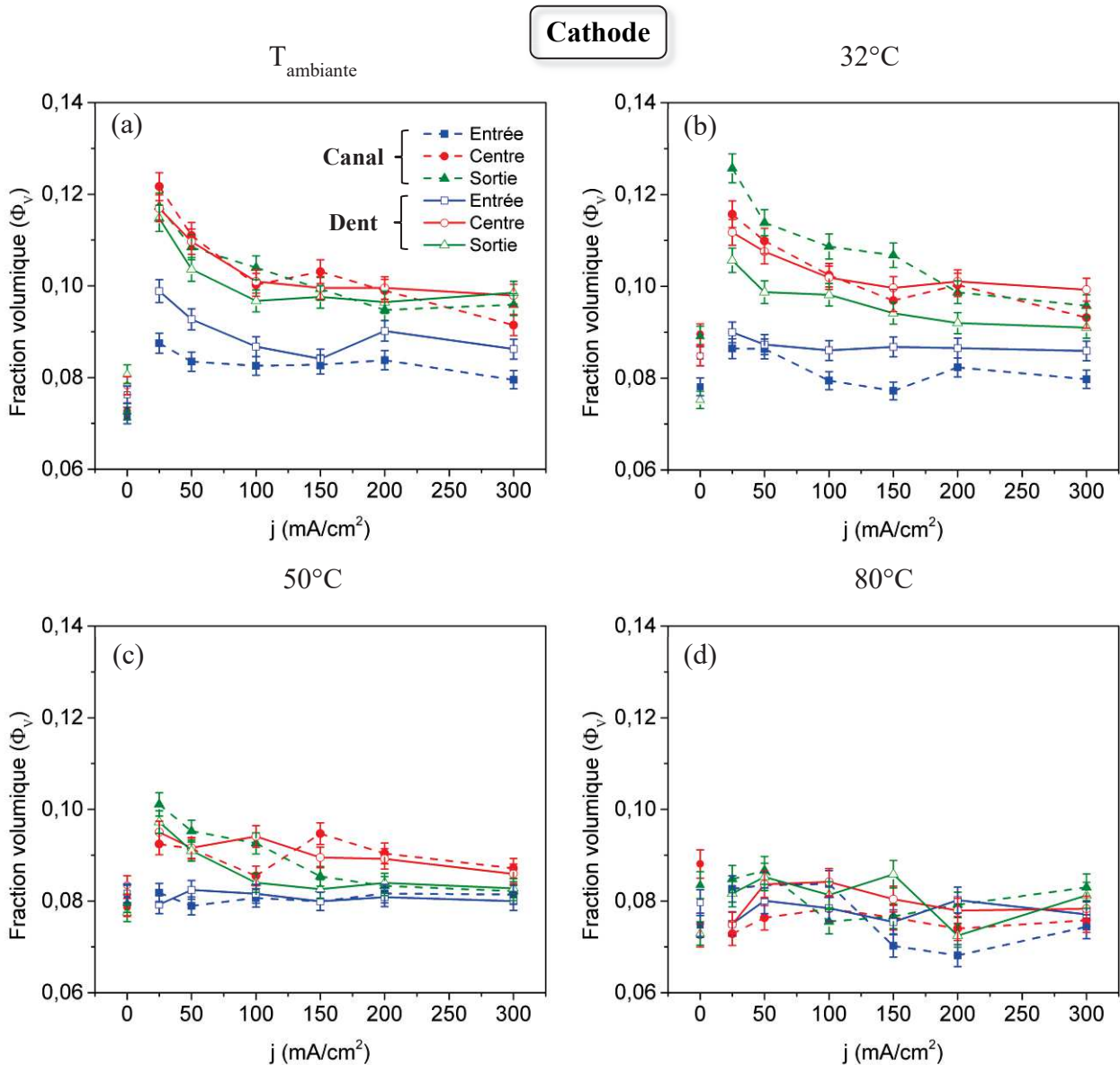


Figure 5-12 : Évolution de la fraction volumique de l'eau dans la membrane à l'interface cathodique en fonction de la densité de courant pour différentes positions sondées et pour les différentes températures.

La Figure 5-13 présente l'évolution de la fraction volumique de l'eau dans la membrane, à l'interface anodique, avec la densité de courant aux différentes positions sondées et températures de fonctionnement.

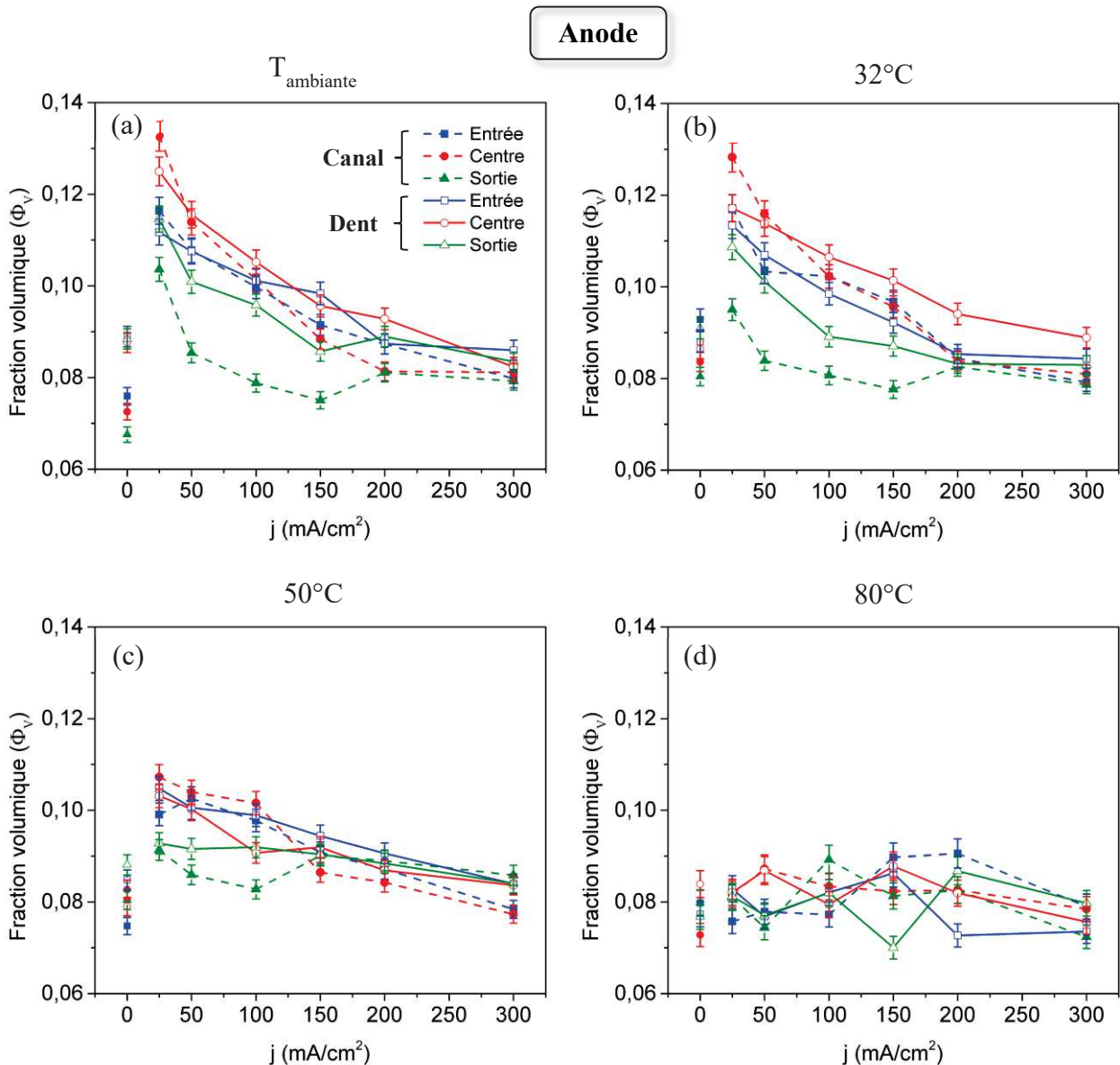


Figure 5-13 : Évolution de la fraction volumique de l'eau dans la membrane à l'interface anodique en fonction de la densité de courant pour différentes positions sondées et températures.

Il est à noter qu'aux faibles températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ), la quantité d'eau est minimale pour la zone sortie (la sortie de l'oxygène mais l'entrée de l'hydrogène) et plus particulièrement dans le canal. Elle augmente et atteint la quantité maximale pour la zone centre et diminue ensuite pour la zone entrée (l'entrée de l'oxygène mais la sortie de l'hydrogène). Comme dans le cas de l'interface cathodique et au milieu de la membrane, la quantité d'eau à cette interface diminue aussi avec l'augmentation de la densité de courant. Cependant, la vitesse de déshydratation de la membrane est plus grande pour la zone entrée et la zone centre, que pour la zone sortie. La quantité d'eau aux différentes zones sondées devient similaire pour les plus fortes densités de courant. Lorsque nous comparons le canal et la dent adjacente, la quantité

d'eau sous la dent est souvent plus importante que celle que soit la zone sondée. Aux températures plus élevées ( $T \geq 50^\circ\text{C}$ ), la quantité d'eau pour les différentes positions diminue et devient plus proche. La différence entre les trois zones sondées est aussi moins marquée. La quantité d'eau continue à diminuer aux plus fortes densités de courant pour  $50^\circ\text{C}$ , mais pour  $80^\circ\text{C}$  la dépendance de la quantité d'eau avec la densité de courant est moins prononcée.

Nous traçons ensuite la répartition d'eau pour une surface complète (cathodique ou anodique) en fonction de la densité de courant et de la température. Les résultats pour la cathode et pour l'anode sont présentés respectivement dans la Figure 5-14 et la Figure 5-15.

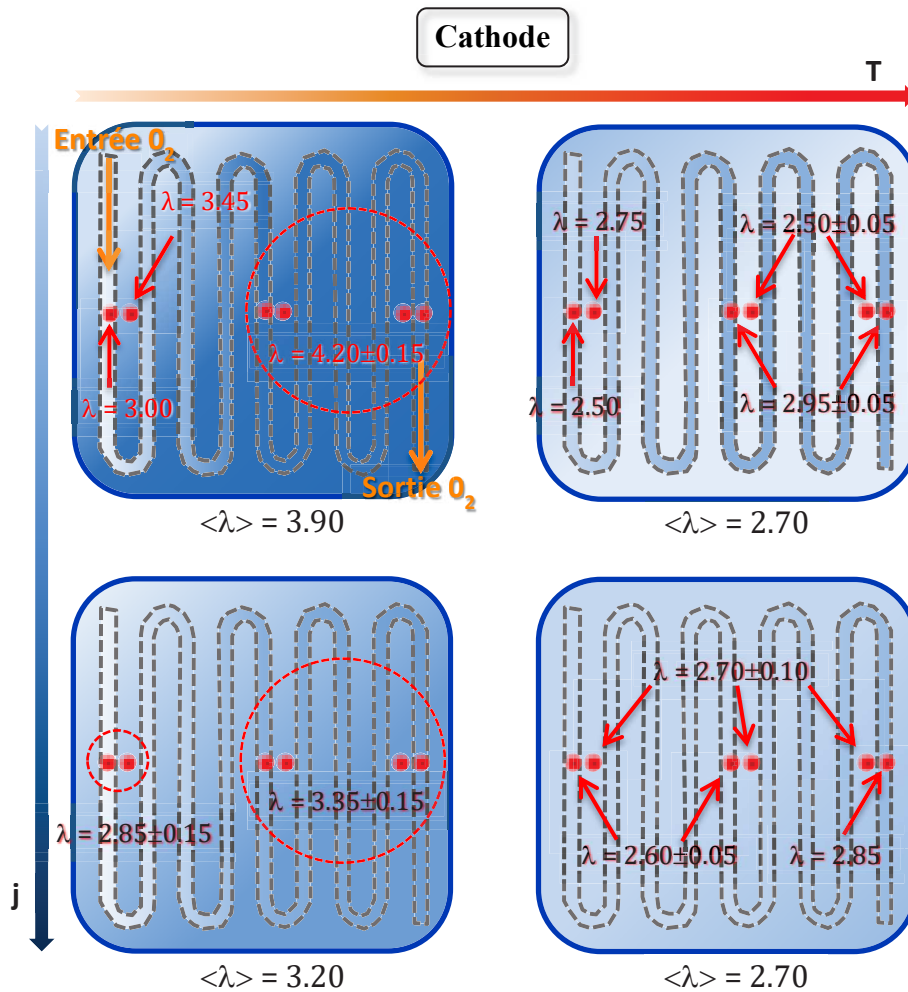


Figure 5-14 : Répartition de l'eau sur la surface cathodique de la pile en fonction de la densité de courant et de la température. Pour la lisibilité de la figure, les variations de  $\lambda$  entre deux points sondés sont supposées progressives, et la différence de la teneur en eau entre deux zones n'est considérée comme significative que pour  $\Delta\lambda > 0,25$ .

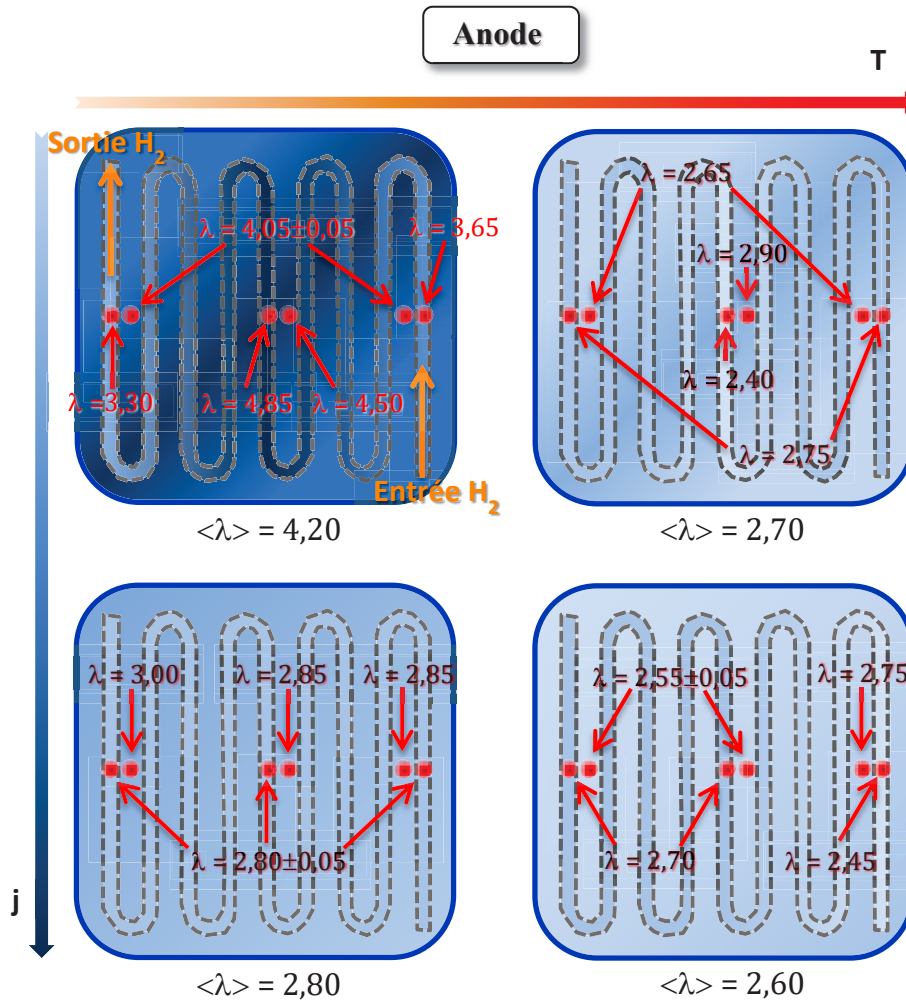


Figure 5-15 : Répartition de l'eau sur la surface anodique de la pile en fonction de la densité de courant et de la température. Pour la lisibilité de la figure, les variations de  $\lambda$  entre deux points sondés sont supposées progressives, et la différence de la teneur en eau entre deux zones n'est considérée comme significative que pour  $\Delta\lambda > 0,25$ .

Les renseignements suivants peuvent être déduits de ces observations : (i) l'interface anodique est plus hydratée que l'interface cathodique aux basses températures et aux faibles densités de courant ; (ii) l'augmentation de la densité de courant et de la température de fonctionnement déshydrate les deux interfaces. Toutefois, l'interface anodique est déshydratée plus rapidement en raison de l'accroissement de l'électrosmose avec l'augmentation de la densité de courant et de la température ; (iii) quelle que soit l'interface, la hausse de la température déshydrate plus rapidement la membrane que la hausse de la densité de courant. Par exemple, à l'interface cathodique, la quantité d'eau moyenne dans la membrane évolue de  $3,90 \lambda$  pour la température ambiante et à  $25 \text{ mA/cm}^2$  à  $2,70 \lambda$  pour la même densité de courant ( $25 \text{ mA/cm}^2$ ) mais à  $80^\circ\text{C}$  et à  $3,20 \lambda$  pour la même température (température ambiante) mais à  $300 \text{ mA/cm}^2$  ; (iv) la zone entrée des gaz présente toujours une vitesse de déshydratation de

la membrane avec l'augmentation de la densité de courant plus faible comparée aux deux autres zones. Cela vient du fait que l' $HR$  en entrée des interfaces est constante (20%) ; (v) pour les basses températures et les faibles densités de courant, l'accumulation de l'eau à l'interface cathodique est située vers la zone sortie (sortie de  $O_2$ ) alors qu'elle se déplace vers le centre pour l'interface anodique. L'augmentation de la densité de courant et de la température conduit à une répartition d'eau plus homogène et identique aux deux interfaces. Ceci est en accord avec le fait que la quantité d'eau formée par voie électrochimique devient négligeable par rapport à celle injectée dans la pile à haute température.

L'accumulation de l'eau à l'interface cathodique est située vers la zone sortie (sortie de  $O_2$ ) alors qu'elle se déplace vers le centre pour l'interface anodique aux faibles températures et densités de courant. Ce fait peut être expliqué comme suit : à l'interface cathodique, siège de production d'eau, cette production augmente le long de la surface active de l'entrée vers la sortie de la pile. À l'interface anodique, il n'y a pas de production d'eau. Le supplément d'eau à cette interface est justement dû à la rétrodiffusion de la cathode vers l'anode. Si la pile est alimentée en co-flux, la quantité d'eau à la surface anodique augmente le long du canal de l'entrée vers la sortie de la pile. Cependant, dans notre étude, c'est le mode d'alimentation en contre-flux qui a été utilisé, il conduit donc à une accumulation d'eau au centre de la surface active du côté anodique.

Lors de la discussion sur les résultats macroscopiques nous avons observé pour les deux mono-cellules une inversion de la tendance dans la distribution de l'eau entre la cathode et l'anode à  $80^\circ C$ . En parallèle des changements dans les évolutions de la résistance ohmique avec la densité de courant et des performances électrochimique apparaissent. Cependant, aucun changement dans la répartition de l'eau dans le plan de la membrane n'a été observé. À cette température là et avec les stœchiométries employées, l'évolution des humidités relatives le long du canal est très faible (au maximum 5%). Pour ces humidités relatives très proches, les valeurs de la fraction volumique déduites de l'isotherme d'absorption sont quasi identiques (par exemple pour une valeur de l' $HR = 20\%$ ,  $\Phi_v = 0,077 \pm 4,62 \cdot 10^{-3}$  et pour une valeur de l' $HR = 25\%$ ,  $\Phi_v = 0,085 \pm 5,10 \cdot 10^{-3}$ ). La sensibilité de la spectroscopie Raman n'est alors pas suffisante pour ces conditions opératoires.

### **5.3 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié la répartition de l'eau dans le plan de la pile en serpentin avec une alimentation en gaz réactifs ( $H_2/O_2$ ) en configuration contre-flux. Les



profils d'eau aux travers de l'épaisseur de la membrane sont enregistrés à trois endroits ou trois zones : entrée, centre et sortie dans le plan de la pile. À chaque zone sondée, les profils d'eau dans le canal et sous la dent adjacente sont acquis. L'effet de la température de fonctionnement sur la répartition de l'eau dans le plan de la pile est étudié à quatre températures : la température ambiante ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ),  $32^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  et  $80^{\circ}\text{C}$ . Les résultats sont les suivants :

(1) La répartition de l'eau est hétérogène non seulement dans l'épaisseur de la pile mais aussi dans le plan de la surface active aux faibles densités de courant et aux basses températures de fonctionnement. En raison du mode d'alimentation de la pile en configuration « contre-flux », les gradients d'eau dans l'épaisseur sont inversés entre l'entrée et la sortie de la pile. La quantité d'eau moyenne locale est plus élevée au centre de la surface active et elle diminue vers l'entrée et la sortie de la pile. Lorsque la température augmente, le gradient d'eau entre les deux électrodes diminue, et la distribution de l'eau dans l'épaisseur est moins hétérogène quelle que soit la zone sondée.

(2) La répartition de l'eau sur la surface cathodique et sur la surface anodique de la pile est différente et dépend des conditions de fonctionnement. Aux basses températures, sur la surface cathodique, la zone entrée présente une quantité d'eau minimale. Cette quantité d'eau augmente le long du canal vers la sortie de la pile. Sur la surface anodique, la quantité d'eau se trouve maximale dans la zone centre. Elle diminue ensuite vers l'entrée et vers la sortie de la pile. La quantité d'eau dans la zone entrée et dans la zone sortie est similaire. Cette répartition de l'eau entre les deux interfaces provient du fait que la pile est alimentée en configuration contre-flux. Lorsque la température de la pile augmente, la répartition de l'eau sur les deux surfaces actives devient moins hétérogène.

## Conclusion générale

La gestion de l'eau est l'un des aspects complexe et primordial pour le bon fonctionnement de la PEMFC. Elle influence non seulement les performances mais aussi la durabilité de celle-ci. L'optimisation de cette gestion de l'eau, notamment en quantité et en homogénéité, est indispensable pour obtenir de bonnes performances et une longue durée de vie. La distribution de l'eau dans l'assemblage membrane-électrode, et plus particulièrement dans la membrane électrolyte, est très souvent hétérogène et ceci dans l'épaisseur et dans le plan de la pile. Cette distribution dépend à la fois des conditions de fonctionnement, de la géométrie des canaux de distribution des gaz dans les plaques mono ou bipolaires et du mode d'alimentation des gaz en entrée de la pile (co-flux ou contre-flux). Nous nous sommes donc intéressés à l'impact de ces facteurs sur la distribution de l'eau dans la membrane d'une PEMFC en fonctionnement et à l'évolution de ses performances. L'influence de ces facteurs n'est toujours pas totalement comprise.

La spectroscopie Raman *operando* a été utilisée pour déterminer la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane aux différentes positions sondées de la surface active avec une résolution micrométrique. Elle nous a permis de différencier la répartition de l'eau à l'interface cathodique et à l'interface anodique. C'est un point fort de cette technique car peu de méthodes *operando* déjà existantes peuvent fournir des informations sur la distribution de l'eau à l'interface de chaque électrode. Les résultats obtenus sur la distribution de l'eau à l'échelle micrométrique ont ensuite été reliés aux données macroscopiques issues du bilan matière et des mesures électrochimiques. Cette confrontation a montré un bon accord et une excellente complémentarité entre les résultats macroscopiques et microscopiques. Qualitativement, les mesures Raman au centre de la surface active reflètent bien l'évolution de la majorité de la surface de la membrane.

La première partie de ce travail se concentre sur l'effet des conditions d'humidification des gaz et de la température de fonctionnement sur les performances et la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane d'une pile dont la configuration des canaux de distribution des gaz est en serpentin.

### **Effet des conditions d'humidification des gaz**

À la température ambiante et à la pression atmosphérique, une augmentation de l'humidification des gaz en entrée de la pile conduit à une baisse de la résistance ohmique et donc à une hausse de la conductivité protonique de la membrane. La quantité d'eau moyenne dans la membrane, mesurée par spectroscopie Raman, au centre de la surface active augmente avec l'humidification. Les meilleures performances sont obtenues pour la condition 20%C-20%A.

La répartition de l'eau dans l'épaisseur de la membrane dépend des valeurs de l'humidité relative imposées en entrée des deux électrodes, de l'importance de la rétrodiffusion et de l'impact de l'électrosmose. Une hydratation supérieure du côté cathodique accélère la rétrodiffusion alors qu'une hydratation plus importante du côté anodique favorise l'électrosmose. Les gradients d'eau à travers l'épaisseur de la membrane sont dirigés de la cathode vers l'anode pour la plupart des densités de courant, lorsque l'*HR* en entrée de la cathode est plus élevée ou égale à celle de l'anode, sauf pour la condition particulière 0%C-0%A. Pour les valeurs de l'*HR* plus importantes à l'anode qu'à la cathode, les gradients d'eau deviennent plus faibles et sont dirigés de l'anode vers la cathode. Ceci montre que l'évolution des gradients d'eau internes est compatible avec la différence d'*HR* externe entre deux électrodes.

Pour une stœchiométrie constante et quelles que soient les conditions d'humidification des gaz en entrée des électrodes, la quantité d'eau moyenne dans la membrane mesurée par spectroscopie Raman diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Ce résultat est cohérent avec une hausse de la résistance ohmique mesurée par SIE aux plus fortes densités de courant. Cette diminution de la quantité d'eau moyenne est expliquée par un accroissement de l'électrosmose, une augmentation de la perte de charge due à la géométrie des canaux en serpentin et une élévation de la température interne de la pile lorsque la densité de courant augmente.

### **Effet des conditions de température de fonctionnement**

Pour une valeur constante de l'*HR* en entrée des électrodes (20%C-20%A) un accroissement de la température de fonctionnement a comme conséquence une diminution de la résistance ohmique de la pile. Parallèlement à cette augmentation de la température on observe une baisse du supplément d'eau à la cathode au profit du supplément d'eau à l'anode.

Le flux d'eau transmembranaire de la cathode vers l'anode devient donc plus important. La quantité d'eau moyenne dans la membrane, mesurée sous la dent et dans le canal au centre de la surface active, est alors plus faible. Toutefois, les gradients d'eau interne à travers l'épaisseur de la membrane à ces positions sont alors moins prononcés et de meilleures performances sont ainsi observées lorsque la température de la pile augmente.

Les profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane dépendent non seulement de la température de fonctionnement mais aussi de la densité de courant appliquée. Pour les températures dites basses ( $T \leq 50^\circ\text{C}$ ), les gradients d'eau sont orientés de l'anode vers la cathode pour de faibles densités de courant et s'inversent pour les fortes densités de courants. Le mode d'alimentation de la pile, dans ce travail en contre-flux, permet d'expliquer l'évolution des gradients d'eau avec la densité de courant. À  $80^\circ\text{C}$ , les gradients d'eau sont moins prononcés et ils sont toujours orientés de l'anode vers la cathode quelle que soit la densité de courant appliquée. En effet, à cette température, on observe une diminution conséquente du rapport entre la quantité d'eau produite par voie électrochimique et celle apportée par les gaz en entrée de la pile. Quand nous comparons les deux positions sondées, canal et dent, l'évolution des profils d'eau et de la quantité d'eau moyenne avec la densité de courant et la température sont similaires. Cependant, les gradients d'eau dans le canal sont plus importants que sous la dent. Le flux de gaz est plus important dans le canal que sous la dent et ainsi, l'assemblage membrane électrode dans le canal s'assèche plus rapidement.

La deuxième partie concerne l'étude de l'impact de la géométrie des canaux de distribution des gaz sur les performances et la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane pour les différentes conditions de fonctionnement.

### **Impact des géométries des canaux de distribution des gaz en serpentin et en parallèle**

Quelle que soit la géométrie étudiée, les performances de la pile sont améliorées par une augmentation de la température de fonctionnement qui coïncide avec une diminution de la résistance ohmique. En comparant les deux configurations, la géométrie en serpentin présente de meilleures performances que la géométrie en parallèle pour la plupart des conditions de fonctionnement : aux faibles densités de courant pour les basses températures ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ) et à toutes les densités de courant pour les hautes températures ( $T \geq 50^\circ\text{C}$ ). La géométrie en parallèle présente des performances plus élevées aux fortes densités de courant uniquement pour les faibles températures de fonctionnement.

La répartition de l'eau dans les deux géométries est différente et dépend fortement des conditions de fonctionnement appliquées. Aux basses températures, les gradients d'eau dans l'épaisseur de la membrane mesurés par spectroscopie Raman, sont moins marqués dans la pile en serpentin que dans la pile en parallèle. La quantité d'eau moyenne mesurée dans le canal et sous la dent est très voisine pour la pile en serpentin, alors qu'une différence significative de ce paramètre sous la dent et dans le canal a été observée pour la pile en parallèle. Globalement, la membrane dans la pile en parallèle est plus hydratée que dans la pile en serpentin. Lorsque la température de la pile augmente, la quantité d'eau moyenne dans les deux piles diminue pour atteindre des valeurs très proches. La répartition de l'eau entre la dent et le canal devient moins hétérogène mais la pile en parallèle présente toujours une différence significative entre la quantité d'eau sous la dent et dans le canal. Par conséquent, la répartition de l'eau dans l'épaisseur entre la dent et le canal est moins hétérogène pour la géométrie en serpentin que pour la géométrie en parallèle quelles que soient les conditions de fonctionnement. Cette différence dans la répartition de l'eau peut trouver son origine dans l'existence d'une perte de charge. Dans la pile en serpentin, la perte de charge est relativement importante, elle accélère la convection sous les dents et l'évacuation de l'eau à cet endroit est plus efficace. Aucun problème de condensation n'a été détecté. À contrario, dans la pile en parallèle, la perte de charge est très faible. L'évacuation de l'eau sous la dent est beaucoup moins efficace et cela conduit à une possible condensation dans la pile et, dans tous les cas, à une hausse de la concentration locale en eau. La distribution de l'eau dans l'épaisseur entre le canal et la dent est alors plus hétérogène. Cette différence dans la répartition de l'eau à l'échelle microscopique pour les deux configurations explique pourquoi nous avons observé de meilleures performances pour la pile en serpentin dans la plupart des conditions de fonctionnement.

Pour une stoechiométrie constante, nous avons observé, aux basses températures de fonctionnement ( $T \leq 32^\circ\text{C}$ ), une diminution significative de la quantité d'eau moyenne dans la membrane pour les deux géométries avec l'augmentation de la densité de courant. Cette déshydratation de la membrane est principalement causée par l'élévation de la température interne de la pile aux plus fortes densités de courant. Dans la pile en serpentin, ce phénomène est amplifié par la perte de charge qui diminue la quantité d'eau injectée pour une valeur de l' $HR$  constante. Lorsque la température de la pile augmente à  $50^\circ\text{C}$  et à  $80^\circ\text{C}$ , la quantité d'eau moyenne dans la membrane de la pile en parallèle ne dépend plus de la densité de courant. Cependant, une légère déshydratation de la membrane avec l'augmentation de la

densité de courant est encore observée pour la pile en serpentin. Cela est très certainement et encore une fois l'effet de la perte de charge.

La dernière partie de cette étude a pour but d'étudier l'influence de la température de fonctionnement et du mode d'alimentation des gaz en contre-flux sur la répartition de l'eau dans le plan d'une pile dont la configuration des canaux de distribution des gaz est en serpentin.

### **Répartition de l'eau dans le plan d'une pile dont la configuration des canaux de distribution des gaz est en serpentin**

Aux faibles densités de courant et aux basses températures de fonctionnement, la répartition de l'eau est hétérogène, non seulement dans l'épaisseur de la pile mais aussi dans le plan de la surface active. L'utilisation du mode d'alimentation des gaz en « contre-flux », conduit à une inversion des gradients d'eau entre l'entrée et la sortie de la pile. La quantité d'eau moyenne locale est plus élevée au centre de la surface active et elle diminue vers l'entrée et la sortie de la pile. Lorsque la température augmente, le gradient d'eau entre les deux électrodes diminue, et la distribution de l'eau dans l'épaisseur est moins hétérogène quelle que soit la zone sondée de la surface active.

La répartition de l'eau à l'interface cathodique et à l'interface anodique est différente et dépend des conditions de fonctionnement. Aux basses températures et à l'interface cathodique, la zone en entrée de pile présente une quantité d'eau minimale. Cette quantité d'eau augmente tout au long du canal vers la sortie de la pile. C'est le résultat de l'accumulation de l'eau produite électrochimiquement de l'entrée à la sortie du canal cathodique de la pile. À l'interface anodique, la quantité d'eau se trouve maximale dans la zone centre. Elle diminue ensuite vers l'entrée et vers la sortie de la pile. Les quantités d'eau dans la zone en entrée et dans la zone en sortie sont très proches. Cette répartition de l'eau très différente entre les deux interfaces provient du fait que la pile est alimentée en configuration contre-flux. Aux températures plus élevées, la répartition de l'eau pour les deux interfaces devient moins hétérogène.

La répartition de l'eau moins hétérogène dans l'épaisseur et dans le plan de la pile aux hautes températures est expliquée par le fait que la quantité d'eau produite par voie électrochimique devient de moins en moins importante par rapport à celle injectée en entrée

de la pile. Les variations des valeurs de l'*HR*, entre l'entrée et la sortie, et entre l'anode et la cathode de la pile, deviennent très faibles.

### **Perspectives**

Nous avons étudié l'effet des conditions de l'humidification des gaz injectés sur l'évolution des performances et de la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane d'une pile en serpentin fonctionnant à la température ambiante. Généralement, une augmentation des valeurs de l'*HR* conduit à une quantité d'eau plus élevée dans la membrane et donc à de meilleures performances pour la pile. Cependant, lorsqu'un seul des gaz en entrée est humidifié ( $H_2$  ou  $O_2$ ), les effets sur les performances ne sont pas assez importants pour pouvoir conclure. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude en faisant fonctionner la pile aux températures plus élevées. Cela nous permettrait d'appliquer des valeurs pour l'humidité relative plus importantes en entrée de la pile.

Nous avons ensuite étudié l'impact des géométries des canaux de distribution des gaz en serpentin et en parallèle sur les performances et la distribution de l'eau dans l'épaisseur de la membrane. Les résultats ont montré que la faible perte de charge dans la géométrie en parallèle conduit à l'accumulation et/ou à la condensation de l'eau sous la dent dans la pile. Cette accumulation ou condensation peut noyer les électrodes à cet endroit et accélérer le vieillissement des éléments de la pile. Nous pourrions donc poursuivre les études sur cette configuration en utilisant des conditions qui accélèrent ce problème de condensation. À l'aide de la spectroscopie Raman, nous pourrions suivre le changement de la structure de la membrane et/ou des électrodes au cours du fonctionnement de la pile, et proposer des mécanismes de vieillissement de ceux-ci, et par conséquent de mieux comprendre le vieillissement global de la pile.

De façon plus générale, au cours de cette étude nous avons démontré que la technique utilisée, la spectroscopie Raman confocale, est une technique pertinente pour sonder le contenu d'un matériau transparent soumis à de multiples contraintes : mécaniques, électriques, chimiques, thermiques, etc. Les cellules conçues, réalisées et utilisées, ainsi que le couplage optique développé dans cette étude, ont démontré leurs efficacités pour répondre aux questions que nous nous posions. Enregistrer des spectres Raman dans une pile à combustible fonctionnant à  $80^\circ C$  est très certainement une première. De multiples questions comme l'effet de la stœchiométrie, l'influence du mode d'alimentation, etc. pourront trouver des éléments de réponses par l'utilisation de cette technique prometteuse.

## Annexe

### Annexe 1 : Calcul de la conductivité de la membrane

La valeur de conductivité de la membrane est calculée par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{L}{R S}$$

Où :

$\sigma$  : Conductivité de la membrane, en S/m ;

$R$  : Résistance ohmique de la membrane, en  $\Omega$  ;

$L$  : Épaisseur de la membrane mesurée par spectroscopie Raman confocale, en m ;

$S$  : Surface active de la membrane, en  $m^2$  ;

Grâce à la spectroscopie d'impédance électrochimique, nous avons déterminé la valeur de résistance ohmique de la pile pour différentes conditions de fonctionnement. Donc, en reportant cette valeur de  $R$ , l'épaisseur de la membrane mesurée par spectroscopie Raman confocale et la surface active de la membrane dans la formule, nous obtenons la valeur de la conductivité de la membrane. La Figure A-1 (a) présente les valeurs de la conductivité protonique de la membrane dans une pile en serpentin fonctionnant à la température ambiante et aux différentes humidités relatives. La Figure A-1 (b) présentent ce paramètre dans les piles en serpentin et en parallèle fonctionnant aux différentes températures.

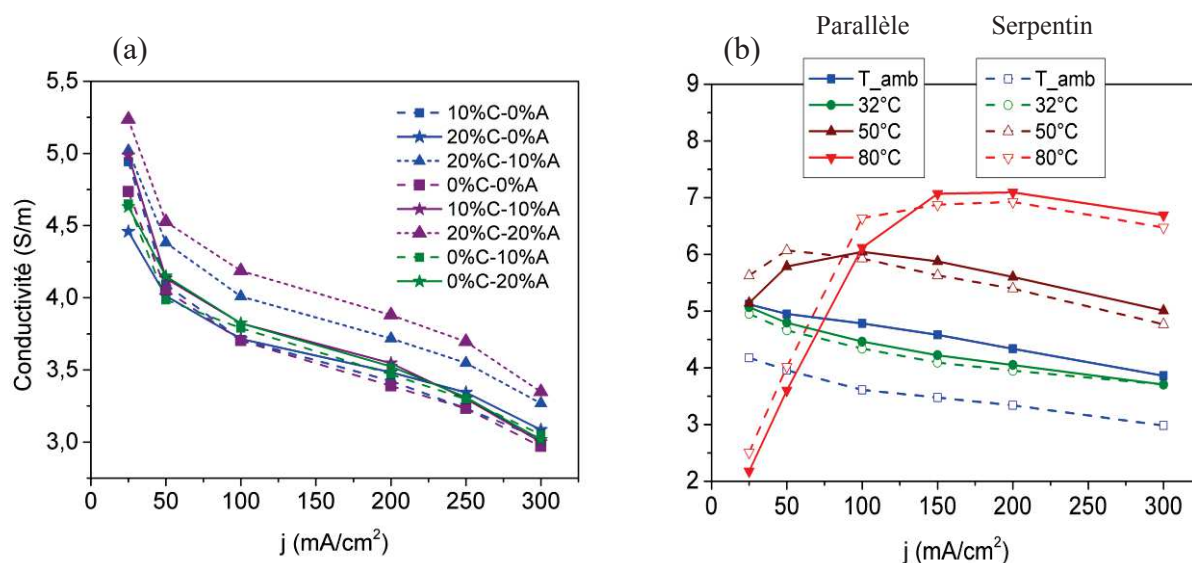


Figure A-1 : Conductivité de la membrane (a) dans la pile en serpentin fonctionnant à la température ambiante et aux différentes humidités relatives et (b) des piles en serpentin et en parallèle fonctionnant aux différentes températures.



## Annexe 2 : Principe de la spectroscopie Raman

Lorsqu'une matière est soumise à une radiation monochromatique, quatre phénomènes peuvent se produire [253] :

- une partie de la lumière est réfléchiée par la première couche d'atome ;
- une seconde est transmise par le matériau (isotrope ou anisotrope) selon les règles d'optique classiques ;
- une troisième est absorbée et transformée en chaleur ;
- et enfin une quatrième est diffusée dans toutes les directions de l'espace.

L'effet Raman, qui est une composante de la lumière diffusée, a été découvert par C.V. Raman [254] : il s'agit d'une diffusion inélastique de la lumière. Ces interactions (rayonnement/matière) ne sont possibles que si le matériau est composé de molécules, par la présence de liaisons covalentes.

Considérons une molécule dont les niveaux d'énergie  $E_0$  et  $E_1$  sont séparés d'une énergie  $h\nu_M$  où  $\nu_M$  est la fréquence de la vibration moléculaire. Lorsque la lumière incidente d'énergie  $h\nu_L$  induit une transition à un niveau virtuel, la molécule a trois possibilités de réémettre pour revenir à l'état stable d'énergie (Figure A-2).

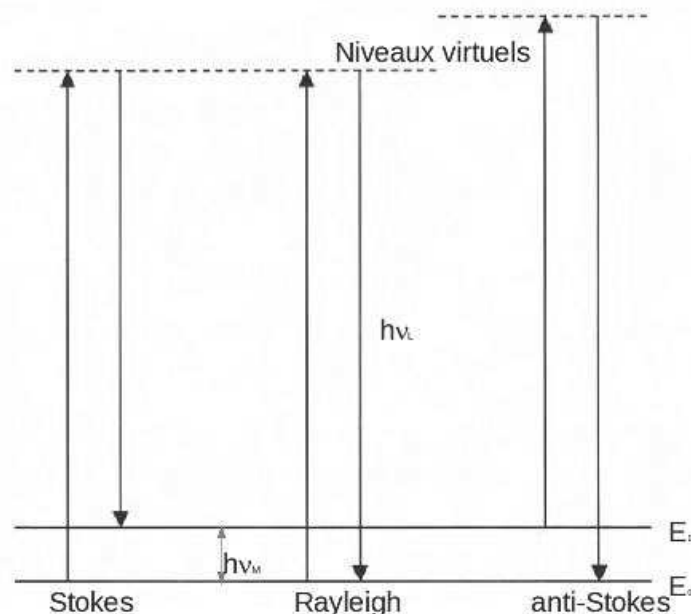


Figure A-2 : Représentation schématique de l'interaction photon/système et transitions énergétiques correspondantes. Gain d'énergie pour le système : Raman Stokes. Perte d'énergie pour le système : Raman anti-Stokes.

La diffusion élastique de la lumière (diffusion Rayleigh) se fait sans transfert d'énergie entre le photon et le système. Au cours de l'interaction, le système revient donc au même état énergétique que l'état initial. Par contre, pour la diffusion Raman, il y a un échange d'énergie entre le système et le photon. Le système peut gagner ou perdre de l'énergie. Si après l'interaction, le système se retrouve à un niveau énergétique supérieur à celui de départ, on parle de la diffusion Stokes. À l'inverse, si le niveau énergétique du système est inférieur à celui de l'état initial, c'est la diffusion anti-Stokes.

Pour un système à l'équilibre notamment thermique, le peuplement des niveaux vibrationnels  $N_0$ ,  $N_1$ ,  $N_2$ , caractérisés par des niveaux d'énergies  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  suit la loi de Boltzmann. Le rapport des populations entre deux niveaux énergétiques est donné par l'équation d'Arrhenius suivante, en supposant que les deux niveaux d'énergies ont la même dégénérescence :

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-(E_1 - E_2)}{kT}\right)$$

Ainsi, l'intensité des transitions anti-Stokes, partant de niveaux moins peuplés, est plus faible que celle qui est observée pour les transitions Stokes. Cette constatation conduit à choisir par défaut les vibrations Stokes pour l'étude Raman classique.

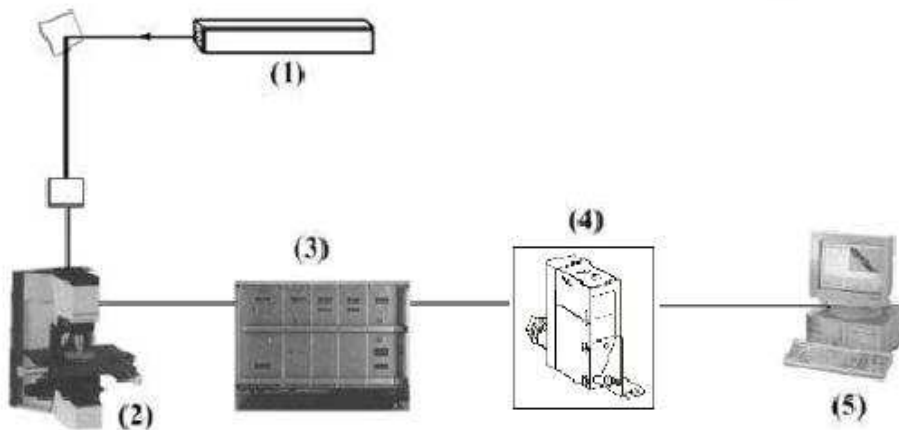


Figure A-3 : Schéma des éléments d'un micro-spectromètre Raman.

La Figure A-3 montre le schéma des éléments d'un micro-spectromètre Raman :

(1) Une source lumineuse (laser) fournit une radiation monochromatique polarisée ;

(2) Un microscope, sur lequel différents objectifs sont disponibles. Ils sont choisis pour avoir une illumination optimale de l'échantillon, une collection la plus efficace possible de la

lumière diffusée par effet Raman, et un transfert vers l'entrée du spectromètre le plus efficace possible. L'échantillon est placé sur le porte-échantillon du microscope qui est équipé d'un système de micro-déplacement automatique selon les trois directions d'espace permettant ainsi les acquisitions de cartographies ;

(3) Le spectromètre, qui effectue l'analyse spectrale du rayonnement, comporte généralement plusieurs étages de traitement. Le spectromètre comporte soit un prémonochromateur, soit un filtre holographique (Notch ou Edge) qui élimine très efficacement les radiations réfléchies ou diffusées à la longueur d'onde du laser. Le prémonochromateur est suivi d'un spectrographe dispersif. Il existe des spectromètres dits « monocanal » et d'autres dits « multicanaux » ;

(4) Le détecteur photoélectrique : deux dispositions sont adoptées selon le type de détecteur photoélectrique employé. Dans les spectromètres de type « monocanal », utilisant un photo-détecteur unique, l'analyse des différents éléments du spectre est effectuée séquentiellement, par rotation des axes des réseaux, de manière à faire défiler les différentes radiations focalisées dans le plan d'une fente qui isole une bande passante étroite. Dans la génération plus performante d'instruments «spectromètres multicanaux », le détecteur photoélectrique est constitué d'une mosaïque du type CCD (charge coupled device) refroidie à basse température par effet Pelletier.

(5) La dernière partie de l'instrument assure la mesure et le traitement des signaux électriques issus des détecteurs. Le développement des techniques numériques de traitement et la puissance des systèmes micro-informatiques disponibles ont permis d'accroître la qualité des mesures spectroscopiques et d'assurer, en même temps, la gestion des différentes fonctions du spectromètre.

**Annexe 3 : Évolution de l'épaisseur de la membrane obtenue par spectroscopie Raman confocale pour les différentes piles aux différentes conditions.**

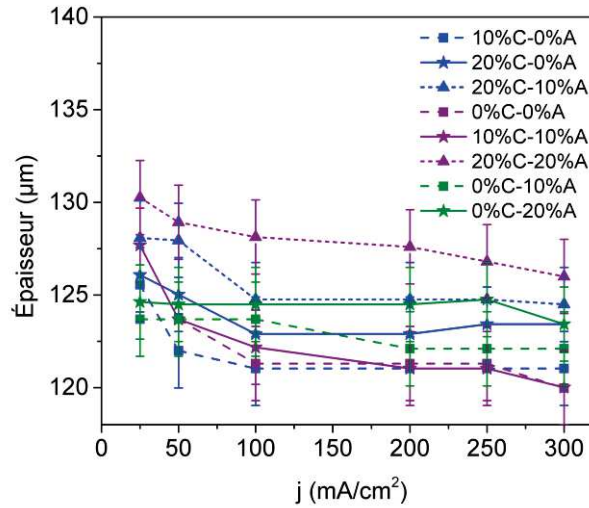


Figure A-4 : Évolution de l'épaisseur de la membrane dans le canal au centre de la surface active pour la pile en serpentin fonctionnant aux différentes humidités relatives et à la température ambiante. Résultats issus de la première partie du chapitre 3.

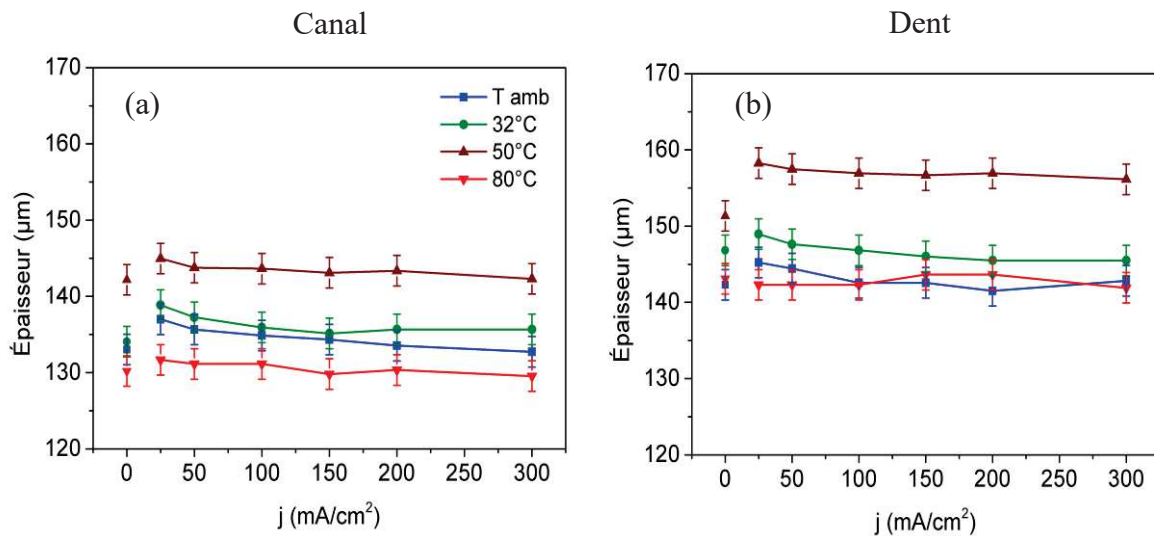


Figure A-5 : Évolution de l'épaisseur de la membrane mesurée (a) dans le canal et (b) sous la dent au centre de la surface active de la pile en serpentin, aux différentes températures de fonctionnement. Résultats issus de la deuxième partie du chapitre 3.

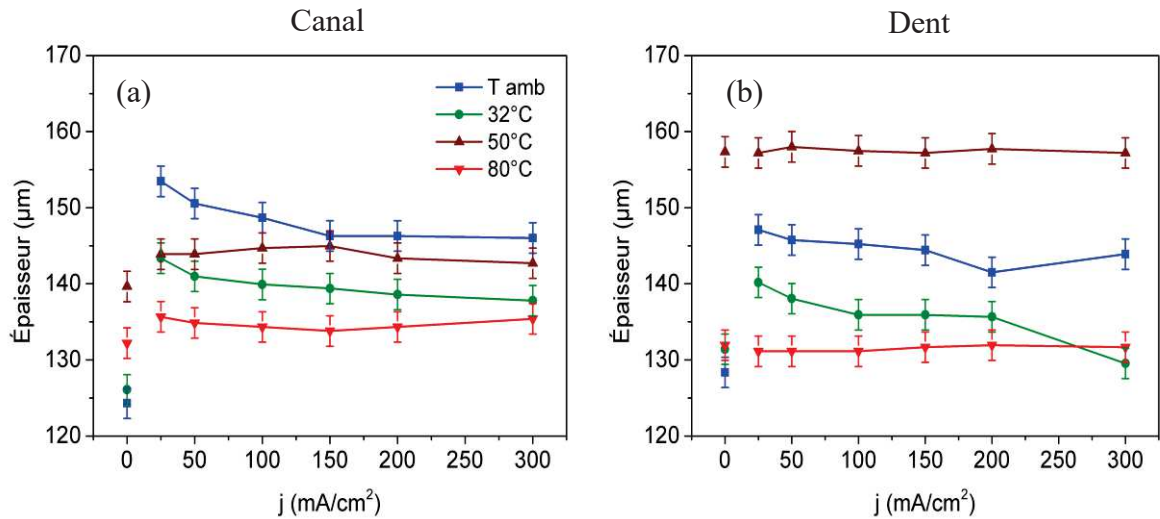


Figure A-6 : Évolution de l'épaisseur de la membrane mesurée (a) dans le canal et (b) sous la dent au centre de la surface active de la pile en parallèle aux différentes températures de fonctionnement. Résultats issus du chapitre 4.

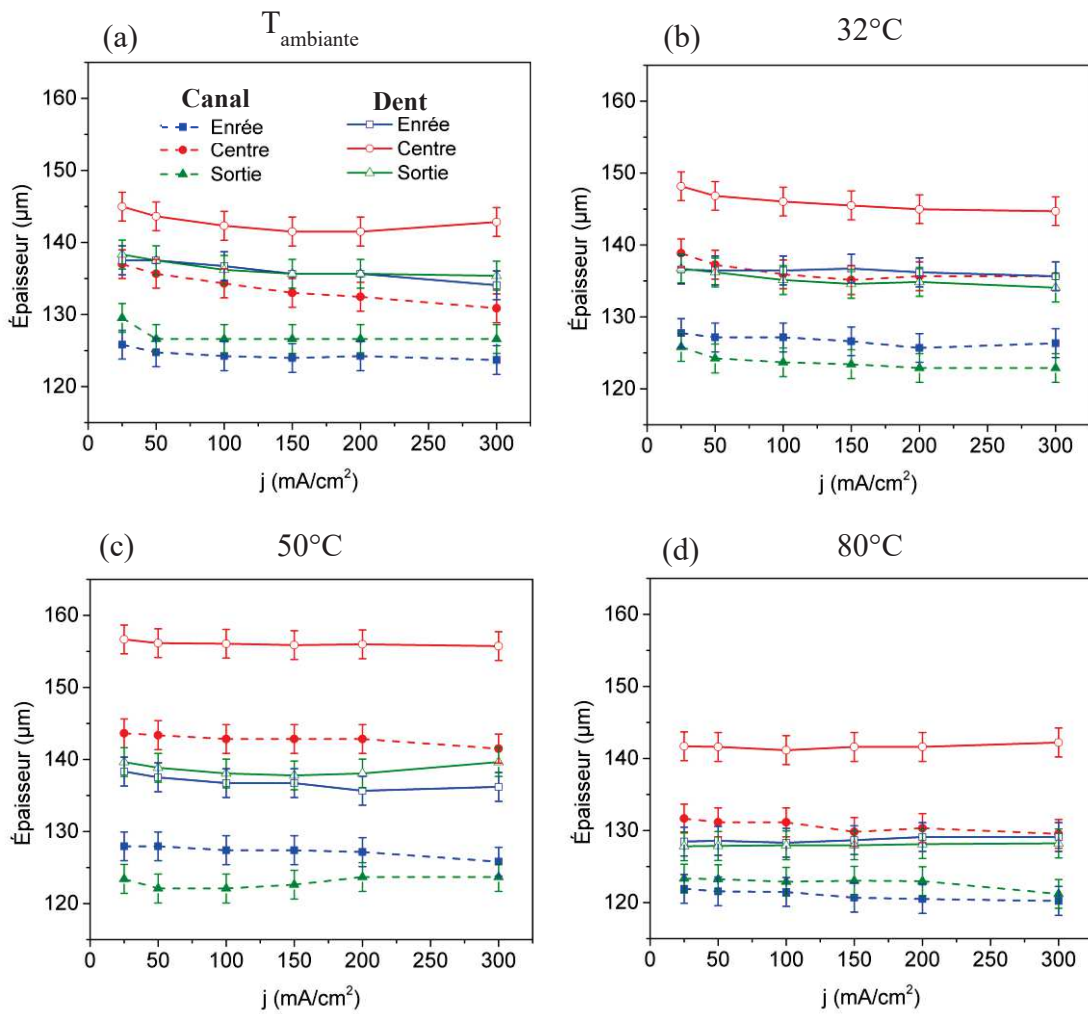


Figure A-7 : Évolution de l'épaisseur de la membrane aux différentes positions dans la surface active de la pile en serpentin. Résultats issus du chapitre 5.

#### Annexe 4 : Correction des valeurs de l'humidité relative en entrée de la pile après la perte de charge.

Pour une même valeur de l'humidité relative mesurée en entrée de la pile, la perte de charge diminue la quantité d'eau apportée par le gaz à l'entrée de la pile. Ceci induit une diminution de la valeur « réelle » de l'HR par rapport au cas sans perte de charge. Nous pouvons calculer cette valeur de l'HR à partir des relations mathématiques suivantes :

$$HR_{mesurée} = \frac{D_{eau}}{D_{eau} + D_{gaz}} \times \frac{P_{total}}{P_{eau}^{sat(T)}} = \frac{D_{eau}}{D_{eau} + D_{gaz}} \times \frac{P_{entrée}}{P_{eau}^{sat(T)}}$$

$$HR_{"réel"} = \frac{D_{eau}}{D_{eau} + D_{gaz}} \times \frac{P_{total}}{P_{eau}^{sat(T)}} = \frac{D_{eau}}{D_{eau} + D_{gaz}} \times \frac{P_{atm}}{P_{eau}^{sat(T)}} = HR_{mesurée} \times \frac{P_{atm}}{P_{entrée}}$$

Où :

$D_{eau}$  : débit molaire d'eau envoyé dans la pile, en mol/s ;

$D_{gaz}$  : débit molaire de gaz envoyé dans la pile, en mol/s ;

$P_{total}$  : pression totale, en bar ;

$P_{entrée}$  : pression en entrée, en bar ;

$P_{atm}$  : pression atmosphérique, en bar ;

Les valeurs réelles de l'humidité relative en entrée des électrodes aux différentes conditions d'humidification des gaz dans le chapitre 3 sont présentées dans la Figure A-8.

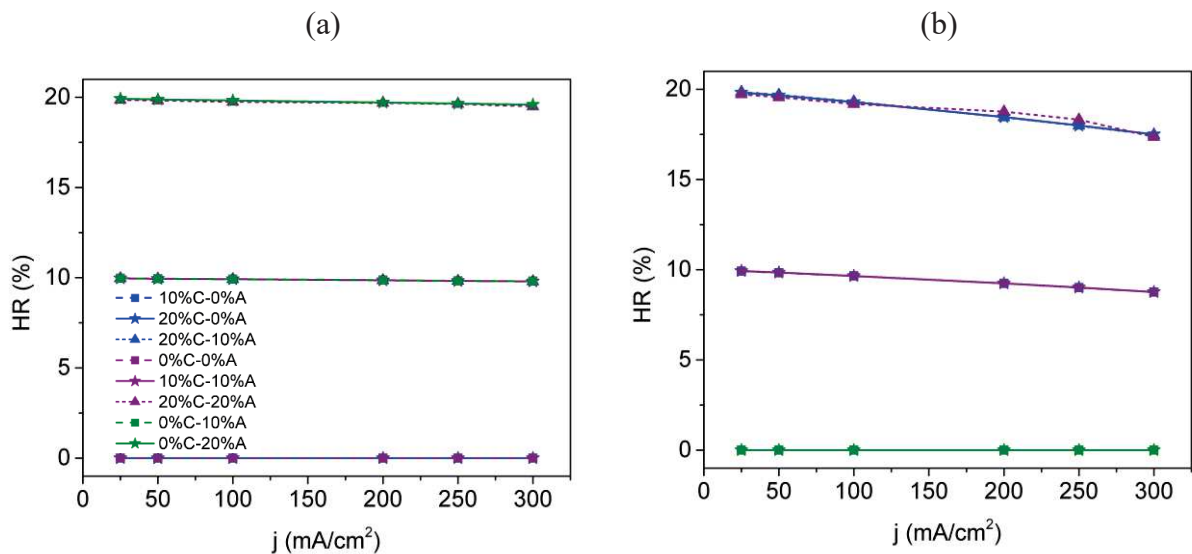


Figure A-8 : Valeurs réelles de l'HR en entrée de (a) l'anode et (b) de la cathode après la correction de la perte de charge pour différentes conditions d'humidification des gaz.

**Annexe 5 : Effet du réchauffement interne de la pile sur la quantité d'eau moyenne de la membrane lorsque la densité de courant augmente.**

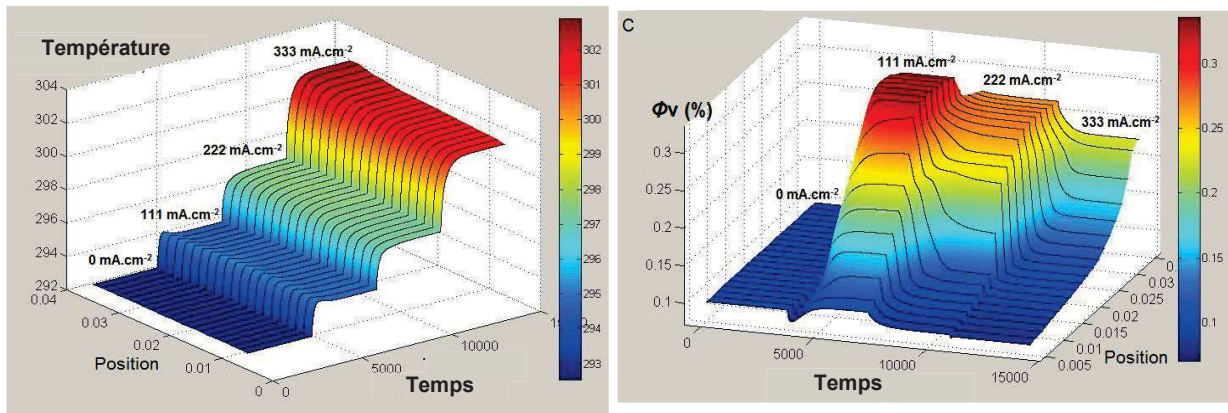


Figure A-9 : Évolution de la température et de la fraction volumique d'eau de la membrane, simulées par le modèle pour différentes densités de courant à  $HR \sim 50\%$ ,  $j = 0, 111, 222, 333 \text{ mA/cm}^2$ . Le résultat est issu de la référence [163].

**Annexe 6 : Évolution de l'humidité relative à la sortie des deux électrodes de la pile en parallèle et en serpentin à  $32^\circ\text{C}$ .**

La Figure A-10 présente des courbes représentatives du suivi de l'humidité relative en sortie des électrodes pour les deux piles présentant des géométries des canaux de distribution de gaz en parallèle et en serpentin, respectivement. L' $HR$  à la sortie de la cathode dans la pile en parallèle n'est pas stable. Aux fortes densités de courant, la valeur augmente et diminue brutalement. Ce fait résulte de la sortie de gouttes d'eau liquide de la pile avec la hausse des débits des gaz réactifs et montre que de la condensation d'eau a eu lieu auparavant. Dans la pile en serpentin, les valeurs de l' $HR$  sont stables pour toutes les densités de courant imposées.

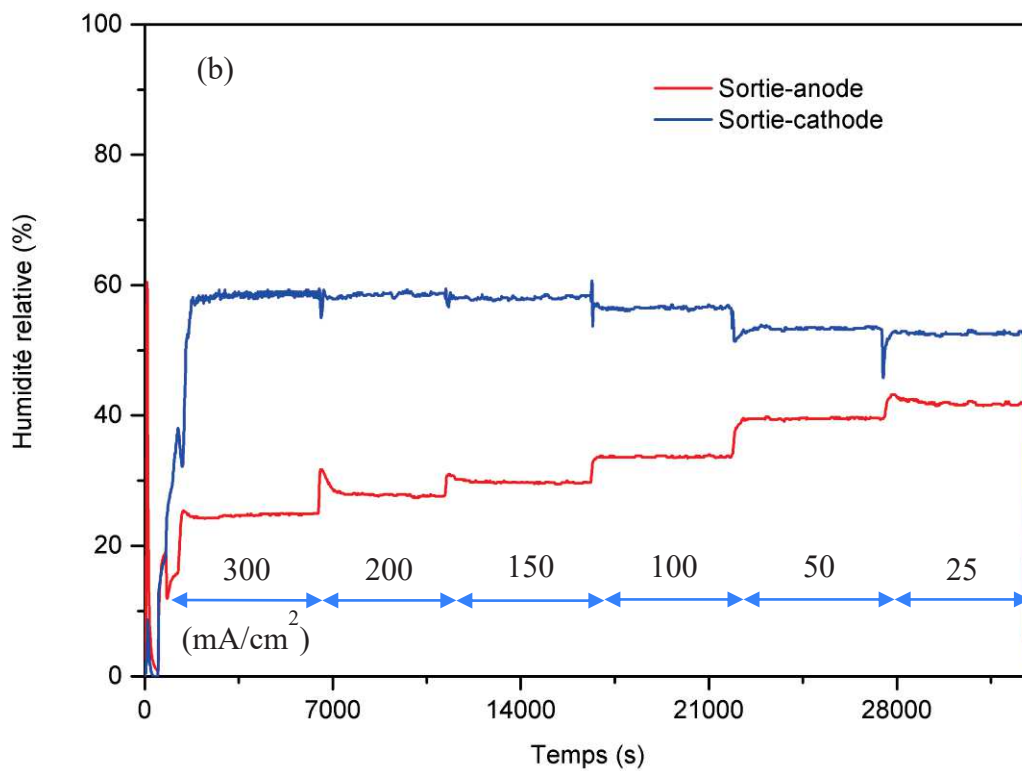
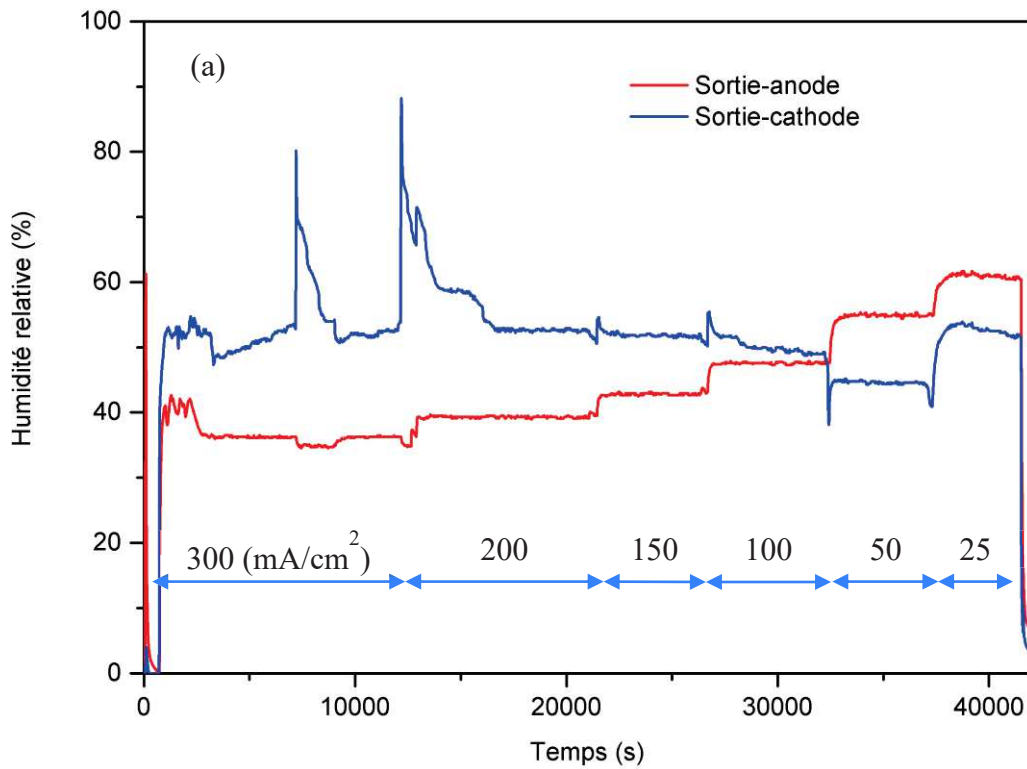


Figure A-10 : Humidité relative mesurée à la sortie de la cathode et de l’anode (a) dans la pile en parallèle et (b) dans la pile en serpentin. Les piles fonctionnent à  $32^{\circ}\text{C}$ ,  $HR = 20\%$  en entrée des électrodes et la stœchiométrie des gaz est de 25/100 ( $\text{H}_2/\text{O}_2$ ).





## Bibliographies

- [1] "World Energy Outlook," Agence Internationale de l'Énergie 2016.
- [2] "Key world energy statistics," Agence Internationale de l'Énergie 2016.
- [3] J.-C. Keller and P.-A. Haldi, "The consequences of an increase of the atmospheric CO<sub>2</sub> concentration, a global survey of our current state of knowledge," presented at the World Engineers' Convention, Geneva, 2011.
- [4] K. A. Page and B. W. Rowe, "An Overview of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications," vol. 1096, pp. 147-164, 2012.
- [5] *Fuel cell Handbook*. EG&G Technical Services, Inc., 2004.
- [6] S. Shamim, K. Sudhakar, B. Choudhary, and J. Anwar, "A review on recent advances in proton exchange membrane fuel cells: Materials, technology and applications," *Advances in Applied Science Research*, vol. 6, pp. 89-100, 2015.
- [7] A. Kirubakaran, S. Jain, and R. K. Nema, "A review on fuel cell technologies and power electronic interface," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 2430-2440, 2009.
- [8] B. C. H. Steele and A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature*, vol. 414, pp. 345-352, 2001.
- [9] S. M. Haile, "Fuel cell materials and components," *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 5981-6000, 2003.
- [10] K. Jiao and X. Li, "Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, pp. 221-291, 2011.
- [11] Y. S. Kim and K.-S. Lee, "Fuel Cell Membrane Characterizations," *Polymer Reviews*, vol. 55, pp. 330-370, 2015.
- [12] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review," *Journal of Membrane Science*, vol. 259, pp. 10-26, 2005.
- [13] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research," *Applied Energy*, vol. 88, pp. 981-1007, 2011.
- [14] A. G. Hombrados, L. González, M. A. Rubio, W. Agila, E. Villanueva, D. Guinea, E. Chinarro, B. Moreno, and J. R. Jurado, "Symmetrical electrode mode for PEMFC characterisation using impedance spectroscopy," *Journal of Power Sources*, vol. 151, pp. 25-31, 2005.
- [15] C. Wang, S. Wang, L. Peng, J. Zhang, Z. Shao, J. Huang, C. Sun, M. Ouyang, and X. He, "Recent Progress on the Key Materials and Components for Proton Exchange Membrane Fuel Cells in Vehicle Applications," *Energies*, vol. 9, p. 603, 2016.
- [16] J. S. Cooper, "Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact," *Journal of Power Sources*, vol. 129, pp. 152-169, 2004.
- [17] P. J. Hamilton and B. G. Pollet, "Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) Flow Field Plate: Design, Materials and Characterisation," *Fuel Cells*, vol. 10, pp. 489-509, 2010.
- [18] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol, "Bipolar plates for PEM fuel cells: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 1297-1302, 2005.
- [19] S. Litster and G. McLean, "PEM fuel cell electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 130, pp. 61-76, 2004.
- [20] S. Shimpalee, U. Beuscher, and J. W. Van Zee, "Analysis of GDL flooding effects on PEMFC performance," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 6748-6754, 2007.

- [21] B. Zhang and B. J. Edwards, "Modelling Proton Conductivity in Perfluorosulfonate Acid Membranes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, pp. F1088-F1095, 2015.
- [22] K.-D. Kreuer, "Ion Conducting Membranes for Fuel Cells and other Electrochemical Devices," *Chemistry of Materials*, vol. 26, pp. 361-380, 2014.
- [23] N. Chourdakis and G. A. Voyiatzis, "Molecular orientation study of uniaxially drawn nafion polymer electrolyte membranes utilizing polarized UV-Raman spectra," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 45, pp. 2509-2517, 2007.
- [24] A. Gruger, A. Régis, T. Schmatko, and P. Colomban, "Nanostructure of Nafion membranes at different states of hydration. An IR and Raman study," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 26, pp. 215-225, 2001.
- [25] K. A. Mauritz; and R. B. Moore;, "State of Understanding of Nafion," *Chem. Rev.*, vol. 104, pp. 4535-4585, 2004.
- [26] G. Gebel and O. Diat, "Neutron and X-ray Scattering: Suitable Tools for Studying Ionomer Membranes," *Fuel Cells*, vol. 5, pp. 261-276, 2005.
- [27] Y. Sone, "Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, p. 1254, 1996.
- [28] T. D. Gierke, G. E. Munn, and F. C. Wilson, "The Morphology in Nafion Perfluorinated Membrane Products, as Determined by Wide- and Small-Angle," *Journal of Polymer Science*, vol. 19, 1981.
- [29] H. G. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, and P. Hiller, "Nano structure of NAFION: a SAXS study," *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 1559-1563, 2001.
- [30] G. Gebel, "Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution," *Polymer*, vol. 41, pp. 5829-5838, 2000.
- [31] L. Rubatat, G. Gebel, and O. Diat, "Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 7772-7783, 2004.
- [32] A. Aiyajina and M. K. S. Sastry, "PEMFC Flow Channel Geometry Optimization: A Review," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 9, pp. 011011, 2012.
- [33] B. H. Lim, E. H. Majlan, W. R. W. Daud, T. Husaini, and M. I. Rosli, "Effects of flow field design on water management and reactant distribution in PEMFC: a review," *Ionics*, vol. 22, pp. 301-316, 2016.
- [34] A. P. Manso, F. F. Marzo, J. Barranco, X. Garikano, and M. Garmendia Mujika, "Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a PEM fuel cell. A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 15256-15287, 2012.
- [35] J.-H. Wee, "Applications of proton exchange membrane fuel cell systems," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, pp. 1720-1738, 2007.
- [36] V. Mehta and J. S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing," *Journal of Power Sources*, vol. 114, pp. 32-53, 2003.
- [37] "Fuel cell System Cost – 2016," Departement of Energy, United States of America 2016.
- [38] "On-Road Fuel Cell Stack Durability – 2016," Departement of Energy, United States of America 2016.
- [39] 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," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 3904-3951, Oct 2007.

- [40] X.-Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, and H. Wang, "A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 9107-9116, 2011.
- [41] K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 149, p. A256, 2002.
- [42] B. Dong, L. Gwee, D. Salas-de la Cruz, K. I. Winey, and Y. A. Elabd, "Super proton conductive high-purity nafion nanofibers," *Nano letters*, vol. 10, pp. 3785-90, Sep 08 2010.
- [43] V. Ramani, H. R. Kunz, and J. M. Fenton, "Investigation of Nafion<sup>®</sup>/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation," *Journal of Membrane Science*, vol. 232, pp. 31-44, 2004.
- [44] V. Tricoli and F. Nannetti, "Zeolite-Nafion composites as ion conducting membrane materials," *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 2625-2633, 2003.
- [45] D. M. Yu, Y. J. Yoon, T.-H. Kim, J. Y. Lee, and Y. T. Hong, "Sulfonated poly(arylene ether sulfone)/sulfonated zeolite composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 233, pp. 55-61, 2013.
- [46] M. L. Einsla, Y. S. Kim, M. Hawley, H. S. Lee, J. E. McGrath, B. J. Liu, M. D. Guiver, and B. S. Pivovar, "Toward improved conductivity of sulfonated aromatic proton exchange membranes at low relative humidity," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 5636-5642, Sep 9 2008.
- [47] J. Rozière and D. J. Jones, "Non-Fluorinated Polymer Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Annual Review of Materials Research*, vol. 33, pp. 503-555, 2003.
- [48] M. Ji and Z. Wei, "A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Energies*, vol. 2, pp. 1057-1106, 2009.
- [49] W. Dai, H. Wang, X.-Z. Yuan, J. J. Martin, D. Yang, J. Qiao, and J. Ma, "A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 9461-9478, 2009.
- [50] W. Braff and C. Mittelsteadt, "Electroosmotic Drag Coefficient of Proton Exchange Membranes as a Function of Relative Humidity," *Proton Exchange Membrane Fuel Cells 8, Pts 1 and 2*, vol. 16, pp. 309-316, 2008.
- [51] T. F. Fuller and J. Newman, "Experimental-Determination of the Transport Number of Water in Nafion-117 Membrane," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, pp. 1332-1337, May 1992.
- [52] S. Ge, B. Yi, and P. Ming, "Experimental Determination of Electro-Osmotic Drag Coefficient in Nafion Membrane for Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, p. A1443, 2006.
- [53] A. Husar, A. Higier, and H. Liu, "In situ measurements of water transfer due to different mechanisms in a proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 183, pp. 240-246, 2008.
- [54] M. Ise, K. D. Kreuer, and J. Maier, "Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes: an electrophoretic NMR study," *Solid State Ionics*, vol. 125, pp. 213-223, Oct 1999.
- [55] Z. Luo, Z. Chang, Y. Zhang, Z. Liu, and J. Li, "Electro-osmotic drag coefficient and proton conductivity in Nafion<sup>®</sup> membrane for PEMFC," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 3120-3124, 2010.

- [56] F. Meier and G. Eigenberger, "Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp. 1731-1742, 2004.
- [57] Y. Park and J. Caton, "An experimental investigation of electro-osmotic drag coefficients in a polymer electrolyte membrane fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 7513-7520, 2008.
- [58] B. S. Pivovar, "An overview of electro-osmosis in fuel cell polymer electrolytes," *Polymer*, vol. 47, pp. 4194-4202, 2006.
- [59] X. M. Ren and S. Gottesfeld, "Electro-osmotic drag of water in poly(perfluorosulfonic acid) membranes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, pp. A87-A93, Jan 2001.
- [60] X. M. Ren, W. Henderson, and S. Gottesfeld, "Electro-osmotic drag of water in ionomeric membranes - New measurements employing a direct methanol fuel cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, pp. L267-L270, Sep 1997.
- [61] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Polymer Electrolyte Fuel-Cell Model," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 138, pp. 2334-2342, Aug 1991.
- [62] T. A. Zawodzinski, "A Comparative Study of Water Uptake By and Transport Through Ionomeric Fuel Cell Membranes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, p. 1981, 1993.
- [63] T. A. Zawodzinski, "Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, p. 1041, 1993.
- [64] T. A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, and S. Gottesfeld, "The Water-Content Dependence of Electroosmotic Drag in Proton-Conducting Polymer Electrolytes," *Electrochimica Acta*, vol. 40, pp. 297-302, Feb 1995.
- [65] Z. Peng, "Etude des propriétés du transport d'eau et développement d'une nouvelle structure de polymère pour l'optimisation de la gestion de l'eau d'une PEMFC," Docteur, Chimie et Physicochimie des Matériaux, École supérieure nationale de Chimie de Montpellier, Montpellier, 2012.
- [66] Z. Peng, A. Morin, P. Huguet, P. Schott, and J. Pauchet, "In-situ measurement of electroosmotic drag coefficient in Nafion membrane for the PEMFC," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 115, pp. 12835-44, Nov 10 2011.
- [67] Z. Peng, A. Morin, P. Huguet, Y. Lanteri, and S. Deabate, "Asymmetric bi-layer PFSA membranes as model systems for the study of water management in the PEMFC," *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 16, pp. 20941-20956, 2014.
- [68] X. Ye and C.-Y. Wang, "Measurement of Water Transport Properties Through Membrane-Electrode Assemblies," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, p. B676, 2007.
- [69] C. M. Gates and J. Newman, "Equilibrium and Diffusion of Methanol and Water in a Nafion 117 Membrane," *AIChE Journal*, vol. 46, pp. 2076-2085, 2000.
- [70] T. A. Zawodzinski, J. M. Neeman, L. O. Sillerud, and G. S., "Determination of Water Diffusion Coefficients in Perfluorosulfonate Ionomeric Membranes," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, pp. 6040-6044, 1991.
- [71] D. J. Burnett, A. R. Garcia, and F. Thielmann, "Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus," *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 426-430, 2006.
- [72] S. Ge, X. Li, B. Yi, and I. M. Hsing, "Absorption, Desorption, and Transport of Water in Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, p. A1149, 2005.

- [73] D. T. Hallinan and Y. A. Elabd, "Diffusion of Water in Nafion Using Time-Resolved Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance Spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 4257-4266, Apr 2 2009.
- [74] M. M. Mench, Q. L. Dong, and C. Y. Wang, "In situ water distribution measurements in a polymer electrolyte fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 124, pp. 90-98, 2003.
- [75] D. R. Morris and X. D. Sun, "Water-Sorption and Transport-Properties of Nafion-117-H," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 50, pp. 1445-1452, Nov 20 1993.
- [76] S. Motupally, A. J. Becker, and J. W. Weidner, "Diffusion of Water in Nafion 115 Membranes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 147, p. 3171, 2000.
- [77] D. Rivin, C. E. Kendrick, P. W. Gibson, and N. S. Schneider, "Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion (TM)," *Polymer*, vol. 42, pp. 623-635, Jan 2001.
- [78] M. W. Verbrugge, E. W. Schneider, R. S. Conell, and R. F. Hill, "The Effect of Temperature on the Equilibrium and Transport-Properties of Saturated Poly(Perfluorosulfonic Acid) Membranes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, pp. 3421-3428, Dec 1992.
- [79] X. Ye and M. D. LeVan, "Water transport properties of Nafion membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 221, pp. 163-173, 2003.
- [80] X. Ye and C.-Y. Wang, "Measurement of Water Transport Properties Through Membrane Electrode Assemblies," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, p. B683, 2007.
- [81] S. C. Yeo and A. Eisenberg, "Physical-Properties and Supermolecular Structure of Perfluorinated Ion-Containing (Nafion) Polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 21, pp. 875-898, 1977.
- [82] W. He, G. Lin, and T. V. Nguyen, "Diagnostic Tool to Detect Electrode Flooding in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells," *AIChE Journal*, vol. 49, pp. 3221-3228, 2003.
- [83] P. Legrand, "Influence des conditions de fonctionnement de la pile à combustible sur les performances du dispositif et la durabilité de la membrane," Sciences des polymères, Université de Grenoble, Grenoble, 2012.
- [84] R. Anderson, L. Zhang, Y. Ding, M. Blanco, X. Bi, and D. P. Wilkinson, "A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 4531-4553, 2010.
- [85] T. Ous and C. Arcoumanis, "Degradation aspects of water formation and transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell: A review," *Journal of Power Sources*, vol. 240, pp. 558-582, 2013.
- [86] P. Pei and H. Chen, "Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: A review," *Applied Energy*, vol. 125, pp. 60-75, 2014.
- [87] S. Tsushima and S. Hirai, "In situ diagnostics for water transport in proton exchange membrane fuel cells," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, pp. 204-220, 2011.
- [88] A. Bazylak, "Liquid water visualization in PEM fuel cells: A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 3845-3857, 2009.
- [89] S. Deabate, G. Gebel, P. Huguet, A. Morin, and G. Pourcelly, "In situ and operando determination of the water content distribution in proton conducting membranes for fuel cells: a critical review," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, pp. 8824-8847, 2012.

- [90] K. Tüber, D. Póczy, and C. Hebling, "Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 124, pp. 403-414, 2003.
- [91] X. G. Yang, F. Y. Zhang, A. L. Lubawy, and C. Y. Wang, "Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, p. A408, 2004.
- [92] S. Ge and C.-Y. Wang, "Liquid Water Formation and Transport in the PEFC Anode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, p. B998, 2007.
- [93] D. Spornjak, A. K. Prasad, and S. G. Advani, "Experimental investigation of liquid water formation and transport in a transparent single-serpentine PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 170, pp. 334-344, 2007.
- [94] X. Liu, H. Guo, F. Ye, and C. F. Ma, "Water flooding and pressure drop characteristics in flow channels of proton exchange membrane fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 3607-3614, 2007.
- [95] A. Bazylak, D. Sinton, and N. Djilali, "Dynamic water transport and droplet emergence in PEMFC gas diffusion layers," *Journal of Power Sources*, vol. 176, pp. 240-246, 2008.
- [96] I. S. Hussaini and C.-Y. Wang, "Visualization and quantification of cathode channel flooding in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 187, pp. 444-451, 2009.
- [97] X. Liu, H. Guo, F. Ye, and C. Ma, "Flow dynamic characteristics in flow field of proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008.
- [98] K. W. Feindel, L. P. A. LaRocque, D. Starke, S. H. Bergens, and R. E. Wasylishen, "In situ observations of water production and distribution in an operating H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEM fuel cell assembly using H-1 NMR microscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 11436-11437, Sep 22 2004.
- [99] K. W. Feindel, S. H. Bergens, and R. E. Wasylishen, "The use of 1H NMR microscopy to study proton-exchange membrane fuel cells," *ChemPhysChem*, vol. 7, pp. 67-75, Jan 16 2006.
- [100] K. W. Feindel, S. H. Bergens, and R. E. Wasylishen, "Insights into the distribution of water in a self-humidifying H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> proton-exchange membrane fuel cell using H-1 NMR microscopy," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 14192-14199, Nov 1 2006.
- [101] K. W. Feindel, S. H. Bergens, and R. E. Wasylishen, "The influence of membrane electrode assembly water content on the performance of a polymer electrolyte membrane fuel cell as investigated by 1H NMR microscopy," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, vol. 9, pp. 1850-7, Apr 21 2007.
- [102] S. Tsushima, K. Teranishi, and S. Hirai, "Magnetic Resonance Imaging of the Water Distribution within a Polymer Electrolyte Membrane in Fuel Cells," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, p. A269, 2004.
- [103] S. Tsushima, K. Teranishi, and S. Hirai, "Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR," *Energy*, vol. 30, pp. 235-245, 2005.
- [104] S. Tsushima, K. Teranishi, K. Nishida, and S. Hirai, "Water content distribution in a polymer electrolyte membrane for advanced fuel cell system with liquid water supply," *Magnetic resonance imaging*, vol. 23, pp. 255-8, Feb 2005.
- [105] S. Tsushima, T. Nanjo, K. Nishida, and S. Hirai, "Investigation of the Lateral Water Distribution in a Proton Exchange Membrane in Fuel Cell Operation by 3D-MRI," *ECS Transactions*, vol. 1, pp. 199-205, 2006.
- [106] K. Teranishi, S. Tsushima, and S. Hirai, "Analysis of Water Transport in PEFCs by Magnetic Resonance Imaging Measurement," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, p. A664, 2006.

- [107] S. Tsushima, T. Ikeda, T. Koido, and S. Hirai, "Investigation of Water Distribution in a Membrane in an Operating PEMFC by Environmental MRI," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, p. B1814, 2010.
- [108] K. R. Minard, V. V. Viswanathan, P. D. Majors, L.-Q. Wang, and P. C. Rieke, "Magnetic resonance imaging (MRI) of PEM dehydration and gas manifold flooding during continuous fuel cell operation," *Journal of Power Sources*, vol. 161, pp. 856-863, 2006.
- [109] T. Kotaka, S. Tsushima, and S. Hirai, "Visualization of Membrane Hydration Path in an operating PEMFC by Nuclei-Labeling MRI," *ECS Transactions*, vol. 11, pp. 445-450, 2007.
- [110] Z. Dunbar and R. I. Masel, "Quantitative MRI study of water distribution during operation of a PEM fuel cell using Teflon<sup>®</sup> flow fields," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 678-687, 2007.
- [111] Z. W. Dunbar and R. I. Masel, "Magnetic resonance imaging investigation of water accumulation and transport in graphite flow fields in a polymer electrolyte membrane fuel cell: Do defects control transport?," *Journal of Power Sources*, vol. 182, pp. 76-82, 2008.
- [112] Z. W. Dunbar and R. I. Masel, "Impact of Flow Field Characteristics on Water Management of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using Magnetic Resonance Imaging," *ECS Transactions*, vol. 25, pp. 535-542, 2009.
- [113] T. Ikeda, T. Koido, S. Tsushima, and S. Hirai, "MRI Investigation of the Water Transport Mechanism in a Membrane under Elevated Temperature with Variation of Relative Humidity and Current Density," *ECS Transactions*, vol. 16, pp. 1035-1040, 2008.
- [114] Z. Zhang, J. Martin, J. Wu, H. Wang, K. Promislow, and B. J. Balcom, "Magnetic resonance imaging of water content across the Nafion membrane in an operational PEM fuel cell," *Journal of magnetic resonance*, vol. 193, pp. 259-66, Aug 2008.
- [115] Y. J. Shima, S. Tsushima, and S. Hirai, "High Resolution MRI Investigation of Transversal Water Content Distributions in PEM under Fuel Cell Operation," *ECS Transactions*, vol. 25, pp. 523-528, 2009.
- [116] R. J. Bellows, M. Y. Lin, M. Arif, A. K. Thompson, and D. Jacobson, "Neutron Imaging Technique for In Situ Measurement of Water Transport Gradients within Nafion in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 146, pp. 1099-1103, 1999.
- [117] R. Satija, D. L. Jacobson, M. Arif, and S. A. Werner, "In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 129, pp. 238-245, 2004.
- [118] D. Kramer, J. Zhang, R. Shimoj, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, and G. G. Scherer, "In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 2603-2614, 2005.
- [119] N. Pekula, K. Heller, P. A. Chuang, A. Turhan, M. M. Mench, J. S. Brenizer, and K. Ünlü, "Study of water distribution and transport in a polymer electrolyte fuel cell using neutron imaging," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 542, pp. 134-141, 2005.
- [120] I. A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, and G. G. Scherer, "Spatially resolved characterization of PEFCs using simultaneously neutron radiography and locally resolved impedance spectroscopy," *Electrochemistry Communications*, vol. 7, pp. 1393-1397, 2005.



- [121] D. J. Ludlow, C. M. Calebrese, S. H. Yu, C. S. Dannehy, D. L. Jacobson, D. S. Hussey, M. Arif, M. K. Jensen, and G. A. Eisman, "PEM fuel cell membrane hydration measurement by neutron imaging," *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 271-278, 2006.
- [122] J. P. Owejan, T. A. Trabold, D. L. Jacobson, D. R. Baker, D. S. Hussey, and M. Arif, "In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 2 – Transient water accumulation in an interdigitated cathode flow field," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 49, pp. 4721-4731, 2006.
- [123] T. A. Trabold, J. P. Owejan, D. L. Jacobson, M. Arif, and P. R. Huffman, "In situ investigation of water transport in an operating PEM fuel cell using neutron radiography: Part 1 – Experimental method and serpentine flow field results," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 49, pp. 4712-4720, 2006.
- [124] A. Turhan, K. Heller, J. S. Brenizer, and M. M. Mench, "Quantification of liquid water accumulation and distribution in a polymer electrolyte fuel cell using neutron imaging," *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 1195-1203, 2006.
- [125] M. A. Hickner, N. P. Siegel, K. S. Chen, D. N. McBrayer, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, and M. Arif "Real-Time Imaging of Liquid Water in an Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, p. A902, 2006.
- [126] M. A. Hickner, N. P. Siegel, K. S. Chen, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, and M. Arif, "In Situ High-Resolution Neutron Radiography of Cross-Sectional Liquid Water Profiles in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, p. B427, 2008.
- [127] J. P. Owejan, T. A. Trabold, J. J. Gagliardo, D. L. Jacobson, R. N. Carter, D. S. Hussey, and M. Arif, "Voltage instability in a simulated fuel cell stack correlated to cathode water accumulation," *Journal of Power Sources*, vol. 171, pp. 626-633, 2007.
- [128] J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, S. R. Falta, and T. A. Trabold, "Accumulation and Removal of Liquid Water in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, p. B1475, 2009.
- [129] Y.-S. Chen, H. Peng, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, D. T. Tran, T. Abdel-Baset, and M. Biernacki, "Water distribution measurement for a PEMFC through neutron radiography," *Journal of Power Sources*, vol. 170, pp. 376-386, 2007.
- [130] D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. Arif, J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, and T. A. Trabold, "Neutron images of the through-plane water distribution of an operating PEM fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 172, pp. 225-228, 2007.
- [131] H. Ju, G. Luo, and C.-Y. Wang, "Probing Liquid Water Saturation in Diffusion Media of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, p. B218, 2007.
- [132] P. Boillat, D. Kramer, B. C. Seyfang, G. Frei, E. Lehmann, G. G. Scherer, A. Wokaun, Y. Ichikawa, Y. Tasaki, and K. Shinohara, "In situ observation of the water distribution across a PEFC using high resolution neutron radiography," *Electrochemistry Communications*, vol. 10, pp. 546-550, 2008.
- [133] C. Hartnig, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, M. Grünerbel, J. Kaczerowski, J. Banhart, and W. Lehnert, "Combined neutron radiography and locally resolved current density measurements of operating PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 176, pp. 452-459, 2008.
- [134] J. Park, X. Li, D. Tran, T. Abdelbaset, D. Hussey, D. Jacobson, and M. Arif, "Neutron imaging investigation of liquid water distribution in and the performance of a PEM fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 3373-3384, 2008.

- [135] K. Yoshizawa, K. Ikezoe, Y. Tasaki, D. Kramer, E. H. Lehmann, and G. n. G. Scherer, "Analysis of Gas Diffusion Layer and Flow-Field Design in a PEMFC Using Neutron Radiography," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, p. B223, 2008.
- [136] P. P. Mukherjee, R. Mukundan, J. S. Spendelow, J. R. Davey, R. L. Borup, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, and M. Arif, "High Resolution Neutron Imaging of Water in the Polymer Electrolyte Fuel Cell Membrane," *ECS Transactions*, vol. 25, pp. 505-512, 2009.
- [137] R. Mukundan and R. L. Borup, "Visualising Liquid Water in PEM Fuel Cells Using Neutron Imaging," *Fuel Cells*, vol. 9, pp. 499-505, 2009.
- [138] P. Quan, M. C. Lai, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, A. Kumar, and S. Hirano, "Time-Resolved Water Measurement in a PEM Fuel Cell Using High-Resolution Neutron Imaging Technique," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 7, p. 051009, 2010.
- [139] A. D. Santamaria, M. K. Becton, N. J. Cooper, A. Z. Weber, and J. W. Park, "Effect of cross-flow on PEFC liquid-water distribution: An in-situ high-resolution neutron radiography study," *Journal of Power Sources*, vol. 293, pp. 162-169, 2015.
- [140] V. Rossi Albertini, B. Paci, A. Generosi, S. Panero, M. A. Navarra, and M. di Michiel, "In Situ XRD Studies of the Hydration Degree of the Polymeric Membrane in a Fuel Cell," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, p. A519, 2004.
- [141] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, S. Kleinau, J. Goebbels, and J. Banhart, "High-resolution in-plane investigation of the water evolution and transport in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 188, pp. 468-474, 2009.
- [142] I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, H. Rieseemeier, J. Goebbels, R. Kuhn, P. Krüger, and J. Banhart, "In situ Synchrotron X-ray Radiography Investigations of Water Transport in PEM Fuel Cells," *Fuel Cells*, vol. 1, pp. 26-34, 2009.
- [143] T. Sasabe, S. Tsushima, S. Hirai, K. Minami, and K. Yada, "Visualization of Liquid Water Distribution in an Operational PEMFC by Soft X-Ray Radiography," *ECS Transactions*, vol. 25, pp. 513-521, 2009.
- [144] P. Deevanhxay, T. Sasabe, S. Tsushima, and S. Hirai, "Investigation of water accumulation and discharge behaviors with variation of current density in PEMFC by high-resolution soft X-ray radiography," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 10901-10907, 2011.
- [145] J. Kim, J. Je, M. Kaviani, S. Y. Son, and M. Kim, "Fuel crossover and internal current in polymer electrolyte membrane fuel cell from water visualization using X-ray radiography," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 8398-8401, 2011.
- [146] G. S. Hwang, D. Y. Parkinson, A. Kusoglu, A. A. MacDowell, and A. Z. Weber, "Understanding Water Uptake and Transport in Nafion Using X-ray Microtomography," *ACS Macro Letters*, vol. 2, pp. 288-291, 2013.
- [147] T. Arlt, W. Maier, C. Tötze, C. Wannek, H. Markötter, F. Wieder, J. Banhart, W. Lehnert, and I. Manke, "Synchrotron X-ray radiosopic in situ study of high-temperature polymer electrolyte fuel cells - Effect of operation conditions on structure of membrane," *Journal of Power Sources*, vol. 246, pp. 290-298, 2014.
- [148] M. Thomas, M. Escoubes, P. Esnault, and M. Pineri, "Determination of the permeant concentration profile in a membrane during gas permeation," *Journal of Membrane Science*, vol. 46, pp. 57-65, 1989.
- [149] R. Mosdale, G. Gebel, and M. Pineri, "Water profile determination in a running proton exchange membrane fuel cell using small-angle neutron scattering," *Journal of Membrane Science*, vol. 118, pp. 269-277, 1996.

- [150] F. Xu, O. Diat, G. r. Gebel, and A. Morin, "Determination of Transverse Water Concentration Profile Through MEA in a Fuel Cell Using Neutron Scattering," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, p. B1389, 2007.
- [151] G. Gebel, O. Diat, S. Escribano, and R. Mosdale, "Water profile determination in a running PEMFC by small-angle neutron scattering," *Journal of Power Sources*, vol. 179, pp. 132-139, 2008.
- [152] A. Morin, F. Xu, G. Gebel, and O. Diat, "Influence of PEMFC gas flow configuration on performance and water distribution studied by SANS: Evidence of the effect of gravity," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 3096-3109, 2011.
- [153] A. Morin, F. Xu, G. Gebel, and O. Diat, "Evolution of Water Distribution in PEMFC during On/Off Cycling," *Fuel Cells*, vol. 12, pp. 156-161, 2012.
- [154] A. Morin, Z. Peng, J. Jestin, M. Detrez, and G. Gebel, "Water management in proton exchange membrane fuel cell at sub-zero temperatures: An in operando SANS-EIS coupled study," *Solid State Ionics*, vol. 252, pp. 56-61, 2013.
- [155] A. Morin, G. Gebel, L. Porcar, Z. Peng, N. Martinez, A. Guillermo, and S. Lyonard, "Quantitative Multi-Scale Operando Diagnosis of Water Localization inside a Fuel Cell," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, pp. F9-F21, 2016.
- [156] H. Matic, A. Lundblad, G. r. Lindbergh, and P. Jacobsson, "In Situ Micro-Raman on the Membrane in a Working PEM Cell," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, p. A5, 2005.
- [157] M. Hara, J. Inukai, K. Miyatake, H. Uchida, and M. Watanabe, "Temperature dependence of the water distribution inside a Nafion membrane in an operating polymer electrolyte fuel cell. A micro-Raman study," *Electrochimica Acta*, vol. 58, pp. 449-455, 2011.
- [158] M. Hara, J. Inukai, B. Bae, T. Hoshi, K. Miyatake, M. Uchida, H. Uchida, and M. Watanabe, "Micro-Raman study on water distribution inside a Nafion membrane during operation of polymer electrolyte fuel cell," *Electrochimica Acta*, vol. 82, pp. 277-283, 2012.
- [159] A. Martinelli, C. Iojoiu, and N. Sergent, "A H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Fuel Cell for In situ  $\mu$ -Raman Measurements. In-depth Characterization of an Ionic Liquid Filled Nafion Membrane," *Fuel Cells*, vol. 12, pp. 169-178, 2012.
- [160] P. Hugué, A. Morin, G. Gebel, S. Deabate, A. K. Sutor, and Z. Peng, "In situ analysis of water management in operating fuel cells by confocal Raman spectroscopy," *Electrochemistry Communications*, vol. 13, pp. 418-422, 2011.
- [161] S. Deabate, P. Hugué, G. Gebel, Y. Lanteri, Z. Peng, and A. K. Sutor, "Raman Microspectroscopy as a Useful Tool for In Situ and Operando Studies of Water Transport in Perfluorosulfonic Membranes for PEMFCs," *Fuel Cells*, vol. 14, pp. 677-693, 2014.
- [162] I. Kendrick, J. Fore, J. Doan, N. Loupe, A. Vong, N. Dimakis, M. Diem, and E. S. Smotkin, "Operando Raman Micro-Spectroscopy of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, pp. H3152-H3159, 2016.
- [163] Z. Peng, V. Badets, P. Hugué, A. Morin, P. Schott, T. B. H. Tran, M. Porozhnyy, V. Nikonenko, and S. Deabate, "Operando  $\mu$ -Raman study of the actual water content of perfluorosulfonic acid membranes in the fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 356, pp. 200-211, 2017.
- [164] S. Deabate, R. Fatnassi, P. Sostat, and P. Hugué, "In situ confocal-Raman measurement of water and methanol concentration profiles in Nafion<sup>®</sup> membrane under cross-transport conditions," *Journal of Power Sources*, vol. 176, pp. 39-45, 2008.

- [165] H. Li, Y. Tang, Z. Wang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, K. Fatih, J. Zhang, H. Wang, Z. Liu, R. Abouatallah, and A. Mazza, "A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 178, pp. 103-117, 2008.
- [166] 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 6 cm<sup>2</sup> PEMFC under operation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 3146-3149, 2008.
- [167] W. Schmittinger and A. Vahidi, "A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 180, pp. 1-14, 2008.
- [168] Y. Wang and C.-Y. Wang, "Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes," *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 3924-3933, 2006.
- [169] T. V. Nguyen, "A Water and Heat Management Model for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, p. 2178, 1993.
- [170] L. A. M. Riascos, "Relative humidity control in polymer electrolyte membrane fuel cells without extra humidification," *Journal of Power Sources*, vol. 184, pp. 204-211, 2008.
- [171] J. Stumper, M. Löhr, and S. Hamada, "Diagnostic tools for liquid water in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 143, pp. 150-157, 2005.
- [172] 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," *Journal of Power Sources*, vol. 184, pp. 104-119, 2008.
- [173] J. St-Pierre, "PEMFC In Situ Liquid-Water-Content Monitoring Status," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, p. B724, 2007.
- [174] F. N. Büchi and S. Srinivasan, "Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, pp. 2767-2772, 1997.
- [175] K. Panha, M. Fowler, X.-Z. Yuan, and H. Wang, "Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells," *Applied Energy*, vol. 93, pp. 90-97, 2012.
- [176] J.-M. Le Canut, R. M. Abouatallah, and D. A. Harrington, "Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, p. A857, 2006.
- [177] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, and D. P. Wilkinson, "Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC," *Journal of Power Sources*, vol. 127, pp. 127-134, 2004.
- [178] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, and Y. Takimoto, "Degradation Study of MEA for PEMFCs under Low Humidity Conditions," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, p. A209, 2004.
- [179] U. Pasaogullari, C.-Y. Wang, and K. S. Chen, "Two-Phase Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells with Bilayer Cathode Gas Diffusion Media," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, p. A1574, 2005.
- [180] K.-J. Huang, S.-J. Hwang, and W.-H. Lai, "The influence of humidification and temperature differences between inlet gases on water transport through the membrane of a proton exchange membrane fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 284, pp. 77-85, 2015.

- [181] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, and B. Ould-Bouamama, "Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements," *Journal of Power Sources*, vol. 159, pp. 905-913, 2006.
- [182] F. Barbir, H. Gorgun, and X. Wang, "Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 141, pp. 96-101, 2005.
- [183] S. Kim, B. K. Ahn, and M. M. Mench, "Physical degradation of membrane electrode assemblies undergoing freeze/thaw cycling: Diffusion media effects," *Journal of Power Sources*, vol. 179, pp. 140-146, 2008.
- [184] J. St-Pierre, D. P. Wilkinson, S. Knights, and M. Bos, "Relationships between water management, contamination and lifetime degradation in PEFC," *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 3, pp. 99-106, 2000.
- [185] I. C. Halalay, S. Swathirajan, B. Merzougui, M. P. Balogh, G. C. Garabedian, and M. K. Carpenter, "Anode Materials for Mitigating Hydrogen Starvation Effects in PEM Fuel Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, p. B313, 2011.
- [186] J. Li, P. He, K. Wang, M. Davis, and S. Ye, "Characterization of catalyst layer structural changes in PEMFC as a function of durability testing," *ECS Transactions*, vol. 3, pp. 743-751, 2006.
- [187] T. W. Patterson and R. M. Darling, "Damage to the Cathode Catalyst of a PEM Fuel Cell Caused by Localized Fuel Starvation," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 9, p. A183, 2006.
- [188] C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, and T. D. Jarvi, "A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 8, p. A273, 2005.
- [189] N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, and A. Aslanides, "A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization," *Journal of Power Sources*, vol. 183, pp. 260-274, 2008.
- [190] X. Li and I. Sabir, "Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 30, pp. 359-371, 2005.
- [191] S. Maharudrayya, S. Jayanti, and A. P. Deshpande, "Flow distribution and pressure drop in parallel-channel configurations of planar fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 144, pp. 94-106, 2005.
- [192] F. Barreras, A. Lozano, L. Valiño, C. Marín, and A. Pascau, "Flow distribution in a bipolar plate of a proton exchange membrane fuel cell: experiments and numerical simulation studies," *Journal of Power Sources*, vol. 144, pp. 54-66, 2005.
- [193] G. Mohan, B. P. Rao, S. K. Das, S. Pandiyan, N. Rajalakshmi, and K. S. Dhathathreyan, "Analysis of Flow Maldistribution of Fuel and Oxidant in a PEMFC," *Journal of Energy Resources Technology*, vol. 126, p. 262, 2004.
- [194] Y. Xiao, P. Ming, M. Hou, Y. Fu, B. Yi, and Z.-G. Shao, "Flow distribution in parallel-channel plate for proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 185, pp. 1009-1014, 2008.
- [195] S. Maharudrayya, S. Jayanti, and A. P. Deshpande, "Pressure drop and flow distribution in multiple parallel-channel configurations used in proton-exchange membrane fuel cell stacks," *Journal of Power Sources*, vol. 157, pp. 358-367, 2006.
- [196] S. Maharudrayya, S. Jayanti, and A. P. Deshpande, "Pressure losses in laminar flow through serpentine channels in fuel cell stacks," *Journal of Power Sources*, vol. 138, pp. 1-13, 2004.
- [197] T. V. Nguyen, "A Gas Distributor Design for Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, pp. 103-105, 1996.

- [198] W. He, J. S. Yi, and T. V. Nguyen, "Two-Phase Flow Model of the Cathode of PEM Fuel Cells Using Interdigitated Flow Fields," *AIChE Journal*, vol. 46, pp. 2053-2064, 2000.
- [199] G. Hu, J. Fan, S. Chen, Y. Liu, and K. Cen, "Three-dimensional numerical analysis of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) with conventional and interdigitated flow fields," *Journal of Power Sources*, vol. 136, pp. 1-9, 2004.
- [200] D. L. Wood, J. S. Yi, and T. V. Nguyen, "Effect of direct liquid water injection and interdigitated flow-field on the performance of proton exchange membrane fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 43, pp. 3795-3809, 1998.
- [201] L. Wang and H. Liu, "Performance studies of PEM fuel cells with interdigitated flow fields," *Journal of Power Sources*, vol. 134, pp. 185-196, 2004.
- [202] A. Kumar and R. G. Reddy, "Effect of gas flow-field design in the bipolar/end plates on the steady and transient state performance of polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 155, pp. 264-271, 2006.
- [203] Y. Ferng and A. Su, "A three-dimensional full-cell CFD model used to investigate the effects of different flow channel designs on PEMFC performance," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4466-4476, 2007.
- [204] X.-D. Wang, X.-X. Zhang, W.-M. Yan, D.-J. Lee, and A. Su, "Determination of the optimal active area for proton exchange membrane fuel cells with parallel, interdigitated or serpentine designs," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 3823-3832, 2009.
- [205] F.-B. Weng, A. Su, G.-B. Jung, Y.-C. Chiu, and S.-H. Chan, "Numerical prediction of concentration and current distributions in PEMFC," *Journal of Power Sources*, vol. 145, pp. 546-554, 2005.
- [206] W.-M. Yan, C.-H. Yang, C.-Y. Soong, F. Chen, and S.-C. Mei, "Experimental studies on optimal operating conditions for different flow field designs of PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 160, pp. 284-292, 2006.
- [207] J. Jang, W. Yan, H. Li, and W. Tsai, "Three-dimensional numerical study on cell performance and transport phenomena of PEM fuel cells with conventional flow fields," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 156-164, 2008.
- [208] S.-S. Hsieh and Y.-J. Huang, "Measurements of current and water distribution for a micro-PEM fuel cell with different flow fields," *Journal of Power Sources*, vol. 183, pp. 193-204, 2008.
- [209] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, F. J. Pinar, E. Mena, and D. Úbeda, "Three-dimensional model of a 50 cm<sup>2</sup> high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 5510-5520, 2010.
- [210] B. Ramos-Alvarado, A. Hernandez-Guerrero, D. Juarez-Robles, and P. Li, "Numerical investigation of the performance of symmetric flow distributors as flow channels for PEM fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 436-448, 2012.
- [211] P. K. Jithesh, A. S. Bansode, T. Sundararajan, and S. K. Das, "The effect of flow distributors on the liquid water distribution and performance of a PEM fuel cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 17158-17171, 2012.
- [212] J. Wu, X. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. Martin, and J. Zhang, "Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 1735-1746, 2008.
- [213] J. B. Benziger, M. B. Satterfield, W. H. J. Hogarth, J. P. Nehlsen, and I. G. Kevrekidis, "The power performance curve for engineering analysis of fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 155, pp. 272-285, 2006.

- [214] F. Barbir, Ed., *PEM fuel cells theory and practice*. New York Elsevier Academic Press, 2005.
- [215] G. Hoogers, Ed., *Fuel cell technology handbook*. CRC Press LLC, 2003.
- [216] E. Barsoukov; and J. R. Macdonald; Eds., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. A John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [217] S. M. Rezaei Niya and M. Hoorfar, "Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review," *Journal of Power Sources*, vol. 240, pp. 281-293, 2013.
- [218] J.-B. Jorcin, "Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : Caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu," *Science et génie des matériaux*, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [219] P. Kurzweil and H. J. Fischle, "A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy," *Journal of Power Sources*, vol. 127, pp. 331-340, 2004.
- [220] X. Yuan, H. Wang, J. Colinsun, and J. Zhang, "AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis – A review," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4365-4380, 2007.
- [221] A. Meland, S. Kjelstrup, and D. Bedeaux, "Rate limiting proton hydration in the anode of the polymer electrolyte membrane fuel cell," *Journal of Membrane Science*, vol. 282, pp. 96-108, 2006.
- [222] Y. Tang, J. Zhang, C. Song, H. Liu, J. Zhang, H. Wang, S. Mackinnon, T. Peckham, J. Li, S. McDermid, and P. Kozak, "Temperature Dependent Performance and In Situ AC Impedance of High-Temperature PEM Fuel Cells Using the Nafion-112 Membrane," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, p. A2036, 2006.
- [223] M. Mauricio-Iglesias, V. Guillard, N. Gontard, and S. Peyron, "Raman depth-profiling characterization of a migrant diffusion in a polymer," *Journal of Membrane Science*, vol. 375, pp. 165-171, 2011.
- [224] Z. Peng, P. Huguet, S. Deabate, A. Morin, and A. K. Sutor, "Depth-resolved micro-Raman spectroscopy of tri-layer PFSA membrane for PEM fuel cells: how to obtain reliable inner water contents," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 44, pp. 321-328, 2013.
- [225] P. Scharfer, W. Schabel, and M. Kind, "Mass transport measurements in membranes by means of in situ Raman spectroscopy – First results of methanol and water profiles in fuel cell membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 303, pp. 37-42, 2007.
- [226] P. Scharfer, W. Schabel, and M. Kind, "Modelling of alcohol and water diffusion in fuel cell membranes – Experimental validation by means of in situ Raman spectroscopy," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, pp. 4676-4684, 2008.
- [227] Y. Tabuchi, R. Ito, S. Tsushima, and S. Hirai, "Analysis of in situ water transport in Nafion<sup>®</sup> by confocal micro-Raman spectroscopy," *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 652-658, 2011.
- [228] A. Z. Peng, A. Morin, P. Huguet, Y. Lanteri, and S. Deabate, "Asymmetric bi-layer PFSA membranes as model systems for the study of water management in the PEMFC," *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 16, p. 20941, 2014.
- [229] A. Sutor, "Étude des relations entre les performances électrochimiques des membranes ionomères pour pile à combustible et leur état d'hydratation : apport des spectroscopies vibrationnelles in situ," *École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier*, Montpellier, 2013.
- [230] J. L. Bribes, M. E. Boukari, and J. Maillols, "Application of Raman Spectroscopy to Industrial Membranes," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 22, pp. 275-279, 1991.

- [231] N. J. Everall, "Confocal Raman Microscopy: Why the Depth Resolution and Spatial Accuracy Can Be Much Worse than You Think," *Applied Spectroscopy*, vol. 54, pp. 1515-1520, 2000.
- [232] N. J. Everall, "Modeling and Measuring the Effect of Refraction on the Depth Resolution of Confocal Raman Microscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 54, pp. 773-782, 2000.
- [233] N. J. Everall, "Confocal Raman microscopy: common errors and artefacts," *The Analyst*, vol. 135, pp. 2512-22, Oct 2010.
- [234] J. L. Bruneel, J. C. Lassègues, and C. Sourisseau, "In-depth analyses by confocal Raman microspectrometry: experimental features and modeling of the refraction effects," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 33, pp. 815-828, 2002.
- [235] C. Sourisseau and P. Maraval, "Confocal Raman Microspectrometry: A Vectorial Electromagnetic Treatment of the Light Focused and Collected Through a Planar Interface and Its Application to the Study of a Thin Coating," *Applied Spectroscopy*, vol. 57, pp. 1324-1332, 2003.
- [236] A. Gallardo, R. Navarro, and H. Reinecke, "Correction of diffraction effects in confocal Raman microspectroscopy," *Optics express*, vol. 14, pp. 8706-8715, 2006.
- [237] A. Gallardo, S. Spells, R. Navarro, and H. Reinecke, "Confocal Raman Microspectroscopy: Calculation of Corrected Depth Profiles of Wet-Chemically Modified Polymer Films," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 27, pp. 529-536, 2006.
- [238] A. Gallardo, S. Spells, R. Navarro, and H. Reinecke, "Confocal Raman microscopy: how to correct depth profiles considering diffraction and refraction effects," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, pp. 880-884, 2007.
- [239] A. M. Macdonald and A. S. Vaughan, "Numerical simulations of confocal Raman spectroscopic depth profiles of materials: a photon scattering approach," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, pp. 584-592, 2007.
- [240] J. P. Tomba, M. de la Paz Miguel, and C. J. Perez, "Correction of optical distortions in dry depth profiling with confocal Raman microspectroscopy," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 42, pp. 1330-1334, 2011.
- [241] M. M. Saleh, T. Okajima, M. Hayase, F. Kitamura, and T. Ohsaka, "Exploring the effects of symmetrical and asymmetrical relative humidity on the performance of H<sub>2</sub>/air PEM fuel cell at different temperatures," *Journal of Power Sources*, vol. 164, pp. 503-509, 2007.
- [242] Q. Yan, H. Toghiani, and H. Causey, "Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) under various operating conditions and load changes," *Journal of Power Sources*, vol. 161, pp. 492-502, 2006.
- [243] F. Liu, G. Lu, and C. Wang, "Water transport coefficient distribution through the membrane in a polymer electrolyte fuel cell," *Journal of Membrane Science*, vol. 287, pp. 126-131, 2007.
- [244] Q. Yan, H. Toghiani, and J. Wu, "Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments," *Journal of Power Sources*, vol. 158, pp. 316-325, 2006.
- [245] F. N. Büchi and G. G. Scherer, "In-situ resistance measurements of Nafion 117 membranes in polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 404, pp. 37-43, 1996.
- [246] C. Song, Y. Tang, J. L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, J. Shen, S. McDermid, J. Li, and P. Kozak, "PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23–120°C," *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 2552-2561, 2007.



- [247] B. Andreaus, "Proton-conducting polymer membranes in fuel cells – humidification aspects," *Solid State Ionics*, vol. 168, pp. 311-320, 2004.
- [248] S.-S. Hsieh, B.-S. Her, and Y.-J. Huang, "Effect of pressure drop in different flow fields on water accumulation and current distribution for a micro PEM fuel cell," *Energy Conversion and Management*, vol. 52, pp. 975-982, 2011.
- [249] J. Park and X. Li, "An experimental and numerical investigation on the cross flow through gas diffusion layer in a PEM fuel cell with a serpentine flow channel," *Journal of Power Sources*, vol. 163, pp. 853-863, 2007.
- [250] T. Kanezaki, X. Li, and J. J. Baschuk, "Cross-leakage flow between adjacent flow channels in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 415-425, 2006.
- [251] Z. Shi and X. Wang, "A numerical study of flow crossover between adjacent flow channels in a proton exchange membrane fuel cell with serpentine flow field," *Journal of Power Sources*, vol. 185, pp. 985-992, 2008.
- [252] J. H. Nam, K.-J. Lee, S. Sohn, and C.-J. Kim, "Multi-pass serpentine flow-fields to enhance under-rib convection in polymer electrolyte membrane fuel cells: Design and geometrical characterization," *Journal of Power Sources*, vol. 188, pp. 14-23, 2009.
- [253] S. Perkowitz, Ed., *Optical Characterization of Semiconductors*. Academic Press, 1993.
- [254] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A new type of secondary radiation," *Nature*, vol. 121, pp. 501-502, 1928.

**Résumé :** Les performances et la durabilité d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons sont directement liées à la répartition de l'eau dans l'assemblage membrane-électrode. L'optimisation de cette répartition consiste à obtenir une concentration d'eau suffisante et homogène pour une bonne hydratation de la membrane et de la phase ionomère dans les électrodes. La répartition de cette eau dépend des conditions de fonctionnement et de la géométrie des canaux de distribution des gaz dans les plaques mono ou bipolaires. L'état d'hydratation de la membrane joue également un rôle essentiel dans la distribution de l'eau entre l'anode et la cathode. Cependant, l'effet de ces paramètres n'est pas encore entièrement élucidé malgré de nombreuses études antérieures.

Ce travail de thèse emploie la spectroscopie Raman *operando* pour mesurer exactement la teneur locale en eau de la membrane dans une pile en fonctionnement. La première partie se focalise sur l'effet des conditions d'humidification des gaz et celui de la température de fonctionnement sur les performances et la distribution de l'eau dans une pile ayant une configuration des canaux de distribution des gaz en serpentin. Les profils d'eau à travers l'épaisseur de la membrane au centre de la surface active sont enregistrés et reliés aux données macroscopiques du transport de matière. Dans la deuxième partie, une pile en configuration « parallèle » est étudiée. Les résultats obtenus nous permettent de comparer directement les comportements de ces deux configurations en terme d'hydratation de la membrane sous la dent de distribution de courant et dans le canal de distribution des gaz. La troisième partie compare les résultats Raman obtenus avec une pile en configuration serpentin, en entrée, au centre et à la sortie de la surface active.

L'ensemble de ces informations nous apporte la connaissance exacte de l'état d'hydratation réel de l'électrolyte polymère et nous permet ainsi d'avancer vers une meilleure compréhension sur la répartition de l'eau et sur les liens directs avec les performances de la pile.

**Mots-clés :** Spectroscopie Raman *operado*, pile à combustible à membrane échangeuse de protons, gestion de l'eau, géométrie des canaux de distribution des gaz

**Abstract:** Performance and the durability of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) are directly related to the water repartition in the membrane-electrode assembly (MEA), particularly in the membrane electrolyte. The optimization of this repartition implies to attain homogeneous water concentration throughout the electrochemical system and, at the same time, enough water amount or the hydration of the membrane and the ionomer phase in the electrodes. Water distribution depends both on the fuel cell operating conditions and on the gas flow-field design. Also, the membrane hydration plays a key role on the water distribution between anode and cathode. However, the effect of these parameters is not yet fully understood despite numerous studies.

This work uses *operando* Raman spectroscopy to measure exactly the local water content of the membrane in the working fuel cell. The first part of this thesis focuses on the influence of gas humidification and operating temperature conditions on the performance and the water distribution in a serpentine flow-field cell. The inner water profiles across the membrane thickness at the middle of the active surface are recorded and discussed together with macroscopic data concerning mass transport phenomena. Relationship between the water distribution and the performance of the cell will be discussed. In the second part, a fuel cell with parallel flow-field channel design is investigated. Results allow the comparison of the serpentine and parallel designs in terms of membrane hydration at the rib/channel scale. The third part deals with Raman results obtained at the inlet, middle and outlet of the serpentine cell. The whole information obtained in this work gives the exact knowledge of the polymer electrolyte hydration state and, thus, allow the better understanding of relationships existing between the water distribution and the fuel cell performances.

**Keywords:** Operando Raman spectroscopy, proton exchange membrane fuel cell, water management, flow-field design