



HAL
open science

Compréhension et optimisation des couches actives de pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Pierre Toudret

► **To cite this version:**

Pierre Toudret. Compréhension et optimisation des couches actives de pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALI124 . tel-04842248

HAL Id: tel-04842248

<https://theses.hal.science/tel-04842248v1>

Submitted on 17 Dec 2024

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : CEA Grenoble / LITEN

Compréhension et optimisation des couches actives de pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Understanding and Optimizing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layers

Présentée par :

Pierre TOUDRET

Direction de thèse :

Gérard GEBEL

DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Jean-françois BLACHOT

INGENIEUR CHERCHEUR, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Marie HEITZMANN

INGENIEURE CHERCHEUR, CEA

Co-encadrante de thèse

Rapporteurs :

Olivier DIAT

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA centre de Marcoule

Sara CAVALIERE

PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Université de Montpellier

Thèse soutenue publiquement le **19 décembre 2023**, devant le jury composé de :

Gérard GEBEL

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA centre de Grenoble

Directeur de thèse

Olivier DIAT

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA centre de Marcoule

Rapporteur

Sara CAVALIERE

PROFESSEURE DES UNIVERSITES, Université de Montpellier

Rapporteuse

Marian CHATENET

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP

Président

Sandrine BERTHON-FABRY

PROFESSEURE, Mines Paris PSL

Examinatrice

Invités :

Alexis Chennevière

PROFESSEUR, LLB - CEA Saclay



Liste des abréviations

AFM : Atomic force microscopy / Microscopie à force atomique

CCB : Catalyst coated backing / Substrat recouvert de couche active

CCM : Catalyst coated membrane / Membrane recouverte des couche actives

CL / CA : Catalyst layer / Couche active

CV : Cyclic voltammetry / Voltampérométrie cyclique

EAS : Electro-available surface / Surface disponible électrochimiquement

ECSA : Electrochemical active surface area / Surface active électrochimiquement

EIS : Electrochemical impedance spectroscopy / Spectroscopie d'impédance électrochimique

GDE : Gas diffusion electrode / Electrode à diffusion de gaz

GDL : Gas diffusion layer / Couche de diffusion des gaz

GES : Gaz à effet de serre

HOR : Hydrogen oxydation reaction / Réaction d'oxydation de l'hydrogène

MEA / AME : Membrane electrodes assembly / Assemblage membrane électrodes

MPL : Microporous layer / Couche microporeuse

OCV : Open circuit voltage / Tension de circuit ouvert

ORR : Oxygen reduction reaction / Réaction de réduction de l'oxygène

PEM : Proton exchange membrane / Membrane échangeuse de protons

PEMFC : Proton exchange membrane fuel cell / Pile à combustible à membrane échangeuse de protons

PFSA : Perfluoro sulfonic acid / Acide sulfonique perfluoré

PGM : Platinum group metal / Groupe du platine

PTFE : Polytetrafluoroethylene / Polytétrafluoroéthylène

RH / HR : Relative humidity / Humidité relative

SAS : Small angle scattering / Diffusion aux petits angles

SANS : Small angle neutron scattering / Diffusion de neutrons aux petits angles

SAXS : Small angle X-Ray scattering / Diffusion de rayons-X aux petits angles

SEM / MEB : Scanning electron microscopy / Microscopie électronique à balayage

SLD : Scattering length density / densité de longueur de diffusion

Introduction générale	10
Chapitre I : Etat de l'art	16
1 Contexte	18
2 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)	20
3 Les composants de la PEMC	22
3.1 La membrane	24
3.1.1 L'ionomère.....	24
3.1.2 La structure des membranes	24
3.1.3 Les propriétés de transport des membranes	27
3.2 La couche active	28
3.2.1 Les catalyseurs.....	29
3.2.1.1 Les catalyseurs à base de platine	29
3.2.1.2 Les voies explorées pour diminuer ou remplacer le platine	31
3.2.1.3 Les catalyseurs Fe-N-C.....	32
3.2.2 L'ionomère dans la couche active	35
3.2.2.1 La structure de l'ionomère dans la couche active.....	35
3.2.2.2 Les propriétés des films fins	37
4 Mise en œuvre de l'assemblage membrane électrodes	39
4.1 Mise en œuvre de la couche active	39
4.2 Méthode d'assemblage de l'AME.....	41
5 Résumé	43
6 Références	45
Chapitre II : Impact du procédé d'impression de la couche cathodique sur les performances d'AME intégrant un catalyseur non noble	54
1 Abstract.....	57
2 Introduction.....	57
3 Experimental Method.....	59

3.1	MEA preparation	59
3.1.1	Direct CCM Method	60
3.1.2	Decal Transfer CCM Method	60
3.1.3	CCB Method.....	61
3.2	Fuel Cell Tests	61
3.3	Scanning Electron Microscopy (SEM)	62
4	Results and Discussion.....	62
5	Structural Characterization.....	65
6	Conclusion	68
7	Reference.....	70
Chapitre III : Caractérisation par diffusion aux petits angles de la dispersion du ionomère dans la couche cathodique d'une PEMFC, impact de la composition sur les performances		72
1	Introduction.....	78
2	Experimental.....	80
2.1	Sample preparation	80
2.1.1	Catalyst layer	80
2.1.2	Membrane electrode assemblies (MEA)	80
2.1.3	Bulk Ionomer reference sample	81
2.2	Electrochemical characterization	81
2.3	Scanning electronic microscopy (SEM).....	82
2.4	Small angle scattering characterization.....	83
2.4.1	Small angle neutron scattering (SANS).....	83
2.4.1.1	Home-made SANS test cell	83
2.4.1.2	SANS data acquisition and processing.....	84
2.4.2	Small angle X-ray scattering (SAXS)	84
2.4.2.1	Home-made SAXS test cell.....	84

2.4.2.2	SAXS data acquisition and processing	85
3	Results.....	85
3.1	Electrochemical characterizations.....	85
3.2	Structural characterization	89
3.2.1	Scanning electronic microscopy (SEM).....	89
3.2.2	Small angle neutron scattering (SANS).....	90
3.2.3	Small angle X-ray scattering (SAXS)	93
3.2.3.1	SAXS data analysis for catalyst layers	93
3.2.3.2	SAXS data analysis for D2020	98
4	Discussion	100
4.1	Catalyst layer porosity	100
4.2	Ionomer dispersion in catalyst layer	102
5	Conclusion	105
6	Supplementary	107
6.1	Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)	107
6.2	Cyclic voltammetry (CV)	108
6.3	Small angle neutron scattering (SANS).....	109
6.4	Small angle X-ray scattering (SAXS)	111
6.5	Catalyst layer porosity estimation.....	113
7	References	115
	Chapitre IV : Étude SAXS Operando de l'hydratation de l'ionomère et de l'humidité relative locale dans les couches actives à base de platine et de catalyseur non noble	118
1	Abstract.....	122
2	Introduction.....	122
3	Materials and Methods	125
3.1	Membrane Electrode Assembly preparation	125

3.1.1	Pt/C based MEA.....	125
3.1.2	Non noble based commercial MEA	126
3.2	SAXS cell.....	126
3.3	Fuel Cell Test Bench.....	127
3.4	Operating conditions	127
3.5	Small-angle X-rays scattering.....	128
3.5.1	Cell alignment and recording of the data.....	128
3.5.2	SAXS acquisition.....	129
3.6	SAXS data analysis	129
3.6.1	SAXS data analysis for membrane	130
3.6.2	SAXS data analysis for PGM free electrode	131
3.6.3	SAXS data analysis for Pt/C based electrode	132
3.6.3.1	The platinum size distribution	132
3.6.3.2	Subtraction of the modelled platinum nanoparticles profile.....	135
4	Results and discussion	135
4.1	Influence of the Relative humidity at the OCV.....	135
4.1.1	Non-noble based MEA.....	135
4.1.2	Pt based MEA.....	136
4.1.2.1	Platinum particle size distribution.....	136
4.1.2.2	Pt/C based electrodes ionomer peak	137
4.2	Impact of fuel cell operation	138
5	Conclusion	140
6	Supplementary	142
6.1	Cell performances.....	142
6.2	SAXS acquisition.....	142
6.3	Platinum fitting	143
6.4	Membrane	144
6.5	Pt/C based MEA: Impact of fuel cell operation	145

6.6 Non-noble based cathode and Pt/C based cathode.....	146
7 Reference.....	147
Conclusion générale	150
Résumé	160
Abstract.....	161

Introduction générale

Introduction

De nos jours, la production de gaz à effet de serre (GES) cause des changements climatiques à travers le globe. Ces changements impactent la vie humaine et poussent à trouver des solutions pour limiter ces émissions notamment pour les secteurs de la production d'énergie électrique et du transport qui sont deux des principaux émetteurs. Dans le secteur de l'énergie électrique, le recours à des sources d'énergie renouvelables pourrait répondre à cette problématique. Pour le domaine du transport, l'utilisation de véhicules électriques chargés à partir d'énergie verte pourrait permettre le remplacement des moteurs thermiques néfastes pour la planète. Bien que ces solutions semblent idéales pour une transition énergétique, elles nécessitent l'utilisation de dispositifs de stockage de l'énergie électrique pour les mettre en place.

La batterie est actuellement l'une des technologies les plus développées sur le marché pour le stockage de l'énergie électrique. Malgré tous les avantages de cette technologie, un autre acteur apparaît dans ce domaine : l'hydrogène. L'électrolyse permet de produire de l'hydrogène et de l'oxygène en consommant de l'eau et un courant électrique. Les piles à combustible permettent ensuite de produire un courant électrique et de l'eau en consommant de l'hydrogène et de l'oxygène. Ainsi, l'hydrogène est un vecteur énergétique qui peut être utilisé pour le stockage de l'énergie électrique.

Il existe de nombreux types de piles à combustible et la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est la plus développée. La PEMFC est un convertisseur électrochimique fonctionnant à moyenne température ($\approx 80^\circ\text{C}$) qui produit un courant électrique, de l'eau et de la chaleur à partir de l'oxydation de l'hydrogène et de la réduction de l'oxygène. Le cœur de la PEMFC est appelé AME pour assemblage membrane-électrodes. L'AME contient la membrane échangeuse de protons, des couches actives et des couches de diffusion des gaz (GDL). La membrane est un électrolyte solide séparant l'anode de la cathode électriquement et permettant la conduction des protons. Elle est composée d'un polymère ionique appelé ionomère. Les couches actives sont le siège des réactions électrochimiques de la cathode et de l'anode. Elles sont composées de particules de catalyseur liées par de l'ionomère. Les particules de catalyseur sont composées de nanoparticules de platine (2-5 nm) déposées sur des nanoparticules de carbone (30-50nm). Le platine a pour rôle d'activer les réactions d'oxydoréduction de la pile. Les couches actives sont des couches poreuses qui régissent les performances de la PEMFC et qui doivent garantir le transport des protons, des électrons, des gaz et de l'eau produite. Les GDL sont des couches permettant d'homogénéiser l'apport des gaz sur toute la surface des couches actives, mais aussi la conduction des électrons et l'évacuation de l'eau produite par la pile.

Bien que la PEMFC soit une solution prometteuse pour l'exploitation de l'hydrogène, des verrous limitent encore sa commercialisation à grande échelle : son coût et sa durabilité. Dans le cadre de cette

Introduction

thèse, les études se sont focalisées sur la diminution du coût de la PEMFC. Le platine contenu dans les couches actives représente la part la plus importante du coût et de l'impact environnemental de la pile. La cathode est l'électrode la plus limitante et c'est donc elle qui en contient la plus grande quantité. Afin de réduire la quantité de platine dans la PEMFC, deux principaux axes de recherche sont explorés dans la littérature. Le premier consiste à le remplacer dans la cathode par un autre matériau permettant l'activation de la réaction de réduction de l'oxygène mais en étant moins critique et moins cher. Parmi tous les candidats, ce sont les catalyseurs de type Fe-N-C qui sont les plus prometteurs.

Le deuxième axe envisagé est la réduction de la quantité de platine dans l'électrode de cathode tout en conservant des performances similaires. Pour remplir cet objectif, il faut optimiser la couche active pour faciliter l'accès des gaz, des protons et des électrons jusqu'aux sites actifs de la couche catalytique.

Le premier chapitre de cette thèse présente le cadre bibliographique des différentes études présentées dans le manuscrit. Il commence par une présentation générale du contexte écologique et du paysage de l'hydrogène pour le stockage de l'énergie. Par la suite, le principe de fonctionnement et la composition des PEMFC sont présentés. Des parties plus détaillées sont consacrées à la membrane et à la couche active qui sont les composants au centre des études menées dans cette thèse. Enfin, la dernière partie de ce chapitre porte sur les procédés de mise en œuvre des couches actives et des assemblage membrane-électrodes.

Le chapitre II présente une étude publiée sur l'intégration d'un catalyseur non noble de type Fe-N-C dans les couches actives cathodiques de PEMFC. L'impact du procédé de mise en œuvre de la couche active et de l'assemblage de l'AME y est étudié.

Le chapitre III décrit une étude menée sur l'optimisation de couches actives faiblement chargées en platine. Dans cette étude l'impact de la quantité d'ionomère dans la couche active cathodique sur les performances de la pile a été caractérisé. Une nouvelle méthode de caractérisation de la structure de l'ionomère par diffusion des rayons X aux petits angles a notamment été développée. Les informations obtenues par cette méthode originale ont permis de mieux comprendre les propriétés électrochimiques obtenues.

Les chapitres II et III présentent des études ayant permis de gagner en compréhension sur les liens entre les performances de la pile et le procédé de mise en œuvre, la composition et la structure de la couche active. Toutefois, pour optimiser les couches actives, les modèles prédictifs des performances et de la durabilité des PEMFCs existants doivent être améliorés. Pour ce faire, les phénomènes en jeu durant le fonctionnement de la PEMFC doivent être mieux compris. Dans le chapitre IV, une étude operando utilisant la méthode de diffusion des rayons X aux petits angles développée dans le chapitre

Introduction

III a été réalisée sur deux AMEs. L'un des AMEs contenait une cathode à base de platine et l'autre une cathode à base de catalyseur Fe-N-C. Cette étude a notamment permis de mieux comprendre la gestion de l'eau dans les AMEs pendant le fonctionnement.

Chapitre I

Etat de l'art

1 Contexte

Aujourd’hui l’émission massive de gaz à effet de serre (GES) comme le CO₂ entraîne des changements climatiques de plus en plus importants. Ceux-ci impactent la vie autour du globe comme prévu par les rapports du GIEC[1]–[3]. Le CO₂ n’est pas le seul gaz à effet de serre mais il représente la majorité de ceux produits par l’homme (environ 65%)[4], [5]. La répartition sectorielle des émissions de CO₂ dans le monde en 2019 a été publiée par le ministère de la transition écologique[6] et est présentée en Figure 1.

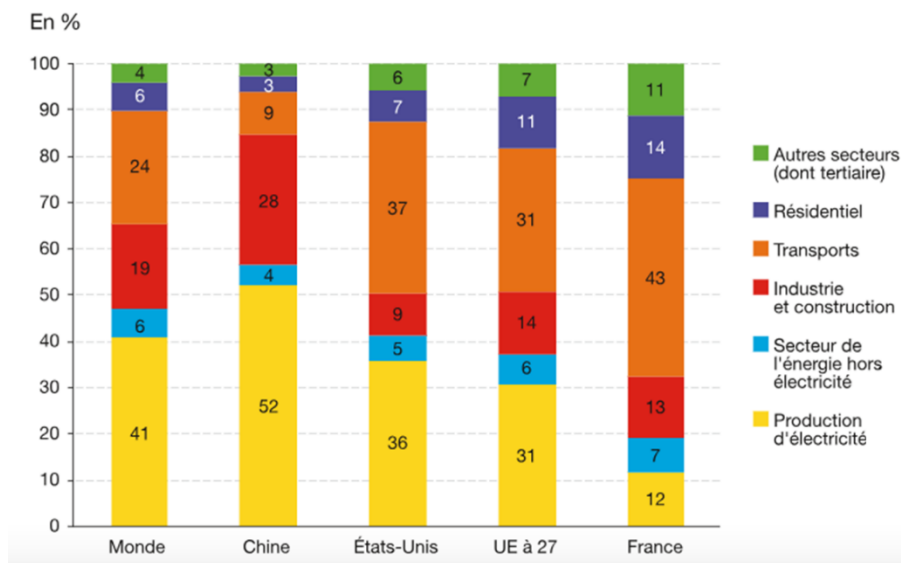


Figure 1 : Répartition sectorielles des émissions de CO₂ en 2019[6]

La Figure 1 montre qu’en France, la majorité des émissions de CO₂ proviennent du secteur du transport et que la production d’électricité n’en représente qu’une faible proportion. Dans le monde, le secteur du transport entraîne près d’un quart des émissions de CO₂. Dans ce secteur, en France, le CO₂ représente 97% du total des émissions de GES dont la majorité provient du transport routier (94 %)[7]. Les émissions de GES provenant du secteur du transport sont dues à l’utilisation de moteur à combustion. Afin d’entamer une transition énergétique, de nouvelles solutions doivent être développées notamment pour le stockage de l’énergie afin de pouvoir utiliser des véhicules électriques.

En France, l’émission de GES due au transport est majoritaire mais n’en représente pas la totalité. En moyenne sur l’année 2022, la production d’un kWh d’électricité en France a émis 45 g_{CO₂eq}[8] ce qui la positionne à la troisième place des pays producteurs d’énergie la plus décarbonnée en Europe après la Suède et la Finlande. En effet, 87% de l’énergie électrique française provient de sources décarbonnées comme le nucléaire (63%). Néanmoins 25 millions de tonnes équivalent CO₂ ont été émises par la production d’électricité en France durant l’année 2022. Une solution pour diminuer

l'émission de GES serait d'augmenter l'utilisation des moyens de production d'énergies renouvelables comme le solaire, l'éolien ou l'hydraulique mais ceux-ci nécessitent le développement des moyens de stockage de l'énergie.

Dans ce contexte, le stockage de l'énergie électrique devient une clé de voute pour la transition énergétique. Les accumulateurs sont actuellement une des technologies les plus développées et répandues sur le marché. Malgré leur impact environnemental important lors de l'étape de fabrication[9], les batteries sont déjà largement employées dans le domaine du transport et équipent de nombreux véhicules de particuliers. Les batteries sont donc profondément implantées dans le marché actuel mais un autre acteur pourrait avoir un rôle important pour le stockage de l'énergie électrique : l'hydrogène.

L'hydrogène peut être utilisé comme vecteur pour le stockage de l'énergie à l'aide de deux technologies : l'électrolyse et la pile à combustible. L'électrolyse est une méthode qui permet de convertir de l'énergie électrique en hydrogène et en oxygène en consommant de l'eau[10]. La pile à combustible quant à elle est un convertisseur électrochimique permettant de produire un courant électrique par la consommation d'hydrogène et d'oxygène[11]. Ainsi, malgré les pertes engendrées par les rendements limités de ces technologies, un cycle vertueux peut être envisagé.

Cependant, pour mettre en place ce système, il faut pouvoir produire l'hydrogène par électrolyse en consommant de l'énergie électrique provenant d'une source décarbonée. Aujourd'hui ce n'est malheureusement pas sa source principale de production à travers le monde. En effet, pour des raisons économiques, la majorité de l'hydrogène produit (environ 90%) provient du reformage de gaz, notamment le méthane, et seulement 4% de la production provient de l'électrolyse[12]–[14]. Le reformage de gaz émet une grande quantité de GES. De plus, sur les 4% d'hydrogène produit par électrolyse, la totalité n'est pas obtenue à l'aide de source d'électricité décarbonée. Ainsi, sa production entraîne l'émission de GES et ne permet pas de répondre aux problématique écologiques actuelles. Afin de pouvoir utiliser l'hydrogène comme vecteur de stockage de l'énergie, la production, le stockage et le transport de ce dernier doivent encore être améliorés.

Une fois l'hydrogène produit, la pile à combustible permet de le convertir en énergie électrique et en eau. Il existe plusieurs types de piles à combustible, mais la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est la plus développée commercialement et notamment dans le domaine du transport. Plusieurs véhicules de particuliers tels que la Toyota Mirai[15] ou la Hyundai Nexa[16] sont déjà implantés dans le marché. La PEMFC offre de nombreux avantages par rapport aux batteries. Tout d'abord, la quantité d'énergie stockée dans une batterie est limitée par sa taille. Pour la PEMFC, le réservoir d'hydrogène peut être dimensionné selon la quantité d'énergie à stocker, elle peut donc être

plus facilement utilisée dans des applications comme le transport lourd (train, maritime, camion, bus, ...) ou le stockage stationnaire pour lesquels la quantité d'énergie à stocker est importante. Un autre avantage provient de l'énergie spécifique de l'hydrogène (Wh/kg) qui est 2 fois plus importante que celle de l'essence. Par exemple, les énergies spécifiques d'une batterie Li-ion et d'une pile à combustible pour un véhicule électrique avec une puissance de 80 kW sont respectivement 160 Wh/kg (Renault Zoe, 2022) et 629 Wh/kg[17] en prenant en compte le poids du réservoir d'hydrogène. Il est alors facile de voir l'avantage d'utiliser la PEMFC pour des applications de mobilité légère (voitures, vélos ...). Toutefois, la commercialisation de cette technologie est moins importante que la technologie des batteries dans ce secteur. Plusieurs raisons l'expliquent. Cette technologie n'est arrivée que récemment dans le marché et est en train de s'implanter. De plus, de nombreux challenges restent encore à relever pour la rendre plus compétitive. En effet, le coût de la PEMFC a besoin d'être diminué et sa durabilité d'être augmentée. Une autre raison provient du fait qu'un réseau de distribution de l'hydrogène doit être mis en place pour la rendre plus accessible.

2 La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est un convertisseur électrochimique fonctionnant à moyenne température, aux alentours de 80 °C. Elle est composée de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte solide, la membrane. Le principe de fonctionnement de la PEMFC est schématisé en Figure 2. De l'hydrogène alimente l'anode où il est oxydé pour produire des protons et des électrons suivant l'équation 1. La membrane est conductrice protonique mais isolante électrique. Les protons vont donc circuler de l'anode vers la cathode en traversant la membrane. Les électrons quant à eux vont traverser le circuit extérieur reliant l'anode à la cathode et ainsi produire un courant électrique. La cathode est alimentée en dioxygène qui est réduit en réagissant avec les protons et les électrons provenant de l'anode pour produire de l'eau et de la chaleur comme décrit par l'équation 2. La réaction globale se produisant dans la PEMFC est décrite par l'équation 3.



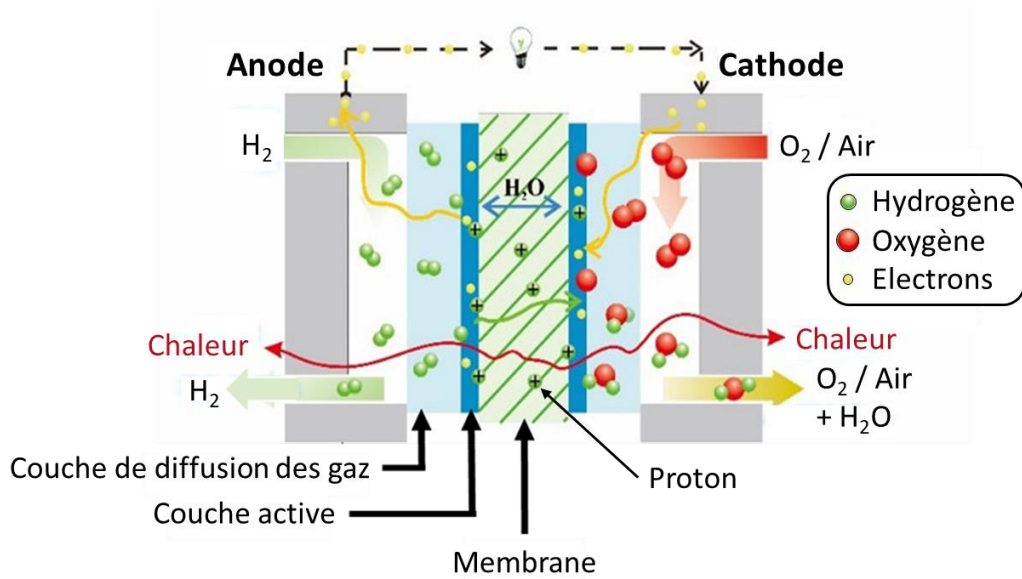


Figure 2 : Principe de fonctionnement de la PEMFC[18]

Dans les conditions standard (25 °C, 1 bara), le potentiel thermodynamique de la réaction globale de la PEMFC (équation 3) est de $E^0 = 1,23 \text{ V/ENH}$. Dans les conditions réelles de fonctionnement de la pile, le potentiel thermodynamique, donc la tension de la cellule, est inférieur[11], [19], [20]. En effet, lors de son fonctionnement des surtensions liées à différents phénomènes physiques limitants entraînent une baisse du potentiel de cellule. Plus le courant produit par la cellule est grand, plus les surtensions sont importantes. Ainsi, pour caractériser le fonctionnement d'une PEMFC et mettre en avant les différents phénomènes limitants, des courbes intensité-potentiel appelées courbes de polarisation sont tracées. Une courbe de polarisation contenant une représentation des surtensions rencontrées dans la pile est présentée en Figure 3.

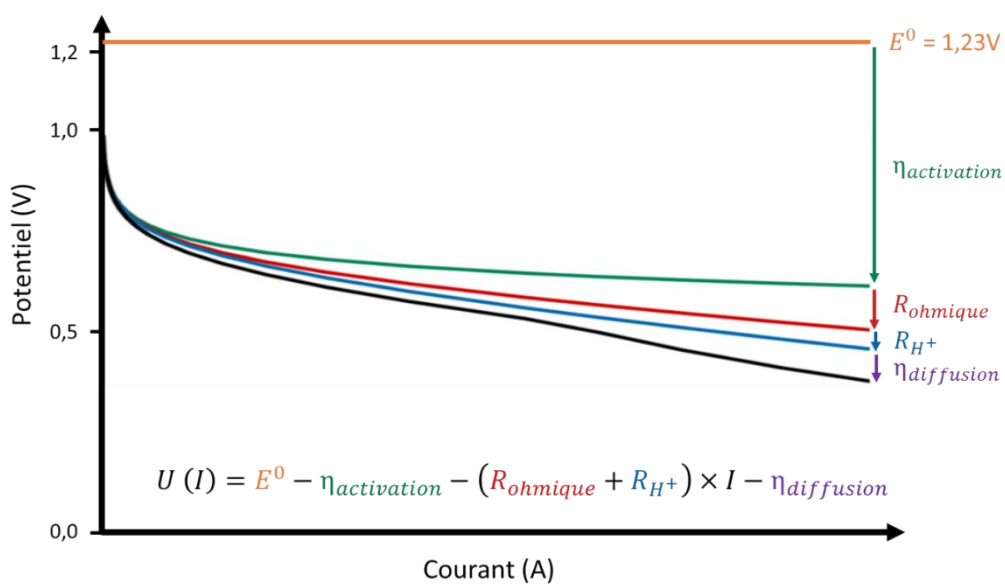


Figure 3 : Courbe de polarisation et représentation des pertes dues aux surtensions.

La surtension liée à l'activation ($\eta_{\text{activation}}$) des réactions d'oxydoréduction dans la pile est représentée en vert dans la Figure 3. Cette surtension est majoritairement due à la cinétique d'activation des réactions se produisant dans la PEMFC. Ces réactions d'oxydoréduction sont activées par un catalyseur et les pertes liées à la surtension d'activation dépendent directement de celui-ci. La réduction de l'oxygène (ORR : Oxygen Reduction Reaction) a une cinétique plus lente que celle de l'oxydation de l'hydrogène (HOR : Hydrogen Oxidation Reaction)[21]. De ce fait, la surtension d'activation caractérise majoritairement la cinétique de l'ORR.

Les surtensions liées à la résistance ohmique (R_{ohmique}) et à la résistance au transport des protons dans les électrodes (R_{H^+}) sont respectivement représentées en rouge et bleu dans la Figure 3. La résistance ohmique du système représente la résistance au transport des charges pour des constantes de temps très faibles. Elle caractérise la résistance au transport des protons au sein de la membrane et la résistance au passage des électrons dans les électrodes et dans les conducteurs électroniques du système. La R_{H^+} représente la résistance au transport des protons dans les électrodes entre le site réactionnel et la membrane.

La surtension liée à la diffusion des gaz représentée en violet dans la Figure 3 correspond à la résistance à la diffusion des gaz jusqu'aux sites actifs des électrodes. La diffusion de l'oxygène est plus limitante que celle de l'hydrogène[22], [23]. Cette surtension caractérise donc principalement la diffusion de l'oxygène dans la cathode. Les limitations dues à la diffusion des gaz sont d'autant plus importantes que le courant produit par la pile est grand et nécessite donc une quantité importante de gaz à acheminer aux sites actifs. Au-dessus d'une valeur critique de courant, la tension de la cellule diminue drastiquement.

La réaction d'ORR et la diffusion de l'oxygène jusqu'aux sites actifs sont plus limitantes que les phénomènes se produisant côté anode. Ainsi la cathode est l'électrode limitante dans la PEMFC. La majorité des études d'amélioration des électrodes portent donc sur la cathode.

3 Les composants de la PEMC

Comme discuté dans la partie précédente, le potentiel d'une cellule PEMFC ne peut pas dépasser 1,23 V/ENH. Afin de pouvoir déployer de fortes puissances, plusieurs cellules PEMFC unitaires sont assemblées pour former un stack comme représenté en Figure 4. Classiquement, pour des applications automobiles, la puissance visée est de 80 à 100 kW et pour répondre à cette demande, un stack de 100 à 200 cellules unitaires est nécessaire. La puissance résultante dépend de la surface active des cellules. Cette surface est typiquement de l'ordre de 300 cm². Une cellule unitaire est composée de plaques mono polaires ou bipolaires et d'un assemblage membrane électrodes (AME).

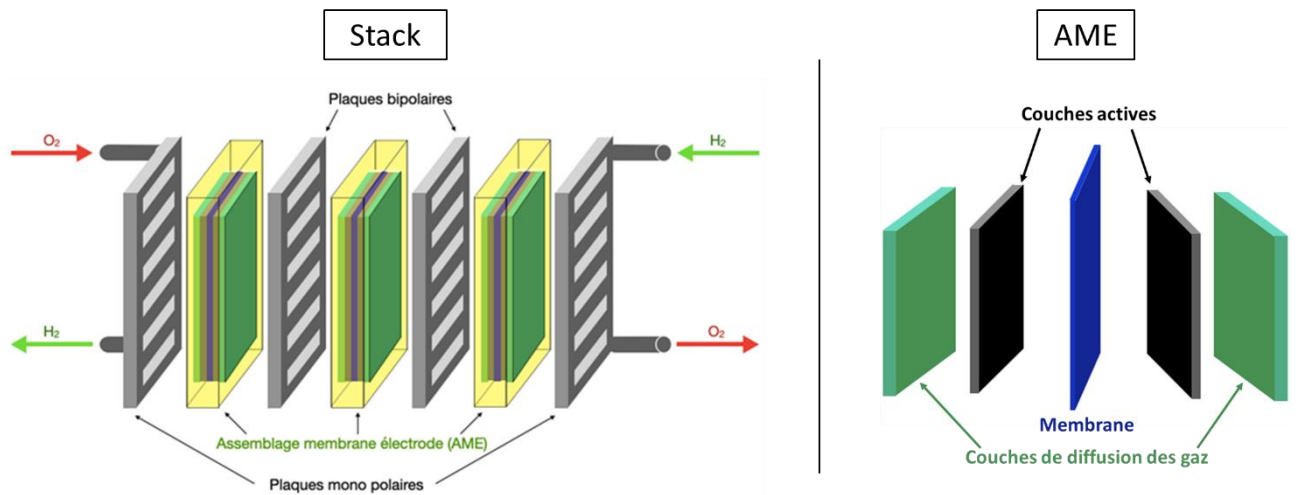


Figure 4 : Représentation d'un stack (à gauche) et d'un assemblage membrane électrodes (à droite)

Les plaques bipolaires assurent la collecte du courant et sont le plus souvent métalliques. Elles intègrent des canaux pour permettre l'apport des gaz vers l'AME ainsi que l'évacuation vers l'extérieur de la PEMFC des gaz non consommés et de l'eau produite. L'une des faces permet l'alimentation en hydrogène de l'anode d'un AME tandis que l'autre face permet l'alimentation en oxygène de la cathode de l'AME suivant. Elles intègrent aussi le circuit d'un fluide calorifique permettant d'assurer la gestion de la température dans la pile. En effet, les réactions de la pile sont exothermiques et il faut donc la refroidir. Les plaques mono polaires sont placées aux extrémités du stack et n'alimentent donc qu'une seule électrode.

L'assemblage membrane électrodes est composé de la membrane conductrice protonique, de couches actives (CA) et de couches de diffusion des gaz (GDL : Gaz Diffusion Layer). Les couches actives sont le siège des réactions électrochimiques et sont donc considérées comme les électrodes de la PEMFC. Les GDL sont placées entre les plaques bipolaires et les couches actives, elles sont généralement composées d'une couche fibreuse recouverte d'une couche de microporeux sur la face en contact avec la couche active. Une couche de microporeux (MPL) est faite de particules de carbone liées entre elles par un liant, le plus souvent du PTFE ou du PVDF (Le polyfluorure de vinylidène). La couche fibreuse quant à elle est composée de fibres de carbone généralement aussi liées par du PTFE. La GDL permet la distribution des gaz de manière homogène sur toute la surface de l'électrode. Elles assurent également le transport des électrons et de la chaleur. Ce sont des couches hydrophobes qui ont un rôle important pour la gestion de l'eau au sein de la PEMFC[24], [25].

Les études menées dans cette thèse portent sur les couches actives et la membrane.

3.1 La membrane

La membrane est un composant essentiel pour le fonctionnement de la PEMFC et ses propriétés ont un impact direct sur les performances de la pile. Elle doit être conductrice des protons, isolante aux électrons et le plus possible imperméable aux gaz pour ne pas mélanger l'hydrogène et l'oxygène car un tel mélange présente des risques d'inflammabilité voire même d'explosion. De plus, le passage de gaz d'une électrode à l'autre entraîne des réactions parasites diminuant le potentiel de fonctionnement de la cellule et donc ses performances. Le matériau le plus adapté pour composer la membrane est un polymère ionique appelé ionomère.

3.1.1 L'ionomère

L'ionomère le plus couramment utilisé pour la PEMFC est un acide sulfonique perfluoré (PFSA : PerFluo Sulfonic Acid) du fait de son exceptionnelle stabilité chimique et de ses propriétés de transport[26]. La formule chimique générale du PFSA est donnée en Figure 5 (a). Les PFSA sont des polymères composés d'un squelette perfluoré hydrophobe, similaire au Polytétrafluoroéthylène (PTFE), et de chaînes pendantes hydrophiles portant des groupes sulfoniques (SO_3^-). Ces groupes, chargés négativement, se lient aux protons et attirent les molécules d'eau. Ils permettent ainsi la formation d'un indispensable réseau de conduction protonique au sein de l'ionomère.

La masse équivalente (M_{eq}) est utilisée pour qualifier les ionomères. C'est la masse d'ionomère sec par mole de groupements sulfoniques ($g/mol_{SO_3^-}$). La longueur des chaînes pendantes et la masse équivalente d'un ionomère impactent la quantité d'eau qu'il prend et de ce fait ses propriétés[27], [28]. Plus la masse équivalente est faible et plus les chaînes pendantes sont courtes, plus l'ionomère absorbe de l'eau. Dans la littérature, la quantité d'eau prise par l'ionomère est souvent exprimée par λ qui représente le nombre moyen de molécules d'eau par groupe sulfonique au sein du matériau. De nos jours, les ionomères les plus répandus pour la PEMFC sont le Nafion® et l'Aquivion® dont les formules chimiques sont précisées en Figure 5 (a).

3.1.2 La structure des membranes

Dans la littérature, la structure de la membrane a largement été étudiée, notamment par diffusion aux petits angles. Cette méthode est la plus adaptée pour caractériser des structures à l'échelle nanométrique. La diffusion aux petits angles utilisant les neutrons (SANS) ou les rayons X (SAXS) a permis d'étudier la prise en eau et l'évolution de la structure de la membrane en fonction de son hydratation[28]–[31].

Ainsi, il a été montré que l'ionomère au sein d'une membrane présente une séparation de phases à l'échelle nanométrique[26], [28], [29], [31]–[34]. Elle provient de l'organisation des squelettes fluorés

de l'ionomère qui s'agrègent et forment des rubans hydrophobes. Les chaînes pendantes contenant les groupes sulfoniques sont orientées vers l'extérieur de ces phases hydrophobes et créent ainsi des domaines hydrophiles. Une représentation schématique de la structure de l'ionomère dans la membrane est donnée en Figure 5 (b).

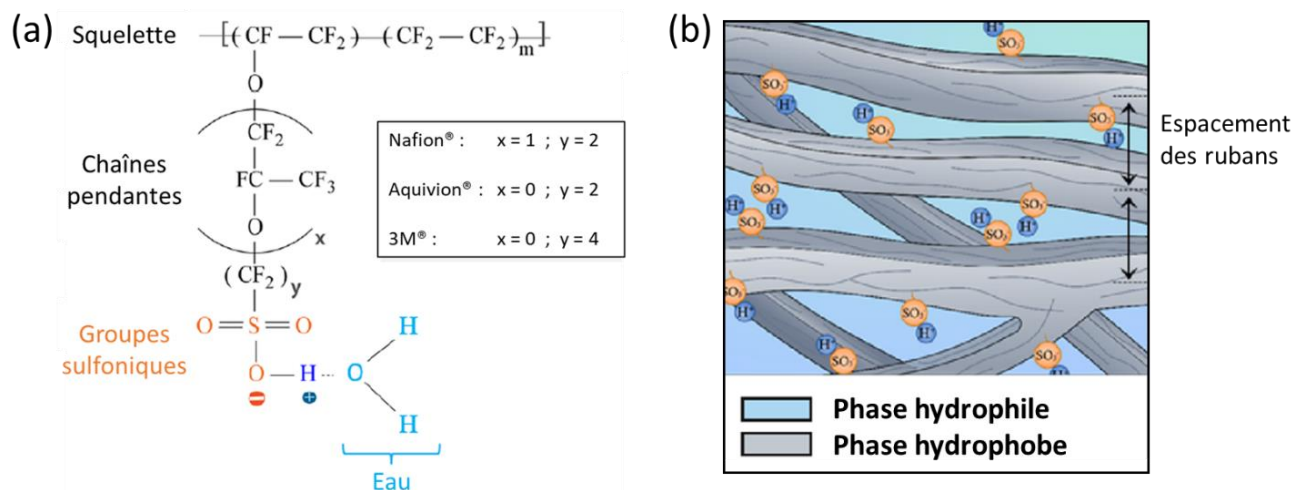


Figure 5 : (a) Formule chimique générale du PFSA. Figure reprise et adaptée depuis la publication de Weber et Kusoglu[26] ; (b) Représentation schématique de la structure de l'ionomère dans la membrane. Figure reprise et adaptée depuis la publication de Chabot[35]

La répétition de l'espacement régulier des rubans hydrophobes par les domaines hydrophiles contenant de l'eau entraîne la présence d'un pic de corrélation dans le profil de diffusion aux petits angles d'une membrane entre $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,3 \text{ \AA}^{-1}$. Ce pic de corrélation est appelé « pic ionomère ». Pour exemple, le profil de diffusion obtenu par diffusion des rayons X pour une membrane Nafion 117 est présenté en Figure 6. Une meilleure compréhension de la structure et de la prise en eau des membranes a pu être atteinte grâce à l'étude de l'évolution de ce pic en fonction l'hydratation de l'ionomère.

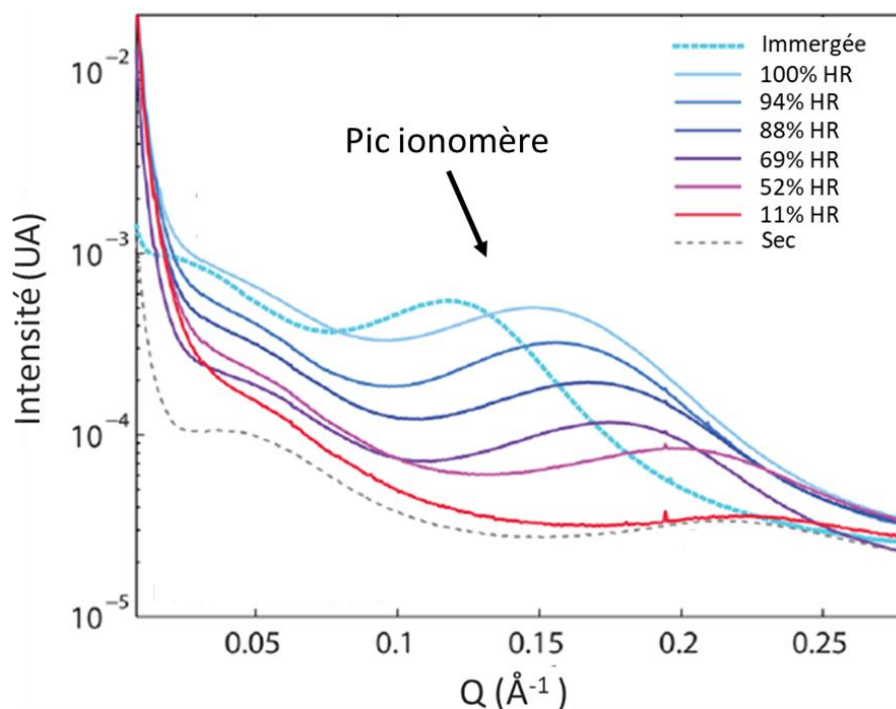


Figure 6 : Profil de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) d'une membrane Nafion 117 humidifiée à différentes humidités relatives (de 0 à 100% HR) et immergée dans de l'eau liquide. Figure reprise et adaptée depuis la publication de Weber et Kusoglu[26]

Lors de l'augmentation de l'hydratation de la membrane, la quantité d'eau dans les domaines hydrophiles augmente. De ce fait, ces domaines grossissent et entraînent un espacement plus important des rubans et un gonflement de la membrane. La position du pic ionomère (en \AA^{-1}) dans un profil de diffusion d'une membrane, comme observé en Figure 6, est liée à la taille des domaines hydrophiles. Plus les rubans sont espacés, plus le pic ionomère se décale vers la gauche (petits Q). Rubatat et al[30] ont alors montré que l'évolution de l'intensité et de la position du pic ionomère avec l'humidité relative suit une loi lamellaire. Par la suite, Kreuer et al[28], [29] ont montré que la masse équivalente et la longueur des chaînes pendantes de l'ionomère impactent sa structure et sa prise en eau. Pour ce faire, ils ont étudié plusieurs membranes et ont relié la distance moyenne entre les centres des rubans hydrophobes (d en nm) à la fraction volumique d'eau contenue dans chacune d'entre elles (Φ) comme présenté en Figure 7. Ils ont alors pu montrer que chaque membrane étudiée présente une loi de gonflement différente. En extrapolant cette loi pour une fraction volumique d'eau égale à 0, il est possible d'obtenir la distance moyenne entre 2 centres de domaines hydrophobes adjacents et donc l'épaisseur moyenne des rubans. Ainsi, pour une membrane Nafion avec une M_{eq} de $1100 \text{ g/mol}_{SO_3^-}$ et une membrane DOW avec une M_{eq} de $835 \text{ g/mol}_{SO_3^-}$ les épaisseurs moyennes des rubans hydrophobes sont respectivement de 2,7 nm et 2,4 nm. La membrane DOW est composée d'un ionomère avec des chaînes pendantes courtes, similaire à l'Aquivion.

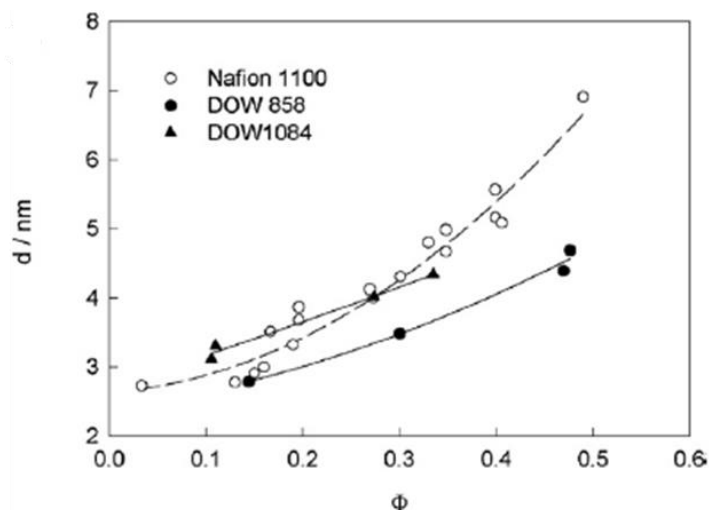


Figure 7 : Distance moyenne entre les rubans hydrophobes en fonction de la fraction volumique d'eau contenue dans des membranes de masse équivalente et de formule chimique différentes. Figure reprise depuis la publication de Kreuer²⁹

Toutes ces études ont pu montrer que la nanostructure de l'ionomère dans les membranes varie selon sa masse équivalente et la taille de ses chaînes pendantes. Cette structure est composée de rubans hydrophobes de 2 à 3 nm séparés de manière régulière par des domaines hydrophiles. La prise en eau de ces domaines entraîne un gonflement de la membrane et dépend de la nature de l'ionomère. La percolation des domaines hydrophiles permet la conduction des protons au sein de la membrane. De ce fait, la nature de l'ionomère impacte directement la conduction protonique de la membrane et donc les performances de la PEMFC.

3.1.3 Les propriétés de transport des membranes

La conduction protonique de la membrane a un rôle clef pour les performances de la pile. En effet, comme présenté en Figure 3 et discuté dans le chapitre 0, elle participe à la surtension de résistance ohmique. Kusoglu et al[27] ont mesuré la conduction protonique d'une membrane 3M et d'une membrane Nafion de masse équivalente $825 \text{ g/mol}_{\text{SO}_3^-}$ et $1100 \text{ g/mol}_{\text{SO}_3^-}$ respectivement. La membrane 3M contient des chaînes pendantes plus courtes que celles du Nafion en plus de présenter une masse équivalente plus faible. Ils ont alors montré que cette membrane avait une conductivité protonique plus grande que la membrane Nafion. Les auteurs ont aussi pu montrer que la conductivité protonique augmentait avec l'hydratation des membranes. En effet, la conduction des protons dans le matériau provient de la percolation des domaines hydrophiles au sein de la membrane. Plus ces domaines contiennent d'eau, plus il y a de chemins de conduction protonique[26], [36], [37]. Kreuer et al[28] ont étudié la conductivité protonique de différentes membranes et ont confirmé son augmentation avec l'hydratation de l'ionomère. Cette étude a aussi permis de montrer que la conductivité protonique de la membrane augmentait avec la diminution de la taille des chaînes pendantes de l'ionomère. Ces

mesures ont été effectuées à différentes températures entre 40 et 80°C et il a ainsi pu être démontré que la conductivité protonique de la membrane augmentait avec la température.

Ces travaux ont donc montré que la conductivité protonique dépendait de l'hydratation, de la température et de la nature de l'ionomère des membranes et notamment sa masse équivalente. La conductivité protonique est une propriété importante de la membrane mais elle doit aussi être le moins perméable possible aux gaz.

Les études menées sur la perméabilité des gaz ont permis de montrer qu'elle augmentait avec la température et l'hydratation de la membrane[38], [39]. Broka et al[38] ont caractérisé une membrane Nafion ayant une masse équivalente de $1100 \text{ g/mol}_{SO_3^-}$ et ont montré qu'à 80°C, sa perméabilité à l'hydrogène était 2 fois supérieure à celle de l'oxygène. Baschetti et al[39] ont étudié différentes membranes et ont mis en avant la faible dépendance de la perméabilité aux gaz à la nature de l'ionomère employé.

Ainsi l'ionomère est un composant clé pour les PEMFC et ses propriétés impactent directement les performances obtenues. En plus de composer la membrane, il joue un rôle important comme matériau d'électrode au sein des couches actives.

3.2 La couche active

Les couches actives anodique et cathodique sont le siège des réactions électrochimiques et ont donc un rôle déterminant sur les performances et la durabilité des PEMFC et sur leur coût. Ce sont des couches poreuses composées de particules de catalyseur, permettant d'activer les réactions électrochimiques, liées par de l'ionomère. Bien qu'il existe d'autres types de catalyseur, le platine est le matériau le plus couramment utilisé car il présente les meilleures activité et stabilité pour l'application PEMFC. Classiquement, ces particules sont composées de nanoparticules de platine (2-5 nm) déposées sur des nanoparticules de carbones (30-50 nm) et, par abus de langage, elles sont aussi appelées « particules de catalyseur » qui ne désignent donc pas seulement le platine dans les couches actives. La percolation des particules de carbone permet la conduction électrique dans la couche active. Ces particules sont liées par de l'ionomère et la structure de l'ensemble assure la présence de porosités au sein des couches actives nécessaire pour la circulation des gaz et de l'eau. En plus d'avoir un rôle de liant, le réseau tridimensionnel d'ionomère participe à la conduction des protons dans les électrodes entre les sites actifs et la membrane. Comme discuté précédemment, les groupes sulfoniques de l'ionomère se lient avec des protons et attirent des molécules d'eau pour créer un réseau de conduction protonique dans la couche active. Des travaux menés par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)[35], [40], par microscopie à force atomique (AFM)[41], [42] et par microscopie électronique à transmission (TEM)[43], [44] montrent que l'ionomère peut être principalement sous

forme de film fin à la surface des particules de catalyseur avec une épaisseur comprise entre 2 et 20 nm ou sous forme d'agrégats avec une taille supérieure à 50 nm.

La couche active est donc un composant complexe de la PEMFC. Elle doit garantir la circulation des protons par l'eau et l'ionomère, des électrons par les particules de carbone et des gaz par les porosités. De plus, elle doit assurer l'évacuation de l'eau produite par la pile pour éviter une saturation en eau liquide, appelée « noyage », qui limite la diffusion des gaz. Ce phénomène peut apparaître dans les couches actives, les GDLs, les canaux des plaques bipolaires ou aux interfaces entre les composants. Le gaz, les protons et les électrons doivent être acheminés aux sites actifs de catalyseur. Ces sites réactionnels sont appelés « point triple ». Une couche active cathodique contenant un catalyseur à base de platine au sein d'un assemblage membrane électrode est présenté en Figure 8.

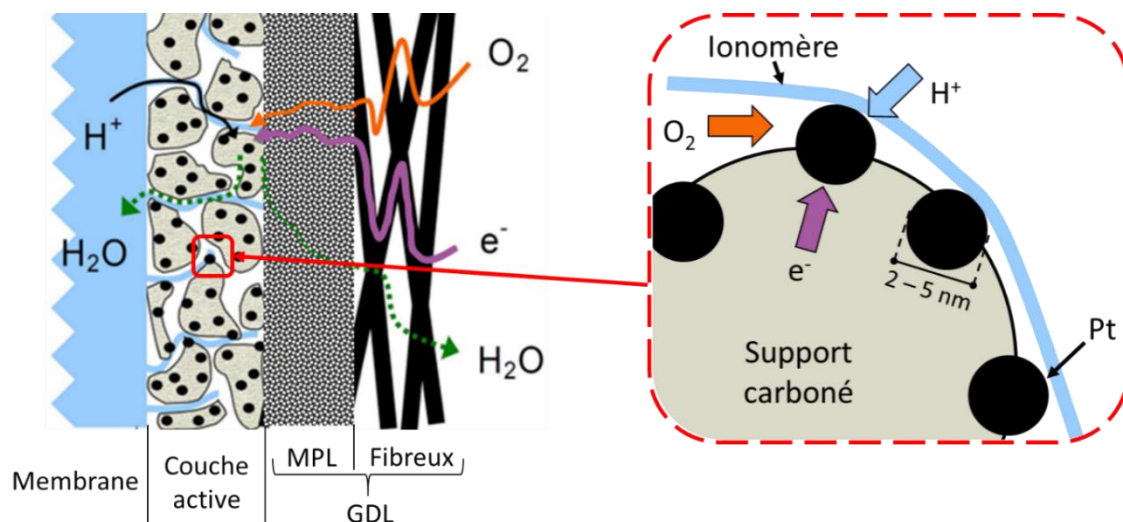


Figure 8 : Représentation d'une couche active cathodique contenant un catalyseur à base de platine au sein d'un assemblage membrane électrode

3.2.1 Les catalyseurs

Le catalyseur est un composant critique pour le fonctionnement de la pile. En effet, son activité catalytique et sa durabilité ont un impact direct sur les performances et la durée de vie d'une PEMFC. Sa nature définit les pertes dues à la surtension d'activation discutée en partie 2. Le catalyseur le plus utilisé pour l'application PEMFC est composé de nanoparticules de platine déposées sur des nanoparticules de carbone. Cependant des limitations associées à l'utilisation du platine amènent à chercher d'autres solutions.

3.2.1.1 Les catalyseurs à base de platine

Le platine est un matériau rare et cher et chaque atome à la surface d'une particule peut être utilisé comme site catalytique pour activer les réactions d'oxydoréduction[45]. Afin de maximiser la surface de platine et donc le nombre de sites réactionnels, il est utilisé sous forme de nanoparticules. Les

particules de platine sont le plus souvent sphériques et plus le diamètre d'une sphère est petit, plus son rapport surface/volume est grand. Pour le cas de l'ORR, réaction limitante de la PEMFC, une taille optimale des nanoparticules de platine a pu être déterminée. Cet optimum est de 3 nm de diamètre. Pour des tailles inférieures, la perte d'activité surfacique du catalyseur pour l'ORR est plus grande que le gain de surface de la particule[46]. Ainsi, pour la plupart des catalyseurs commerciaux, le diamètre des particules de platine est compris entre 2 et 5 nm.

Les nanoparticules de platine sont déposées sur des particules de carbone qui ont un rôle de conducteur électronique. Padgett et al[47] ont montré que le support carboné du catalyseur régit aussi la porosité de la couche active. La taille et la forme des particules de carbone ont un effet sur l'espacement entre elles et de ce fait sur la porosité. La mise en œuvre de la couche active peut aussi avoir un impact sur sa structure poreuse[48] et la porosité intrinsèque des particules de carbone peut également contribuer à la porosité totale de manière non négligeable. Satake et al[22] ont montré que la structure du support carboné avait un rôle important pour la diffusion de l'oxygène au travers de la couche active. Le support carboné est donc un élément essentiel à prendre en compte dans le design d'un catalyseur.

Bien qu'il présente les meilleures propriétés pour être utilisé en tant que catalyseur, le platine est un matériau critique en terme de coût, d'impact environnemental et sociétal. Sa quantité sur terre est limitée et il provient en grande majorité d'Afrique du sud[49]. Sa rareté et sa provenance limitée le rendent cher et peuvent aussi poser des problèmes d'approvisionnement. De surcroit, la plus grande partie de l'impact environnemental de la fabrication d'une PEMFC est due à l'extraction et la mise en forme du platine[50], [51].

Afin de mettre en place une commercialisation à grande échelle de la PEMFC, cette technologie doit être moins dépendante d'une ressource aussi critique que le platine. Comme discuté précédemment, l'électrode limitante dans la pile est la cathode qui contient en général 3 à 5 fois plus de platine que celle de l'anode[52]. La cathode est donc le levier principal pour diminuer la quantité de platine dans les PEMFCs[53]. Deux grands axes de recherche sont suivis pour pallier à cette problématique :

- Diminuer la quantité de platine dans la couche active cathodique
- Remplacer le platine de la couche active cathodique par un autre matériau moins critique et moins cher

Les particules de platine offrent une grande quantité de sites actifs en surface mais tous les sites disponibles ne sont pas forcément des « points triples » c.-à-d. qu'ils ne sont pas tous alimentés en protons, en gaz et en électrons. En effet, certaines particules de platine peuvent être :

- déconnectées du réseau d'ionomère,
- au contraire recouvertes par trop d'ionomère limitant la diffusion de l'oxygène[22], [54],
- isolées électriquement,
- difficilement accessibles aux gaz

Eviter ces phénomènes permettrait de diminuer la quantité de platine dans la couche active en garantissant des performances similaires. Il est donc important de maîtriser la structure, la composition et la répartition des composants dans la couche active.

Pour remplacer le platine dans la cathode, il faut trouver un autre matériau moins critique capable d'activer la réaction de réduction de l'oxygène. Trouver un remplaçant durable et performant n'est pas chose aisée mais de nombreuses études sont menées sur le sujet[55]. En effet, l'utilisation d'un matériau sans platine à la cathode pourrait permettre de diviser par 4 la quantité de platine totale de la PEMFC[52].

3.2.1.2 Les voies explorées pour diminuer ou remplacer le platine

De nombreuses recherches sont menées sur le développement de solutions pour remplacer le platine ou en diminuer la teneur dans la cathode. Pour ce faire, plusieurs pistes apparaissent dans la littérature allant de nouvelles architectures de catalyseur platiné à l'utilisation de catalyseurs sans platine[56]–[58].

Une voie largement explorée dans la littérature est de modifier la structure du catalyseur de platine pour maximiser sa surface en utilisant le moins de matière possible. Dubau et al[59] ont, par exemple, réalisé des particules de platine creuses. Cette solution permet l'obtention d'une surface développée bien plus importante que pour des sphères et de ce fait d'augmenter le nombre de sites actifs pour une même quantité de platine. Une autre stratégie explorée est le dépôt d'une monocouche de platine à la surface de particules de métaux moins nobles comme le palladium par exemple[53], [60], [61]. Ces solutions permettent d'obtenir une grande surface de platine et donc de garantir le même nombre de sites actifs tout en réduisant sa quantité. Cependant, ce type de catalyseur doit encore faire ces preuves en durabilité. Une autre stratégie étudiée se base sur les alliages de platine avec des métaux de transition. Des alliages avec le cuivre[62], le cobalt[63] ou le nickel[64] ont été testés en tant que catalyseur. Ils présentent une meilleure activité catalytique que le platine seul et de ce fait permettent de diminuer la quantité de catalyseur dans les électrodes pour garantir les mêmes performances[21], [65], [66]. Néanmoins, ces alliages ont une moins bonne durabilité que le platine seul[67].

Bien que ces stratégies permettent de diminuer la quantité de platine utilisée dans les couches actives tout en garantissant de bonnes performances, le développement de ces catalyseurs reste dépendant du platine et, pour certains, de métaux de transition pouvant poser des problèmes sociétaux et

environnementaux supplémentaires. Une autre voie de développement consiste donc à substituer le platine à la cathode par un autre matériau. Ces catalyseurs, ne contenant pas de platine ou de matériaux critiques, sont appelés « catalyseurs non nobles » dans la littérature.

Les oxydes métalliques ont été étudiés comme possibles candidats pour remplacer le platine dans la cathode[68]. Ces matériaux présentent une grande stabilité mais leur activité en milieu acide n'est pas suffisante pour une application PEMFC. Cependant, leur stabilité permet de les envisager comme support de catalyseur[69], [70]. Un autre candidat pouvant se substituer au platine dans la couche active cathodique est le carbone fonctionnalisé avec des structures macrocycliques azotées contenant des métaux de transitions appelé M-N-C. Ces catalyseurs se présentent sous la forme de particules de carbone contenant des structures M-N-C dans leur matrice carbonée. Ces structures ont montré une bonne activité pour l'ORR[71]. De plus, il a été démontré qu'une pyrolyse de ces catalyseurs à une température supérieure à 500°C permet d'améliorer leur stabilité et leur activité ce qui les rend d'autant plus compétitifs pour l'application PEMFC[72]. Parmi les différents métaux de transition testés pour ces structures, le fer est celui permettant d'obtenir le catalyseur le plus performant et durable[73]. Le catalyseur à base de Fe-N-C est donc le plus prometteur pour remplacer le platine à la cathode et assurer l'activation de l'ORR. La structure Fe-N-C au sein d'une matrice carbonée est représentée en Figure 9. Chacun des sites contenant cette structure peut permettre l'activation de la réaction de réduction de l'oxygène. L'utilisation d'un catalyseur Fe-N-C permettrait ainsi une diminution significative du coût de la PEMFC.

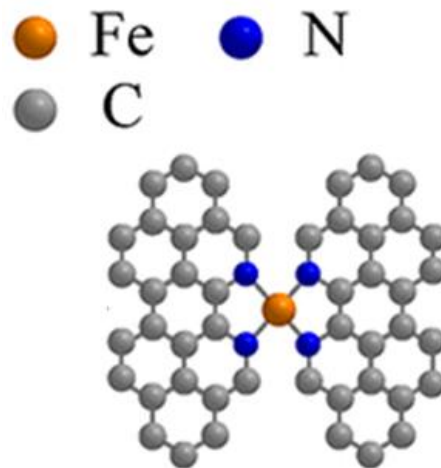


Figure 9 : Représentation de la structure Fe-N-C au sein d'une matrice carbonée

3.2.1.3 Les catalyseurs Fe-N-C

Les catalyseurs à base de Fe-N-C sont prometteurs mais de nombreuses avancées sont encore nécessaires pour comprendre le mécanisme réactionnel de l'ORR au sein de ces structures. En effet, la réaction de réduction de l'oxygène par la structure Fe-N-C n'est pas parfaitement identifiée et

comprise. De nombreuses études [74]–[77] ont mis en avant que ce type de structure effectue l'ORR par un mécanisme à 2 électrons alors que le platine met en jeu 4 électrons. Le mécanisme à 2 électrons conduit à la production de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par la réduction de l'oxygène. Dans le cas où le H_2O_2 n'est pas réduit à son tour pour former de l'eau, il contribue à la dégradation du catalyseur et de l'ionomère[78]. Les mécanismes réactionnels de l'ORR mettant en jeu 2 et 4 électrons sont présentés en Figure 10.

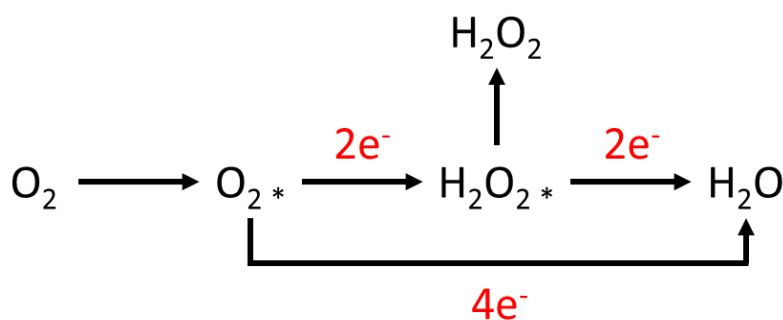


Figure 10 : Mécanisme réactionnel de l'ORR. Les espèces indiquées avec * sont adsorbées sur le catalyseur. Figure reprise de la thèse de Roiron[79]

Bien que les catalyseurs Fe-N-C semblent être une alternative intéressante pour remplacer le platine de la cathode, de nombreux challenges doivent être surmontés pour envisager leur utilisation notamment au niveau de la densité de sites actifs et de la durabilité.

De nombreuses recherches sont menées dans l'optique d'augmenter la densité de sites actifs pour concevoir des catalyseurs Fe-N-C plus performants[55], [58], [80]. Ces catalyseurs ne peuvent pas être abordés de la même manière qu'un catalyseur à base de platine. En effet, pour les catalyseurs Pt/C, les particules de platine sont déposées à la surface d'un support carboné alors que les sites actifs de Fe-N-C font partie intégrante de la matrice carbonée du catalyseur. De plus, l'activité de ces sites actifs dépend de l'environnement électronique du carbone. De ce fait, contrairement aux catalyseur platinés où chaque atome en surface des particules est considéré comme un site actif[45], la synthèse d'un catalyseur Fe-N-C doit prendre en compte la structure du support carboné afin de maximiser le nombre de sites actifs accessibles[81]–[83].

La densité des sites actifs de Fe-N-C est inférieure à celle des particules de platine et de ce fait, une couche active réalisée avec ce catalyseur doit être plus épaisse. Classiquement les chargements visés dans ces couches sont de l'ordre de 2 à 4 $\text{mg}_{\text{catalyseur}}/\text{cm}^2$ [84]. Les épaisseurs importantes de ces couches actives peuvent entraîner des problématiques de diffusion de la matière en son sein et le matériau carboné dans lequel les sites actifs Fe-N-C sont intégrés doit favoriser la circulation des gaz réactifs et de l'eau[85], [86].

La deuxième problématique à adresser pour les catalyseurs Fe-N-C est l'amélioration de leur durabilité qui est faible en comparaison du platine. Les causes de ces dégradations sont multiples. Un fonctionnement à un potentiel supérieur à 0.9V d'une pile intégrant ce catalyseur en matériau de cathode entraîne une oxydation du carbone et détruit les sites actifs Fe-N-C[87]. Une autre cause pouvant entraîner cette oxydation est la présence d'oxygène pouvant rester après purge de la cathode après arrêt de la pile[88]. Comme discuté précédemment, la présence de peroxyde d'hydrogène du fait du mécanisme réactionnel à 2 électrons peut aussi induire une oxydation du carbone lors du fonctionnement[78], [89]. Les phénomènes d'oxydation du carbone entraînent une dégradation importante du catalyseur et semblent être accélérés par la présence de fer cristallin[90]. Les mécanismes de dégradation des catalyseurs Fe-N-C constatés durant le fonctionnement en pile ne sont pas tous clairement identifiés. En plus des dégradations en cours de fonctionnement, Santos et al[91] ont observé que les catalyseurs de type Fe-N-C nécessitent après synthèse un stockage sous atmosphère contrôlée. En effet, il semble que si le stockage n'est pas réalisé dans une atmosphère sèche et sans oxygène, le fer dans ces catalyseurs peut s'oxyder et ainsi réduire le nombre de sites actifs.

Une majeure partie des études menées sur les catalyseurs Fe-N-C est réalisée avec des montages à 3 électrodes qui permettent de caractériser des catalyseurs mais ne sont pas vraiment représentatifs du fonctionnement en pile[92]. Néanmoins quelques études ont intégré ce catalyseur dans des couches actives[93]–[98]. Du fait du peu d'études sur l'intégration de catalyseur Fe-N-C en pile, l'impact de la composition de la couche active ou du procédé de fabrication de l'AME sur les performances restent mal compris. Stariha et al[99] ont travaillé sur l'optimisation de la composition d'une couche active intégrant un catalyseur Fe-N-C. Ils montrent que la quantité d'ionomère a un impact sur les performances, pour une quantité d'ionomère trop importante, les performances de la couche active diminuent car la conduction électrique en son sein devient limitante. Pour pallier à ce phénomène, les auteurs ont ajouté des nanoparticules de carbone qui assurent une plus grande percolation électrique dans la couche active. L'intégration des catalyseurs Fe-N-C nécessite de réaliser des couches actives épaisses ce qui contraint leur fabrication. Yin et al[100] ont montré que l'utilisation de méthodes impliquant un pressage à chaud pour réaliser des AMEs avec des couches épaisses diminue les performances obtenues.

Toutes ces études ont montré que le catalyseur Fe-N-C est un candidat intéressant pour remplacer le platine à la cathode. Toutefois, de nombreuses améliorations sont nécessaires pour envisager son intégration dans les PEMFCs pour une commercialisation à grande échelle. Il existe quand même une référence commerciale de ce type de catalyseur : Pajarito[101].

Le catalyseur est un élément essentiel pour la couche active et il impacte directement les performances et la durabilité des PEMFC. Bien que celui-ci soit au cœur de beaucoup de recherches pour améliorer les performances, la durabilité et le coût des PEMFCs, un autre matériau a une importance de taille : l'ionomère.

3.2.2 L'ionomère dans la couche active

L'ionomère joue un rôle essentiel dans la couche active[102]. En plus de sa fonction de liant mécanique, il régit la conduction des protons, la prise en eau de la couche et impacte la diffusion des gaz. Par exemple si l'ionomère recouvre des sites actifs de platine avec des couches trop épaisses, il va grandement limiter leur accessibilité aux gaz[22], [54]. Ses propriétés de transport des protons et de perméabilité aux gaz sont aussi importantes dans la couche active que dans la membrane. L'ionomère est donc un composant tout aussi critique que le catalyseur.

3.2.2.1 La structure de l'ionomère dans la couche active

La structure de l'ionomère dans la couche active impacte fortement ses propriétés et a donc fait l'objet de nombreuses recherches. Cependant, le caractériser au sein d'une électrode est compliqué. En effet, les couches actives sont des matériaux composites complexes et poreux et la structure de l'ionomère présente des tailles caractéristiques entre l'échelle du nanomètre et du micromètre.

Lopez-Haro et al[103] ont fait de la microscopie électronique à transmission (TEM) sur une couche active modèle contenant uniquement du noir de carbone et de l'ionomère. A l'aide d'une reconstruction 3D de la structure observée, ils ont montré que l'ionomère forme un film fin réparti de manière hétérogène à la surface des particules de carbone. L'épaisseur estimée par les auteurs pour ce film est aux alentours de 7,5 nm. Guetaz et al[43] ont confirmé ce résultat et ont montré que l'ionomère forme aussi des films fins à la surface d'un catalyseur contenant des particules de platine. Par la suite, une étude TEM menée sur des couches actives réalisées avec différents catalyseurs a montré que l'homogénéité de la dispersion de l'ionomère est impactée par la nature du support carboné[44]. Les auteurs ont confirmé la dispersion de l'ionomère sous forme de film fin dans une couche active et ont estimé son épaisseur aux alentours de 2nm.

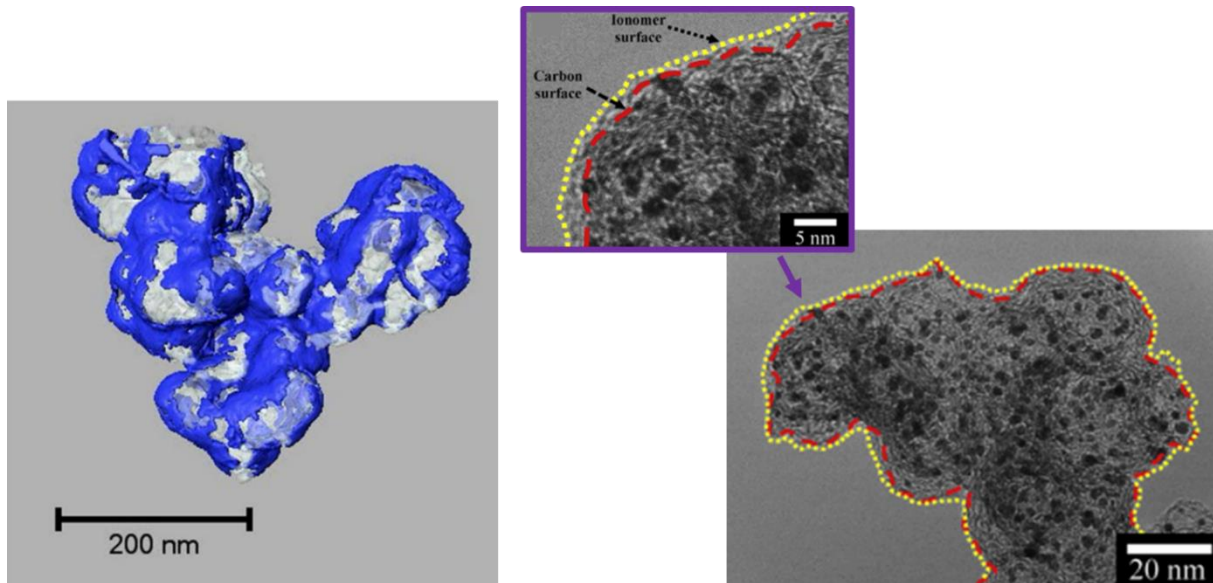


Figure 11 : A gauche, reconstruction 3D de la structure ionomère / noir de carbone. Figure reprise la publication de Guetaz et al[43] ; A droite, Images TEM d'ionomère autour d'un catalyseur Pt/C avec du noir de carbone pour support carboné. Figure reprise et adaptée depuis la publication de Park et al[44]

D'autres méthodes que le TEM ont été utilisées pour caractériser l'ionomère dans la couche active. Koizumi et al[104] ont étudié par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) une couche active hydratée à saturation en eau. Ils ont ainsi montré que l'ionomère dans la couche active est sous forme de films fins et son épaisseur hydratée à saturation a été estimée à 5nm. Morawietz et al[41], [42] ont quant à eux utilisé de la microscopie à force atomique (AFM) pour caractériser l'ionomère dans une couche active en fonction de l'humidité relative (HR) et de la température à laquelle elle est équilibrée. Les auteurs ont montré que l'ionomère est en partie sous forme de films fins hétérogènes avec une épaisseur comprise entre 4 et 20 nm selon les zones sondées et en partie sous forme d'agrégats de plusieurs centaines de nanomètres. Ils ont mis en avant que le film d'ionomère gonfle avec l'augmentation de l'humidité relative (HR) en passant de 6 nm en moyenne pour 30% HR à 8 nm pour 80% HR. Ces travaux ont aussi montré le gonflement du film d'ionomère avec l'augmentation température.

Les précédentes études montrent que l'ionomère peut prendre la forme de films fins ou d'agrégats dans les couches actives. Il a été mis en avant que les films fins peuvent s'hydrater et gonfler comme le ferait une membrane. Ainsi l'eau prendrait place dans les domaines hydrophiles à l'intérieur de ces films qui auraient une structure similaire à celle des membranes. Toutefois, cette hypothèse n'est pas la seule explorée dans la littérature. Chabot et al[35] ont utilisé le SANS pour caractériser l'ionomère dans des couches actives équilibrées à différentes humidités relatives et réalisées avec des procédés ou des catalyseurs différents. Dans cette étude, les auteurs ont montré que l'ionomère se trouve sous forme d'agrégats de taille supérieure à 50 nm dans les porosités de la couche active et / ou sous forme de films fins à la surface du catalyseur. L'épaisseur de ces films a été estimée aux alentours de 2,5 nm.

Ces travaux ont mis en avant que le procédé de fabrication de la couche active impacte la dispersion de l'ionomère. En effet, lorsque l'ionomère est mal dispersé, il forme majoritairement des agrégats en volume. Les auteurs ont alors démontré que les agrégats d'ionomère ont une structure et une prise en eau similaire à celle de la membrane et présentent donc une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Ces travaux ont aussi montré que lorsque l'ionomère est bien dispersé, il forme en majorité des films fins. Les auteurs ont étudié l'évolution de cette structure avec l'humidité relative et ont montré que lors de sa prise en eau, ce n'est pas l'ionomère qui gonfle, mais l'eau s'absorberait plutôt à l'interface entre le carbone et l'ionomère ou dans les porosités et à la surface du carbone. En effet, lorsque le film d'ionomère présente une épaisseur de l'ordre de grandeur d'un ruban hydrophobe observé dans une membrane, il ne peut pas présenter de domaines hydrophiles en son sein.

Ainsi il a été montré dans la littérature que l'ionomère dans la couche active pouvait se trouver sous forme d'agrégats de taille supérieure à 50 nm ou sous forme de films fins hétérogènes à la surface du catalyseur avec une épaisseur comprise entre 2 et 20 nm. Les couches actives contiennent en général ces 2 types de structure mais la qualité de la dispersion de l'ionomère et la nature du carbone impactent celle qui sera majoritaire. Les agrégats présentent une structure et des propriétés similaires aux membranes. Cependant, les films fins qui jouent un rôle important pour la conduction des protons semblent présenter une structure et donc des propriétés différentes.

3.2.2.2 Les propriétés des films fins

Les propriétés de transports des films fins sont très importantes. En effet, ils participent à la conduction des protons au sein de la couche active. De plus, ils peuvent induire des limitations à la diffusion des gaz s'ils recouvrent des particules de platine.

Paul et al[105] ont étudié le comportement de films fins de Nafion déposés sur un substrat de silice. Ils ont montré que la conductivité protonique d'un film fin d'ionomère dépend de son épaisseur, de son hydratation et de sa température. Ce phénomène est présenté en Figure 12. Moins le film est épais et plus sa conductivité protonique est faible à une température et une humidité relative fixée. Pour des films fins, comme dans une membrane, la conductivité protonique augmente avec l'humidité et la température. Toutefois, les variations observées pour des films fins sont plus faibles que dans le cas d'une membrane Nafion.

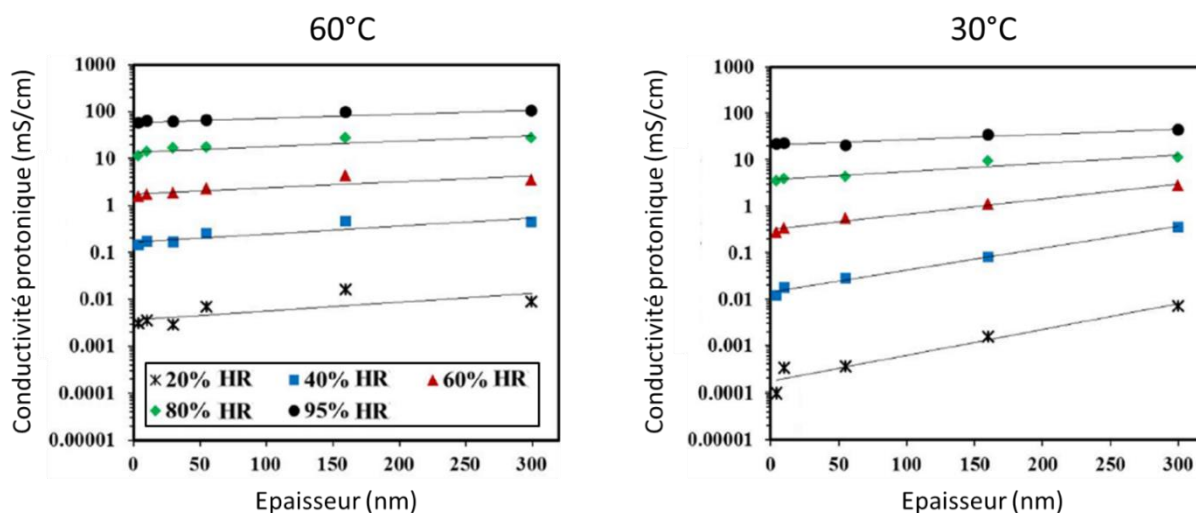


Figure 12 : Conductivité protonique de films fins d'ionomère équilibrés à différentes HR en fonction de leur épaisseur. A gauche à 60°C et à droite à 30°C. Figure reprise et adaptée depuis la publication de Paul et al[105]

Kudo et al[106] ont étudié la perméabilité à l'oxygène de films fins de Nafion de différentes épaisseurs comprises entre 20 et 100 nm. Ces films ont été déposés sur une électrode de platine. Les auteurs ont montré que plus le film est fin et moins il est perméable à l'oxygène. Ils ont aussi montré que, comme dans le cas d'une membrane, la perméabilité à l'oxygène d'un film fin augmente avec la température et son hydratation.

Ainsi, dans la littérature, bien que les tendances avec l'humidité et la température semblent similaires, la conductivité protonique et la perméabilité aux gaz des films fins sont plus faibles que pour les membranes. Ces différences de propriétés ont été assignées à de différences structurales.

Kusoglu et al[27] a étudié la prise en eau et la structure de films fins d'ionomère de plusieurs épaisseurs comprises entre 20 et 100 nm. Ces films ont été réalisés avec des ionomères présentant des masses équivalentes différentes et ont été déposés sur un substrat de silice. Ils montrent que la membrane prend trois fois plus d'eau que les films fins. Cette différence de propriété entre les membranes et les films fins est attribuée aux interactions entre le substrat et l'ionomère. En effet, cette interaction impacte et modifie l'organisation de l'ionomère sur une épaisseur de 20 nm. Pour une épaisseur allant jusqu'à 50 nm, les propriétés des films fins sont fortement impactées par les interactions avec le substrat. L'impact de ces interactions diminue jusqu'à une épaisseur de 100 nm. Enfin pour les films plus épais que 100 nm, les propriétés et la structure se rapprochent de celles des membranes. Ainsi, la structure de l'ionomère dans les films fins n'est pas la même que dans les membranes et dépend des interactions avec le substrat sur lequel il est déposé. En effet, Wood et al[107] ont montré que le matériau utilisé en tant que substrat impacte la structure de l'ionomère à l'interface.

Ces études ainsi que les revues de DeCaluwe et al[108] et de Woo et al[109] ont mis en avant et discuté des différences de propriétés et de structure entre les membranes et les films fins d'ionomère. Cependant, les structures étudiées sont des structures modèles et il n'est pas garanti que les propriétés de l'ionomère au sein de la couche active soient les mêmes. De plus, la conduction des protons n'est pas assurée seulement par l'ionomère mais aussi par l'eau dans la couche active. L'eau peut se trouver dans l'ionomère, à l'interface ionomère/carbone ou dans les porosités et à la surface du carbone. De ce fait, pour comprendre les propriétés de transport des couches actives, il faut les prendre dans leur ensemble.

4 Mise en œuvre de l'assemblage membrane électrodes

Dans le cadre de cette thèse, les études se sont portées majoritairement sur la mise en œuvre des couches actives et les procédés d'assemblage de l'AME. La première étape pour obtenir l'AME est de réaliser des couches actives.

4.1 Mise en œuvre de la couche active

La couche active est une couche fine et complexe. Dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur à base de platine, son épaisseur est de l'ordre de 2 à 20 μm . Lorsqu'un catalyseur non-noble est intégré, la couche présente un chargement et une épaisseur plus importante. Cette épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines à la centaine de micromètres.

Le plus souvent, la couche active est obtenue par dépôt puis séchage d'une encre catalytique sur un substrat temporaire. Cette encre contient l'ionomère et le catalyseur dispersés dans un ou plusieurs solvants. Le type de solvant utilisé impacte la structure et les performances de la couche active[110]–[113], mais tous les travaux présentés dans la littérature n'aboutissent pas aux mêmes conclusions. En effet, aucune caractéristique intrinsèque à chaque solvant ne semble être associée clairement à un effet sur la couche active. De plus, il a été montré dans la littérature, que le solvant a aussi un effet sur la nanostructure de l'ionomère[34], [114]–[118]. Le solvant représente donc un paramètre important mais non maîtrisé sur la fabrication des couches actives.

Un autre paramètre de la formulation de l'encre qui a une importance déterminante sur les performances de la PEMFC est sa composition, notamment la quantité d'ionomère dans l'encre et donc dans la couche active impacte les propriétés de transport en son sein[119]–[123]. La proportion d'ionomère dans la couche active est en général appelée « ratio I/C ». Ce ratio désigne le rapport de la masse d'ionomère par rapport à la masse de carbone dans la couche active. Il a été mis en avant dans la littérature, que pour un ratio I/C trop faible, le volume d'ionomère dans la couche active ne permet pas de créer un réseau de conduction protonique suffisant et ainsi la résistance au transport des

protons est limitante pour les performances. Ces travaux ont aussi montré que si le ratio I/C est trop important, l'ionomère, peu perméable au gaz, peut devenir une barrière au passage des gaz et entraîner des limitations à leur diffusion dans la couche active[124]. Ainsi, le ratio I/C présente un optimum pour maximiser les performances d'une PEMFC. Dans la littérature, cet optimum est trouvé par une méthode d'essais-erreurs. De plus, il semble qu'il diffère selon la nature des matériaux, du solvant et du procédé de dispersion de l'encre. Une plus grande compréhension des liens existant entre le ratio I/C, la structure de l'ionomère et les performances est nécessaire pour optimiser plus facilement la couche active.

La méthode de dispersion de l'encre catalytique semble elle aussi avoir un impact sur la structure et donc les performances d'une couche active[35], [125]–[128]. L'encre, une fois dispersée, est déposée sur un substrat. Plusieurs méthodes de dépôts existent. Les principales méthodes employées dans la littérature sont l'enduction et le « spray coating ». Le principe de ces méthodes de dépôt sont représentés en Figure 14. La plupart des publications utilisent ces méthodes à l'échelle du laboratoire et une mise à l'échelle de ces techniques pour aller vers une production industrielle est facilement réalisable.

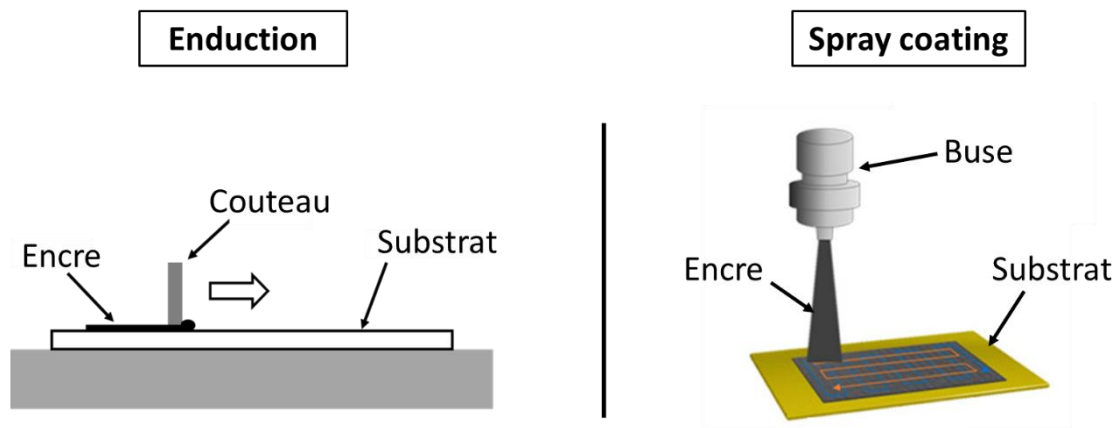


Figure 14 : Représentation de la méthode d'enduction à gauche et de la méthode de spray coating à droite. La figure de droite est reprise et adaptée depuis l'article de Turtayeva et al[129]

L'enduction[48] consiste à étaler l'encre sur un substrat par l'avancée d'un couteau ou d'une barre. La hauteur du couteau ou de la barre définit l'épaisseur du dépôt. Une autre méthode de dépôt avec un fonctionnement proche de l'enduction est de plus en plus rependue dans la littérature : le « slot die »[130]. Ce procédé permet notamment un approvisionnement en continu de l'encre durant le dépôt.

Le « spray coating »[129], [131]–[133] est une méthode utilisant des encres très diluées. Deux principaux type de spray coating existent. Pour le premier, l'encre est projetée sur le substrat de dépôt par un jet de gaz comprimé[132], [133]. Pour le deuxième, une goutte d'encre est formée à la pointe

d'un support qui est le plus souvent une aiguille ou une tige. La goutte est ensuite projetée vers le substrat par une vibration ultrasonique de son support accompagnée d'un jet de gaz[129], [131].

La méthode de dépôt de l'encre catalytique semble avoir un impact significatif sur la structure et les performances des couches actives[48], [134], [135]. Lee et al[136] ont montré que la méthode de dépôt utilisée définit la morphologie de la couche obtenue et en particulier sa porosité. Des travaux dans la littérature ont souligné les interactions existant entre la morphologie et les performances de la couche active[124], [137]. Le procédé de dépôt de l'encre catalytique doit être maîtrisé pour optimiser les couches actives. De plus, un mauvais contrôle peut entraîner non seulement des variations d'épaisseur le long de la couche active mais aussi la présence de défauts comme des fissures, des agglomérats d'ionomère et de catalyseur de plusieurs micromètres[138]. Aujourd'hui, l'impact de ce genre de défauts n'est pas clairement établi dans la littérature mais il y a beaucoup d'hypothèses de nuisance sur la durabilité de la PEMFC.

4.2 Méthode d'assemblage de l'AME

Il existe 3 principaux procédés d'assemblage de la membrane avec les couches actives et les GDLs pour réaliser l'AME. Ces procédés sont représentés en Figure 15.

- Le CCB pour « catalyst coated backing ». Cette méthode d'assemblage consiste à déposer la couche active sur la GDL pour obtenir ce que l'on appelle la GDE (Gaz Diffusion Electrode). Le principal défaut de cette méthode provient de l'application de l'encre catalytique directement sur la GDL. Cette dernière est un substrat poreux et, de ce fait, les couches actives réalisées par ce procédé présentent souvent une épaisseur irrégulière. La membrane est placée entre deux GDEs puis, le plus souvent, une étape de pressage à chaud est appliquée au montage.
- Le CCM (pour « catalyst coated membrane ») directe consiste à déposer l'encre catalytique directement sur la membrane. L'ensemble couche active membrane est aussi appelé CCM. Le principal inconvénient de cette méthode est que la membrane est en contact avec le solvant de l'encre. Comme discuté en partie 3.1, l'ionomère gonfle en présence d'eau, mais il interagit et absorbe d'autres solvants[34], [114]–[118]. De ce fait, lors du dépôt la membrane gonfle et après séchage, le plus souvent, la CCM est déformée ou ondulée et les couches actives présentent de nombreuses fissures[139]. Les GDLs sont ensuite placées de chaque côté de la CCM pour former l'AME en intégrant ou non une étape de pressage à chaud.
- Le « CCM par transfert » est un procédé permettant d'obtenir un CCM sans appliquer de l'encre directement sur la membrane. L'encre est déposée sur un substrat inerte et peu

adhérent qui est en général un film de PTFE. Après séchage, la couche active est transférée de ce substrat vers la membrane par une étape de pressage à chaud. Il est possible de transférer simultanément l'anode et la cathode sur la membrane. Puis, tout comme pour le procédé de CCM directe, les GDLs peuvent être ajoutées avec ou sans pressage à chaud. Ce procédé ajoute une étape dans la fabrication et semble donc plus coûteux à mettre en place [140]. Cependant, les couches actives transférées sont mieux contrôlées et la membrane n'est pas altérée par un solvant.

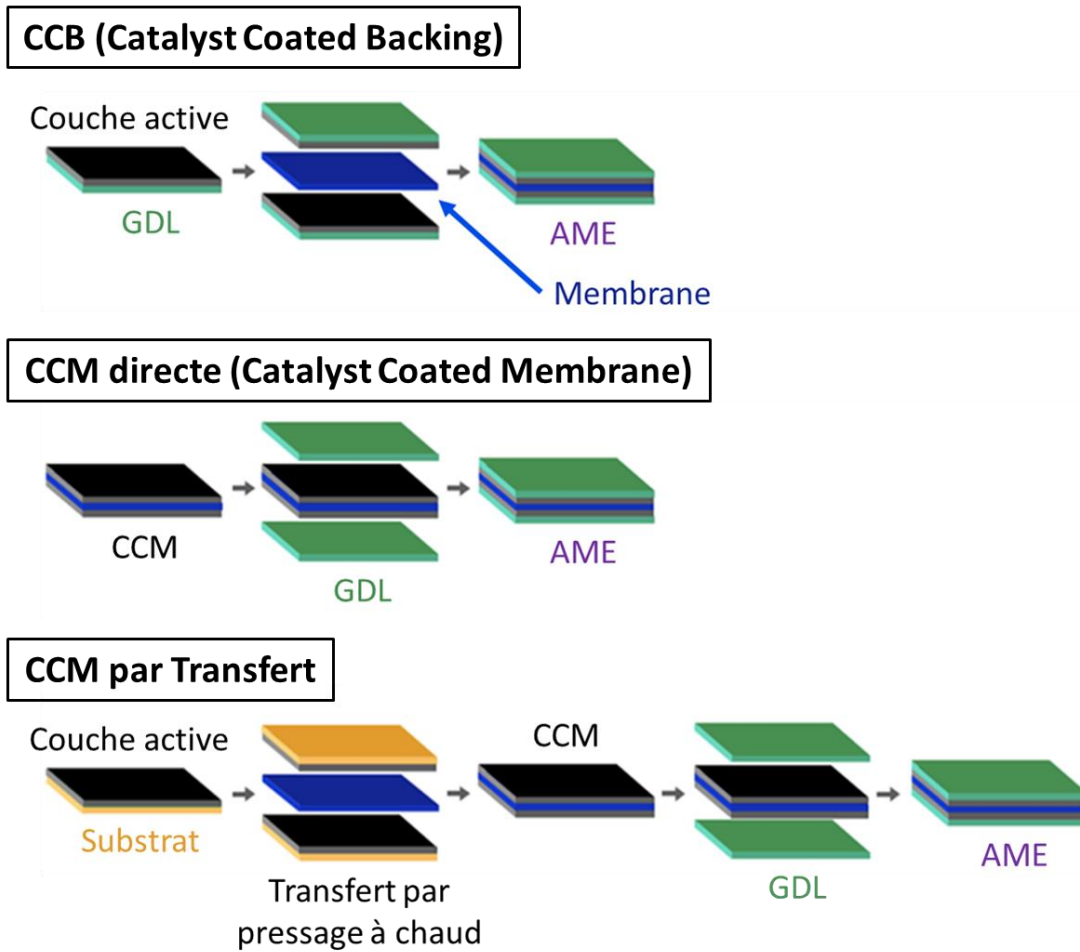


Figure 15 : Méthode d'assemblage de l'AME. Figure reprise et adaptée de la publication de Toudret et al[141]

Le procédé d'assemblage de l'AME a un impact sur la structure des composants et sur les performances de la pile. Cependant, les liens procédés/performances n'ont pas clairement été établis. Néanmoins, il a été mis en avant dans la littérature que les procédés CCM permettent de réduire les résistances de contact entre la membrane et les couches actives et d'améliorer la conduction protonique dans les électrodes[139], [142]–[144]. Bien que davantage de publications semblent suggérer que les procédés CCM permettent d'obtenir de meilleures performances que le procédé CCB, ce n'est pas toujours le cas. Par exemple, Liang et al[145] ont montré que dans le cas de couches actives fortement chargées

en platine ($> 0,3 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$), le procédé de CCB permet d'avoir des performances similaires ou supérieures à celles des CCM. De plus, des méthodes pour améliorer l'interface entre la couche active et la membrane, qui semble être le facteur limitant pour le CCB, ont aussi été publiées. Par exemple, Mauger et al[142] ont déposé une couche d'ionomère par spray coating à la surface de GDEs avant de les assembler avec la membrane. Cette méthode a permis d'obtenir des performances similaires à celles obtenues par le procédé de CCM.

Ainsi, la tendance globale de la littérature tend à dire que les procédés CCM permettent d'obtenir de meilleures performances que le procédé CCB. De plus, du fait des interactions entre l'encre et la membrane, le procédé CCM par transfert est le plus simple à mettre en place et est le plus représenté dans la littérature.

5 Résumé

Dans le contexte écologique actuel il semble important de trouver des solutions efficaces et décarbonées pour stocker l'énergie électrique. L'hydrogène est un vecteur de stockage permettant de répondre à cette problématique à condition que sa production soit assurée par l'électrolyse de l'eau en utilisant une source d'énergie verte. L'hydrogène peut ensuite être converti en énergie électrique par une pile à combustible. La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est la plus répandue sur le marché. La PEMFC fonctionne à moyenne température ($\approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$) et permet de produire un courant électrique, de la chaleur et de l'eau à partir des réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène.

Une PEMFC se compose de cellules individuelles connectées en série pour former un « stack ». Une cellule individuelle contient un assemblage membrane électrode (AME) placé entre deux plaques bipolaires ou mono polaires permettant la circulation des gaz, d'un liquide de refroidissement et des électrons. L'AME ou « cœur de pile » est composé d'un électrolyte solide, la membrane, séparant les électrodes d'anode et de cathode. L'anode et la cathode sont toutes deux composées d'une couche active, siège des réactions électrochimiques recouverte d'une couche de diffusion de gaz (GDL). La GDL est placée au contact de la couche active et homogénéise la distribution des gaz sur toute la surface de l'électrode. La GDL assure également le transport des électrons, de la chaleur et de l'eau produite par la PEMFC.

La membrane est un composant clé pour le fonctionnement de la PEMFC. Les propriétés de transport de la membrane ont un impact fort sur les performances de la pile. C'est un conducteur de protons, une barrière au passage des gaz et un isolant électrique. Elle est constituée d'un polymère ionique appelé ionomère. Le type d'ionomère le plus couramment utilisé pour les PEMFC est l'acide sulfonique

perfluoré (PFSA), qui se compose d'un squelette hydrophobe perfluoré (similaire au PTFE) et de chaînes latérales hydrophiles contenant des groupes d'acide sulfonique. Ce matériau présente une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Des domaines hydrophobes composés de squelettes fluorés agrégés sous forme de rubans de 2 à 3 nm d'épaisseur sont séparés par des domaines hydrophiles contenant des groupes sulfoniques et des molécules d'eau. Les domaines hydrophiles doivent percoler dans la membrane ce qui garantit la conduction protonique. Cette dernière dépend donc de la nature de l'ionomère qui compose la membrane, mais aussi de son hydratation et de la température.

Un autre composant de premier plan pour la PEMFC est la couche active. Elle est le centre des réactions électrochimiques et régit les performances, le coût et la durabilité de la pile. L'électrode la plus limitante est la cathode qui concentre donc la majorité des recherches menées sur les couches actives. La couche active est poreuse et composée de particules de catalyseur liées par de l'ionomère. Le catalyseur a pour rôle d'activer les réactions d'oxydoréduction et le platine est le matériau le plus couramment utilisé pour remplir cette fonction. Les particules de catalyseur sont donc en général composées de nanoparticules de platine (2-5 nm) déposées sur des nanoparticules de carbone (30-50 nm). Le platine est un matériau rare et cher donc de nombreux travaux sont menés dans le but d'en limiter la quantité voire de le remplacer. Le candidat le plus prometteur pour se substituer au platine et assurer la réduction de l'oxygène dans la cathode est le carbone fonctionnalisé par des structures Fe-N-C. Les catalyseurs Fe-N-C présentent des performances intéressantes mais inférieures à celles obtenues avec le platine. De plus, leur faible durabilité est une barrière supplémentaire à leur intégration aux PEMFC.

De son côté, en plus d'avoir un rôle de liant, l'ionomère régit les propriétés de transport au sein de la couche. Il peut être sous forme d'agrégats de taille supérieure à 50 nm ou sous forme de film fin à la surface du catalyseur avec une épaisseur comprise entre 2 et 20 nm. Sa structure dans la couche impacte ses propriétés et donc les performances de la pile.

La couche active est le plus souvent obtenue par le dépôt puis le séchage d'une encre catalytique composée de particules de catalyseur et d'ionomère dispersés dans un ou plusieurs solvants. Le type de solvant et la composition de l'encre impactent la structure et les performances de la PEMFC. Après séchage de la couche active, il existe différents moyens de l'assembler avec la membrane et les GDL pour former l'AME. Le procédé d'assemblage de l'AME a aussi un impact sur les performances de la pile. L'optimisation de tous ces paramètres de mise en œuvre nécessite une meilleure compréhension des liens entre structure et performances.

6 Références

- [1] “Global Warming of 1.5 °C —.” Accessed: Sep. 14, 2023. [Online]. Available: <https://www.ipcc.ch/sr15/>
- [2] “Special Report on Climate Change and Land — IPCC site.” Accessed: Sep. 14, 2023. [Online]. Available: <https://www.ipcc.ch/srccl/>
- [3] “Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate —.” Accessed: Sep. 14, 2023. [Online]. Available: <https://www.ipcc.ch/srocc/>
- [4] “Jean-Marc Jancovici – Articles et études de Jean-Marc Jancovici. Ce conseiller en organisation propose services et connaissances dans les domaines de l’énergie et du climat.” Accessed: Sep. 14, 2023. [Online]. Available: <https://jancovici.com/>
- [5] “Gaz à effet de serre,” *Klimaat | Climat*. Accessed: Sep. 14, 2023. [Online]. Available: <https://climat.be/changements-climatiques/causes/gaz-a-effet-de-serre>
- [6] C. général au développement durable, “Répartition sectorielle des émissions de CO2 dans le monde,” *Chiffres clés du climat 2022*. Accessed: Sep. 14, 2023. [Online]. Available: <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-du-climat-2022/7-repartition-sectorielle-des-emissions-de-co2-dans-le-monde.php>
- [7] notre-environnement, “Les émissions de gaz à effet de serre du secteur des transports,” *notre-environnement*. Accessed: Sep. 14, 2023. [Online]. Available: <http://www.notre-environnement.gouv.fr/themes/climat/les-emissions-de-gaz-a-effet-de-serre-et-l-empreinte-carbone-ressources/article/les-emissions-de-gaz-a-effet-de-serre-du-secteur-des-transports>
- [8] “RTE, le gestionnaire du réseau de transport | RTE.” Accessed: Sep. 14, 2023. [Online]. Available: <https://www.rte-france.com/>
- [9] J. F. Peters, M. Baumann, B. Zimmermann, J. Braun, and M. Weil, “The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters – A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 491–506, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.08.039.
- [10] L. Zhang, H. Zhao, D. P. Wilkinson, X. Sun, and J. Zhang, *Electrochemical Water Electrolysis: Fundamentals and Technologies*. CRC Press, 2020.
- [11] R. O’Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, 2016.
- [12] F. Qureshi *et al.*, “A State-of-The-Art Review on the Latest trends in Hydrogen production, storage, and transportation techniques,” *Fuel*, vol. 340, p. 127574, May 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2023.127574.
- [13] F. Almomani, A. Al-Rababah, M. Tawalbeh, and A. Al-Othman, “A comprehensive review of hydrogen generation by water splitting using 2D nanomaterials: Photo vs electro-catalysis,” *Fuel*, vol. 332, p. 125905, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.fuel.2022.125905.
- [14] S. Dunn, “Hydrogen futures: toward a sustainable energy system,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 3, pp. 235–264, Mar. 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(01)00131-8.
- [15] “Toyota Mirai | Berline Hydrogène 0% d’émissions,” Toyota FR. Accessed: Sep. 17, 2023. [Online]. Available: <https://www.toyota.fr/vehicules-neufs/mirai>
- [16] “NEXO,” Hyundai. Accessed: Sep. 17, 2023. [Online]. Available: <https://www.hyundai.com/fr/fr/modeles/nexo.html>
- [17] B. James, J. Huya-Kouadio, C. Houchins, and D. Desantis, *Final SA 2018 Transportation Fuel Cell Cost Analysis -2020-01-23*. 2018. doi: 10.13140/RG.2.2.12165.99049.
- [18] Y. Yuan, Z. Qu, W. Wang, G. Ren, and B. Hu, “Illustrative Case Study on the Performance and Optimization of Proton Exchange Membrane Fuel Cell,” *ChemEngineering*, vol. 3, no. 1, Art. no. 1, Mar. 2019, doi: 10.3390/chemengineering3010023.
- [19] T. Gaumont, “Résistance protonique d’électrodes de piles à combustible à membrane (PEMFC) : effets de l’humidité et des dégradations,” phdthesis, Université de Lorraine, 2017. Accessed: Nov. 02, 2022. [Online]. Available: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01546366>

- [20] F. Vandenberghe, "Towards a better understanding and modeling of catalyst and catalyst layer operation in Proton Exchange Membrane Fuel Cell," phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2022. Accessed: Aug. 21, 2023. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-04137000>
- [21] C. Wei *et al.*, "Recommended Practices and Benchmark Activity for Hydrogen and Oxygen Electrocatalysis in Water Splitting and Fuel Cells," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 31, p. 1806296, 2019, doi: 10.1002/adma.201806296.
- [22] T. Satake, Y. Tabe, and T. Chikahisa, "Analysis of Oxygen Transport Resistances in the Catalyst Layers with Different Carbon Supports in PEFC," *ECS Trans.*, vol. 86, no. 13, p. 171, Jul. 2018, doi: 10.1149/08613.0171ecst.
- [23] T. Schuler *et al.*, "Fuel-Cell Catalyst-Layer Resistance via Hydrogen Limiting-Current Measurements," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 7, p. F3020, Feb. 2019, doi: 10.1149/2.0031907jes.
- [24] Y. Nagai *et al.*, "Improving water management in fuel cells through microporous layer modifications: Fast operando tomographic imaging of liquid water," *Journal of Power Sources*, vol. 435, p. 226809, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.226809.
- [25] J. H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim, and M. Kaviany, "Microporous layer for water morphology control in PEMFC," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 52, no. 11–12, pp. 2779–2791, May 2009, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.01.002.
- [26] A. Kusoglu and A. Z. Weber, "New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 3, pp. 987–1104, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [27] A. Kusoglu, T. J. Dursch, and A. Z. Weber, "Nanostructure/Swelling Relationships of Bulk and Thin-Film PFSA Ionomers," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 27, pp. 4961–4975, 2016, doi: 10.1002/adfm.201600861.
- [28] K. D. Kreuer *et al.*, "Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 178, no. 2, pp. 499–509, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.011.
- [29] K.-D. Kreuer and G. Portale, "A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 43, pp. 5390–5397, 2013, doi: 10.1002/adfm.201300376.
- [30] 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, no. 20, pp. 7772–7783, Oct. 2004, doi: 10.1021/ma049683j.
- [31] G. Gebel, "Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution," *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5829–5838, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00770-3.
- [32] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, and O. Diat, "Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion," *Macromolecules*, vol. 35, no. 10, pp. 4050–4055, May 2002, doi: 10.1021/ma011578b.
- [33] G. Gebel and J. Lambard, "Small-Angle Scattering Study of Water-Swollen Perfluorinated Ionomer Membranes," *Macromolecules*, vol. 30, no. 25, pp. 7914–7920, Dec. 1997, doi: 10.1021/ma970801v.
- [34] B. Loppinet, G. Gebel, and C. E. Williams, "Small-Angle Scattering Study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 10, pp. 1884–1892, Mar. 1997, doi: 10.1021/jp9623047.
- [35] F. Chabot *et al.*, "Detailed Catalyst Layer Structure of Proton Exchange Membrane Fuel Cells from Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 1185–1196, Feb. 2023, doi: 10.1021/acsaem.2c02384.
- [36] Q. Berrod *et al.*, "Nanostructure and Transport Properties of Proton Conducting Self-Assembled Perfluorinated Surfactants: A Bottom-Up Approach toward PFSA Fuel Cell Membranes," *Macromolecules*, vol. 48, no. 17, pp. 6166–6176, Sep. 2015, doi: 10.1021/acs.macromol.5b00770.

- [37] M. Fumagalli *et al.*, "Fast Water Diffusion and Long-Term Polymer Reorganization during Nafion Membrane Hydration Evidenced by Time-Resolved Small-Angle Neutron Scattering," *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 23, pp. 7068–7076, Jun. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b01220.
- [38] K. BROKA and P. EKDUNGE, "Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 27, no. 2, pp. 117–123, Feb. 1997, doi: 10.1023/A:1018469520562.
- [39] M. Giacinti Baschetti, M. Minelli, J. Catalano, and G. C. Sarti, "Gas permeation in perfluorosulfonated membranes: Influence of temperature and relative humidity," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 27, pp. 11973–11982, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.06.104.
- [40] J. Lee *et al.*, "In Situ Measurement of Ionomer Water Content and Liquid Water Saturation in Fuel Cell Catalyst Layers by High-Resolution Small-Angle Neutron Scattering," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 9, pp. 8393–8401, Sep. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00853.
- [41] T. Morawietz, M. Handl, C. Oldani, K. A. Friedrich, and R. Hiesgen, "Influence of Water and Temperature on Ionomer in Catalytic Layers and Membranes of Fuel Cells and Electrolyzers Evaluated by AFM," *Fuel Cells*, vol. 18, no. 3, pp. 239–250, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/fuce.201700113>.
- [42] T. Morawietz, M. Handl, C. Oldani, K. A. Friedrich, and R. Hiesgen, "Quantitative in Situ Analysis of Ionomer Structure in Fuel Cell Catalytic Layers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 40, pp. 27044–27054, Oct. 2016, doi: 10.1021/acsaami.6b07188.
- [43] L. Guetaz *et al.*, "Catalyst-Layer Ionomer Imaging of Fuel Cells," *ECS Trans.*, vol. 69, no. 17, p. 455, Sep. 2015, doi: 10.1149/06917.0455ecst.
- [44] Y.-C. Park, H. Tokiwa, K. Kakinuma, M. Watanabe, and M. Uchida, "Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 315, pp. 179–191, May 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.091.
- [45] A. Kuzume, E. Herrero, and J. M. Feliu, "Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 599, no. 2, pp. 333–343, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.jelechem.2006.05.006.
- [46] O. Antoine, Y. Bultel, and R. Durand, "Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion®," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 499, no. 1, pp. 85–94, Feb. 2001, doi: 10.1016/S0022-0728(00)00492-7.
- [47] E. Padgett *et al.*, "Mitigation of PEM Fuel Cell Catalyst Degradation with Porous Carbon Supports," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 4, p. F198, Feb. 2019, doi: 10.1149/2.0371904jes.
- [48] T. A. M. Suter *et al.*, "Engineering Catalyst Layers for Next-Generation Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Review of Design, Materials, and Methods," *Advanced Energy Materials*, vol. 11, no. 37, p. 2101025, 2021, doi: 10.1002/aenm.202101025.
- [49] "En proie à des difficultés systémiques, l'Afrique du Sud continue malgré tout d'asseoir sa domination sur la production de platinoïdes | MineralInfo." Accessed: Sep. 25, 2023. [Online]. Available: <https://www.mineralinfo.fr/fr/ecomine/proie-des-difficultes-systemiques-lafrique-du-sud-continue-malgre-tout-dasseoir-sa>
- [50] L. Usai, C. R. Hung, F. Vásquez, M. Windsheimer, O. S. Burheim, and A. H. Strømman, "Life cycle assessment of fuel cell systems for light duty vehicles, current state-of-the-art and future impacts," *Journal of Cleaner Production*, vol. 280, p. 125086, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.125086.
- [51] A. Simons and C. Bauer, "A life-cycle perspective on automotive fuel cells," *Applied Energy*, vol. 157, pp. 884–896, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.02.049.
- [52] H. A. Gasteiger, J. E. Panels, and S. G. Yan, "Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading," *Journal of Power Sources*, vol. 127, no. 1, pp. 162–171, Mar. 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.013.
- [53] J. Wu and H. Yang, "Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts," *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, no. 8, pp. 1848–1857, Aug. 2013, doi: 10.1021/ar300359w.

- [54] N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi, and T. Yoshida, "Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 4, p. B416, Mar. 2011, doi: 10.1149/1.3546038.
- [55] L. Zhang, D. P. Wilkinson, Y. Liu, and J. Zhang, "Progress in nanostructured (Fe or Co)/N/C non-noble metal electrocatalysts for fuel cell oxygen reduction reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 262, pp. 326–336, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.046.
- [56] T. Asset *et al.*, "A Review on Recent Developments and Prospects for the Oxygen Reduction Reaction on Hollow Pt-alloy Nanoparticles," *ChemPhysChem*, vol. 19, no. 13, pp. 1552–1567, 2018, doi: 10.1002/cphc.201800153.
- [57] F. Jaouen, D. Jones, N. Coutard, V. Artero, P. Strasser, and A. Kucernak, "Toward Platinum Group Metal-Free Catalysts for Hydrogen/Air Proton-Exchange Membrane Fuel Cells," *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 62, no. 2, p. 231, Apr. 2018, doi: 10.1595/205651318X696828.
- [58] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, and R. Chenitz, "Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 6, pp. 3594–3657, Mar. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00462.
- [59] L. Dubau *et al.*, "Tuning the Performance and the Stability of Porous Hollow PtNi/C Nanostructures for the Oxygen Reduction Reaction," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 9, pp. 5333–5341, Sep. 2015, doi: 10.1021/acscatal.5b01248.
- [60] M. K. Carpenter, T. E. Moylan, R. S. Kukreja, M. H. Atwan, and M. M. Tessema, "Solvothermal Synthesis of Platinum Alloy Nanoparticles for Oxygen Reduction Electrocatalysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 20, pp. 8535–8542, May 2012, doi: 10.1021/ja300756y.
- [61] Z. Peng, J. Wu, and H. Yang, "Synthesis and Oxygen Reduction Electrocatalytic Property of Platinum Hollow and Platinum-on-Silver Nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 1098–1106, Feb. 2010, doi: 10.1021/cm902218j.
- [62] P. Mani, R. Srivastava, and P. Strasser, "Dealloyed Pt–Cu Core–Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 7, pp. 2770–2778, Feb. 2008, doi: 10.1021/jp0776412.
- [63] P. Mani, R. Srivastava, and P. Strasser, "Dealloyed binary PtM₃ (M=Cu, Co, Ni) and ternary PtNi₃M (M=Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 2, pp. 666–673, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.047.
- [64] T. Asset *et al.*, "Porous Hollow PtNi/C Electrocatalysts: Carbon Support Considerations To Meet Performance and Stability Requirements," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 2, pp. 893–903, Feb. 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b03539.
- [65] V. R. Stamenkovic *et al.*, "Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability," *Science*, vol. 315, no. 5811, pp. 493–497, Jan. 2007, doi: 10.1126/science.1135941.
- [66] S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, and C. Liu, "A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 5, pp. 1808–1825, 2017, doi: 10.1039/C6TA08580F.
- [67] N. Ramaswamy *et al.*, "High-Current Density Durability of Pt/C and PtCo/C Catalysts at Similar Particle Sizes in PEMFCs," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, no. 2, p. 024519, Feb. 2021, doi: 10.1149/1945-7111/abe5ea.
- [68] "Recent Advances and Prospects of Metal-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction - Lang - 2020 - Energy Technology - Wiley Online Library." Accessed: Jul. 11, 2023. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ente.201900984>
- [69] L. Dubau *et al.*, "Durability of Alternative Metal Oxide Supports for Application at a Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Cathode—Comparison of Antimony- and Niobium-Doped Tin Oxide," *Energies*, vol. 13, no. 2, Art. no. 2, Jan. 2020, doi: 10.3390/en13020403.

- [70] G. Ozouf *et al.*, "Sb-Doped SnO₂ Aerogels Based Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Pt Deposition Routes, Electrocatalytic Activity and Durability," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 6, p. F3036, Feb. 2018, doi: 10.1149/2.0041806jes.
- [71] R. Jasinski, "A New Fuel Cell Cathode Catalyst," *Nature*, vol. 201, no. 4925, Art. no. 4925, Mar. 1964, doi: 10.1038/2011212a0.
- [72] V. S. Bagotzky, M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, O. A. Levina, and S. I. Andrusyova, "Electrocatalysis of the oxygen reduction process on metal chelates in acid electrolyte," *Journal of Power Sources*, vol. 2, no. 3, pp. 233–240, Feb. 1978, doi: 10.1016/0378-7753(78)85014-9.
- [73] J.-P. Dodelet, "Oxygen Reduction in PEM Fuel Cell Conditions: Heat-Treated Non-Precious Metal-N₄ Macrocycles and Beyond," in *N₄-Macrocyclic Metal Complexes*, J. H. Zagal, F. Bedioui, and J.-P. Dodelet, Eds., New York, NY: Springer, 2006, pp. 83–147. doi: 10.1007/978-0-387-28430-9_3.
- [74] S. Pylypenko, S. Mukherjee, T. S. Olson, and P. Atanassov, "Non-platinum oxygen reduction electrocatalysts based on pyrolyzed transition metal macrocycles," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 27, pp. 7875–7883, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.05.047.
- [75] U. I. Kramm, M. Lefèvre, N. Larouche, D. Schmeisser, and J.-P. Dodelet, "Correlations between Mass Activity and Physicochemical Properties of Fe/N/C Catalysts for the ORR in PEM Fuel Cell via 57Fe Mössbauer Spectroscopy and Other Techniques," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 3, pp. 978–985, Jan. 2014, doi: 10.1021/ja410076f.
- [76] K. Artyushkova *et al.*, "Correlations between Synthesis and Performance of Fe-Based PGM-Free Catalysts in Acidic and Alkaline Media: Evolution of Surface Chemistry and Morphology," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 5406–5418, Aug. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00331.
- [77] L. Osmieri *et al.*, "Elucidation of Fe-N-C electrocatalyst active site functionality via in-situ X-ray absorption and operando determination of oxygen reduction reaction kinetics in a PEFC," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 257, p. 117929, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117929.
- [78] G. Bae, M. W. Chung, S. G. Ji, F. Jaouen, and C. H. Choi, "pH Effect on the H₂O₂-Induced Deactivation of Fe-N-C Catalysts," *ACS Catal.*, vol. 10, no. 15, pp. 8485–8495, Aug. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c00948.
- [79] C. Roiron, "Catalyseurs sans platine à base de cryogels de carbone pour la réaction de réduction de l'oxygène dans les PEMFC," phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2021. Accessed: May 24, 2023. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-03513064>
- [80] F. Jaouen *et al.*, "Cross-Laboratory Experimental Study of Non-Noble-Metal Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 8, pp. 1623–1639, Aug. 2009, doi: 10.1021/am900219g.
- [81] T. Asset and P. Atanassov, "Iron-Nitrogen-Carbon Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Joule*, vol. 4, no. 1, pp. 33–44, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.joule.2019.12.002.
- [82] F. Jaouen, M. Lefèvre, J.-P. Dodelet, and M. Cai, "Heat-Treated Fe/N/C Catalysts for O₂ Electroreduction: Are Active Sites Hosted in Micropores?," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 11, pp. 5553–5558, Mar. 2006, doi: 10.1021/jp057135h.
- [83] N. Ramaswamy, U. Tylus, Q. Jia, and S. Mukerjee, "Activity Descriptor Identification for Oxygen Reduction on Nonprecious Electrocatalysts: Linking Surface Science to Coordination Chemistry," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 41, pp. 15443–15449, Oct. 2013, doi: 10.1021/ja405149m.
- [84] T. S. Olson, K. Chapman, and P. Atanassov, "Non-platinum cathode catalyst layer composition for single Membrane Electrode Assembly Proton Exchange Membrane Fuel Cell," *Journal of Power Sources*, vol. 183, no. 2, pp. 557–563, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.05.016.
- [85] M. B. Sassin, Y. Garsany, R. W. Atkinson, R. M. E. Hjelm, and K. E. Swider-Lyons, "Understanding the interplay between cathode catalyst layer porosity and thickness on transport limitations en route to high-performance PEMFCs," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 31, pp. 16944–16955, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.194.

- [86] J. Li *et al.*, “Designing the 3D Architecture of PGM-Free Cathodes for H₂/Air Proton Exchange Membrane Fuel Cells,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 10, pp. 7211–7222, Oct. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b01181.
- [87] C. H. Choi, C. Baldizzone, J.-P. Grote, A. K. Schuppert, F. Jaouen, and K. J. J. Mayrhofer, “Stability of Fe-N-C Catalysts in Acidic Medium Studied by Operando Spectroscopy,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 43, pp. 12753–12757, 2015, doi: 10.1002/anie.201504903.
- [88] K. Kumar *et al.*, “On the Influence of Oxygen on the Degradation of Fe-N-C Catalysts,” *Angewandte Chemie*, vol. 132, no. 8, pp. 3261–3269, 2020, doi: 10.1002/ange.201912451.
- [89] C. Hyuck Choi *et al.*, “The Achilles’ heel of iron-based catalysts during oxygen reduction in an acidic medium,” *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 11, pp. 3176–3182, 2018, doi: 10.1039/C8EE01855C.
- [90] K. Kumar *et al.*, “Physical and Chemical Considerations for Improving Catalytic Activity and Stability of Non-Precious-Metal Oxygen Reduction Reaction Catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 12, pp. 11264–11276, Dec. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02934.
- [91] K. T. Santos *et al.*, “Spontaneous aerobic ageing of Fe–N–C materials and consequences on oxygen reduction reaction kinetics,” *Journal of Power Sources*, vol. 564, p. 232829, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.232829.
- [92] R. Riasse *et al.*, “Benchmarking proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst at high current density: A comparison between the rotating disk electrode, the gas diffusion electrode and differential cell,” *Journal of Power Sources*, vol. 556, p. 232491, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232491.
- [93] W. Sudarsono *et al.*, “From catalyst structure design to electrode fabrication of platinum-free electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells: A review,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 122, pp. 1–26, 2023, doi: 10.1016/j.jiec.2023.03.004.
- [94] L. Osmieri and Q. Meyer, “Recent advances in integrating platinum group metal-free catalysts in proton exchange membrane fuel cells,” *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 31, p. 100847, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.coelec.2021.100847.
- [95] Á. García *et al.*, “Fe doped porous triazine as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid electrolyte,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 264, p. 118507, May 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118507.
- [96] H. Zhang *et al.*, “High-performance fuel cell cathodes exclusively containing atomically dispersed iron active sites,” *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 8, pp. 2548–2558, 2019, doi: 10.1039/C9EE00877B.
- [97] K. Ebner *et al.*, “Fe-Based O₂-Reduction Catalysts Synthesized Using Na₂CO₃ as a Pore-Inducing Agent,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 1469–1479, Feb. 2019, doi: 10.1021/acsaem.8b02036.
- [98] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, and J.-P. Dodelet, “Iron-Based Catalysts with Improved Oxygen Reduction Activity in Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *Science*, vol. 324, no. 5923, pp. 71–74, Apr. 2009, doi: 10.1126/science.1170051.
- [99] S. Stariha, K. Artyushkova, A. Serov, and P. Atanassov, “Non-PGM membrane electrode assemblies: Optimization for performance,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 42, pp. 14676–14682, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.185.
- [100] X. Yin *et al.*, “Effects of MEA Fabrication and Ionomer Composition on Fuel Cell Performance of PGM-Free ORR Catalyst,” *ECS Trans.*, vol. 77, no. 11, p. 1273, Jul. 2017, doi: 10.1149/07711.1273ecst.
- [101] “Pajarito Powder.” Accessed: Sep. 28, 2023. [Online]. Available: <https://pajaritopowder.com/>
- [102] A. Kongkanand and M. F. Mathias, “The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 7, pp. 1127–1137, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcllett.6b00216.
- [103] M. Lopez-Haro *et al.*, “Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes,” *Nat Commun*, vol. 5, no. 1, Art. no. 1, Oct. 2014, doi: 10.1038/ncomms6229.

- [104] S. Koizumi, S. Ueda, T. Inada, Y. Noda, and R. A. Robinson, "Microstructure and water distribution in catalysts for polymer electrolyte fuel cells, elucidated by contrast variation small-angle neutron scattering," *J Appl Cryst*, vol. 52, no. 4, Art. no. 4, Aug. 2019, doi: 10.1107/S1600576719008343.
- [105] D. K. Paul, R. McCreery, and K. Karan, "Proton Transport Property in Supported Nafion Nanothin Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 14, p. F1395, Oct. 2014, doi: 10.1149/2.0571414jes.
- [106] K. Kudo, R. Jinnouchi, and Y. Morimoto, "Humidity and Temperature Dependences of Oxygen Transport Resistance of Nafion Thin Film on Platinum Electrode," *Electrochimica Acta*, vol. 209, pp. 682–690, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.04.023.
- [107] D. L. I. Wood, J. Chlistunoff, J. Majewski, and R. L. Borup, "Nafion Structural Phenomena at Platinum and Carbon Interfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 50, pp. 18096–18104, Dec. 2009, doi: 10.1021/ja9033928.
- [108] S. C. DeCaluwe, A. M. Baker, P. Bhargava, J. E. Fischer, and J. A. Dura, "Structure-property relationships at Nafion thin-film interfaces: Thickness effects on hydration and anisotropic ion transport," *Nano Energy*, vol. 46, pp. 91–100, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.01.008.
- [109] S. Woo, S. Lee, A. Z. Taning, T.-H. Yang, S.-H. Park, and S.-D. Yim, "Current understanding of catalyst/ionomer interfacial structure and phenomena affecting the oxygen reduction reaction in cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells," *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 21, pp. 289–296, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.03.006.
- [110] T.-H. Kim, J.-Y. Yi, C.-Y. Jung, E. Jeong, and S.-C. Yi, "Solvent effect on the Nafion agglomerate morphology in the catalyst layer of the proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 1, pp. 478–485, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.015.
- [111] A. Orfanidi, P. J. Rheinländer, N. Schulte, and H. A. Gasteiger, "Ink Solvent Dependence of the Ionomer Distribution in the Catalyst Layer of a PEMFC," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 14, p. F1254, Nov. 2018, doi: 10.1149/2.1251814jes.
- [112] Y. Guo, D. Yang, B. Li, D. Yang, P. Ming, and C. Zhang, "Effect of Dispersion Solvents and Ionomers on the Rheology of Catalyst Inks and Catalyst Layer Structure for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 23, pp. 27119–27128, Jun. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c07070.
- [113] D.-C. Huang *et al.*, "Effect of Dispersion Solvent in Catalyst Ink on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, p. 15, 2011.
- [114] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and A. Ohta, "New Preparation Method for Polymer-Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 2, p. 463, Feb. 1995, doi: 10.1149/1.2044068.
- [115] G. Gebel and B. Loppinet, "Colloidal structure of ionomer solutions in polar solvents," *Journal of Molecular Structure*, vol. 383, no. 1, pp. 43–49, Sep. 1996, doi: 10.1016/S0022-2860(96)09266-6.
- [116] S.-J. Shin, J.-K. Lee, H.-Y. Ha, S.-A. Hong, H.-S. Chun, and I.-H. Oh, "Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 106, no. 1, pp. 146–152, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(01)01045-X.
- [117] C. I. Gupit *et al.*, "Nanostructures and Viscosities of Nafion Dispersions in Water/Ethanol from Dilute to Concentrated Regimes," *Macromolecules*, vol. 53, no. 4, pp. 1464–1473, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.9b02314.
- [118] A. Tarokh, K. Karan, and S. Ponnurangam, "Atomistic MD Study of Nafion Dispersions: Role of Solvent and Counterion in the Aggregate Structure, Ionic Clustering, and Acid Dissociation," *Macromolecules*, vol. 53, no. 1, pp. 288–301, Jan. 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.9b01663.
- [119] I. Gatto *et al.*, "Influence of Ionomer Content in the Catalytic Layer of MEAs Based on Aquivion® Ionomer," *Polymers*, vol. 13, no. 21, Art. no. 21, Jan. 2021, doi: 10.3390/polym13213832.

- [120] C.-Y. Ahn, J.-Y. Cheon, S.-H. Joo, and J. Kim, "Effects of ionomer content on Pt catalyst/ordered mesoporous carbon support in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 222, pp. 477–482, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.012.
- [121] M.-R. Lee *et al.*, "Effects of Ionomer Carbon Ratio and Ionomer Dispersity on the Performance and Durability of MEAs," *Fuel Cells*, vol. 18, no. 2, pp. 129–136, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/fuce.201700178>.
- [122] T. Suzuki, S. Tsushima, and S. Hirai, "Effects of Nafion® ionomer and carbon particles on structure formation in a proton-exchange membrane fuel cell catalyst layer fabricated by the decal-transfer method," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 19, pp. 12361–12369, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.06.090.
- [123] M. Lee, M. Uchida, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida, and M. Watanabe, "New evaluation method for the effectiveness of platinum/carbon electrocatalysts under operating conditions," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 28, pp. 8504–8512, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.07.071.
- [124] S. Salari, M. Tam, C. McCague, J. Stumper, and M. Bahrami, "The ex-situ and in-situ gas diffusivities of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layer and contribution of primary pores, secondary pores, ionomer and water to the total oxygen diffusion resistance," *Journal of Power Sources*, vol. 449, p. 227479, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227479.
- [125] M. Wang *et al.*, "Impact of Catalyst Ink Dispersing Methodology on Fuel Cell Performance Using in-Situ X-ray Scattering," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 9, pp. 6417–6427, Sep. 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b01037.
- [126] S. Du, W. Li, H. Wu, P.-Y. Abel Chuang, M. Pan, and P.-C. Sui, "Effects of ionomer and dispersion methods on rheological behavior of proton exchange membrane fuel cell catalyst layer ink," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 53, pp. 29430–29441, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.241.
- [127] S. Uemura, T. Sasabe, K. Sakai, K. Shinohara, and S. Hirai, "Relation between Degradation Reaction and Mixing at Fuel Cell Catalyst Ink Fabrication Process," *ECS Trans.*, vol. 92, no. 8, p. 183, Jul. 2019, doi: 10.1149/09208.0183ecst.
- [128] N. Kumano, K. Kudo, A. Suda, Y. Akimoto, M. Ishii, and H. Nakamura, "Controlling cracking formation in fuel cell catalyst layers," *Journal of Power Sources*, vol. 419, pp. 219–228, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.058.
- [129] Z. Turtayeva *et al.*, "Manufacturing catalyst-coated membranes by ultrasonic spray deposition for PEMFC: Identification of key parameters and their impact on PEMFC performance," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 36, pp. 16165–16178, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.043.
- [130] P. Liu, D. Yang, B. Li, C. Zhang, and P. Ming, "Recent progress of catalyst ink for roll-to-roll manufacturing paired with slot die coating for proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 51, pp. 19666–19685, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.02.022.
- [131] H. Su, T.-C. Jao, O. Barron, B. G. Pollet, and S. Pasupathi, "Low platinum loading for high temperature proton exchange membrane fuel cell developed by ultrasonic spray coating technique," *Journal of Power Sources*, vol. 267, pp. 155–159, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.086.
- [132] S. Shukla, K. Domican, and M. Secanell, "Effect of Electrode Patterning on PEM Fuel Cell Performance using Ink-Jet Printing Method," *ECS Trans.*, vol. 64, no. 3, p. 341, Aug. 2014, doi: 10.1149/06403.0341ecst.
- [133] M. Yazdanpour, A. Esmailifar, and S. Rowshanzamir, "Effects of hot pressing conditions on the performance of Nafion membranes coated by ink-jet printing of Pt/MWCNTs electrocatalyst for PEMFCs," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 15, pp. 11290–11298, Aug. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.139.

- [134] A. Strong, C. Thornberry, S. Beattie, R. Chen, and S. R. Coles, "Depositing Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: A Review," *J. Fuel Cell Sci. Technol*, vol. 12, no. 6, Dec. 2015, doi: 10.1115/1.4031961.
- [135] V. Mehta and J. S. Cooper, "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing," *Journal of Power Sources*, vol. 114, no. 1, pp. 32–53, Feb. 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00542-6.
- [136] H.-K. Lee, J.-H. Park, D.-Y. Kim, and T.-H. Lee, "A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC," *Journal of Power Sources*, vol. 131, no. 1, pp. 200–206, May 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.039.
- [137] M. Sabharwal and M. Secanell, "Understanding the effect of porosity and pore size distribution on low loading catalyst layers," *Electrochimica Acta*, vol. 419, p. 140410, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.electacta.2022.140410.
- [138] S. Kundu, M. W. Fowler, L. C. Simon, and S. Grot, "Morphological features (defects) in fuel cell membrane electrode assemblies," *Journal of Power Sources*, vol. 157, no. 2, pp. 650–656, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.12.027.
- [139] S. Shahgaldi, I. Alaefour, G. Unsworth, and X. Li, "Development of a low temperature decal transfer method for the fabrication of proton exchange membrane fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 16, pp. 11813–11822, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.127.
- [140] S. H. Akella, E. D., S. S. R. S., A. Ahire, and N. K. Mal, "Studies on structure property relations of efficient decal substrates for industrial grade membrane electrode assembly development in pemfc," *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, Art. no. 1, Aug. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-30215-0.
- [141] P. Toudret, J.-F. Blachot, M. Heitzmann, and P.-A. Jacques, "Impact of the Cathode Layer Printing Process on the Performance of MEA Integrating PGM Free Catalyst," *Catalysts*, vol. 11, no. 6, Art. no. 6, Jun. 2021, doi: 10.3390/catal11060669.
- [142] S. A. Mauger *et al.*, "Fabrication of high-performance gas-diffusion-electrode based membrane-electrode assemblies," *Journal of Power Sources*, vol. 450, p. 227581, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227581.
- [143] Indriyati, Y. Irmawati, and B. Prihandoko, "Preparation of catalyst coated membrane by modified decal transfer method for proton exchange membrane fuel cell," *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 223, no. 1, p. 012037, Jul. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/223/1/012037.
- [144] H. Tang, S. Wang, S. P. Jiang, and M. Pan, "A comparative study of CCM and hot-pressed MEAs for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 170, no. 1, pp. 140–144, Jun. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.03.062.
- [145] H. Liang, H. Su, B. G. Pollet, V. Linkov, and S. Pasupathi, "Membrane electrode assembly with enhanced platinum utilization for high temperature proton exchange membrane fuel cell prepared by catalyst coating membrane method," *Journal of Power Sources*, vol. 266, pp. 107–113, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.014.

Chapitre II

Impact du procédé d'impression de la
couche cathodique sur les performances
d'AME intégrant un catalyseur non noble

La partie 3.2.1 du chapitre I a mis en avant l'utilisation des catalyseurs non nobles dans les PEMFC. En effet, le platine représente une partie importante du coût et de l'impact environnemental de la pile. Les catalyseurs de type Fe-N-C sont à ce jour les plus prometteurs pour le remplacer. Cependant, ils présentent encore de nombreuses limitations en terme de performance et de durabilité. De plus, l'intégration en pile de ce type de catalyseur est rarement étudiée dans la littérature et, de ce fait, des zones d'ombre persistent sur les liens entre l'intégration dans des couches actives de catalyseurs non nobles et leurs performances.

Dans ce chapitre un catalyseur de type Fe-N-C de référence a été intégré dans des assemblages membrane électrodes réalisés avec différents procédés. Le catalyseur utilisé provient de la société Pajarito® qui est la seule référence commerciale de catalyseur Fe-N-C à ce jour. Des tests en pile et des caractérisations structurales réalisées par MEB ont permis de mieux comprendre les liens entre le procédé de fabrication et les performances obtenues.

Impact of the Cathode Layer Printing Process on the Performance of MEA Integrating PGM Free Catalyst

Pierre Toudret, Jean-François Blachot, Marie Heitzmann and Pierre-André Jacques

CEA, LITEN, DEHT, LCP, University Grenoble Alpes, 17 rue des Martyrs, F-38000 Grenoble, France;

1 Abstract

In this work, platinum group metal (PGM) free-based cathode active layers were prepared using different printing techniques. The membrane electrode assemblies (MEAs) integrate a PGM free catalyst based on Fe, N and C atoms at the cathode side. Scanning electron microscopy (SEM) images of MEA cross sections showed the strong impact of the fabrication process on the cathode structure, the porosity and the ionomer repartition. The MEAs were characterized in a 25 cm² single cell using cyclic voltammetry under H₂/N₂. The performance of the MEAs and the double layer capacity of the cathodes were also shown to be linked to the process used. The comparison of the electrochemical accessible surface of the catalyst and of its surface area (SBET) led to the determination of a utilization factor. The coated membrane (CCM) made using the decal transfer process gives the best performances.

Keywords : PGM free catalyst, printing process, membrane electrode assembly, cathode structure

2 Introduction

Fuel cell is an alternative power generation technology that converts chemical energy into electricity and heat through an electrochemical reaction. It has gained widespread attention in research and development into ecofriendly energy source. In that field, proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is a promising energy conversion device for automotive application thanks to its high efficiency, high power density and zero pollutant emissions[1]–[3].

One major limitation of PEMFCs for commercial applications is its dependency to the costly and scarce platinum. This metal is used as catalyst for both the oxygen reduction reaction (ORR) and hydrogen oxidation reaction (HOR) that occur at the cathode and anode respectively. Furthermore, the increase of mining extraction of Pt may lead to social and environmental consequences[4].

To reduce the environmental impact and the cost of the production of PEMFC, it is therefore mandatory to reduce its dependency on Pt. The decrease of Pt loadings in the membrane electrode assemblies (MEAs) has focused attention in recent decades, but the transition to a next-generation

PEMFC using Platinum Group Metals-free (PGM-free) catalysts at the cathode side is needed. The targets for performance and durability are similar to those defined currently with Pt. For example, both the European and DoE target for catalyst activity is 44 mA/cm² at 0.9 V, while for MEA performance in a single cell, the European target is 600 mA at 0.7 V under harmonized European testing conditions[3]–[5]. The achievement of such challenging targets need work on both electrocatalyst optimization and catalyst layer structuration.

Among all the families of PGM free catalysts reported in the literature, such as Ru based chalcogenide[6], cobalt based chalcogenides[7], and supported cobalt based pyrite[8], the M/N/C material was reported as the most active for ORR in acidic media[9]. M can be Fe, Ni, Co, and Mn, but Fe based materials were characterized as the most active[10]–[12] and are commonly named as FeN_x/C catalysts. For this last family of material, the debate on the nature of the active center, either embedded Fe particles surrounded by a carbon shell[13] or a Fe single atom surrounded by N atoms[14], was recently summarized by Asset and Atanassov[15]. In the last decade, in order to improve their activity, numerous of these FeN_x/C catalysts have been obtained using different preparation pathways. The activity of these newly developed PGM materials is often characterized using ex situ techniques, such as the rotating disk electrode (RDE)[16]. However, their integration into the cathode active layer of the MEA is far less commonly studied and few papers report on the impact of the catalyst layer (CL) structure of the PGM free cathode on the MEA performance[17]–[19]. In comparison, for the Pt based CL, the link between the electrode structure, the transport mechanisms and the MEA performance has been extensively studied[20]. PGM-free catalysts need to be processed in thicker layers because of their low ORR activity compared to PGM catalyst[21]. Threshold values of ≈3–5 μm (PGM) and 60–100 μm (PGM-free) are required for the cathode active layer thickness[17], [22], [23]. For these thick PGM-free cathodes, the active layer morphology, led by the fabrication process and the nature of the integrated catalyst, has an important impact on fuel cell performance by affecting mass transport[17], [24], [25] and water management[20], [25], [26].

MEA are made by thanks to two different methods: the first catalyst-coated membrane (CCM), corresponds to CL deposited on the membrane and the second catalyst-coated backing (CCB), is obtained when CL is deposited on the gas diffusion layer (GDL) to form a gas diffusion electrode (GDE). Several CCM fabrication methods exist, including doctor blade, screen-printing, air spraying, ultrasonic spray deposition and ink jet printing. CL can be deposited directly on the membrane or on an inert substrate, which is then used to carry out a transfer by decal. The CCM is integrated into a MEA by sandwiching it between GDL; in our case the GDL integrates a carbon microporous layer (MPL). In the case of MEA made with the CCB technique, GDE are assembled with the membrane, either including a

hot pressing step, or not [17]. The MEA were prepared either by assembling GDE and membrane or by assembling GDL and CCM.

In this study, we therefore reported the impact of the MEA preparation technique on both the structure of the cathode active layer and the performance of the MEA, integrating a PGM free catalyst for ORR.

3 Experimental Method

3.1 MEA preparation

The 3D mesoporous structured PGM-free catalyst (PMF-011904) from Pajarito Powders Company was integrated into the cathode catalyst layers of the MEAs by different methods. This catalyst is based on a FeNx/C moiety integrated in a carbon matrix. Three kinds of MEA preparation (Direct CCM, Decal transfer CCM and CCB) and two types of catalyst ink coating process (spray coating, bar coating) were tested. MEAs were prepared using a poly-fluorosulfonic acid (PFSA) based membrane reference MX 820.15 from Gore, Pt/C catalyst, reference TEC10V50E, from TTK for the anode and the GDL, reference H23C7, from Freudenberg. In order to point out the impact of process fabrication on the membrane integrity, a thin membrane (15 μm) was chosen.

To obtain the cathode catalyst layer, two inks were prepared by mixing catalyst, ionomer (Nafion[®] D2020) and solvents, the first specified for spray coating with a dry extract of 2%, and the second for bar coating with a dry extract of 19%. The ionomer at carbon ratio (I/C) was fixed to 0.89 for each process. Considering the weight of the carbon as equal to the weight of catalyst, this ratio had already been demonstrated as a good compromise to show enough ionomer penetration in the catalyst particles without blocking the macropores[20]–[26]. Catalyst inks are coated on several substrates (GDL or inert substrate) using spray coating or bar coating and dried to obtain the cathode catalyst layer.

For the anode side, the ink was deposited using bar coating on different substrates (GDL or inert substrate) to obtain the anode catalyst layer after drying.

Spray coating was performed thanks to an automated ultrasonic spray apparatus (Exactacoat from Sono-Tek) operating at 120 kHz. For this type of coating, several layers were superimposed until the targeted loading was achieved.

Bar coating was performed thanks to Elcometer 4340 and a blade in one pass.

The catalyst loading was fixed at $2 \text{ mg}_{\text{cat}}/\text{cm}^2$ at the cathode, in order to limit the thickness and to reduce the transport losses. The platinum loading on the anode was $0.1 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$. Figure 1 de-scribed the different types of process used in this study.

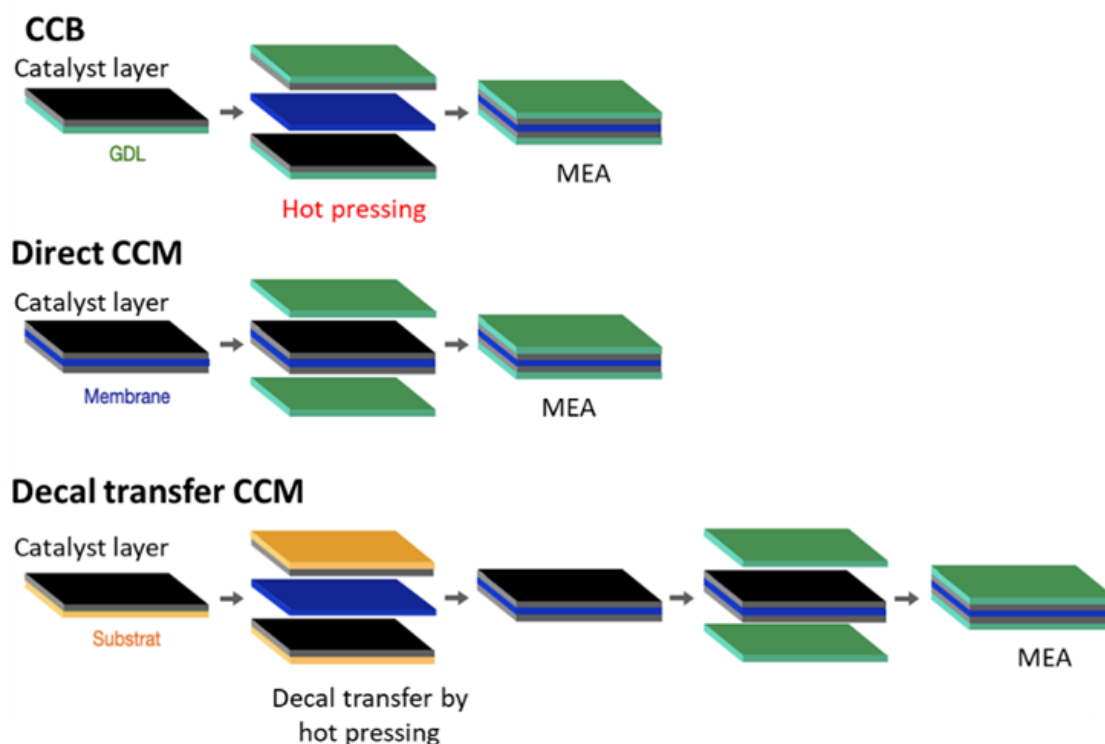


Figure 1: Schematic description of the different processes

For each technique, at least two MEAs have been prepared and electrochemical characterizations performed twice. For the MEA fabrication for the second set of experiemnts, all the fabrication steps, including ink preparation, were repeated. Similar polarization curves have been obtained for the two sets of experiments.

3.1.1 Direct CCM Method

For direct CCM preparation, the anode catalyst layer was first printed using bar coating on a PTFE transfer substrate. Then, this anode catalyst layer was transferred onto the membrane using hot pressing. The cathode catalyst layer was coated directly onto the other side of the membrane using spray coating. GDL was added during the single cell assembly.

3.1.2 Decal Transfer CCM Method

For decal transfer CCM preparation, anode and cathode catalyst layers were coated and dried on a PTFE based transfer substrate. Both catalyst layers were simultaneously transferred on the membrane using hot pressing. GDL was added during the single cell assembly. The cathode CL was printed using either spray coating or bar coating process.

3.1.3 CCB Method

For CCB preparation, anode and cathode catalyst layers were coated on a GDL. Both GDLs were hot pressed on the membrane to obtain a MEA. The cathode CL was printed either using a spray coating or bar coating process.

3.2 Fuel Cell Tests

The single cell tests were performed thanks to a Green Light (GL-40) test station coupled with a potentiostat Reference 3000TM from Gamry Instrument. The used graphite monopolar plates present an active area of 25 cm². The flow field is a single serpentine presenting a square shape. Both the channel and the landing have a width of 1 mm. The polarization curves were recorded under voltage control with first a voltage decrease from 0.775 ± 0.001 V to 0.285 ± 0.001 V and then a voltage increase from 0.285 ± 0.001 V to 0.725 ± 0.001 V, with a last step at 0 A, but with the electrical load still connected. The voltage was controlled by steps of 50 1 mV. Each voltage step was maintained for 300 s, the current value was recorded every 2 s and the reported data are the averaged value on the 20 last seconds of each step. The curves from low to high voltages are reported. Before each polarization, the cell was maintained for 30 min at 775 mV under the conditions corresponding to the polarization curve. The different operating conditions used are described in Table 1. When the gas flows were controlled by stoichiometry, a minimum flow corresponding to 2 A was maintained. The pressure was controlled at the inlet of the cell, and the absolute value is reported. The relative humidity was managed by boilers. The conditioning step was performed by voltage cycling corresponding to steps of 775 mV, 585 mV and 390 mV with a duration of 180 s for each step. The total conditioning duration is 1 h, starting and finishing with a step at 775 mV. The OCV is recorded at the beginning of the test with a disconnected electrical load under operating condition corresponding to the condition 1. At the end of each fuel cell test, cyclic voltammograms were recorded at 50 mV/s between 0.08 and 0.8 V vs. RHE, the CV were made at 80 °C, 100% RH and 1.5 bara pressure at both sides as shown on the sixth line of the Table 1. The cell was flushed at least for 30 min with H₂ at the anode and N₂ at the cathode before recording the CV.

Table 1 : Fuel cell test conditions.

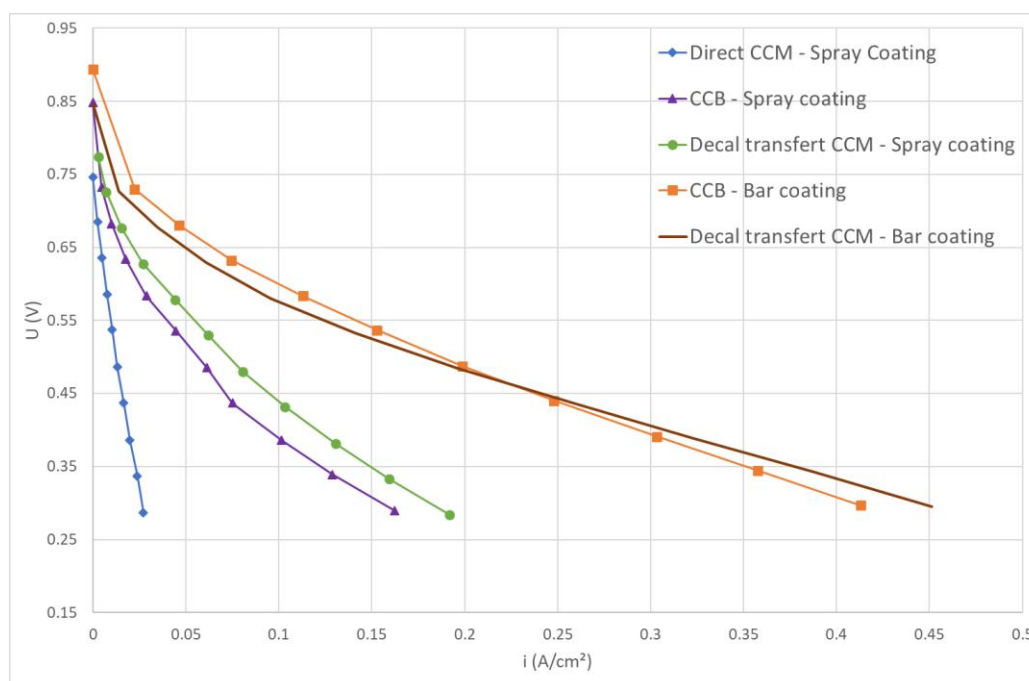
Condition	Cell temperature (°C)	Anode					Cathode				
		Gas	RH (%)	Pressure (Bar)	Flow (mL/min)	Stoichiometry	Gas	RH (%)	Pressure (Bar)	Flow (mL/min)	Stoichiometry
1	80	H ₂	80	1.5	522		Air	80	1.5	1243	
2		H ₂	50	1.5		1.2	Air	50	1.5		2
3		H ₂	50	2.5		1.3	Air	30	2.3		1.5
4		H ₂	50	1.5		1.2	Air	50	1.5		2
5		H ₂	50	1.5		1.2	O ₂	50	1.5		5
6		H ₂	100	1.5	150		N ₂	100	1.5	400	

3.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

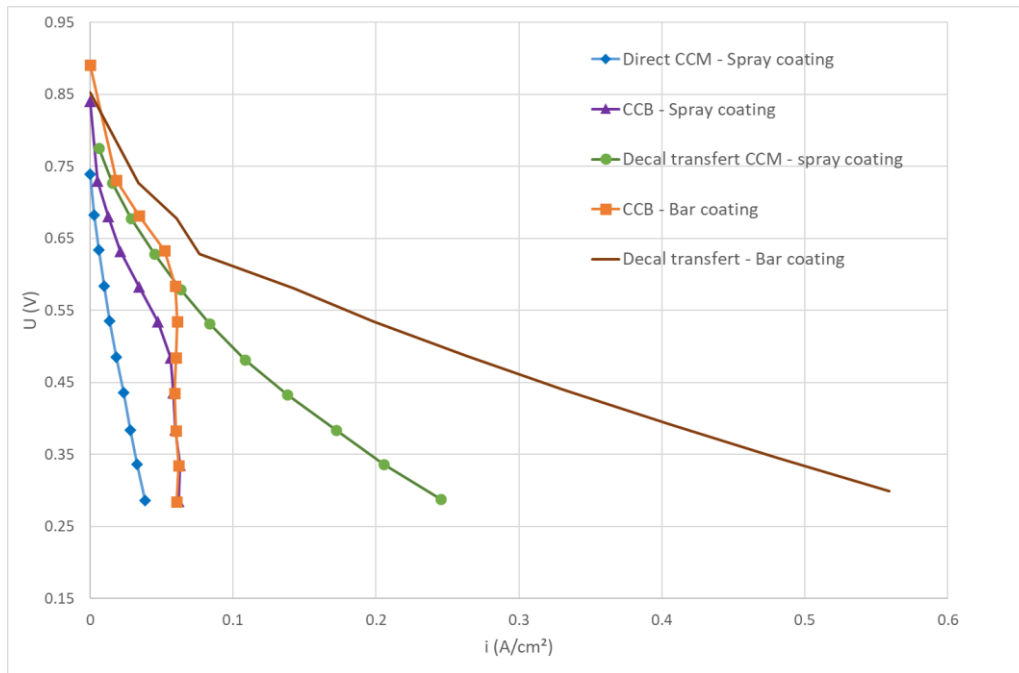
SEM observations were conducted using a field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) Leo 1530 from Zeiss (Oberkochen, Germany), with an accelerating voltage of 5 kV and a Rutherford backscattering detector RBSD. This detector generates a better contrast between each part of the observed samples. Cross-sections of MEAs were cut in the center zone, embedded into epoxy-resin and polished, after the electrochemical characterization in the single cell test. The images presented in this paper were produced one day after polishing.

4 Results and Discussion

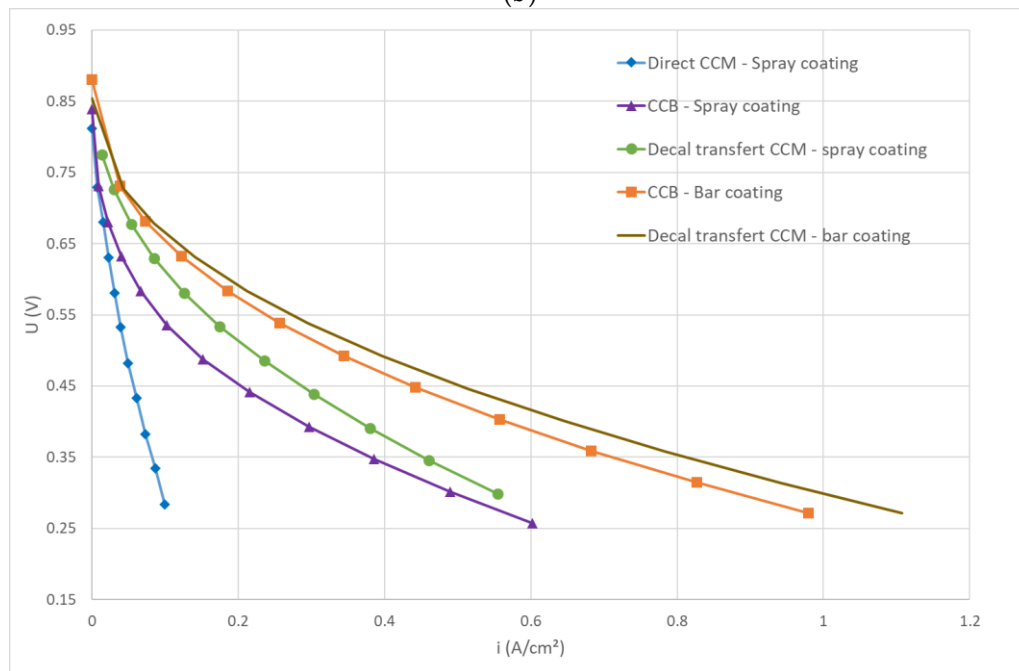
The Figure 2 (a)–(c) shows performance of the obtained MEA; only one polarization curve is reported for each preparation technique but each experiment has taken place twice. Polarization curves bring out the difference in performance between the MEAs, despite a similar composition and loading of the non-noble catalyst. The only difference lies in the fabrication method that impacts the structure of the cathode catalyst layer. The MEA based on CCM gave better performance than the MEA based on CCB, whatever the printing process. That is especially true for condition 3 where the probability of water condensation is higher due to higher inlet pressure and lower air stoichiometry. In this condition we can observe a flooding of the MEA at around 0.07 A/cm^2 . The active layers printed using a bar coater gave better performance than those printed using the spray coater. The MEA prepared by spraying the cathode active layer directly onto the membrane gave the poorest performance.



(a)



(b)



(c)

Figure 2: Polarization curves obtained for MEA made by different processes. (a) Condition 2 (H_2/air): 80 °C; 50%RH; 1.5 b; St: 1.2–2; (b) Condition 3 (H_2/air): 80 °C; 50/30%RH; 2.5/2.3 b; St: 1.3/1.5; (c) Condition 5 (H_2/O_2): 80 °C; 50%RH; 1.5 b; St: 1.2–5.

The CV made on this MEA are reported on Figure 3, a large difference on the double layer capacitance (DLC) depending on the preparation techniques can be pointed out. Serov et al.[27] showed that higher is the DLC, higher is the performance. As the PGM free catalysts are mostly composed of carbon, they can be considered as activated carbon. Under N_2 , there is no ORR occurring at the cathode side of the MEA. Furthermore, the PGM free catalysts are not active for HOR and no cross over current can be detected. The CV re-reported in Figure 3 are not corrected and are naturally centered on the Y axis, showing that H_2 is not oxidized on PGM free catalyst based on Fe/N/C. Therefore, we can assume that,

under N₂, the cathode side of the MEA works as the positive electrode of a capacitor[17]. The surface of the double layer can be estimated considering the electrical double layer capacity equal to 0.2 F·m⁻² and Equation (1). This surface represents the surface of the carbon electrically connected and in contact with the electrolyte, it is named electro-available surface (EAS). EAS is calculated thanks to the Equation (2). A utilization factor (Uf) representing the fraction of the catalyst surface available for the ORR (EAS) on the total catalyst specific surface area (SBET) can be calculated (Equation (3)).

$$C = \frac{I}{(dV/dt)} \quad (1)$$

$$EAS = \frac{C/c}{S_{geo} \times Loading} \times 1000 \quad (2)$$

$$Uf = \frac{EAS}{S_{BET}} \quad (2)$$

with:

C in F, I current in mA corresponding to $(\frac{I^+ + I^-}{2})$ and (dV/dt) in mV/s.

EAS in m²/g;

c double layer capacity in F·m⁻² (we assume c = 0.2 F·m⁻²);

S_{geo}: geometrical surface of the MEA in cm²;

Loading: total catalyst loading of the cathode in mg_{cat}/cm²;

Uf in %.

Table 2: EAS and Uf calculated for each printing technics used with c = 0.2 F·m⁻² and S_{BET} = 520 ± 20 m²/g

Coating Technique	Loading (mgcat/cm ²)	I ⁺ + I ⁻ (mA)	EAS (m ² /g)	Average EAS (m ² /g)	Uf (%)
Direct CCM—spray coating-1	2	47	47	63 ± 16	12 ± 3
Direct CCM—spray coating-2	2	78	78		
CCB—Spray coating-1	2	112	112	116 ± 14	22 ± 3
CCB—Spray coating-2	2	119	119		
Decal transfer CCM—Spray coating-1	2	189	189	237 ± 48	46 ± 9
Decal transfer CCM—Spray coating-2	1.17	167	285		
CCB—Bar coating-1	2	510	510	489 ± 21	94 ± 4
CCB—Bar coating-2	2.8	654	467		
Decal transfer CCM—Bar coating-1	2.3	460	400	411 ± 11	79 ± 4
Decal transfer CCM—Bar coating-2	2.3	485	422		

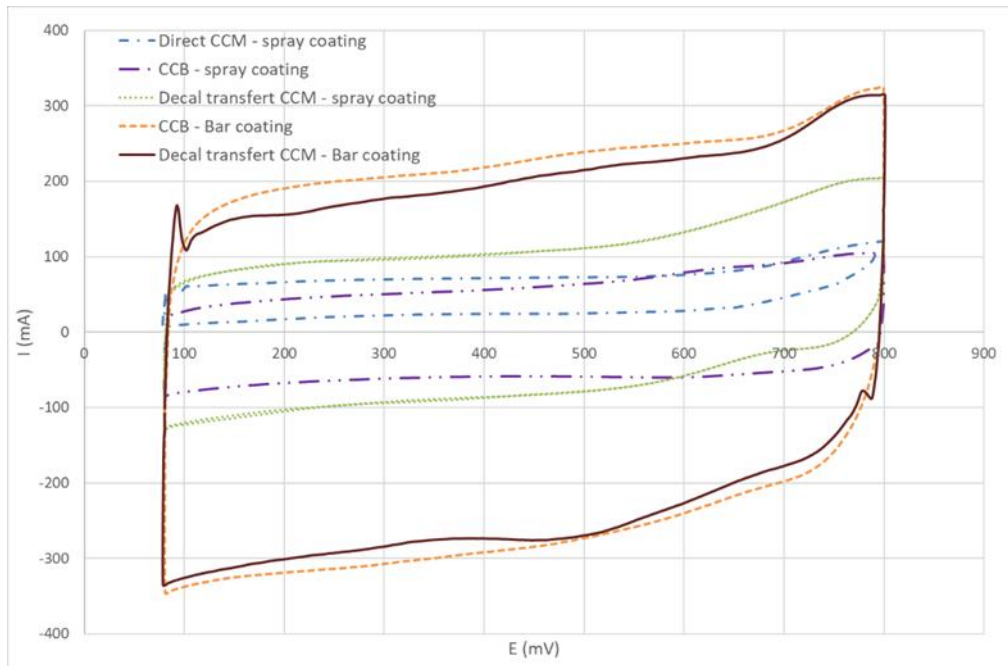


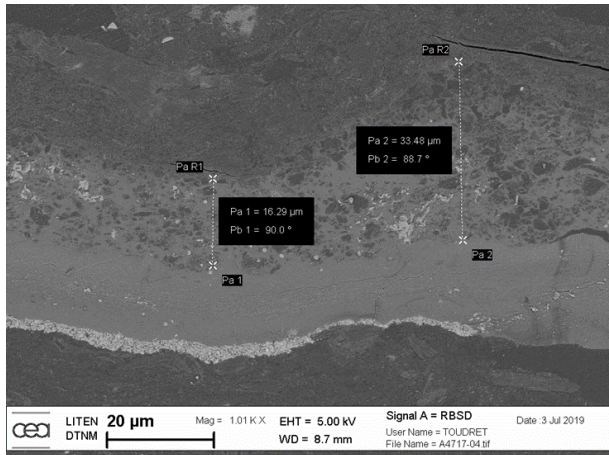
Figure 3 : Cyclic voltammetry under H_2/N_2 ; 80 °C; 100% RH and 1.5 bara pressure (CV made on MEA-1 in Table 2)

The U_f was calculated for each tested printing technique. The data reported in Table 2 are the average value of two distinct experiments (MEA-1 and MEA-2). The values of U_f are consistent with the performance of the MEA at low current. Indeed, the higher the U_f , the higher the MEA performance.

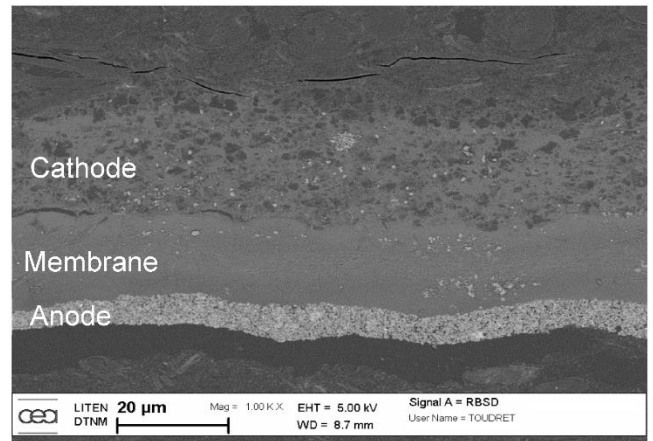
It can also be noticed that the performance of the CCM made using bar coating is better than the CCB made using the same process at a current higher than 0.2 A/cm² under air. The U_f is, therefore, not the only indicator for designing an optimal CL structure.

5 Structural Characterization

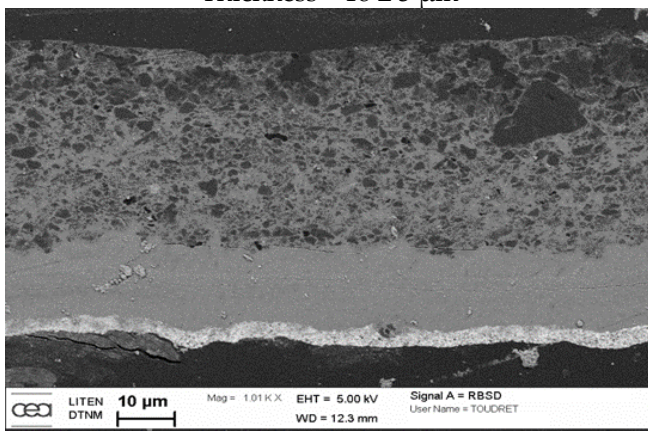
The obtained SEM images allow us to compare the impact of the fabrication process on the structure of the MEA and especially on the cathode CL structure. The Figure 4 (a) shows the SEM image of the cross section of the MEA obtained due to a direct spraying of the cathode CL on the membrane. The small swelling of the membrane observed during the printing of the CL can explain its non-flat shape. Figure 4 (b), (c) represent the SEM images of the cross section of the MEA obtained by printing the cathode CL using the ultrasonic spray, as for Figure 4 (a). It can be seen that this process results in a dense cathode CL and the carbon particles seem flooded in ionomer and isolated from each other. Figure 4 (d), (e) represent the SEM images of the cross section of MEA obtained using the bar coating process. This process leads to higher porosity of the cathode CL, maintained even after the hot pressing step, as for CCM made by the decal technique. Table 3 summarizes the cathode active layer thickness measured by SEM for all process configurations.



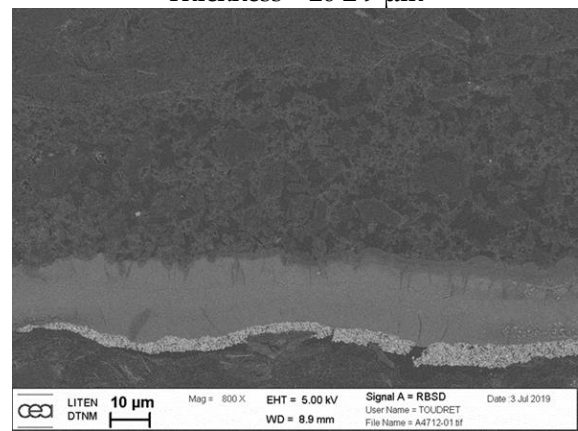
(a) Direct CCM—Spray coating
Thickness = $18 \pm 3 \mu\text{m}$



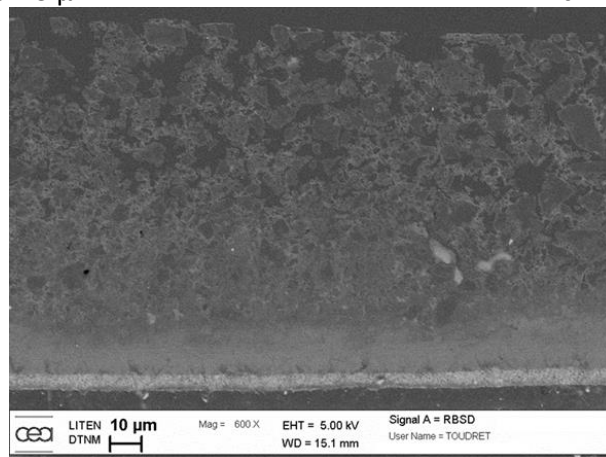
(b) CCB—spray coating
Thickness = $26 \pm 9 \mu\text{m}$



(c) Decal transfer CCM—spray coating
Thickness = $40 \pm 3 \mu\text{m}$



(d) CCB—Bar coating
Thickness = $50 \pm 10 \mu\text{m}$



(e) Decal transfer CCM—Bar coating
Thickness = $90 \pm 3 \mu\text{m}$

Figure 4: Comparison of process fabrication of CEA Pajarito MEA (anode: TTK $0.1\text{--}0.2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$; cathode: Pajarito $2 \text{ mg}/\text{cm}^2$). (a–e): SEM observation of MEA cross section, process used and cathode active layer thickness.

Table 3 : Thickness of cathode catalyst layer.

MEA	Cathode Average Thickness (μm)	Cathode Thickness Variation (μm)
Direct CCM—spray coating	18	3
CCB—Spray coating	26	9
Decal transfer CCM—Spray coating	40	3
CCB—Bar coating	50	10
Decal transfer CCM—Bar coating	90	3

As the MEAs have the same composition, the thinner the MEA, the denser it is. The ranking of the measured thickness gives the porosity ranking. This difference of morphology is consistent with the U_f previously calculated and explains the differences in performance measured by polarization curves. The thickness of the cathode catalyst layer, the CL porosity and the performance of MEA follow the same ranking.

Nevertheless, the CCM made using bar coating presents higher performances than the CCB made using bar coating even if the CCB has a better U_f . The porosity of the CCM is about two times higher than that of CCB. This highlights the high sensitivity of the MEA performance to the porosity of the catalyst layer. In conclusion, for the CCB technology made using the bar coating process, although most of the catalysts are electrically connected and in contact with the electrolyte, the porosity of the CL is not optimal, which might impact the gas diffusion and/or the water removal. This could explain the observed sharp decline in polcurve of the MEA based on CCB, which is the signature of the flooding of the CL in condition 3. As this sharp decline is seen for the 2 MEAs based on CCB, another hypothesis, such as the differences in the interface between CL and GDL for CCB and CCMm could be assumed. However, further studies would be needed to arrive at a conclusion.

For this reason, we recorded SEM images using higher brightness for the CCM made by bar coating (Figure 5). As there is no Pt at the cathode side, it is easier to discriminate the Nafion[®] and the carbon. The ionomer appears brighter, the carbon grey and the pores black. The ionomer is homogeneously dispersed and there is no excess of ionomer able to close porosities. This structuration allows a better gas diffusion through the CL. Liu et al. showed that the water should condensate in large pores and that the water formed inhibits the gas diffusion into the CL[25]. Nevertheless, for CCM made using bar coating, it is to be noticed that the pore size distribution seems homogeneous with a network of small pores from the membrane to the GDL, which should provide a structural advantage for better water management.

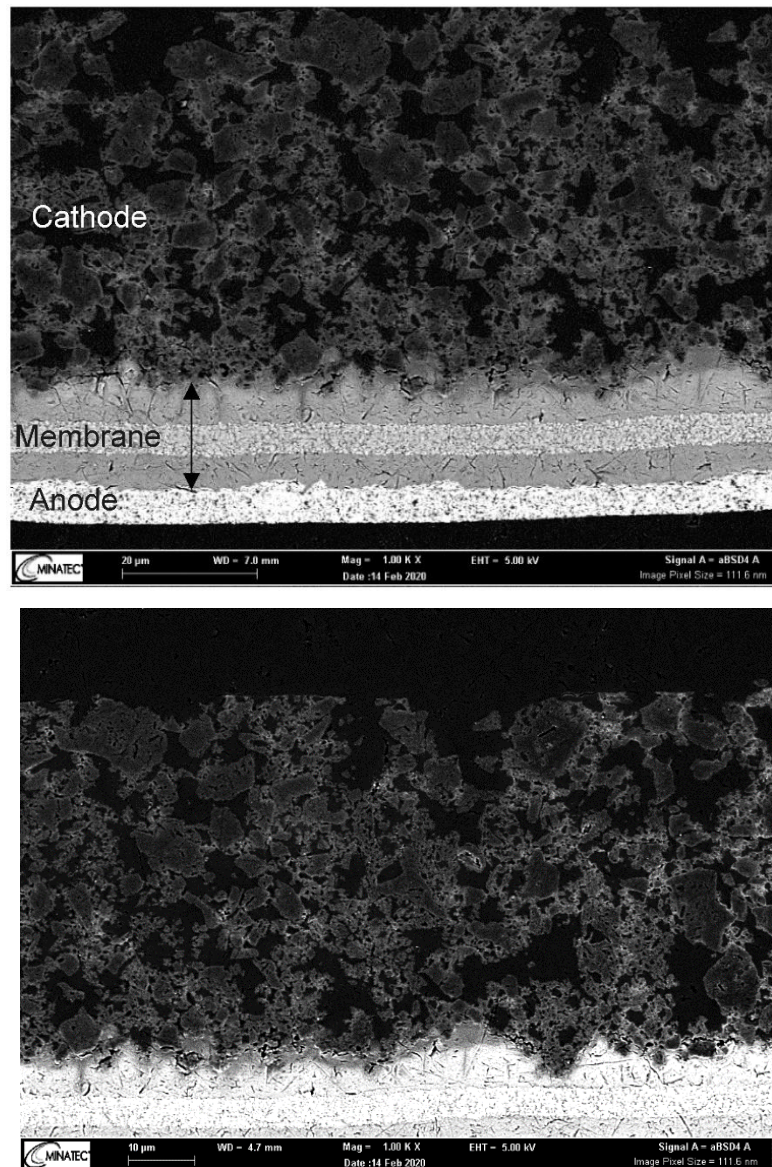


Figure 5 : SEM images (high brightness mode) of cross sections of CCM made using bar coating; the scale bar is 20 μm (up) and 10 μm (down).

6 Conclusion

This study shows the high sensitivity of the catalyst layer structure in the performance of cathode active layers integrating a PGM-free catalyst for ORR. We calculated a utilization factor (U_f) to evaluate the quality of the catalyst in the active layer, which can correspond to the roughness factor commonly used to study a conventional Pt/C catalyst. We demonstrate that the U_f is a relevant parameter to qualify cathode CL, but the specification of porosity is also mandatory for better understanding of MEA performances.

We established a link between the technique used to print the cathode catalyst layer, the morphology of the cathode and the electrochemical performance of the MEAs. We showed that CCM integrating a PGM free catalyst can be obtained at the cathode side with better performances than CCB. This is of

great importance for further selection of best GDL for a PGM-free MEA, as the same CCM technology could be used for different tests.

We also strongly recommend the use of this Uf to benchmark PGM free catalysts obtained from different suppliers or by different synthesis routes.

7 Reference

- [1] A. Rabis, P. Rodriguez, and T. J. Schmidt, "Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 5, pp. 864–890, May 2012, doi: 10.1021/cs3000864.
- [2] P. Costamagna and S. Srinivasan, "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects," *Journal of Power Sources*, vol. 102, no. 1, pp. 242–252, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00807-2.
- [3] "www.fch.europa.eu." Accessed: Oct. 06, 2023. [Online]. Available: <https://wayback.archive-it.org/12090/20220602144358/https://www.fch.europa.eu/>
- [4] É. Lèbre *et al.*, "The social and environmental complexities of extracting energy transition metals," *Nat Commun*, vol. 11, no. 1, Art. no. 1, Sep. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-18661-9.
- [5] Georgios Tsotridis, Alberto Pilenga, Giancarlo De Marco, Thomas Malkow, "EU harmonised test protocols for PEMFC MEA testing in single cell configuration for automotive applications." 2015.
- [6] Y. Feng, A. Gago, L. Timperman, and N. Alonso-Vante, "Chalcogenide metal centers for oxygen reduction reaction: Activity and tolerance," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 3, pp. 1009–1022, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.09.085.
- [7] D. C. Higgins *et al.*, "Shape-controlled octahedral cobalt disulfide nanoparticles supported on nitrogen and sulfur-doped graphene/carbon nanotube composites for oxygen reduction in acidic electrolyte," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 12, pp. 6340–6350, Mar. 2015, doi: 10.1039/C4TA06667G.
- [8] L. Li, P. Dai, X. Gu, Y. Wang, L. Yan, and X. Zhao, "High oxygen reduction activity on a metal–organic framework derived carbon combined with high degree of graphitization and pyridinic-N dopants," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 2, pp. 789–795, Jan. 2017, doi: 10.1039/C6TA08016B.
- [9] L. Zhang, D. P. Wilkinson, Y. Liu, and J. Zhang, "Progress in nanostructured (Fe or Co)/N/C non-noble metal electrocatalysts for fuel cell oxygen reduction reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 262, pp. 326–336, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.046.
- [10] R. Bashyam and P. Zelenay, "A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells," *Nature*, vol. 443, no. 7107, Art. no. 7107, Sep. 2006, doi: 10.1038/nature05118.
- [11] F. Jaouen *et al.*, "Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 114–130, Dec. 2010, doi: 10.1039/C0EE00011F.
- [12] D. Villers, X. Jacques-Bédard, and J.-P. Dodelet, "Fe-Based Catalysts for Oxygen Reduction in PEM Fuel Cells: Pretreatment of the Carbon Support," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 9, p. A1507, Aug. 2004, doi: 10.1149/1.1781611.
- [13] K. Strickland *et al.*, "Highly active oxygen reduction non-platinum group metal electrocatalyst without direct metal–nitrogen coordination," *Nat Commun*, vol. 6, no. 1, Art. no. 1, Jun. 2015, doi: 10.1038/ncomms8343.
- [14] A. Z. Weber *et al.*, "A Critical Review of Modeling Transport Phenomena in Polymer-Electrolyte Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 12, p. F1254, Sep. 2014, doi: 10.1149/2.0751412jes.
- [15] T. Asset and P. Atanassov, "Iron-Nitrogen-Carbon Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Joule*, vol. 4, no. 1, pp. 33–44, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.joule.2019.12.002.
- [16] D. E. Beltrán and S. Litster, "Half-Wave Potential or Mass Activity? Characterizing Platinum Group Metal-Free Fuel Cell Catalysts by Rotating Disk Electrodes," *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 5, pp. 1158–1161, May 2019, doi: 10.1021/acsenerylett.9b00790.
- [17] X. Yin *et al.*, "Effects of MEA Fabrication and Ionomer Composition on Fuel Cell Performance of PGM-Free ORR Catalyst," *ECS Trans.*, vol. 77, no. 11, p. 1273, Jul. 2017, doi: 10.1149/07711.1273ecst.
- [18] D. Malko, T. Lopes, E. A. Ticianelli, and A. Kucernak, "A catalyst layer optimisation approach using electrochemical impedance spectroscopy for PEM fuel cells operated with pyrolysed

- transition metal-N-C catalysts," *Journal of Power Sources*, vol. 323, pp. 189–200, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.035.
- [19] S. Stariha *et al.*, "PGM-free Fe-N-C catalysts for oxygen reduction reaction: Catalyst layer design," *Journal of Power Sources*, vol. 326, pp. 43–49, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.098.
- [20] S. K. Babu, H. T. Chung, P. Zelenay, and S. Litster, "Modeling Electrochemical Performance of the Hierarchical Morphology of Precious Group Metal-Free Cathode for Polymer Electrolyte Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 9, p. F1037, Aug. 2017, doi: 10.1149/2.0041712jes.
- [21] D. Banham, J.-Y. Choi, T. Kishimoto, and S. Ye, "Integrating PGM-Free Catalysts into Catalyst Layers and Proton Exchange Membrane Fuel Cell Devices," *Advanced Materials*, vol. 31, no. 31, p. 1804846, 2019, doi: 10.1002/adma.201804846.
- [22] A. Kongkanand, N. P. Subramanian, Y. Yu, Z. Liu, H. Igarashi, and D. A. Muller, "Achieving High-Power PEM Fuel Cell Performance with an Ultralow-Pt-Content Core–Shell Catalyst," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 3, pp. 1578–1583, Mar. 2016, doi: 10.1021/acscatal.5b02819.
- [23] D. Banham *et al.*, "Critical advancements in achieving high power and stable nonprecious metal catalyst–based MEAs for real-world proton exchange membrane fuel cell applications," *Science Advances*, vol. 4, no. 3, p. eaar7180, Mar. 2018, doi: 10.1126/sciadv.aar7180.
- [24] L. Chen, G. Wu, E. F. Holby, P. Zelenay, W.-Q. Tao, and Q. Kang, "Lattice Boltzmann Pore-Scale Investigation of Coupled Physical-electrochemical Processes in C/Pt and Non-Precious Metal Cathode Catalyst Layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Electrochimica Acta*, vol. 158, pp. 175–186, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.121.
- [25] J. Liu *et al.*, "Understanding the Role of Interfaces for Water Management in Platinum Group Metal-Free Electrodes in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 5, pp. 3542–3553, May 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00292.
- [26] M. Lopez-Haro *et al.*, "Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes," *Nat Commun*, vol. 5, no. 1, Art. no. 1, Oct. 2014, doi: 10.1038/ncomms6229.
- [27] A. Serov *et al.*, "Nano-structured non-platinum catalysts for automotive fuel cell application," *Nano Energy*, vol. 16, pp. 293–300, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.07.002.

Chapitre III

Caractérisation par diffusion aux petits angles de la dispersion du ionomère dans la couche cathodique d'une PEMFC, impact de la composition sur les performances

Le chapitre II a mis en avant l'impact du procédé de fabrication de la couche active et de l'assemblage membrane électrode sur les performances de la PEMFC. Cette étude a montré que le procédé d'enduction pour le dépôt de l'encre catalytique et la technique de CCM par transfert pour l'assemblage de l'AME permettaient d'obtenir les meilleures performances. L'impact du procédé de fabrication a pu être expliqué par son influence sur la porosité et la répartition de l'ionomère dans la couche active. Ces résultats ont donc mis en avant le rôle déterminant de l'ionomère et notamment de sa structure dans la couche active sur le fonctionnement de la PEMFC.

La figure ci-dessous présente une courbe de polarisation obtenue pour un AME contenant une cathode non noble réalisée par enduction et CCM par transfert comparée à une référence commerciale d'AME platiné fournie par GORE®. Cette référence GORE® contient la même membrane que l'AME non noble ainsi que les mêmes GDL. Après optimisation du procédé de fabrication, la couche active non noble présente des performances qui restent bien plus faibles que celle d'une cathode à base de platine. De ce fait, une grande quantité de cellules unitaires contenant une cathode non noble doivent être assemblées pour garantir une puissance similaire aux PEMFCs contenant des cathodes à base de platine. Ainsi, l'utilisation des catalyseurs Fe-N-C est limitée à des applications de stockage stationnaire présentant moins de limitation en termes de volume et de masse que le domaine du transport. Pour ce dernier, il faut donc privilégier l'option de réduire le chargement en platine à la cathode sans le remplacer. Pour se faire, il faut optimiser l'accessibilité du catalyseur dans la couche active cathodique.

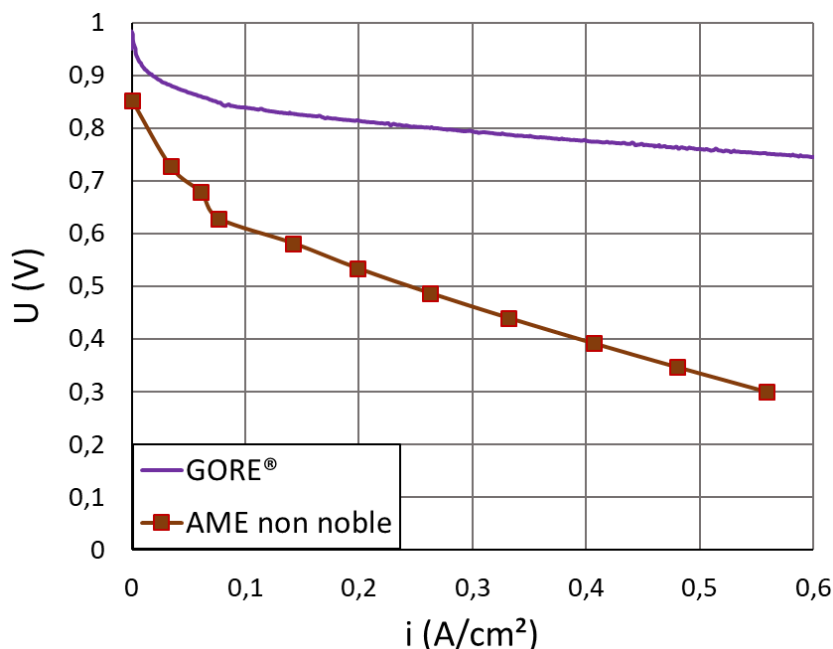


Figure : Courbes de polarisation d'un AME GORE® 820.15 de référence et d'un AME contenant une cathode non noble réalisé par CCM transfert et enduction : (H_2/air): 80 °C; 50/30%RH; 2,5/2,3 b; St: 1,3/1,5

Le chapitre bibliographique et le chapitre précédent ont tous deux souligné l'impact de premier ordre de l'ionomère sur le fonctionnement de la PEMFC. Dans ce chapitre, l'effet de la quantité d'ionomère dans la couche active cathodique a été étudié pour des faibles chargements de platine. La référence commerciale GORE® contient $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ à la cathode. Dans cette étude, les couches cathodiques sont deux fois moins chargées en platine ce qui permet de réduire significativement sa quantité dans la pile. Les procédés de dépôt et d'assemblage utilisés dans ces travaux sont respectivement l'enduction et le CCM par transfert validés dans le chapitre précédent. Dans le chapitre II, la caractérisation de l'ionomère au sein de la couche active par MEB a permis des observations qualitatives sur sa dispersion. Mais ces observations ont été conduites sur des électrodes non nobles et il est difficile de réaliser les mêmes mesures sur des couches actives à base de platine du fait de son contraste important vis-à-vis des autres atomes en présence. Une méthode de caractérisation de l'ionomère dans les couches actives à base de platine par diffusion aux petits angles a été développée et est présentée dans ce chapitre.

La diffusion aux petits angles (SAS pour « Small Angle Scattering ») est une technique non destructive qui permet de caractériser des structures allant du nanomètre jusqu'à quelques centaines de nanomètres. Cette méthode peut être utilisée avec des neutrons (SANS pour « Small Angle Neutron Scattering ») ou avec des rayons X (SAXS pour « Small Angle X-ray Scattering »). Les neutrons sont avantageux pour caractériser les composants de la PEMFC et notamment l'ionomère dans les couches actives car ils ont une faible interaction avec le platine et une forte interaction avec l'hydrogène des molécules d'eau. Toutefois les sources de neutrons sont rares et difficiles d'accès. Les sources de rayons X sont plus accessibles et il existe même des sources de laboratoire. Cependant, il est difficile de caractériser l'ionomère dans les couches actives par SAXS du fait de la présence du platine. En effet, les rayons X ont de fortes interactions avec les atomes de platine beaucoup plus lourds que ceux des autres composants de la couche active. Ainsi, avec le SAXS, la contribution des particules de platine masque celle de l'ionomère car ces particules ont une taille caractéristique similaire à celle des objets d'ionomère sondés.

Le principe de la diffusion aux petits angles est décrit dans la figure suivante.

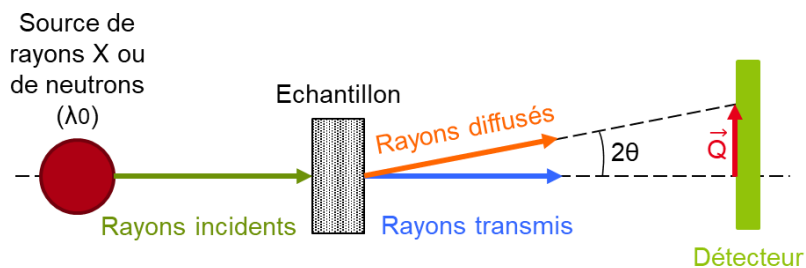


Figure : Principe de la diffusion aux petits angles

Un rayon incident est envoyé sur un échantillon avec une longueur d'onde λ_0 . Après interaction avec les atomes de l'échantillon, le rayon incident est diffusé dans toutes les directions. Les échantillons caractérisés dans cette thèse diffusent de manière isotrope les rayons X et les neutrons. Un détecteur placé derrière l'échantillon permet de mesurer l'intensité diffusée à chaque angle de diffusion 2θ . Ainsi, la mesure de la moyenne temporelle de l'intensité diffusée est réalisée en fonction de l'angle de diffusion 2θ et plus particulièrement en fonction du module du vecteur de diffusion Q . Le vecteur de diffusion dépend directement de l'angle de diffusion et de la longueur d'onde du rayon incident et est calculé par la formule suivante.

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin(\theta) \quad (1)$$

En traçant l'intensité diffusée I en fonction du module du vecteur de diffusion Q , un profil de diffusion est obtenu. Le plus souvent cette représentation est donnée en échelle logarithmique car les tailles caractéristiques sondées s'étendent sur deux ordres de grandeur et l'intensité diffusée varie sur plusieurs ordres de grandeur. Ce profil donne des informations sur la taille, la forme et la structure des objets sondés. Pour exemple, des illustrations des profils de diffusion SAXS et SANS d'une couche active à base de platine sont données dans la figure suivante.

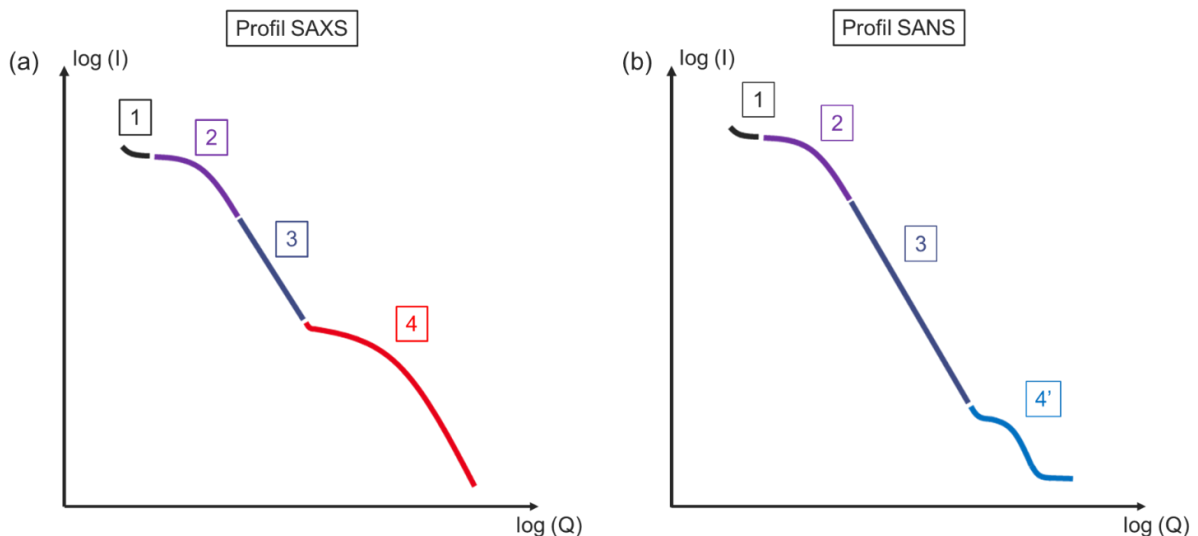


Figure : Illustration des profils de diffusion d'une couche active à base de platine : (a) en SAXS ; (b) en SANS

La gamme de Q dans laquelle le profil de diffusion est tracé définit les tailles caractéristiques des structures sondées. Plus le vecteur de diffusion (Q), donc l'angle de diffusion, est petit, plus la taille caractéristique sondée est grande. Et inversement, les grands Q donnent des informations sur des petits objets. Ainsi, pour exploiter un profil de diffusion, il est plus facile de le diviser en plusieurs zones qui décrivent des structures de tailles caractéristiques différentes. Toutes ces zones peuvent être exploitées indépendamment les unes des autres en utilisant des modèles différents. Comme vu

précédemment, les neutrons et les rayons X n'ont pas les mêmes interactions avec la matière. De ce fait, les profils de diffusion d'une couche active à base de platine obtenus par SAXS et SANS ne sont pas exactement les mêmes. Toutefois, ces deux techniques sondent le même matériau donc les mêmes structures. Les différences observées proviennent du facteur de contraste des matériaux caractérisés. En effet, l'intensité diffusée, $I(Q)$, est proportionnelle au carré du facteur de contraste et du volume de chaque composant de l'échantillon. Le facteur de contraste correspond à la différence entre les densités de longueur de diffusion (SLD pour « Scattering Length Density ») des composants de l'échantillon sondé. La SLD est une propriété intrinsèque d'un matériau et représente ses interactions avec le rayonnement reçu. Pour le SAXS, elle représente les interactions des rayons X avec le cortège électronique des atomes contenus dans le matériau sondé. Pour le SANS, la SLD représente les interactions des neutrons avec le noyau des atomes du matériau. Le platine représente environ 4% du volume total de la couche active. Dans le cas de la diffusion des neutrons, la SLD du platine ($6,3 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ pour $\lambda_0 = 6 \text{ \AA}$) est très proche de celle du carbone ($6,7 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ pour $\lambda_0 = 6 \text{ \AA}$) qui représente presque 50% du volume totale de la couche active. Le facteur de contraste du platine est donc faible. De ce fait, sa contribution dans le profil SANS est négligeable. Pour les rayons X, la SLD du platine ($137 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ pour $\lambda_0 = 1,54 \text{ \AA}$) est un ordre de grandeur plus grande que celle de l'ionomère ($\approx 16 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ pour $\lambda_0 = 1,54 \text{ \AA}$), du carbone ($19 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ pour $\lambda_0 = 1,54 \text{ \AA}$) ou de l'eau ($9,5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ pour $\lambda_0 = 1,54 \text{ \AA}$). Ainsi, le facteur de contraste du platine est grand. De ce fait, malgré sa faible fraction volumique, sa contribution dans le profil SAXS n'est pas négligeable. Les zones 1, 2 et 3 de l'illustration des profils de diffusion présentée dans la figure précédente correspondent à des structures avec des tailles caractéristiques plus grande que celle du platine. L'intensité diffusée dans la zone 1 décrit les agrégats des particules de catalyseur. La zone 2 correspond aux particules primaires individuelles de carbone dans la couche active. La zone 3 donne des informations sur la surface des particules de catalyseurs. Cette surface est retranscrite par une pente dans le profil de diffusion. La valeur de cette pente est liée à la rugosité de surface des particules. Dans le cas de l'illustration du profil SANS, la zone 4' décrit majoritairement la contribution de l'ionomère dans la couche active. Dans l'illustration du profil SAXS, la zone 4 décrit majoritairement la contribution des particules de platine. Cette contribution masque celle de l'ionomère.

Dans ce chapitre, une méthode originale permettant de soustraire la contribution du platine et de mettre en avant la contribution de l'ionomère dans les profils SAXS a été développée. Cette dernière a été validée par des mesures SANS et a permis de faire le lien entre les propriétés électrochimiques d'une couche active et sa structure, notamment avec la répartition de l'ionomère en son sein.

Evidence of well-dispersed ionomer in the cathode catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell by small angle scattering, and effect of its content on performance

Pierre TOUDRET, Alexis CHENNEVIÈRE, Jean-François BLACHOT, Gérard GEBEL, Marie HEITZMANN, Arnaud MORIN

Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38000, Grenoble, France

Keywords: SAXS, SANS, I/C, porosity, SEM, Proton exchange membrane fuel cell

1 Introduction

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is an electrochemical conversion device that produces electrical energy, heat and water from the oxidation and reduction reactions of hydrogen and oxygen, respectively. PEMFC operates at low temperature ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) and is a promising technology for reducing greenhouse gas emissions, particularly for heavy-duty transport applications. Although PEMFC-powered vehicles are already on the market, the durability and performance of PEMFC need to be continuously improved to compete with other technologies.

A PEMFC consists of individual cells connected in series to form a stack. An individual cell consists of a solid electrolyte, the membrane, separating anode and cathode electrodes where electrochemical reactions take place. The PEMFC electrode is called catalyst layer (CL). Gas diffusion layers (GDL) placed in contact with the CLs provide a homogeneous gas supply over the entire electrode surface. The GDL also ensures transports of electrons, heat and water produced by the PEMFC. The membrane electrode assembly (MEA) consists of membrane, catalyst layers and gas diffusion layers.

The proton exchange membrane is a proton conductor and an electronic insulator. It is made of an ionic polymer called ionomer. The type of ionomer most commonly used for PEMFCs is perfluorosulfonic acid (PFSA)[1], which consists of a hydrophobic perfluorinated backbone (similar to PTFE) and hydrophilic side chains bearing sulfonic acid groups. This material exhibits a nanometer scale phase separation between hydrophobic domains composed of backbones and hydrophilic domains containing sulfonic groups and water molecules[2]–[4].

The catalyst layer is the seat of the electrochemical reactions and therefore a critical component for the performance and durability of the PEMFC. Cathodic CL is the most limiting electrode because the oxygen reduction reaction (ORR) is slower than the hydrogen oxidation reaction (HOR). The catalyst layer is a porous layer composed of catalyst particles bonded by ionomer. Conventional catalyst

particles are made of platinum nanoparticles (2-5 nm in diameter) supported on electrically conductive carbon nanoparticles (20-50 nm in diameter). The amount of ionomer and water in the catalyst layer is critical to the performance of the PEMFC[5]–[9]. In the catalyst layer, the ionomer is a binder and a proton conductor when hydrated. Insufficient ionomer content in CL results in high proton resistance. However, excess of ionomer in the electrode is known to hinder gas diffusion to the platinum particles. Ionomer has been shown to be present in the catalyst layers in the form of thin films (2 to 20 nm) on the catalyst surface or aggregates (> 50 nm) in porosities using small angle neutron scattering (SANS)[10]–[12], transmission electron microscopy (TEM)[13], [14] and atomic force microscopy (AFM)^{14,15} measurements. Although the ionomer in the catalyst layer plays a major role in PEMFC performance[9], a better understanding of its structure and the effect of its content is needed to optimize the catalyst layers.

Small Angle Scattering (SAS) is the most appropriate method to characterize ionomers and has been used for decades with X-rays or neutron to probe the membrane structure and hydration[2]–[4], [17]. However, catalyst layers are porous layers containing multiple materials, making ionomer characterization more complex.

SANS allows the ionomer contribution to be clearly observed in the CL profile[10], [12]. In addition, neutrons interact strongly with protons, and therefore with water. Although SANS can be used to study the structure of CL and its water uptake, access to neutron beam time is difficult to obtain and the acquisition time is long. Small angle X-ray scattering (SAXS) is a more accessible method, especially when using laboratory equipments. X-rays interact strongly with platinum and platinum particles have characteristic sizes similar to the ionomer structures probed by SAS. Therefore, despite its small volume fraction ($\approx 4\%$), the platinum contribution hides the ionomer contribution. Therefore, SAXS measurements on the catalyst layer have been used to characterize Pt nanoparticle size distributions[18]–[21] or water saturation[22]. Although small angle scattering can provide valuable information for understanding the structure of CL and ionomer, few studies have been carried out using this tool.

In this work, catalyst layers with different ionomer contents were prepared. These CLs were integrated into MEAs as cathode electrode for electrochemical characterization. SANS and SAXS measurements were used to probe the ionomer structure in the CL. A data processing method was developed to extract the ionomer contribution to the 1D SAXS scattering curves of a catalyst layer and validated by SANS measurements. The porous structure of CL was characterized by scanning electron microscopy (SEM). These characterizations have enabled a better understanding of the links between ionomer content, structure and catalyst layer performance.

2 Experimental

2.1 Sample preparation

In this work, catalyst layers containing different amounts of ionomer were prepared to study the effect of its concentration. These layers were incorporated as cathodes into membrane electrode assemblies (MEAs) to characterize their electrochemical properties.

2.1.1 Catalyst layer

The catalyst layers are composed of Pt/C catalyst, containing 50 wt% of platinum nanoparticles deposited on high surface area carbon from Tanaka (TEC10E50E) and Nafion D2020 with an equivalent weight of 1000 g/mol_{SO₃H} as ionomer. The effect of the ionomer on carbon weight ratio (I/C) was investigated. Catalyst layers with I/C of 0.7, 0.9, 1.1 and 1.3 were prepared.

The inks are composed of catalyst, ionomer and of a mixture of water and alcohol with a dry extract of about 13%. The solvent consists of water, ethanol and propan-1-ol. The mass ratio of water to alcohol is 3 and that of ethanol to propan-1-ol is 2.3.

The inks were mixed for 24 hours on a roller table in a vessel containing 3 mm diameter zirconia beads. The inks are then deposited onto a PTFE support by blade coating and dried. The thickness of the deposited layer was chosen in order to obtain a platinum loading of 0.2 mg_{Pt}/cm². The loading of the catalyst layer was verified by X-ray fluorescence (XRF) using a Fischerscope® X-ray XDV®-SDD from Fischer. The loading of the catalyst layer is 0.2 +/- 0.03 mg_{Pt}/cm².

2.1.2 Membrane electrode assemblies (MEA)

The previously described catalyst layers were assembled into MEAs as cathodes. For all MEAs tested, the anode catalyst layer consisted of a Pt/C catalyst, containing 50 wt% of platinum nanoparticles deposited on Vulcan carbon from Tanaka (TEC10V50E) and of Nafion D2020. The I/C ratio was 0.67. The solvent, mixing and deposition protocol are the same for anode and cathode. However, the target loading is 0.1 mg_{Pt}/cm² for the anode. After X-ray fluorescence control, the loading was 0.1 +/- 0.03 mgPt/cm² for the anode.

The cathode and anode catalyst layers were simultaneously assembled with the membrane by hot pressing using the decal transfer method[23]. The hot pressing parameters were a temperature of 145°C, a pressure of 1MPa and a duration of 3 minutes. The transfer area was a square of 4 cm². The membrane was a perfluorosulfonic acid (PFSA) based membrane reference MX 820.15 from Gore.

The gas diffusion layers (GDL) were added to both sides of the catalyst coated membrane (CCM) during fuel cell assembly. The GDL used was SIGRACET "SGL 22BB" from SGL with an area of 1.4 x 1.7cm².

2.1.3 Bulk Ionomer reference sample

A sample of bulk Nafion D2020 was also prepared for SAXS structural analysis. The Nafion D2020 dispersion was freeze-dried in order to obtain a bulk sample of the dry ionomer.

2.2 Electrochemical characterization

Electrochemical testing was performed using a Green Light (GL-40) test station coupled with a heated bath for cell temperature control, an SP-150 potentiostat and a VMP3B-20 booster from Bio-Logic. Electrochemical characterizations were performed on MEAs in a differential cell as shown in Figure 1. This setup allows testing over an area of 1.8 cm². The use of a small test area and of high gas flow rates ensures uniform operation over the entire surface. The cell consists of thick clamping plates and monopolar plates with straight channels to supply gas. To manage GDL compression and sealing, 150 μm PTFE and 25 μm PET shims are placed in the cell. The PTFE shims have a hole in the center to match the dimensions of the GDL (1.4 x 1.7 cm²). The GDLs are placed in the center of the PTFE shims. To provide an active area of 1.8 cm², 25 μm PET shim with a 1.2 x 1.5 cm² hole in the center is placed over the PTFE shim and GDL. The catalyst coated membrane (CCM) is placed in the center of the assembly as shown in Figure 1. The shims allow for 20% compression of the GDL thickness.

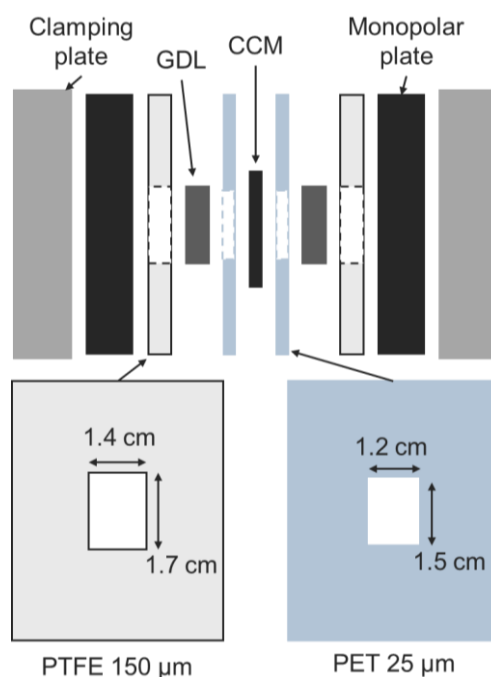


Figure 1: Scheme of the cross-section of the MEA in the differential cell

All electrochemical tests were performed on three MEAs to ensure the reproducibility of our results. The electrochemical characterization results presented in this paper are averaged across the 3 MEAs and the standard deviation was used to calculate the associated error. Electrochemical tests were performed during operation, at fixed flow rates, with hydrogen supplied to the anode and air supplied to the cathode (H₂/Air), and during non-operation, with H₂/N₂. The supplied gases were equilibrated

to the same relative humidity (RH) at the anode and cathode, and two RHs were tested. The gases supplied were managed using the GL-40 test station. The test conditions are summarized in Table 1.

Table 1 : Fuel cell test conditions

Temperature of the cell (°C)	Relative humidity (%)	Anode			Cathode		
		Gaz	Flow (L/h)	Pressure (Bar)	Gaz	Flow (L/h)	Pressure (Bar)
80	50	H ₂	27	1.5	Air	96	1.5
		H ₂	27	1.5	N ₂	30	1
	80	H ₂	27	1.5	Air	96	1.5
		H ₂	27	1.5	N ₂	30	1

Polarization curves, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed. Polarization curves were measured under H₂/air, by sweeping the potential of the working electrode, the cathode, at a sweep rate of 10 mV/s between open circuit voltage (OCV) and 0.1 V (forward sweep), then between 0.1 V and OCV (return sweep). The curves presented in this document are those measured on the return sweep.

Impedance measurements were performed with air or N₂ supplied at the cathode. In operation, EIS was performed at voltages of 0.85 V, 0.65 V, 0.5 V and 0.3 V with a frequency range between 100 mHz and 100 kHz and an amplitude of 10 mV. Under N₂, EIS was performed at 0.4V with the same frequency range and amplitude.

Cyclic voltammetry (CV) was performed with N₂ supplied at the cathode by sweeping the potential of the working electrode at a sweep rate of 100 mV/s between 0.1 V and 1 V with 3 cycles.

2.3 Scanning electronic microscopy (SEM)

A Zeiss (Oberkochen, Germany) Leo 1530 field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) was used for SEM observations. An acceleration voltage of 5 kV and the secondary electrons (SE) mode were used for image acquisition.

Catalyst layers deposited on PTFE with I/C of 0.7, 1.1 and 1.3 were cut into small pieces and embedded in epoxy resin. The samples were then mechanically polished to a mirror-like surface and carbon-coated for cross-sectional imaging. These observations made over a length of 1cm, allowed the thickness of the catalyst layer to be measured at least 10 times and the average and standard deviation values to be determined.

2.4 Small angle scattering characterization

Small angle scattering was used in order to characterize the ionomer and the structure of the catalyst layers. Measurements were made on powders scratched from the catalyst layer deposited on the PTFE and on the D2020 bulk sample. The characteristic size of the structures probed by SAS is much smaller than that of the active layer powder particles. Therefore, scratching the catalyst layer has no impact on SAS results. In fact, the angular ranges explored in this experiment probe structures ranging from nanometers to few hundred nanometers. Small sizes are probed at wide angles and large sizes at small angles. Homemade test cells were developed to control the temperature and humidification of the sample.

2.4.1 Small angle neutron scattering (SANS)

2.4.1.1 Home-made SANS test cell

A homemade titanium test cell developed for SANS measurements allows the humidification of catalyst layer powders at a controlled temperature. The cell, which is 33 mm thick, is shown in Figure 2. A humidified N₂ stream is sent to 5 samples simultaneously to equilibrate them at the same relative humidity (RH) as the gas. The sample container volume allows testing of a small amount of sample, which may be in powder form. The sample container is a cylinder with a diameter of 3 mm and a thickness of 250 μm for a volume of 1.8 mm³. As shown in Figure 2 (b), a gap has been made in the sample zone to allow the humidified gas to pass above the sample without passing through it. This method allows the sample to equilibrate in humidity without being affected by the movement of the gas flow. An O-ring seal ensures the tightness of the cell.

The cell temperature was maintained at 18°C, below ambient temperature, using a thermostatically controlled bath. The cell temperature was continuously measured at several positions during the experiment as shown in Figure 2 (a).

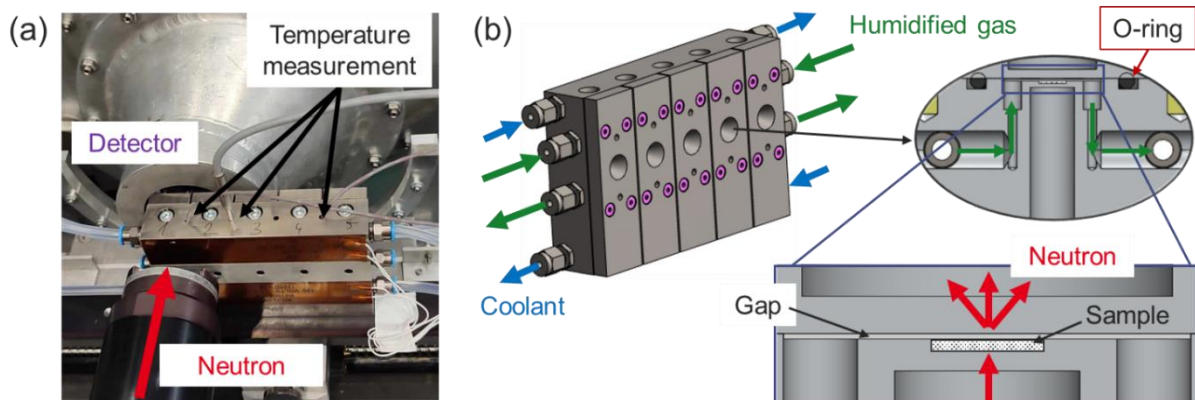


Figure 2: (a) SANS cell on the experimental setup at the D22 beamline ; (b) SANS cell description

A homemade test bench was used to control gas flow, humidity and cell temperature. The N₂ flow sent to the cell was 60 L/h at atmospheric pressure and several relative humidities were tested in this experiment: 0, 70, 80 and 95 % RH. The humidification of the gas sent to the cell was calculated to achieve the target relative humidity at the cell temperature. Prior to performing a SANS measurement, samples were held under gas flow at the desired RH for 25 minutes to ensure humidity equilibration. SANS measurements were performed on catalyst layers at different I/Cs.

2.4.1.2 SANS data acquisition and processing

Small angle neutron scattering (SANS) measurements were performed at the Institut Laue-Langevin (ILL) (Grenoble, France) on the D22 beamline. The neutron beam wavelength was tuned to 6 Å. The beam was collimated at 5.6 m with a 40 mm diameter aperture. The sample aperture is 3 mm in diameter. Two 2D detectors were used, one was placed at 1.4 m from the sample to measure the wide angles and the other at 5.6 m for the small angles. This setup allows to obtain a Q range between 1×10^{-2} and $5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. All samples were measured with a counting time of 15 minutes.

The scattered intensity of the isotropic 2D images was radially averaged for each scattering angle (θ) using Grasp[24], a software developed by ILL. By calculating the modulus of the scattering vector ($Q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$), 1D SANS profiles are obtained.

2.4.2 Small angle X-ray scattering (SAXS)

2.4.2.1 Home-made SAXS test cell

A homemade titanium cell developed for SAXS measurements was designed in a similar way to the one used for SANS and is shown in Figure 3. A gas flow introduced into the cell allows 5 samples to be wetted or dried simultaneously. The sample container is a cylinder 2 mm in diameter and 1 mm thick with a volume of 3.1 mm³. As for the SANS cell, the gas flow passes through a gap above the powder and not through the powder avoiding the risk of loss due to gas movement.

For SAXS the windows that allows the X-ray beam to pass through the cell cannot be made of titanium. Therefore, the cell was designed with Kapton windows as shown in Figure 3 (b). These windows are removable so that they can be replaced in case of damage or contamination. On the beam entry side, the window is pressed against an O-ring seal with a screw. This screw is drilled in the center to allow the X-ray beam to pass through. On the beam exit side, the Kapton window is pressed against an O-ring seal with the cell cap. This makes the cell tight.

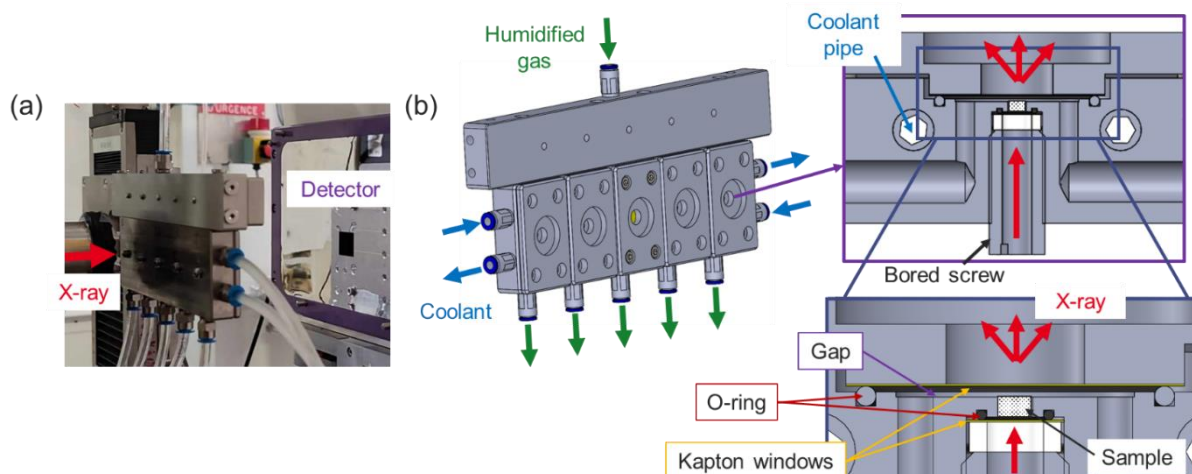


Figure 3: (a) SAXS cell on the experimental setup at the BM02 beamline ; (b) SAXS cell description

Cell temperature is maintained at 18°C, below the ambient temperature, thanks to a coolant. The cell temperature was measured before and after the SAXS measurements for verification and was controlled by a thermostatic bath. A flow of N₂ at different RH was supplied to the cell to equilibrate the samples to the same humidity as the gas. Gas humidification was calculated to achieve the desired relative humidity in the cell. N₂ was supplied to the cell at a flow rate of 60 L/h at atmospheric pressure. RHs tested were: 5, 50, 60, 70, 80, 90 and 95% RH. SAXS allows to shorten the counting time compared to SANS. Samples were held under gas flow at the desired RH for 30 min prior to each SAXS measurement in order to ensure moisture equilibration. Gas management was achieved using a humidifier (model: P-2A-0A-2-3-01020000-v10) from Cellkraft. SAXS measurements were performed on catalyst layers with different I/C ratios and on a D2020 bulk sample.

2.4.2.2 SAXS data acquisition and processing

Small Angle X-ray Scattering (SAXS) experiments were performed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (Grenoble, France) on the BM02 beamline. The X-ray beam had an energy of 11.4 keV and a diameter of 500 μm. The detectors were positioned to obtain a Q range between 7×10^{-3} and $3.5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. The counting time was 10 seconds.

The scattered intensity was measured with a 2D detector. After azimuthally averaging the intensity of the isotropic 2D images for each scattering angle and calculating the modulus of the scattering vector (Q) with a Python routine, 1D SAXS profiles are obtained.

3 Results

3.1 Electrochemical characterizations

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements during operation were used to obtain impedance diagrams (Figure S1 (a)) and to determine the high-frequency resistance (R_{HF}) at different

cell voltages studied. R_{HF} represents the resistance to proton transport across the membrane and the resistance to electron transport in the catalyst layers and in the experimental setup. The method used to determine the high-frequency resistance during operation is presented in the supplementary section. The R_{HF} is highly dependent on membrane hydration: the lower the membrane water content the higher the R_{HF} . In Figure 4, the R_{HF} is plotted as a function of the voltage for different I/Cs tested.

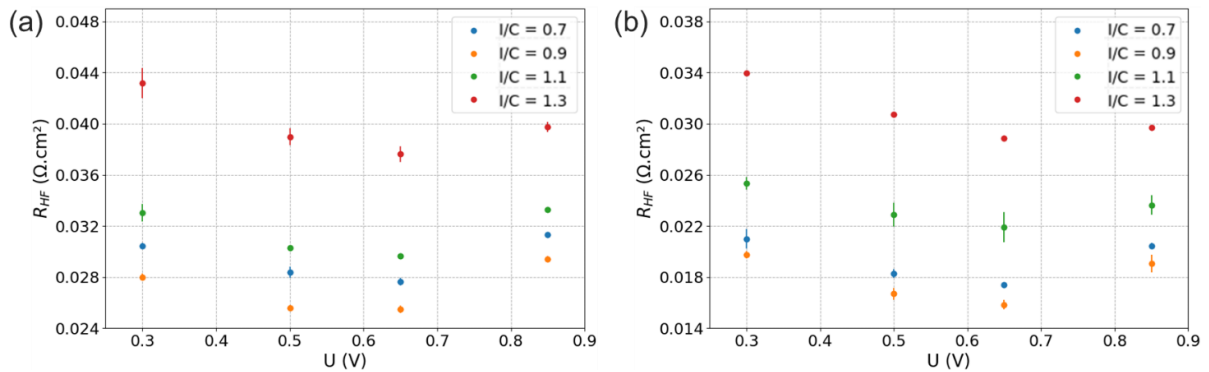


Figure 4: High frequency resistance as a function of voltage for different I/C tested: (a) 50% RH ; (b) 80% RH

For 50% RH (Figure 4 (a)) and 80% RH (Figure 4 (b)), R_{HF} depends on voltage, which is ascribed to the evolution of membrane hydration with the operating point. In fact, the lower the cell voltage, the more current, water and heat the cell produces. Therefore, a competition between local water production and local heat generation takes place in the cathode catalyst layer[25].

Above 0.6 V, the decrease in R_{HF} with the decreasing voltage can be explained by the production of water at the cathode. This leads to an increase in water concentration, in RH and ultimately membrane hydration, which reduces its resistance to proton conduction and thus reduces the R_{HF} . For cathode voltages below 0.6 V, the R_{HF} increases with decreasing voltage, or increasing current density. At high current density, the cell, and especially the cathode, produces more heat, which can lead to an increase in the local temperature in the MEA. This causes the RH to decrease despite the increase in water concentration, due to the increase in saturated water vapor pressure. As a result, the catalyst layer and the membrane are less hydrated, increasing their proton resistance and thus the R_{HF} . Nandjou & al[26] have shown that the heat generated locally in the catalyst layer can lead to a local temperature of 10°C up to the set cell temperature.

In order to compare the performance of MEAs made with cathodes containing different amounts of ionomer, the polarization curves were corrected from the high frequency resistance. This overcomes the effect of the membrane and the electronic resistance of the catalytic layer and assembly on performance and highlights the effect of the cathode losses. However, R_{HF} varies with cell voltage. To correct the polarization curves, the average of the R_{HF} values at the four investigated voltages was calculated for each I/C ratio in order to be as representative as possible of the full voltage range. The

average high frequency resistance is plotted as a function of cathode I/C ratio at different RH in Figure 5 (a).

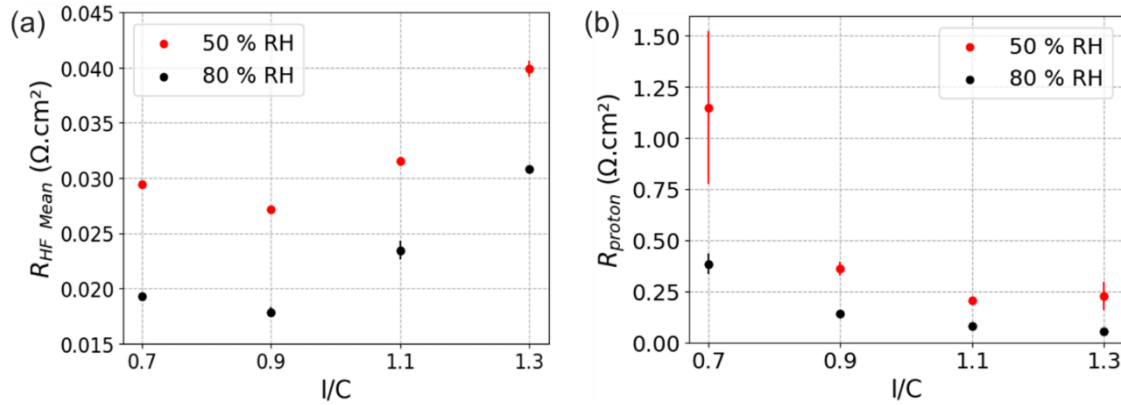


Figure 5: (a) Average high frequency resistance as a function of cathode I/C ratio at 50 and 80 % RH ; (b) Cathode proton resistance as a function of I/C ratio at 50 and 80 % RH

The average high frequency resistance varies with I/C. Average R_{HF} decreases as I/C increases from 0.7 to 0.9. However, the resistance increases with I/C for values above 0.9.

The overvoltage resulting from the high-frequency resistance was calculated for each point of the polarization curve and added to the corresponding cell voltage to obtain the corrected voltage using Equation (1).

$$U_{corr} = U_{cell} + I_{cell} \times R_{HF\ Mean} \quad (1)$$

Where U_{cell} and I_{cell} are the voltage and the current produced by the cell, respectively, and U_{corr} is the corrected voltage of the cell. $R_{HF\ Mean}$ is the average high frequency resistance calculated for each I/C ratio.

Polarization curves corrected from the high frequency resistance for different I/C ratios and operating conditions are plotted in Figure 6 (a) and (b). The current density produced by the cell at 0.85 V, 0.6 V and 0.2 V as a function of I/C are plotted in Figure 6 (c), (d) and (e). These values are used as reference for the activation, the standard operation and the diffusion zone. At low currents, i.e. high voltages, performance losses due to oxygen diffusion are negligible, and the losses due to activation and proton conduction in the catalyst layers predominate[27]. The voltages of 0.6 V and 0.2 V correspond to a nominal operating point for automotive performance qualification[28] and to a current density close to the limiting current of the MEA, respectively. The limiting current is representative of the limit of oxygen diffusion in the cathode[29], [30].

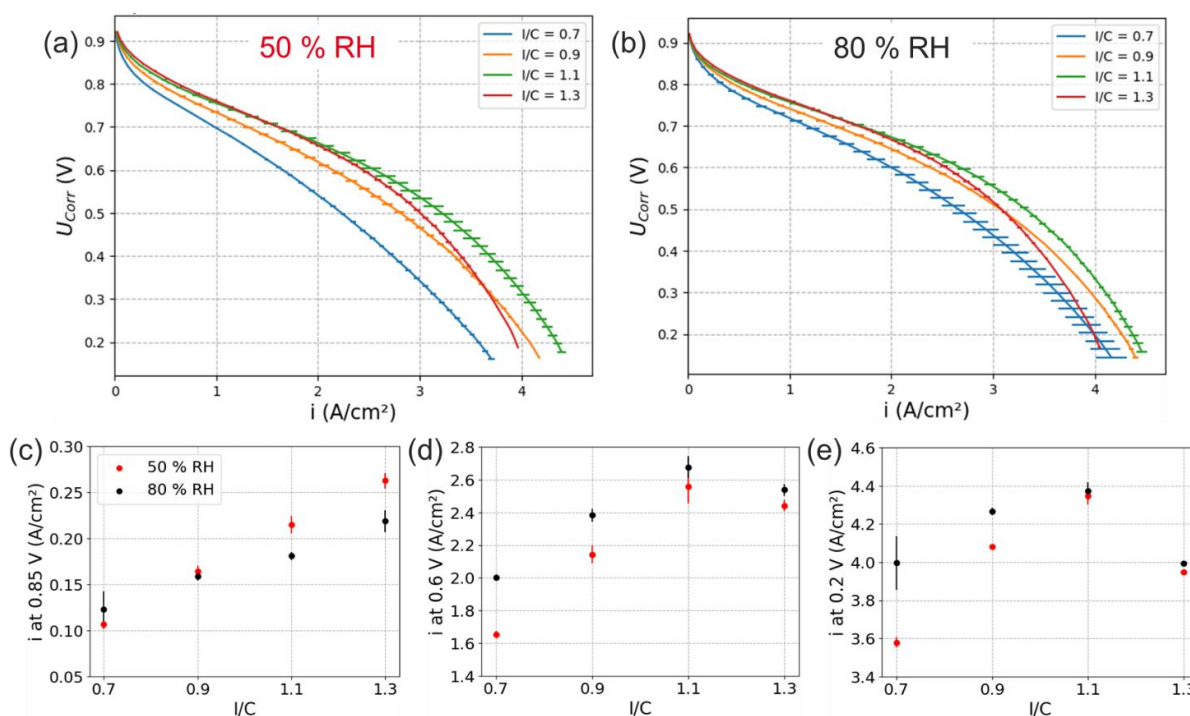


Figure 6: Polarization curves corrected from the high frequency resistance for different I/C ratios: (a) $H_2/Air - 1.5$ Bara - 50% RH; (b) $H_2/Air - 1.5$ Bara - 80% RH. Current density produced as a function of I/C (red: $H_2/Air - 1.5$ Bara - 50%, black: $H_2/Air - 1.5$ Bara - 80% RH): (c) at 0.85 V; (d) at 0.6 V; (e) at 0.2 V

The performance obtained with an I/C ratio of 1.1 is the best under all test conditions except at high voltages. At 0.85 V, ratio of 1.3 gives the highest current production.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) performed under H_2/N_2 was used to determine the proton resistance (R_{proton}) of the cathode by fitting impedance plots (Figure S1 (b)) thanks to Ec-Lab software[31]. The model used to determine the R_{proton} is described in detail in the Supplementary section.

The proton resistance is plotted in Figure 5 (b) as a function of the cathode I/C ratio for the two relative humidities tested. The proton resistance decreases as the amount of ionomer increases. However, for a ratio greater than 1.1, the proton resistance decreases slightly. This decrease in proton resistance can explain the increase in performance with I/C ratio up to 1.1.

Cyclic voltammetry was used to determine the electrochemically active surface area (ECSA), which represents the platinum surface accessible to protons and electrons in the cathode CL. The third cycle of cyclic voltammetry was used to calculate the ECSA. The CV data processing used in order to calculate the ECSA is shown in Supplementary (Figure S2).

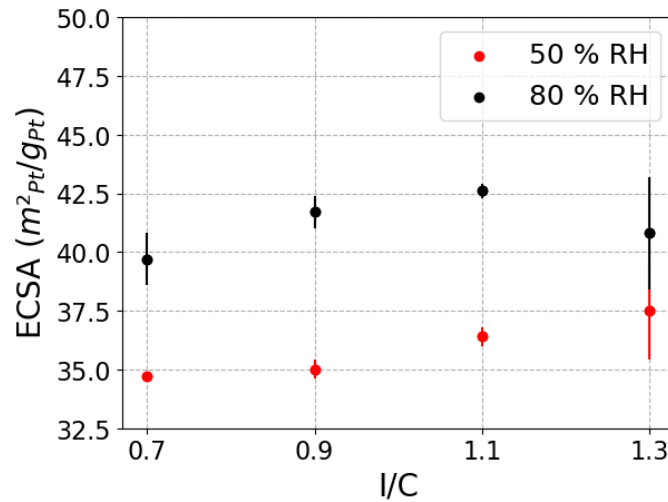


Figure 7: ECSA as a function of cathode I/C ratio for 50 % RH (in red) and 80 % RH (in black)

ECSA increases slightly with I/C ratio. However, the ECSA values are close and therefore cannot explain the observed differences in performance and proton resistance. In fact, the platinum surface areas that can be reached by protons are close whatever I/C ratios.

Electrochemical results show that the optimum in performance and in proton conduction is obtained with an I/C ratio of 1.1.

3.2 Structural characterization

3.2.1 Scanning electronic microscopy (SEM)

Figure 8 shows SEM cross-sectional images of catalyst layers with I/C ratios of 0.7, 1.1 and 1.3. The catalyst layers are homogeneous in thickness over the observed 1 cm length cross-section. The average thicknesses of the catalyst layers are shown in Figure 8 (d).

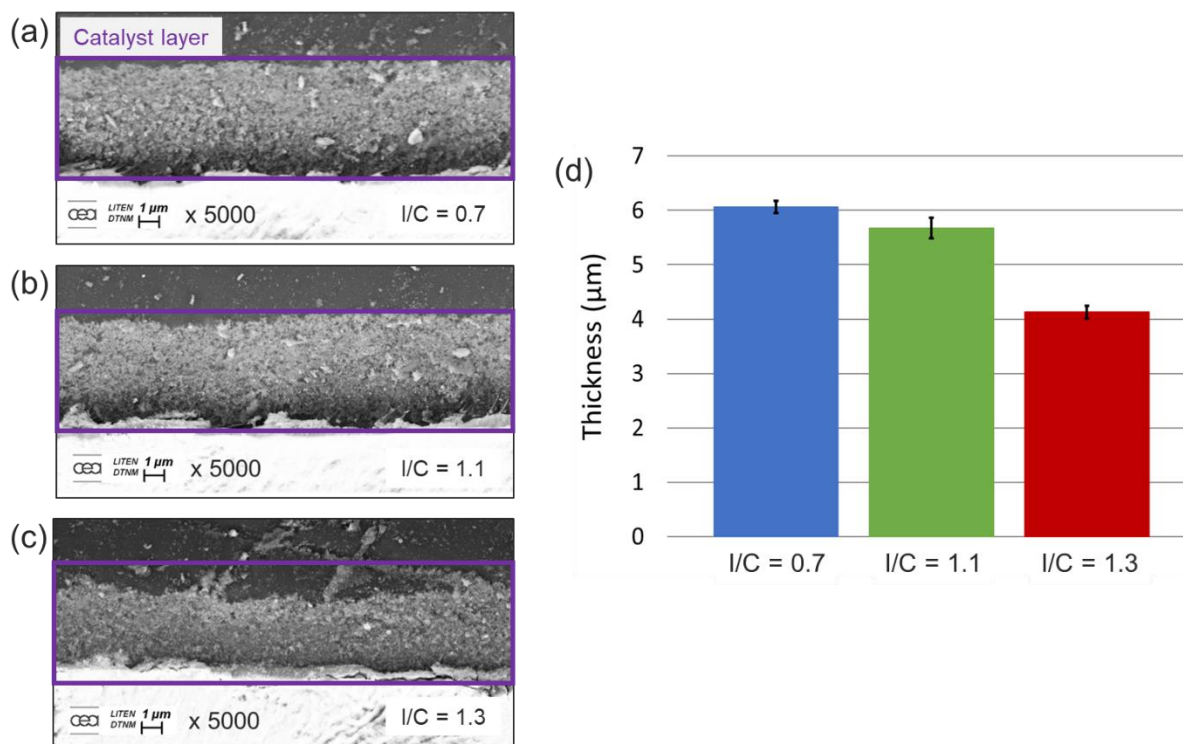


Figure 8: SEM cross sections images of the catalyst layers deposited on PTFE : (a) I/C = 0.7 ; (b) I/C = 1.1 ; (c) I/C = 1.3 ; (d) average measured thickness of catalyst layers.

The thickness of the catalyst layers decreases with increasing I/C ratio. The thicknesses measured for the layers with an I/C of 0.7 and 1.1 are close, while that with a ratio of 1.3 is lower. This trend will be discussed later.

3.2.2 Small angle neutron scattering (SANS)

1D profiles for the catalyst layers at different relative humidities were obtained from 2D SANS images using the Grasp software[24] developed by the ILL. The 1D SANS profiles from the two detectors were merged. Data are presented in arbitrary units as sample are powders.

The scattered intensity, $I(Q)$, is proportional to the square of the contrast factor and of the volume of each sample component. The contrast factor is the difference between the scattering length density (SLD) of the components in the sample being tested. SLD is an intrinsic property of a material. The platinum nanoparticles are deposited on carbon nanoparticles. The SLD of platinum ($6.3 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) is close to that of carbon ($6.7 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). The catalyst is then viewed as a homogenous material allowing to render the scattering signal from ionomer.

The 1D SANS profiles of the catalyst layer with an I/C ratio of 1.1 at different relative humidities are shown in Figure 9 (a). The 1D SANS profiles of all catalyst layers have similar shapes, they are shown in Supplementary Figure S3. In the Q region below $8 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ the scattered intensity follow a power law and is related to the catalyst particles surface roughness. In the Q range between $8 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ and 3×10^{-1}

1 \AA^{-1} , a correlation peak is observed whose position and intensity vary with relative humidity. Chabot & al[10] have shown that this correlation peak is related to the ionomer contribution to the SANS profile of a catalyst layer. In the Q region above $3.5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ the scattered intensity comes mainly from the incoherent scattering, which depends on the composition of the sample being probed. The incoherent scattering varies strongly with relative humidity because hydrogen atoms have a high incoherent scattering cross section. The higher is the incoherent, the higher the water content in the sample. The scattered intensity, $I(Q)$, can be separated in three terms :

$$I(Q) = I_{power\ law}(Q) + I_{Ionomer}(Q) + Incoherent \quad (2)$$

with,

$$I_{power\ law}(Q) = A \cdot Q^{-n} \quad (3)$$

where A and n are the scale factor and the power of the power law contribution describing the catalyst particles contribution, respectively.

The incoherent level is estimated over the Q range between $4 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ and $5.5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. The incoherent is subtracted from the scattering intensity of the 1D SANS profiles over the entire Q range. In this way, changes in the profiles with relative humidity are due solely to structural variations.

The amount of powder tested is not the same for each sample. To compare the samples between them, the invariant (Q_v) was calculated for each sample under dry condition on the 1D SANS profile subtracted from the incoherent. The invariant is proportional to the volume of the sample probed. By calculating it on dry samples, a value related to the amount of powder probed is obtained. The invariant, $Q_v (\text{\AA}^{-4})$, is calculated using the equation (4) :

$$Q_v = \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} I(Q) Q^2 \cdot dQ \quad (4)$$

In the case of the experimental profiles, the invariant was calculated over the whole Q range explored for the 1D SANS profiles of the dry samples subtracted from the incoherent. The catalyst layer with an I/C ratio of 0.7 was arbitrarily taken as the reference. The scattered intensity of the 1D profiles of each sample was multiplied by the ratio of the invariant of the reference layer to that of the sample layer to be normalized. The incoherent scattering intensity values were normalized by the invariant and plotted as a function of the relative humidity for different I/C ratios as shown in Figure 9 (b). The incoherent scattering, and therefore the water uptake of the catalyst layers increases with the I/C ratio, which is consistent with the decrease in proton resistance. In fact, the more hydrated the layer, the better the proton conduction.

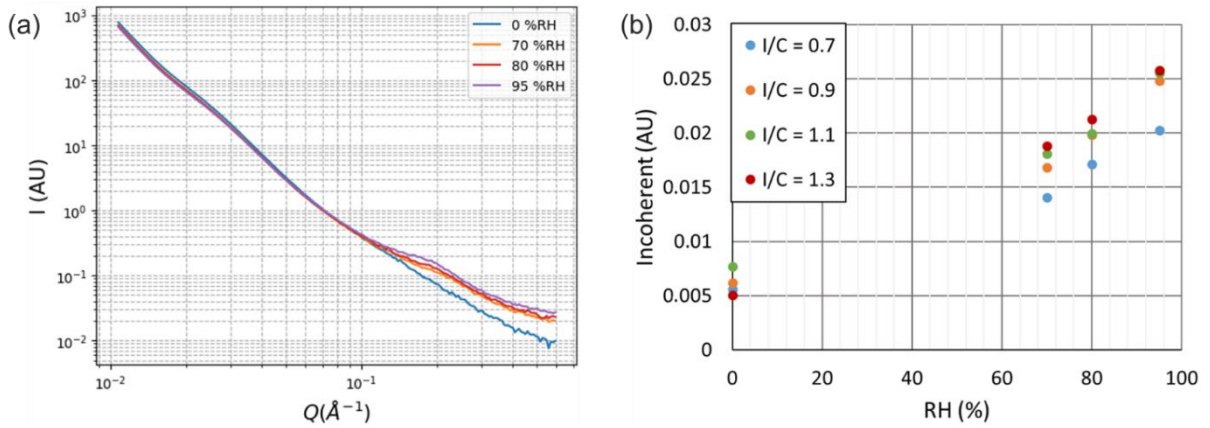


Figure 9: (a) 1D SANS profiles of the catalyst layer with an ratio $I/C = 1.1$ not corrected from incoherent scattering at different relative humidities; (b) incoherent scattering normalized by the invariant as a function of the relative humidity

The position of the correlation peak related to the ionomer contribution in the 1D SANS profiles of the catalyst layers was determined. The power law under the correlation peak resulting from the catalyst contribution and the ionomer organization is fitted and subtracted for each profile in order to extract the ionomer contribution. The correlation peak can then be fitted with a Gaussian to obtain its position (Q_0). The method is illustrated on the SANS profile of catalyst layer with an I/C ratio of 1.1 equilibrated at 95% RH in Figure 10.

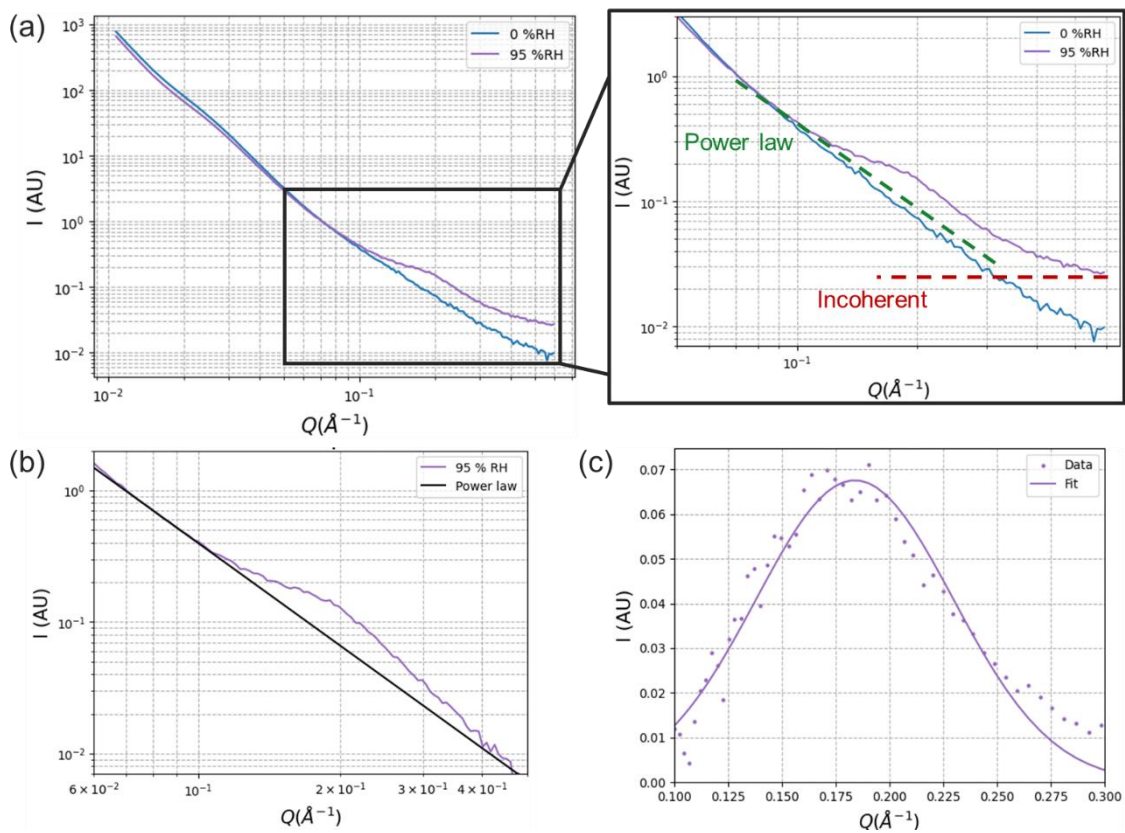


Figure 10 : 1D SANS profiles of the catalyst layer with an I/C ratio of 1.1: (a) At 0% and 95% RH ; (b) SANS profile subtracted from the incoherent in the ionomer contribution region at 95% RH with the fitted power law ; (c) Gaussian fit of the correlation peak related to the ionomer contribution in the 1D SANS profiles of the catalyst layer

This data processing was applied to the 1D SANS profiles of the catalyst layers with different I/C ratios. The Gaussian fits are shown in Supplementary Figure S4. The position of the correlation peak related to the ionomer contribution in the 1D SANS profiles of the catalyst layers (Q_0) as a function of relative humidity is plotted in Figure 11. The catalyst layers tested in this study have a composition similar to that tested in the study of Chabot & al[10] and the Q_0 positions obtained here are consistent with the literature.

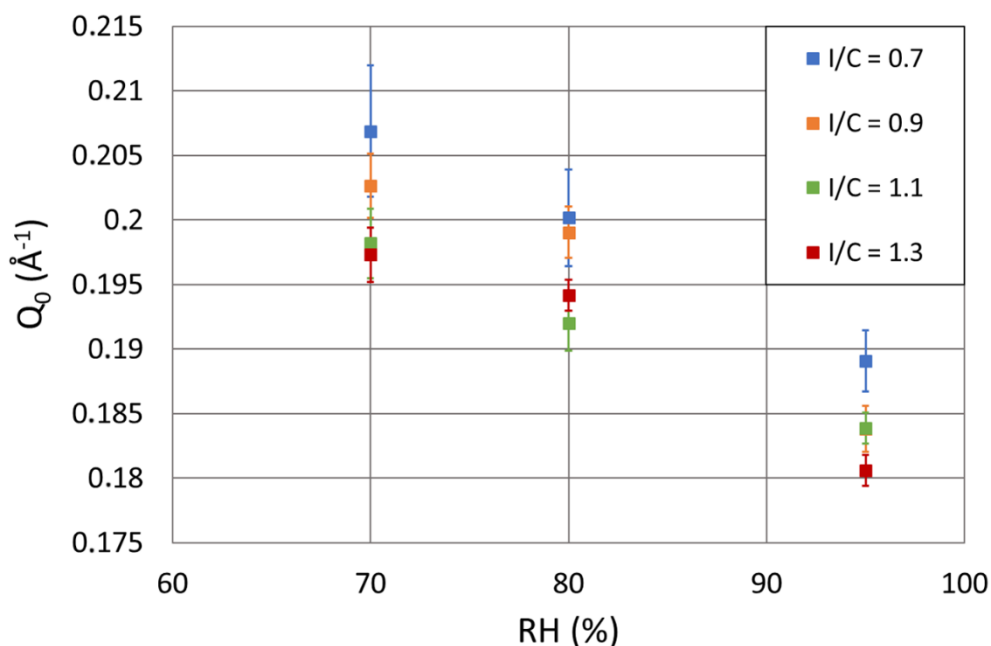


Figure 11 : Position of the correlation peak related to the ionomer contribution in the 1D SANS profiles of the catalyst layers (Q_0) as a function of relative humidity

3.2.3 Small angle X-ray scattering (SAXS)

3.2.3.1 SAXS data analysis for catalyst layers

The 1D SAXS profiles of the catalyst layers with an I/C ratio of 1.1 are shown in Figure 12 (a). All the 1D SAXS profiles of the catalyst layers have similar shapes and are presented in Supplementary in Figure S5. In the Q region below $4 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$, the scattered intensity, $I(Q)$, decreases according to a power law originating from the carbon particles of the catalyst. The bump observed at a Q range between $5 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$ and $3 \times 10^{-1} \text{ Å}^{-1}$ is mainly due to the form factor of spherical platinum particles which are polydisperse size.

Both platinum nanoparticles and ionomer scatter in the same Q region but the atoms that make up the ionomer are much lighter than the platinum, so the X-ray SLD of platinum is much higher than that of the ionomer. Therefore, in 1D SAXS profiles of catalyst layers, the ionomer contribution is masked by the platinum contribution despite its small volume fraction ($\approx 4\%$). In order to obtain structural information of ionomer in the catalyst layer, it is necessary to subtract the platinum contribution.

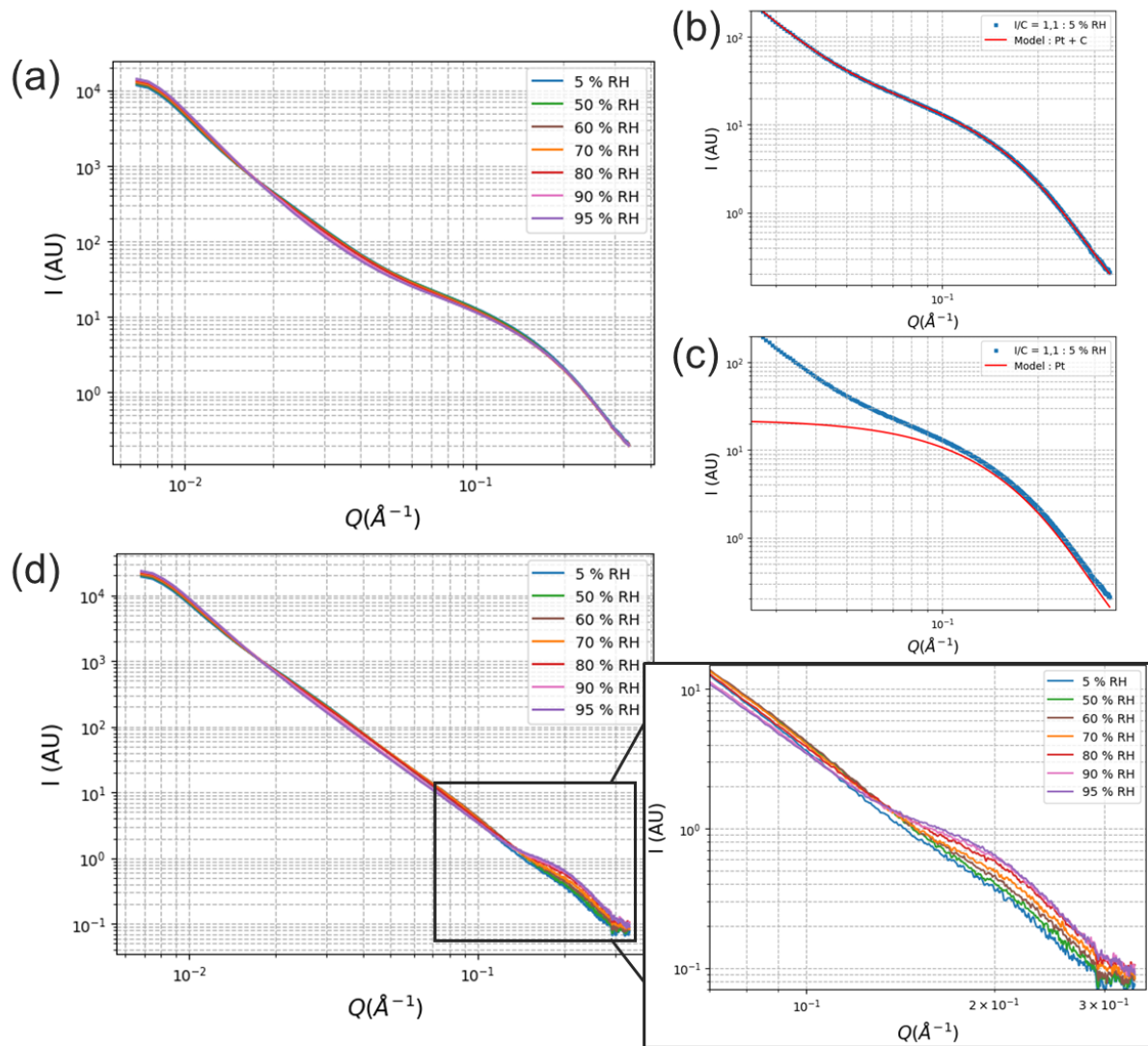


Figure 12 : SAXS data and analysis of the catalyst layers with an I/C ratio of 1.1 : (a) 1D SAXS profiles at different relative humidities ; (b) 1D SAXS profile at 5 % RH in blue and model based on platinum spherical form factor and carbon power law in red ; (c) 1D SAXS profile at 5 % RH in blue and model based on platinum spherical form factor in red ; (d) 1D SAXS profiles at different relative humidities subtracted from the platinum contribution

The platinum bump shows a slight variation between $1 \times 10^{-1} \text{\AA}^{-1}$ and $3 \times 10^{-1} \text{\AA}^{-1}$, which increases with relative humidity. This variation is small, but the resolution of the SAXS measurements allows to obtain an error smaller than the line width in the figures. The X-ray SLD of platinum is much higher than that of water or air. Furthermore, platinum does not absorb water, so its structure and its contribution in the 1D SAXS does not change with the evolution of relative humidity. For the SANS profiles, the variations observed with RH in this Q range are due to the contributions of ionomer and carbon, with changes in the correlation peak and slope, respectively. The SANS profiles also showed that the contribution of the ionomer in the dry state is negligible compared to that of the other components. It has been shown in the literature that the SAXS and SANS profiles of Nafion are identical[32]. Therefore, it is possible to fit the 1D SAXS profile of a dry catalyst layer and to model the contribution of platinum. This contribution independent from the relative humidity can be subtracted from the

profiles of a catalyst layer at all RHs to highlight the contributions of the ionomer and carbon, as shown in Figure 12.

The model used to fit the 1D SAXS profiles of the dry catalyst layers as shown in Figure 12(b) is the sum of a power law describing the carbon contribution (equation (3)) in the studied Q range explored and a form factor $I_{sphere}(Q)$ of polydisperse platinum spheres. The scattered intensity, $I(Q)$, is given by:

$$I(Q) = I_{power\ law}(Q) + I_{sphere}(Q) \quad (5)$$

with,

$$I_{sphere}(Q) = \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot (\rho_{Pt} - \rho_{air}) \cdot 3 \cdot \frac{\sin(Q \cdot R) - Q \cdot R \cdot \cos(Q \cdot R)}{(Q \cdot R)^3} \right)^2 \quad (6)$$

where ρ_{Pt} and ρ_{air} are the scattering length densities (\AA^{-2}) of platinum and air, respectively. R is the spherical particle radius (\AA) of platinum

SASFit software[33] was used to fit the X-ray profiles in the Q range between $2 \times 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$ and $3 \times 10^{-1} \text{\AA}^{-1}$ where the carbon contribution is only a power law. In the literature, TEM[34] and SAXS[18], [20] measurements have shown that for this type of catalyst, platinum particles can be described by lognormal polydispersity. Therefore, a lognormal law was used to model the polydispersity of the platinum particles. The lognormal distribution is:

$$p(R, \mu, \sigma) = \frac{1}{R \cdot \sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(R) - \mu)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \quad (7)$$

Where p is the probability density assigned at each radius R (\AA). μ and σ are the position parameter and the standard deviation of the law, respectively.

The fitting of the 1D SAXS profiles of catalyst layers allowed the determination of the average diameter and polydispersity of the platinum particles in the tested layers (Table 2). The number and volume distributions of these particles are shown in Figure S6 in the supplementary material.

Table 2: Average diameter and polydispersity of the platinum particles in the catalyst layers with different I/C ratios determined tanks to SAXS measurements

	I/C			
	0.7	0.9	1.1	1.3
Mean diameter (nm)	2.3 ± 0.01	2.2 ± 0.01	2.3 ± 0.01	2.2 ± 0.01
σ	$0.272 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0.277 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0.279 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0.277 \pm 2 \times 10^{-4}$

The average diameter of the platinum particles in the active layers tested was in the range of 2.2 to 2.3 nm. Platinum particle size does not present any change with I/C ratio. Thus, the amount of ionomer

in the catalyst does not affect the platinum particle size. The data sheet provided by Tanaka gives an average particle diameter determined by X-ray diffraction (XRD) of 2.3 nm. Watanabe & al[35] characterized the catalyst used in this study by anomalous small angle X-ray scattering (A-SAXS) and found an average platinum particle diameter of 2.2 nm. Ito & al[34] found an average diameter of 2.1 nm for this catalyst using TEM. The particle size distributions obtained in this paper are consistent with the data obtained from the supplier and from the literature. This result confirms that the assumptions for the fitting of platinum particles are correct.

The fitted SAXS profile corresponding to the contribution of the platinum particles is modeled using Equation (6). The platinum contribution modeled at an I/C ratio of 1.1 is shown in Figure 12 (c). The platinum contribution modeled for each catalyst layer can be subtracted from the 1D SAXS profiles at all the RHs tested. A pre-factor determined to fit the modeled platinum contribution to the profile of each HR as closely as possible is applied to the modeled contribution before subtraction. The result of the subtraction is shown in Figure 12 (d) for the catalyst layer with an I/C ratio of 1.1. The results of the subtraction of the platinum contribution for all the tested catalyst layers are shown in Supplementary Figure S7.

After subtraction, the SAXS profiles obtained for the catalyst layers are similar to the SANS profiles except that the incoherent X-ray scattering does not need to be taken into account. The slope observed for Q below $1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ is due to the carbon and the correlation peak observed at higher Q , between $1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ and $3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, is ascribed to the ionomer contribution. It is then possible to use the same method as for the SANS data to determine the position of the correlation peak related to the ionomer contribution. After fitting and subtracting the slope below the correlation peak, it is possible to fit it with a Gaussian to obtain a value Q_0 that allows quantifying the position of the ionomer contribution in the SAXS profiles, as described in Figure 13.

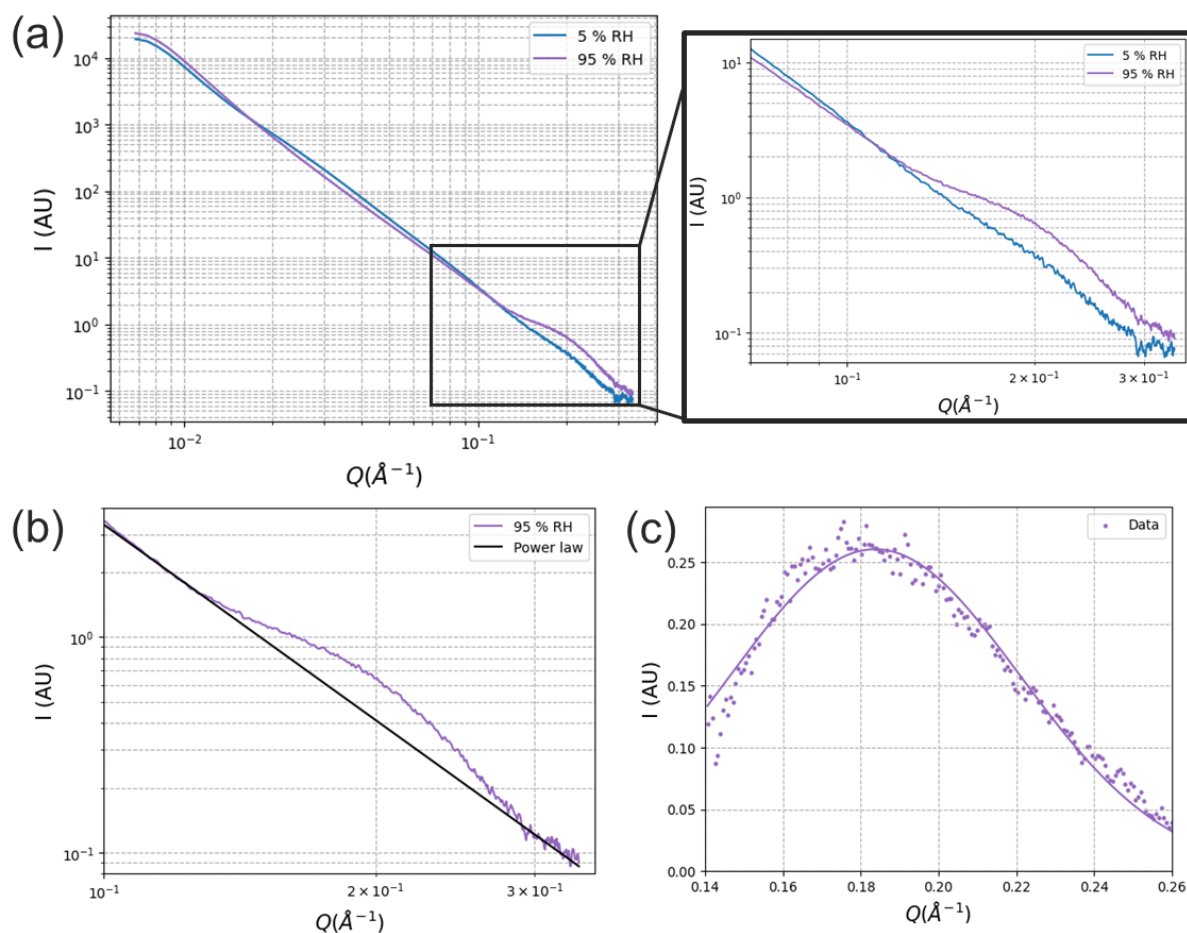


Figure 13 : 1D SAXS profiles of the catalyst layer with an I/C ratio of 1.1 subtracted from the platinum contribution : (a) at 5 % and 95 % RH ; (b) SAXS profile in the ionomer contribution region at 95 % RH with the fitted power law ; (c) Gaussian fit of the correlation peak related to the ionomer contribution in the 1D SAXS profiles of the catalyst layer

The combined fitting and subtraction of platinum introduces uncertainty in the results. A sensitivity analysis of the data processing method allowed the error in the position of the correlation peak relative to the ionomer contribution in the catalyst layer (Q_0) to be estimated at +/- 2%.

This data processing was applied to the 1D SAXS profiles of all tested catalyst layers and RHs. The Gaussian fits are shown in Supplementary Figure S7. The positions of the correlation peak related to the ionomer contribution in the 1D SAXS and 1D SANS profiles of the catalyst layers (Q_0) are plotted as a function of relative humidity in Figure 14.

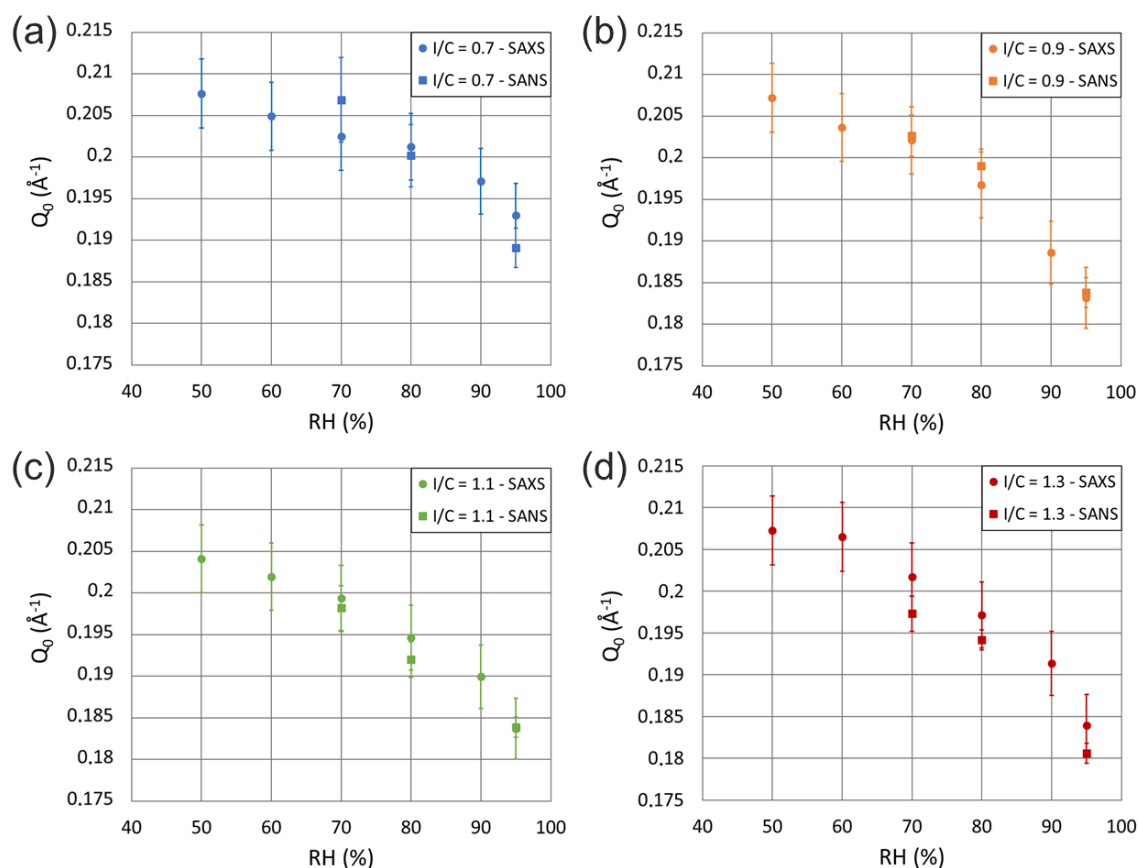


Figure 14 : Position of the correlation peak related to the ionomer contribution in the 1D SAXS profiles and 1D SANS profiles of the catalyst layers (Q_0) as a function of relative humidity : a) $I/C = 0.7$; b) $I/C = 0.9$; c) $I/C = 1.1$; d) $I/C = 1.3$

The results obtained with SAXS and SANS are consistent, and the differences between the methods are within the error bars. These results confirm the validity of the SAXS data processing method.

Note that at this point, we make no assumptions about the structure or the organization of the ionomer within the catalyst layer, and we do not assume that this peak is similar to the ionomer peak that is observed in the bulk membrane. This position only allows an estimation of the characteristic dimensions of the ionomer structure or organization within the catalyst layer. However, considering the evolution of this peak with RH, it is certain that it is also related to the water in the catalyst layer without knowing whether it is located inside and/or outside the ionomer. In order to determine if the ionomer is mostly present as thin films around the catalyst particles surface or form bulk aggregates in the pore of the catalyst layer, SAXS measurements were performed on the bulk ionomer (D2020) as a function of the relative humidity. It is worth noting that most of the data on Nafion membrane corresponds to an equivalent weight of 1100 g/eq while D2020 is characterized by an equivalent weight of 1000 g/eq.

3.2.3.2 SAXS data analysis for D2020

The 1D SAXS profiles of the Nafion D2020 bulk sample are plotted as a function of the relative humidity in Figure 15 (a). In the Q range between $5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ and $3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, a peak is observed that varies with

the relative humidity. Kusoglu et al[36] have shown that bulk ionomers, i.e. with a size greater than 50 nm, have structure and behavior similar to that present in the membrane. Therefore, the peak present between $5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ and $3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ is an «ionomer peak» related to the ionomer structure at the nanometer scale. It has been shown in the literature that the ionomer has a lamellar structure corresponding to hydrophobic ribbons separated by hydrophilic domains within the bulk ionomer as a membrane[2]–[4], [17], [32], [37]. The ribbons result from the organization of the hydrophobic fluorinated backbones of the ionomer and are 2-3 nm thick. The hydrophilic domains are due to pendant chains containing sulfonic acid groups oriented toward the outside of the ribbon which are “solvated” by water molecules. Increasing the amount of water in the ionomer causes the hydrophilic domains to swell and the hydrophobic ribbons to separate. The ionomer peak is related to the hydrophobic/hydrophilic phase separation correlation length.

For Q less than $3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ the observed slope is due to the organization of the ionomer at a larger scale. After subtracting the power law baseline in the ionomer peak region, the resulting ionomer peak is fitted with a Gaussian to determine its position (Q_0) as shown in Figure 15 (b) and (c).

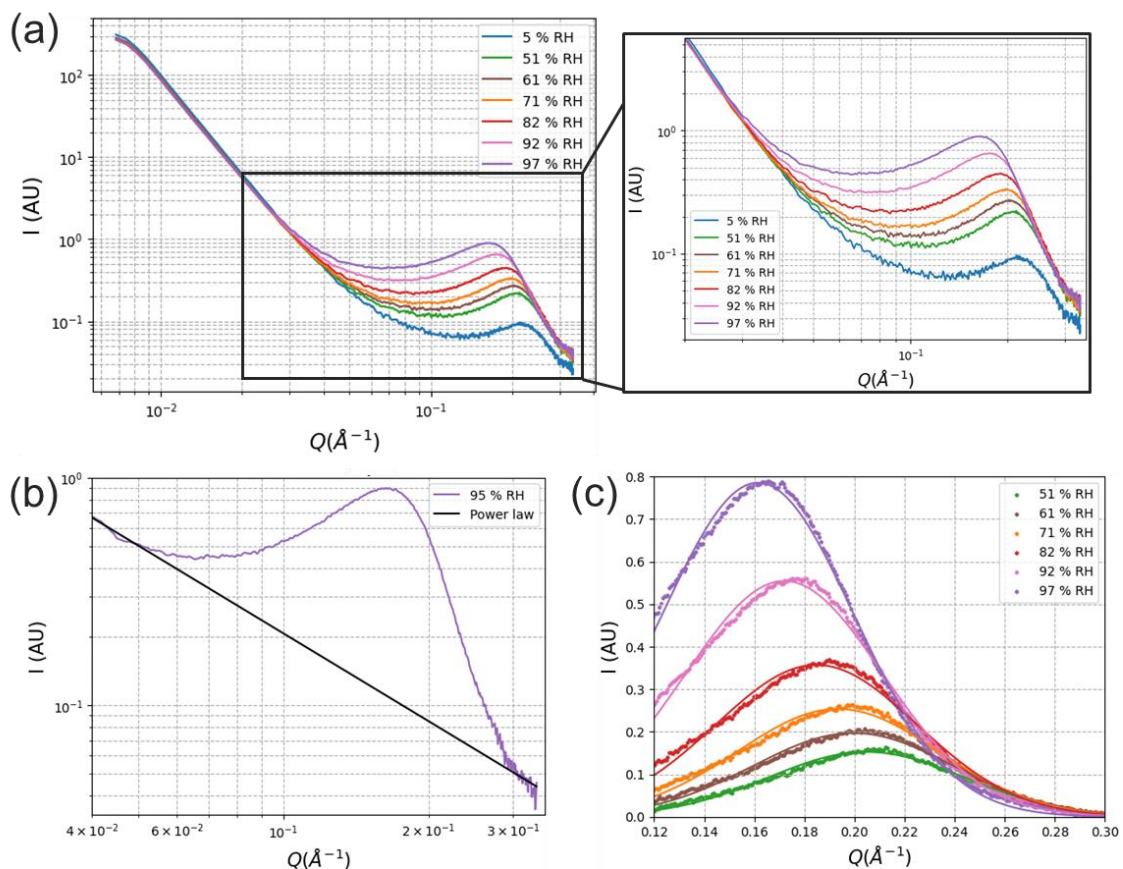


Figure 15 : SAXS data and analysis of Nafion D2020 bulk sample: (a) 1D SAXS profiles at different relative humidities ; (b) 1D SAXS profile in the ionomer peak region at 95 % RH with the fitted power law ; (c) Gaussian fit of the ionomer peak

The position of the ionomer peak in the 1D SAXS profiles of the D2020 hydrated bulk sample and the position of the correlation peak related to the ionomer/water contribution in the 1D SAXS profiles of the catalyst layers are plotted as a function of relative humidity in Figure 16. All samples presents a peak position decreasing with the increasing relative humidity. The difference between them will be discussed later on.

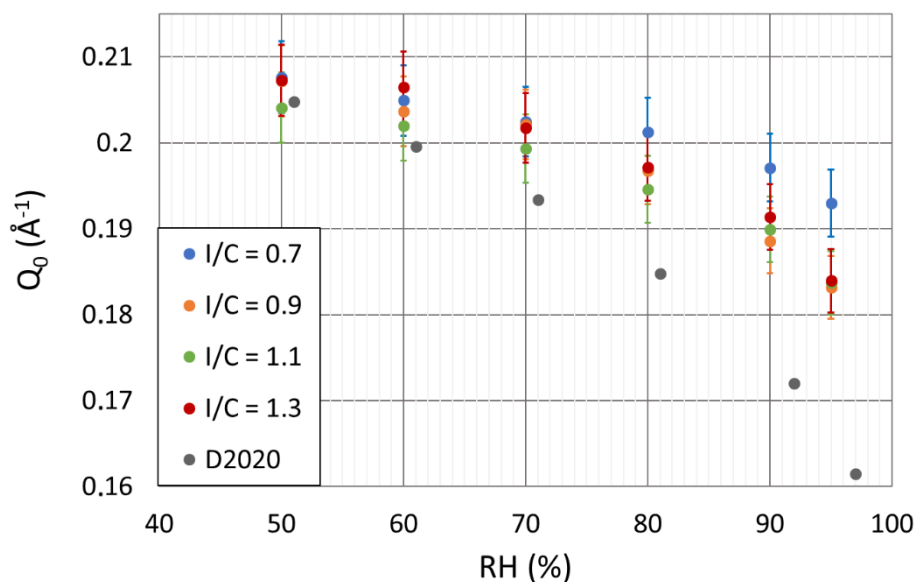


Figure 16 : Position of the correlation peak related to the ionomer contribution in the 1D SAXS profiles of the catalyst layers and of the ionomer peak in the 1D SAXS profiles of D2020 bulk sample as a function of relative humidity

4 Discussion

4.1 Catalyst layer porosity

The average thickness of catalyst layers with I/C ratios of 0.7, 1.1 and 1.3 is shown in Figure 8 (d). This value decreases as the I/C ratio increases. The thickness obtained for an I/C ratio of 1.3 is much lower than for the other I/C ratios tested. Since the platinum loadings are similar, the density is higher for this sample.

Since the weight composition of each sample is known, it is possible to determine the volume fraction components in the catalyst layer. The densities of platinum and bulk carbon are 21.45 g.cm^{-3} and 2.25 g.cm^{-3} , respectively. The density of Nafion D2020 can be estimated to be around 2 g.cm^{-3} in the dry state[1], [38], [39]. The volume fractions of the components in the catalyst layers with different I/C ratios are given in Table 3.

Table 3: Volume fraction of components in catalyst layers with different I/C ratios calculated with $\rho_c = 2.25 \text{ g.cm}^{-3}$

I/C	Volume fraction of platinum (%)	Volume fraction of carbon (%)	Volume fraction of ionomer (%)
0.7	5.0	54.6	40.4
1.1	3.9	43.1	53.0
1.3	3.6	39.3	57.1

Knowing the volume fraction of the components and assuming that the catalyst layer composition is homogeneous at the macroscopic scale, it is possible to estimate the porosity of the catalyst layers by measuring their platinum loading and their thickness. Details of the calculation are given in the supplementary information. The porosities of the catalyst layers with I/C ratios of 0.7, 1.1 and 1.3 are shown in Figure 17.

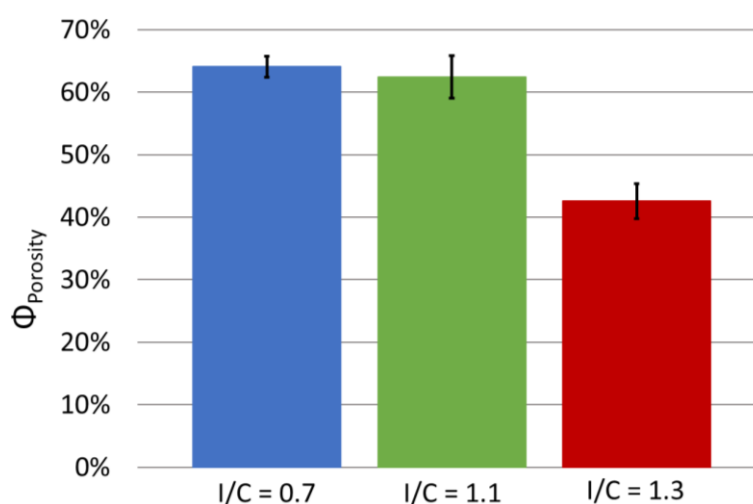


Figure 17: Porosity of catalyst layers with different I/C ratios

The porosity of catalyst layers with I/C ratios of 0.7 and 1.1 are close, while the porosity obtained for an I/C ratio of 1.3 is significantly lower. Although the proton resistances of the cathodes are close (Figure 5(b)), the I/C ratio of 1.3 shows lower performance than the ratio of 1.1 for current densities above 2 A/cm^2 (Figure 6). The lower the cell voltage, the greater the difference in performance. Therefore, the lower performance of the I/C ratio of 1.3 seems due to a greater resistance to oxygen diffusion in the catalyst layer explained by its lower porosity.

The porous structure obtained for the I/C ratio of 1.3 is different from the other I/C ratios tested. The calculated porosities shown in Figure 17 represent the total porous volume of the catalyst layers. However, the catalyst carbon particles are porous with pore sizes below 5 nm [40]. In the literature, the porosity of carbon particles is estimated to be between 23 and 25%[10], [40], [41]. The ionomer may not be able to infiltrate these pores. Therefore, to better understand the porous structure of the catalyst layers, it is necessary to calculate an apparent carbon density, which represents the volume of

carbon over which the ionomer can be distributed if it cannot enter inside the carbon pores. It can be calculated using Equation (8).

$$\rho_{C\ app} = \rho_C \times (1 - \Phi_{C\ Porosity}) \quad (8)$$

where $\rho_{C\ app}$ and ρ_C are the apparent carbon density and the bulk carbon densities ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), respectively. $\Phi_{C\ Porosity}$ is the volume fraction of pores in the carbon particles.

The resulting apparent carbon density obtained is $1.7\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The volume fractions of the catalyst layer components calculated with this apparent carbon density are given in Table 4. These volume fractions correspond to the case where the ionomer cannot penetrate any carbon pores, and therefore represent the maximum apparent volume fraction of carbon and the minimum apparent volume fraction of ionomer possible in the catalyst layer.

Table 4 : Volume fraction of components in catalyst layers made with different I/C ratios calculated with $\rho_{C\ app} = 1.7\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

I/C	Volume fraction of platinum (%)	Volume fraction of carbon (%)	Volume fraction of ionomer (%)
0.7	4.2	61.4	34.4
1.1	3.5	50.0	46.5
1.3	3.2	46.2	50.6

For the I/C ratios of 0.7 and 1.1, the apparent carbon volume fraction is higher than the ionomer volume fraction. Therefore, it can be assumed that the carbon particles drive the porous structure of the catalyst layers. On the other hand, for the 1.3 ratio, where the ionomer represents the majority of the volume, the structure may be more controlled by the ionomer. This hypothesis could explain the large variation in porosity and thus in performance observed between I/C ratios of 1.1 and 1.3.

4.2 Ionomer dispersion in catalyst layer

It has been shown in the literature that the ionomer in the catalyst layer can be in the form of large aggregates (>50 nm) or / and as thin films on the catalyst surface (2 - 20 nm)[10]–[12], [16]. It has been shown that ionomer films larger than 50 nm have the same properties and structure as bulk ionomer, but for smaller sizes, the structure and properties of the ionomer are different[36], [42], [43]. If the ionomer is poorly dispersed in a catalyst layer and forms large aggregates, its structure will result in a contribution to the scattering profiles similar to that of bulk ionomer, an ionomer peak. In the case of smaller ionomer structures such as thin films, its contribution to scattering profiles of the catalyst layer shows a correlation peak different from the ionomer peak[10], [11]. Chabot & al[10] have shown that the evolution of the ionomer peak position with relative humidity obtained for a membrane is different

from that observed for a correlation peak related to the ionomer in the form of thin films in a catalyst layer, but is similar for ionomer aggregates (>50 nm).

Figure 16 shows that the evolution of the position of the correlation peak related to the ionomer and water in the 1D SAXS profiles of the catalyst layers is different from that of the bulk sample, indicating that the ionomers seem to be well dispersed in all the samples tested in this study. In addition, the minimum Q_0 position measured for the catalyst layers at 95% RH is 0.183 \AA^{-1} , while for the bulk ionomer it is 0.161 \AA^{-1} . If Nafion was poorly dispersed in the catalyst layers with the majority of its volume in the form of aggregates larger than 50 nm, then at the same relative humidity, the hydrophilic and hydrophobic domains in its structure should have the same size as those in the bulk Nafion D2020. The correlation peak in the catalyst layer profiles would therefore have the same position as the ionomer peak in the profiles of the bulk D2020. A Q_0 of 0.183 \AA^{-1} corresponds to a relative humidity of 83% for the bulk Nafion D2020. The samples characterized thanks to SAXS in this study were all tested with the same experimental setup resulting in fully equilibrated samples at all relative humidities. These results also show that the ionomer is well dispersed in the catalyst layers studied and is mostly in the form of structures with a size smaller than 50 nm most likely thin films at the surface of catalyst particles.

Figure 11 shows the different evolution of the correlation peak related to ionomer in SANS profiles as a function of RH for 4 I/C ratios of catalyst layers made from the same materials. Thus, if the ionomer was mainly in aggregate form, a higher ionomer aggregate content could have been expected with increasing I/C, but with a similar structure, very close to that of bulk Nafion D2020. In other words, in this case, the position of the ionomer peak might have been expected to be independent of I/C ratio, regardless of relative humidity. However, this is clearly not the case, since Q_0 decreases with increasing I/C ratio. These results support the hypothesis that the ionomer is mostly well dispersed in all the catalyst layers tested.

Surprisingly, the large difference in performance shown in Figure 6 is not clearly highlighted by probing the evolution of the internal structure of the catalyst layers, which are somehow similar. Since the ionomer is well dispersed in all CLs tested, it can be assumed that the area of catalyst particles covered by the thin film increases with the I/C ratio. In addition, the characteristic size of the ionomer structures seems to increase with I/C, as suggested by the decrease of Q_0 with the increasing I/C ratio in Figure 11. Therefore we can also assume that the average thickness of the thin films increases with the I/C ratio. Having more information about the location of water within the catalyst layer, i.e. within the carbon pores and/or the larger pore structure of the catalyst layer and/or within the ionomer thin film would require contrast variation SANS data to be analyzed with analytical models such as in the work

of Chabot et al[10]. Aliyah et al.[22] have shown that water is mainly present in the smallest pores of the catalyst layer. However, based on the work of Chabot et al[10], it can be assumed that the water is present in the porous structure of the primary carbon particles due to capillary condensation and also at the interface between the ionomer film and the catalyst particles.

The ionomer structure in the catalyst layers provides a better understanding of the results of the high frequency resistance (R_{HF}) measurements. The high frequency resistance describes the sum of the proton transport resistance in the membrane and electron transport resistance in the catalyst layers and electronic conductors of the setup. The anode, membrane and experimental set-up are the same for all the MEAs tested. Therefore, the variation of the high frequency resistance with I/C ratio observed in Figure 5 (a) can be attributed to two phenomena: the electrical resistance of the cathode catalyst layer and membrane hydration.

The proton conductivity of a membrane depends on its hydration[4]. Figure 9 (b) shows the incoherent scattering plotted as a function of relative humidity for all I/C ratios tested. The incoherent scattering is a value relative to the amount of water in the investigated catalyst layers and increases with the I/C ratio. It can be seen that the catalyst layer with an I/C ratio of 0.7 contains less water than the other catalyst layers at a given RH. In addition, Figure 6 shows that the current generated with this electrode is lower than with the other I/C ratios at all cell voltages. Therefore, less water is produced at the cathode during operation. The cathode with an I/C of 0.7 contains less water and therefore its local relative humidity is lower than the other I/Cs tested at all operating points. The hydration of the membrane depends on the relative humidity of its environment and therefore on the amount of water in the catalyst layers[12], [44]. The decrease in high frequency resistance between I/C = 0.7 and I/C = 0.9 may be due to a greater membrane hydration, which reduces its proton resistance.

Although the incoherent scattering and performance are higher at I/C ratios above 0.9, R_{HF} increases with the I/C ratio. As previously discussed, the ionomer is well dispersed in all the electrodes tested. Therefore, it can be assumed that the more ionomer there is, the more thin films there are on the catalyst surface. This increase in catalyst surface coverage with a thicker ionomer layer on the catalyst particles can lead to a decrease in the electrical percolation of the carbon particles, resulting in an increase in the electrical resistance of the catalyst layer and thus in the R_{HF} with I/C ratio.

The widespread ionomer network should allow a better percolation of the proton conduction paths in the catalyst layers with the increasing I/C ratio, reducing the cathode proton resistance as seen in Figure 5(b). This phenomena certainly explains the increase in performance with the I/C ratio up to 1.1. However, as previously discussed, the performance of the catalyst layer with an I/C ratio of 1.3 is limited by its greater resistance to oxygen diffusion due to its lower porosity compared with other

electrodes. The structure of the ionomer in the catalyst layers could also partly explain the greater oxygen diffusion limitations. The ionomer in the form of thin films can cover platinum particles and limit the oxygen diffusion [45], [46]. By increasing the I/C ratio, more platinum particles can be covered by the thin film, and its thickness can be increased. If the I/C ratio is too high, the ionomer may limit the diffusion of oxygen to the platinum. At 0.85 V, oxygen diffusion limitations are negligible and, as observed in Figure 6 (c), the current produced by the cell increases with the I/C ratio. Thus, the more extensive ionomer network results in lower proton resistance which leads to higher performance with the increase of the I/C ratio.

ECSA measurements show that the platinum surface area accessible to protons varies slightly with the I/C ratio (Figure 7). However, this measurement does not characterize the difficulty of proton circulation in the catalyst layer. Thus, it is possible to highlight the difference between the surface of platinum accessible to protons and its difficulty of access. When the ionomer is well dispersed in the catalyst layer, a large surface area of platinum is accessible to protons. This is the case for all I/C ratios tested. However, the tortuosity of the proton conduction network can increase the access resistance of the platinum sites and limit the performance. A more widespread ionomer network in the form of a thin film would create more percolation paths and thus facilitate proton conduction. It should therefore be noted that the ECSA measurement is not a direct indicator of catalyst layer performance.

As shown in Figure 6 (d), the performance obtained for I/C ratios of 0.7 and 1.1 are the worst and best respectively. The ratio of the current density obtained for an I/C ratio of 1.1 compared to that obtained for an I/C ratio of 0.7 ($\frac{i_{I/C=1.1}}{i_{I/C=0.7}}$) at 0.6 V is 1.55 at 50% RH and 1.34 at 80% RH. The performance gap decreases as the relative humidity increases. The hydration of the catalyst layer structure has a stronger effect on the performance at the 0.7 ratio. Indeed, the ionomer is well distributed in all the catalyst layers tested. At an I/C ratio of 1.1, the extensive ionomer network allows high proton conduction, whereas at 0.7, the ionomer network is less extensive. Thus, in the catalyst layer with an I/C ratio of 0.7, water seems to play a greater role in proton conduction by enlarging the proton percolation network, probably on the surface and in the porosities of the carbon [10].

5 Conclusion

In this work, the relationships between the ionomer to carbon weight ratio, the structure and the performance of the cathode catalyst layer were investigated.

Electrochemical characterizations were performed on cathode catalyst layers with different I/C ratios ranging from 0.7 to 1.3. Impedance measurements showed a decrease in the proton resistance of the catalyst layer as the I/C ratio increased. For low current densities ($< 1 \text{ A/cm}^2$), performance increases

with the I/C ratio, which is explained by the decrease in proton resistance. For current densities above 2 A/cm^2 , an I/C ratio of 1.1 gave the best performance. In fact, for a higher I/C ratio, the resistance to oxygen diffusion limits the performance.

SEM images allowed the characterization of the porous structure of the catalyst layers and the estimation of their porosities. The structure of the catalyst layer with an I/C ratio of 1.3 has lower porosity than that of lower ratios. This lower porosity most probably explains the limitations to oxygen diffusion in the catalyst layer, and thus the decrease in performance as the I/C ratio increases above 1.1. At an I/C ratio of 1.3 or higher, the ionomer seems to rule the porous structure of the catalyst layer, while at lower ratios it is the carbon particles, explaining the observed difference in porosity.

An original SAXS data processing method was developed to analyze the ionomer contribution in the catalyst layer profile by subtracting the platinum contribution. SANS characterizations validated this data processing. SAXS and SANS results showed that at I/C between 0,7 and 1,3, the ionomer is well dispersed in the catalyst layer and is most likely in the form of thin films. It can be assumed from the SAS study that the increase in I/C leads to the formation of thicker films over a larger area, which explains the decrease in proton resistance. However, for the higher ratio equal to 1,3 the increase in the amount of well dispersed ionomer seems to lead to coverage of the platinum sites, thus hindering the performance.

This studies have led to a better understanding of the links between ionomer quantity, structure and performance in the catalyst layer. However, contrast variation SANS measurements on catalyst layers prepared with different types of carbon supports, catalyst platinum loading, and ionomer content will provide further information. By analyzing these data using models, it would be possible to check if there is any difference in the structure or thickness of the ionomer film depending on if it covers the platinum particles or the carbon support. This could also provide information on the distribution of water in the catalyst layer, and in particular on the water/ionomer and water/catalyst structures.

6 Supplementary

6.1 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements provide impedance plots as shown in Figure S1. In Figure S1 (a), the working electrode, the cathode, is operating at 0.65V and is considered to be a passing electrode. In air, the oxygen reduction reaction (ORR) results in charge transfer between the catalyst and the O₂ adsorbed on the catalyst surface in the electrolyte. If the working electrode, the cathode in fuel cell operation, is supplied with N₂, it is considered as a blocking electrode, i.e. there is no Faradaic reaction. In this case, the EIS measurements at 0.4 V characterize only the transport of protons and electrons and the double layer capacity, and results in the plot shown in In Figure S1 (b).

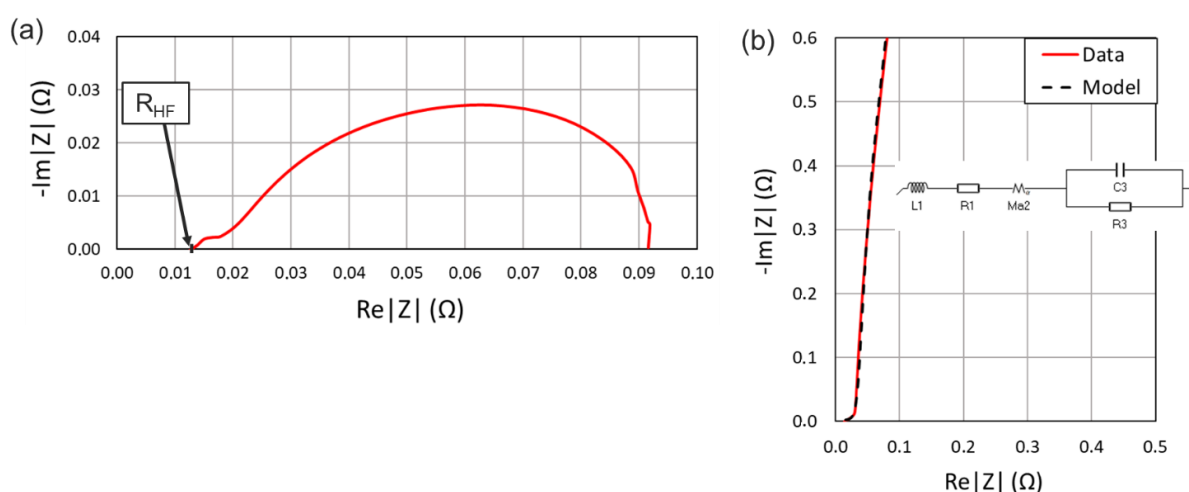


Figure S1 : Cathode ($i/C = 1.1$); 80°C – 80% RH ; Electrochemical impedance diagrams: (a) EIS in operation at 0.65 ; (b) EIS with N₂ sent to the cathode at 0.4 V and the model used to fit it

During operation, it is possible to estimate the high-frequency resistance (R_{HF}) from the impedance diagram as shown in Figure S1 (a). The high frequency resistance represents the resistance to electron transport in the electrodes and the electronic conductors and to proton transport across the membrane.

Thanks to the EC-Lab software[31], it is possible to determine the proton resistance of the cathode (R_{proton}) by fitting the impedance diagram obtained under N₂ with the model corresponding to the equivalent circuit shown in Figure S1 (b). For the model shown in Figure S1 (b), the equivalent circuit components represent the following physical mechanisms:

- Inductance (L1): Inductance of the test cell and electronic conductors
- Resistance (R1): This is the high frequency resistance obtained under N₂ (R_{HF}) corresponding to the ohmic resistance in the membrane, catalyst layer, GDL.

- Semi-infinite diffusion (Ma2): Represents the transport of protons in the working electrode and allows the determination of the proton resistance of the cathode (R_{proton}).
- Resistance (R3) and the Capacitance (C3): Represent the capacitive and resistive phenomena associated with the H_2 permeation current and the capacitive double layer.

Impedance measurements were used to determine the operating R_{HF} at different cell voltages and the R_{proton} of the cathode under N_2 for the different MEAs tested.

6.2 Cyclic voltammetry (CV)

Cyclic voltammetry was performed between 0.1 V and 1 V with a sweep rate of 100 mV/s during 3 cycles. The cycle 3 obtained for the I/C ratio of 1.1 is shown in Figure S2.

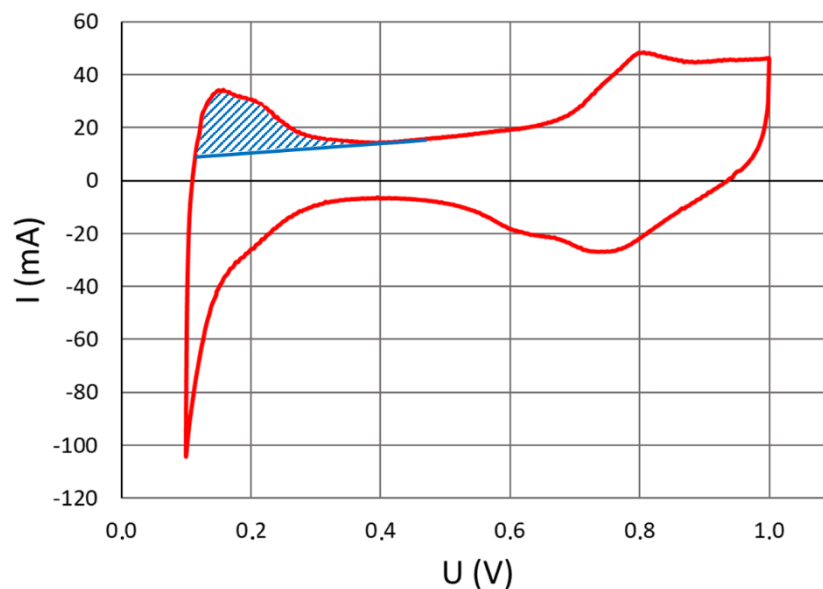


Figure S2 : Cyclic voltammetry (cycle 3) of the cathode catalyst layer with an I/C ratio of 1.1 at 80°C, 80 % RH, atmospheric pressure and under H_2/N_2 .

During the potential sweep from 0.4 V to 0.1 V, protons are adsorbed onto the platinum surface, and then during the sweep from 0.1 V to 0.4 V, the protons are desorbed. The desorption of protons leads to the presence of the peak observed between 0.1 V and 0.4 V and hatched in blue in Figure S2. Assuming that the entire platinum surface accessible to protons under the test conditions is covered by a monolayer of protons during adsorption, the area of the proton desorption peak can be used to calculate the electrochemical active surface area (ECSA) using Equation S1.

$$ECSA = \frac{C \times v}{0.21 \times S \times L} \quad S1$$

where, the ECSA is expressed in $\text{m}^2\text{Pt}/\text{gPt}$. S is the geometric surface area of the electrode (1.8 cm^2 in this study). C is the charge corresponding to the area of the proton desorption peak. L is the platinum

loading of the cathode (mgPt/cm^2). v is the sweep rate (100 mV/s) and 0.21 corresponds to the proton desorption charge per unit area on the platinum[47].

6.3 Small angle neutron scattering (SANS)

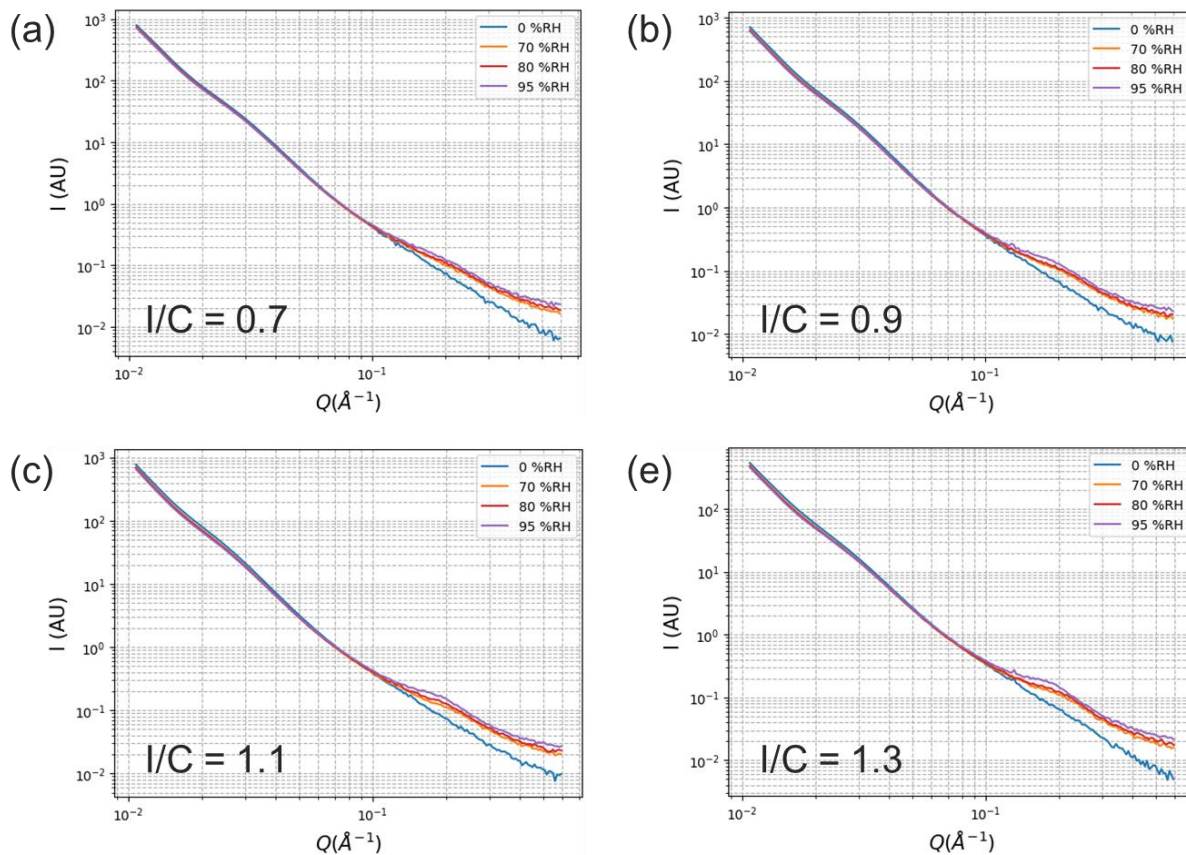


Figure S3: 1D SANS profiles of catalyst layers made with I/C ratios and equilibrated at different relative humidities not subtracted from incoherent : (a) I/C = 0.7 ; (b) I/C = 0.9 ; (c) I/C = 1.1 ; (e) I/C = 1.3

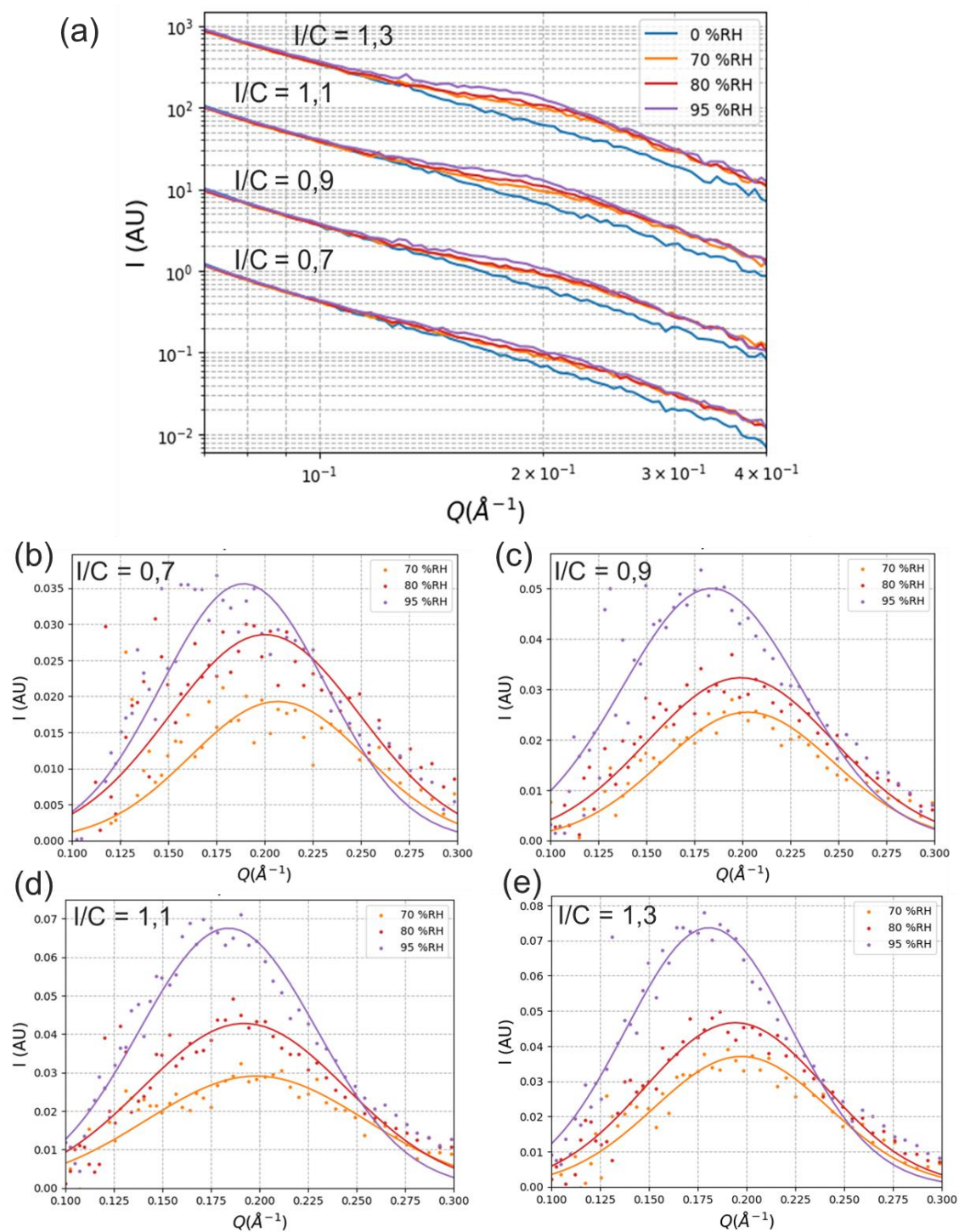


Figure S4: (a) 1D SANS profiles of catalyst layers with different I/C ratios and equilibrated at different relative humidities subtracted from incoherent scattering ; Gaussian fits of the correlation peaks related to the ionomer contribution in the 1D SANS profiles of the catalyst layer containing an I/C ratio of: (b) 0.7 ; (c) 0.9 ; (d) 1.1 ; (e) 1.3

6.4 Small angle X-ray scattering (SAXS)

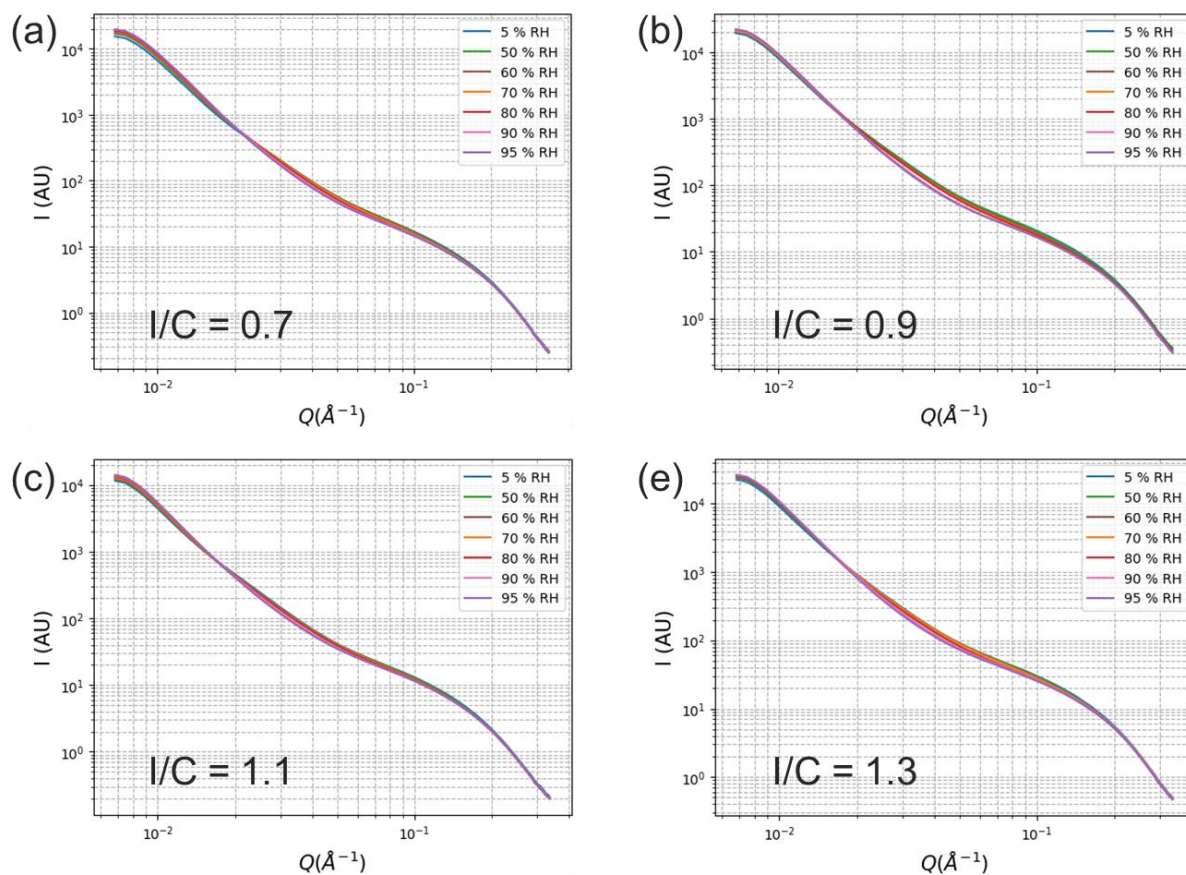


Figure S5: 1D SAXS profiles of catalyst layers with different I/C ratios and equilibrated at different relative humidities: (a) I/C = 0.7 ; (b) I/C = 0.9 ; (c) I/C = 1.1 ; (d) I/C = 1.3

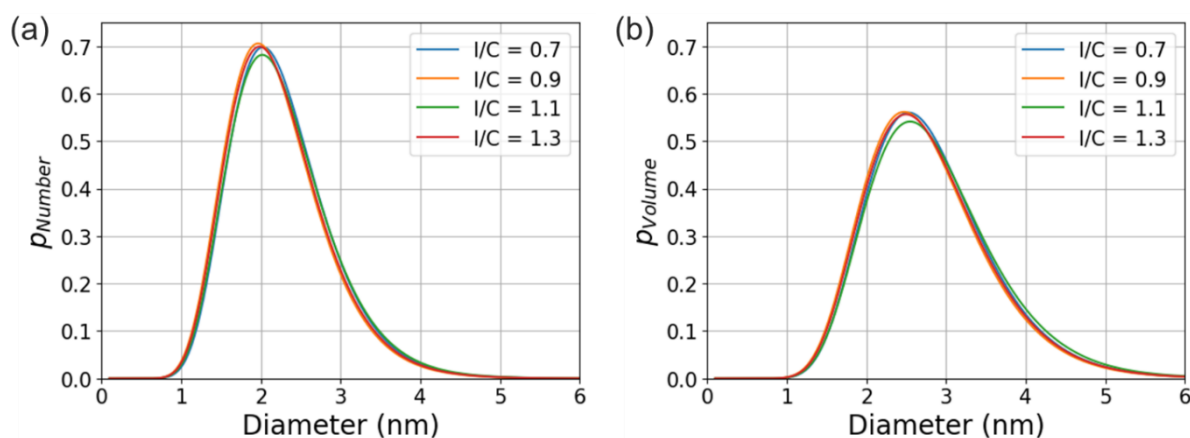


Figure S6: Platinum particle size distribution for catalyst layers with different I/C ratios extracted from SAXS data: (a) in number ; (b) in volume

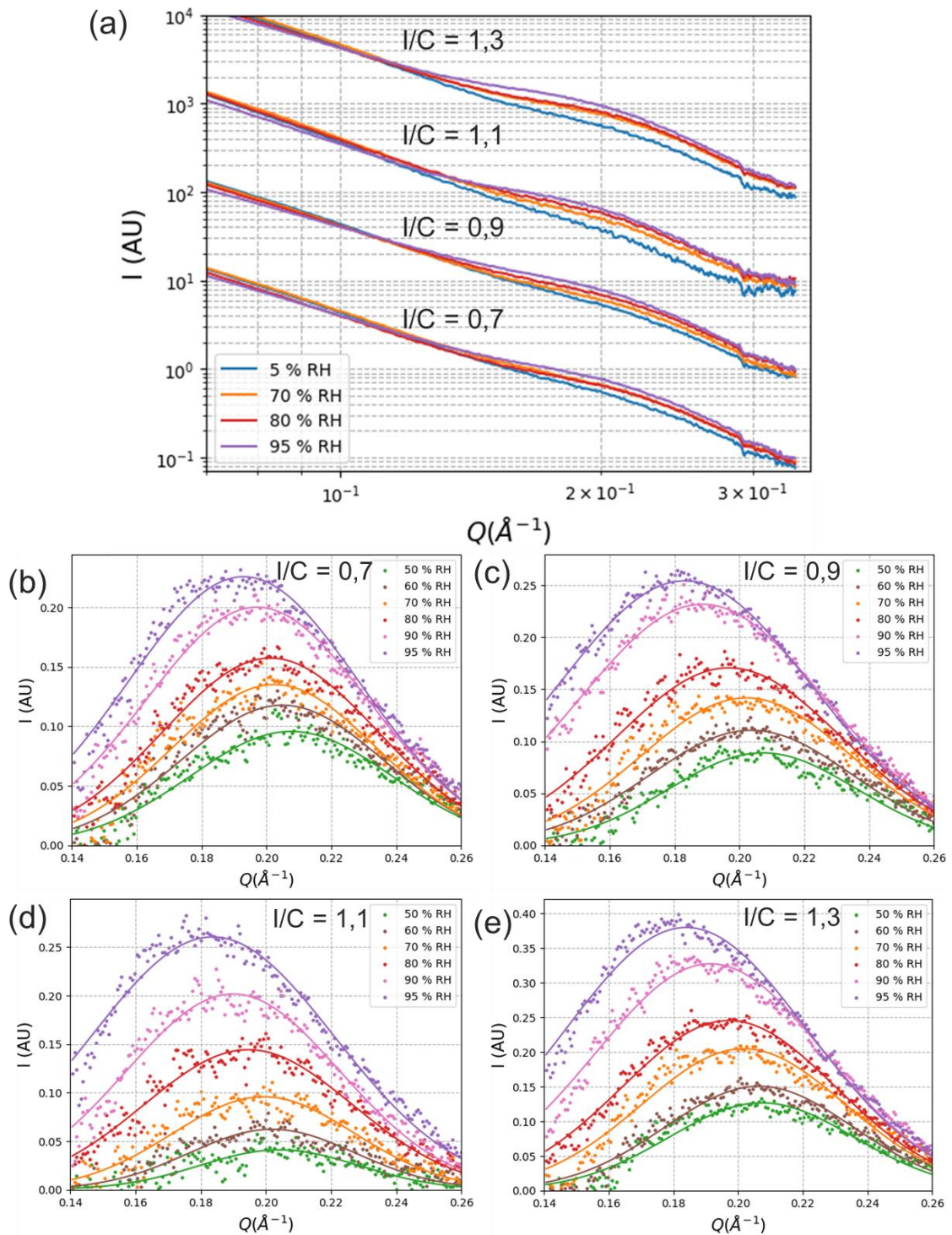


Figure S7: (a) 1D SAXS profiles of catalyst layers with different I/C ratios and equilibrated at different relative humidities subtracted from the platinum contribution ; Gaussian fits of the correlation peaks related to the ionomer contribution in the 1D SAXS profiles of the catalyst layer with an I/C ratio of: (b) 0.7 ; (c) 0.9 ; (d) 1.1 ; (e) 1.3

6.5 Catalyst layer porosity estimation

The catalyst layers have porous structures composed of a volume of material and a volume of pores. It is possible to estimate the porosity of the catalyst layers thanks to the thickness measurements made by SEM. The material volume contains platinum, carbon and ionomer as shown in Figure S8. The volume fraction of the components in the catalyst layers with different I/C ratios are given in Table 3 of the manuscript.

Assuming that the catalyst layer composition is homogeneous over the entire surface, it is possible to switch from a 3D volume to a 1D thickness, as shown in Figure S8. Thus, the total thickness of the catalyst layers is composed of the thicknesses corresponding to the volumes of platinum, ionomer, carbon and porosity. The volume fractions are then considered equal to the thickness fractions of the catalyst layer components.

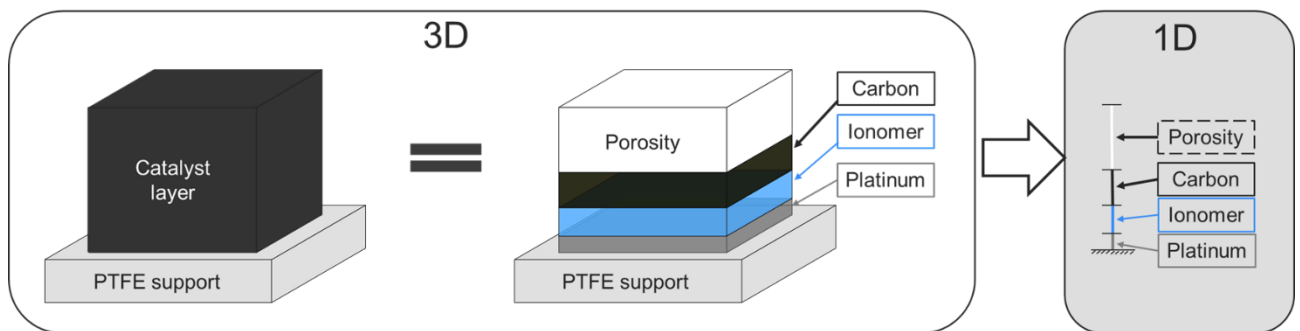


Figure S8 : Representation of the volumes that makes up the catalyst layer and their corresponding thicknesses

The platinum loading (mass of platinum per square centimeter) of the catalyst layers was determined for all samples by XRF measurements. The platinum loading is considered to be homogeneous over the entire surface of the catalyst layer. It is possible to calculate the thickness related to the volume of platinum in the catalyst layer according to the Equation S2.

$$t_{Pt} = \frac{load_{Pt}}{\rho_{Pt}} \quad S2$$

where t_{Pt} is the thickness corresponding to the volume of platinum in the catalyst layer (cm), $load_{Pt}$ is the platinum loading of the catalyst layer ($g \cdot cm^{-2}$) and ρ_{Pt} is the density of platinum ($g \cdot cm^{-3}$).

Considering the platinum volume fraction equal to its thickness fraction, the thickness corresponding to the total material volume in the catalyst layer can be calculated using Equation S3.

$$t_{Matter} = \frac{t_{Pt}}{\Phi_{V Pt}} \quad S3$$

where t_{Matter} and t_{Pt} are the thicknesses corresponding to the volume of matter and to the volume of platinum in the catalyst layer (cm), respectively and $\Phi_{V Pt}$ is the volume fraction of platinum in the material volume of the catalyst layer.

The difference between the thickness of the catalyst layer measured by SEM and the thickness corresponding to the volume of material in the catalyst layer is related to the porosity of the catalyst layer. The porosity of the catalyst layer observed by SEM is calculated according to Equation S4.

$$\Phi_{Porosity} = \frac{t_{Measured} - t_{Matter}}{t_{Measured}} \quad S4$$

where $\Phi_{Porosity}$ is the porosity in the catalyst layer. $t_{Measured}$ and t_{Matter} are the measured thickness of the catalyst layer and the thickness corresponding to the volume of material in the catalyst layer, respectively.

7 References

- [1] A. Kusoglu and A. Z. Weber, "New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 3, pp. 987–1104, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [2] G. Gebel, "Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution," *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5829–5838, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00770-3.
- [3] 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, no. 20, pp. 7772–7783, Oct. 2004, doi: 10.1021/ma049683j.
- [4] K. D. Kreuer *et al.*, "Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 178, no. 2, pp. 499–509, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.011.
- [5] M. Lee, M. Uchida, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida, and M. Watanabe, "New evaluation method for the effectiveness of platinum/carbon electrocatalysts under operating conditions," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 28, pp. 8504–8512, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.07.071.
- [6] I. Gatto *et al.*, "Influence of Ionomer Content in the Catalytic Layer of MEAs Based on Aquivion® Ionomer," *Polymers*, vol. 13, no. 21, Art. no. 21, Jan. 2021, doi: 10.3390/polym13213832.
- [7] T. Suzuki, S. Tsushima, and S. Hirai, "Effects of Nafion® ionomer and carbon particles on structure formation in a proton-exchange membrane fuel cell catalyst layer fabricated by the decal-transfer method," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 19, pp. 12361–12369, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.06.090.
- [8] C.-Y. Ahn, J.-Y. Cheon, S.-H. Joo, and J. Kim, "Effects of ionomer content on Pt catalyst/ordered mesoporous carbon support in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 222, pp. 477–482, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.012.
- [9] S. Salari, M. Tam, C. McCague, J. Stumper, and M. Bahrami, "The ex-situ and in-situ gas diffusivities of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layer and contribution of primary pores, secondary pores, ionomer and water to the total oxygen diffusion resistance," *Journal of Power Sources*, vol. 449, p. 227479, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227479.
- [10] F. Chabot *et al.*, "Detailed Catalyst Layer Structure of Proton Exchange Membrane Fuel Cells from Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 1185–1196, Feb. 2023, doi: 10.1021/acsaem.2c02384.
- [11] S. Koizumi, S. Ueda, T. Inada, Y. Noda, and R. A. Robinson, "Microstructure and water distribution in catalysts for polymer electrolyte fuel cells, elucidated by contrast variation small-angle neutron scattering," *J Appl Cryst*, vol. 52, no. 4, Art. no. 4, Aug. 2019, doi: 10.1107/S1600576719008343.
- [12] J. Lee *et al.*, "In Situ Measurement of Ionomer Water Content and Liquid Water Saturation in Fuel Cell Catalyst Layers by High-Resolution Small-Angle Neutron Scattering," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 9, pp. 8393–8401, Sep. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00853.
- [13] M. Lopez-Haro *et al.*, "Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes," *Nat Commun*, vol. 5, no. 1, Art. no. 1, Oct. 2014, doi: 10.1038/ncomms6229.
- [14] Y.-C. Park, H. Tokiwa, K. Kakinuma, M. Watanabe, and M. Uchida, "Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 315, pp. 179–191, May 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.091.
- [15] T. Morawietz, M. Handl, C. Oldani, K. A. Friedrich, and R. Hiesgen, "Quantitative in Situ Analysis of Ionomer Structure in Fuel Cell Catalytic Layers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 40, pp. 27044–27054, Oct. 2016, doi: 10.1021/acsaem.6b07188.
- [16] T. Morawietz, M. Handl, C. Oldani, K. A. Friedrich, and R. Hiesgen, "Influence of Water and Temperature on Ionomer in Catalytic Layers and Membranes of Fuel Cells and Electrolyzers

- Evaluated by AFM," *Fuel Cells*, vol. 18, no. 3, pp. 239–250, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/fuce.201700113>.
- [17] K.-D. Kreuer and G. Portale, "A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 43, pp. 5390–5397, 2013, doi: 10.1002/adfm.201300376.
- [18] M. Povia *et al.*, "Combining SAXS and XAS To Study the Operando Degradation of Carbon-Supported Pt-Nanoparticle Fuel Cell Catalysts," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 8, pp. 7000–7015, Aug. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b01321.
- [19] J. A. Gilbert *et al.*, "In Situ Anomalous Small-Angle X-ray Scattering Studies of Platinum Nanoparticle Fuel Cell Electrocatalyst Degradation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 36, pp. 14823–14833, Sep. 2012, doi: 10.1021/ja3038257.
- [20] J. A. Gilbert *et al.*, "Pt Catalyst Degradation in Aqueous and Fuel Cell Environments studied via In-Operando Anomalous Small-Angle X-ray Scattering," *Electrochimica Acta*, vol. 173, pp. 223–234, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.05.032.
- [21] M. Harada, S. Kajiya, T. Mitsuoka, S. Takata, H. Iwase, and H. Aoki, "Scattering investigations into the structures of polymer-electrolyte-fuel-cell catalyst layers exhibiting robust performance against varying water fractions of catalyst ink solvents," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 665, p. 131183, May 2023, doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.131183.
- [22] K. Aliyah *et al.*, "Quantification of PEFC Catalyst Layer Saturation via In Silico, Ex Situ, and In Situ Small-Angle X-ray Scattering," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, no. 22, pp. 26538–26553, Jun. 2023, doi: 10.1021/acscami.3c00420.
- [23] P. Toudret, J.-F. Blachot, M. Heitzmann, and P.-A. Jacques, "Impact of the Cathode Layer Printing Process on the Performance of MEA Integrating PGM Free Catalyst," *Catalysts*, vol. 11, no. 6, Art. no. 6, Jun. 2021, doi: 10.3390/catal11060669.
- [24] C. Dewhurst, "Graphical Reduction and Analysis SANS Program for Matlab™," vol. 3, 2003.
- [25] F. Vandenberghe, "Towards a better understanding and modeling of catalyst and catalyst layer operation in Proton Exchange Membrane Fuel Cell," phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2022. Accessed: Aug. 21, 2023. [Online]. Available: <https://theses.hal.science/tel-04137000>
- [26] F. Nandjou *et al.*, "A pseudo-3D model to investigate heat and water transport in large area PEM fuel cells – Part 2: Application on an automotive driving cycle," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 34, pp. 15573–15584, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.007.
- [27] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, 2016.
- [28] Georgios Tsotridis, Alberto Pilenga, Giancarlo De Marco, Thomas Malkow, "EU harmonised test protocols for PEMFC MEA testing in single cell configuration for automotive applications." 2015.
- [29] X. Sun *et al.*, "Influence of platinum dispersity on oxygen transport resistance and performance in PEMFC," *Electrochimica Acta*, vol. 332, p. 135474, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135474.
- [30] D. R. Baker, C. Wieser, K. C. Neyerlin, and M. W. Murphy, "The Use of Limiting Current to Determine Transport Resistance in PEM Fuel Cells," *ECS Trans.*, vol. 3, no. 1, p. 989, Oct. 2006, doi: 10.1149/1.2356218.
- [31] "EC-Lab® - BioLogic Learning Center," BioLogic. Accessed: Sep. 04, 2023. [Online]. Available: <https://www.biologic.net/topics/ec-lab/>
- [32] G. Gebel and J. Lambard, "Small-Angle Scattering Study of Water-Swollen Perfluorinated Ionomer Membranes," *Macromolecules*, vol. 30, no. 25, pp. 7914–7920, Dec. 1997, doi: 10.1021/ma970801v.
- [33] J. Kohlbrecher and I. Breßler, "Updates in SASfit for fitting analytical expressions and numerical models to small-angle scattering patterns," *J Appl Cryst*, vol. 55, no. 6, Art. no. 6, Dec. 2022, doi: 10.1107/S1600576722009037.

- [34] T. Ito *et al.*, “Three-Dimensional Spatial Distributions of Pt Catalyst Nanoparticles on Carbon Substrates in Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *Electrochemistry*, vol. 79, no. 5, pp. 374–376, 2011, doi: 10.5796/electrochemistry.79.374.
- [35] T. Watanabe *et al.*, “Development of in situ A-SAXS and XAS Measurements of Pt Catalyst under Controlled Electrochemical Condition Using Channel Flow Electrode Cell,” *ECS Trans.*, vol. 98, no. 9, p. 477, Sep. 2020, doi: 10.1149/09809.0477ecst.
- [36] A. Kusoglu, T. J. Dursch, and A. Z. Weber, “Nanostructure/Swelling Relationships of Bulk and Thin-Film PFSA Ionomers,” *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 27, pp. 4961–4975, 2016, doi: 10.1002/adfm.201600861.
- [37] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, and O. Diat, “Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 10, pp. 4050–4055, May 2002, doi: 10.1021/ma011578b.
- [38] D. R. Morris and X. Sun, “Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 50, no. 8, pp. 1445–1452, 1993, doi: 10.1002/app.1993.070500816.
- [39] T. Takamatsu and A. Eisenberg, “Densities and expansion coefficients of nafion polymers,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 24, no. 11, pp. 2221–2235, 1979, doi: 10.1002/app.1979.070241102.
- [40] T. Soboleva, X. Zhao, K. Malek, Z. Xie, T. Navessin, and S. Holdcroft, “On the Micro-, Meso-, and Macroporous Structures of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Layers,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 2, pp. 375–384, Feb. 2010, doi: 10.1021/am900600y.
- [41] R. Zhang, T. Min, L. Chen, H. Li, J. Yan, and W.-Q. Tao, “Pore-scale study of effects of relative humidity on reactive transport processes in catalyst layers in PEMFC,” *Applied Energy*, vol. 323, p. 119553, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.apenergy.2022.119553.
- [42] S. Woo, S. Lee, A. Z. Taning, T.-H. Yang, S.-H. Park, and S.-D. Yim, “Current understanding of catalyst/ionomer interfacial structure and phenomena affecting the oxygen reduction reaction in cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells,” *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 21, pp. 289–296, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.03.006.
- [43] S. C. DeCaluwe, A. M. Baker, P. Bhargava, J. E. Fischer, and J. A. Dura, “Structure-property relationships at Nafion thin-film interfaces: Thickness effects on hydration and anisotropic ion transport,” *Nano Energy*, vol. 46, pp. 91–100, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.01.008.
- [44] P. Toudret, J. Wolanin, G. Gebel, and A. Morin, “Investigation of ionomer hydration and local relative humidity in platinum and non-noble based catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells using SAXS,” *Journal of Power Sources*, vol. 586, p. 233671, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2023.233671.
- [45] N. Nonoyama, S. Okazaki, A. Z. Weber, Y. Ikogi, and T. Yoshida, “Analysis of Oxygen-Transport Diffusion Resistance in Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 4, p. B416, Mar. 2011, doi: 10.1149/1.3546038.
- [46] T. Satake, Y. Tabe, and T. Chikahisa, “Analysis of Oxygen Transport Resistances in the Catalyst Layers with Different Carbon Supports in PEFC,” *ECS Trans.*, vol. 86, no. 13, p. 171, Jul. 2018, doi: 10.1149/08613.0171ecst.
- [47] T. Biegler, D. A. J. Rand, and R. Woods, “Limiting oxygen coverage on platinumized platinum; Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 29, no. 2, pp. 269–277, Feb. 1971, doi: 10.1016/S0022-0728(71)80089-X.

Chapitre IV

Étude SAXS Operando de l'hydratation de l'ionomère et de l'humidité relative locale dans les couches actives à base de platine et de catalyseur non noble

Le chapitre III a permis d'optimiser une couche active faiblement chargée en platine. La Figure ci-dessous présente une courbe de polarisation obtenue pour un AME contenant la cathode faiblement chargée et optimisée dans le chapitre précédent comparée à celle d'une référence commerciale d'un AME fourni par GORE®. Les performances obtenues avec l'AME faiblement chargée en platine sont similaires à la référence commerciale jusqu'à 1 A/cm^2 puis deviennent inférieures pour des courants plus élevés tout en restant relativement proches. Une commercialisation d'AMES moins chargées en platine pourrait donc être pertinente.

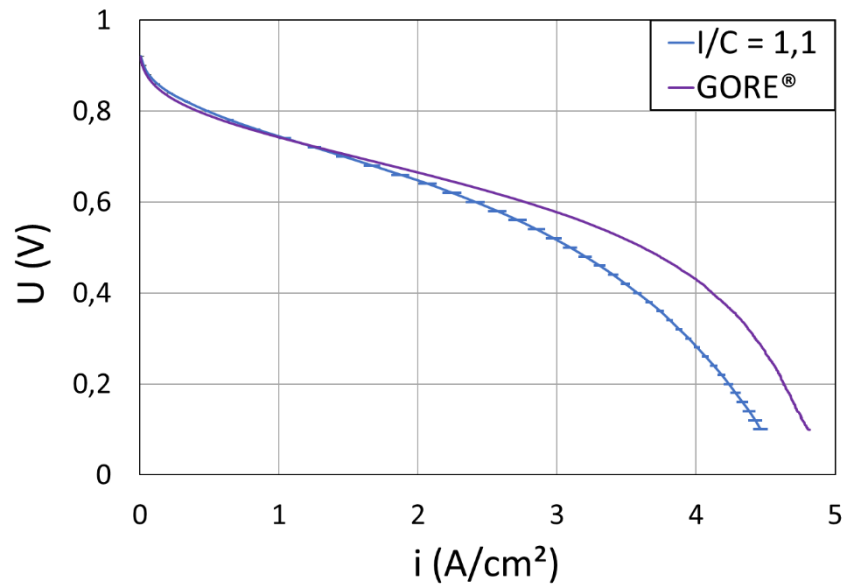


Figure : Courbes de polarisation d'un AME GORE® 820.15 de référence (cathode à $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$) et d'un AME contenant une cathode à base de platine avec un chargement de $0,2 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ et un I/C de 1,1: (H_2/air): $80 \text{ }^\circ\text{C}$; 80/80%RH; 1,5/1,5 bar

Dans le chapitre précédent, la méthode de caractérisation par diffusion aux petits angles développée a permis de mettre en avant la structure de l'ionomère dans la couche active. Une meilleure compréhension des liens entre la quantité d'ionomère dans la couche active et les performances de la pile a pu être acquise. Toutefois, ces caractérisations ont été menées ex situ. Afin de pouvoir optimiser plus efficacement les couches actives, les phénomènes en jeu en fonctionnement doivent être mieux compris.

Dans la bibliographie, la caractérisation de l'ionomère dans la couche active par la diffusion aux petits angles est limitée à l'utilisation des neutrons. La méthode originale développée pendant cette thèse et présentée dans le chapitre précédent a permis d'obtenir un niveau d'information similaire en utilisant le SAXS. L'utilisation des rayons X offre une meilleure résolution spatiale et les sources sont plus faciles d'accès que pour les neutrons. L'utilisation de cette technique ouvre donc de nouvelles possibilités de caractérisations de la PEMFC. Ainsi dans le chapitre suivant, des mesures SAXS operando ont été conduites sur deux AMEs contenant une cathode à base de platine ou une cathode à base de matériaux non nobles. La micro focalisation du faisceau de rayons X permet de ne traverser qu'un seul

Chapitre IV

composant de l'AME à la fois. Les couches actives utilisées dans ce chapitre sont épaisses afin de faire une preuve de concept de cette expérience operando. Par la suite, il sera intéressant de conduire ces manipulations sur des couches plus fines et proches de celles utilisées en pile et pour des conditions plus représentatives de la réalité. Toutefois, ces expériences permettent de faire un pas supplémentaire vers la compréhension du fonctionnement des couches actives et pourront aider à l'amélioration des modèles existants.

Investigation of ionomer hydration and local relative humidity in platinum and non-noble based catalyst layers in Proton Exchange Membrane Fuel Cells using SAXS

Pierre Toudret, Julie Wolanin, Gérard Gébel, Arnaud Morin

Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38000, Grenoble, France

1 Abstract

Although the proton exchange membrane fuel cell has been studied for many years, there is still no precise description of the internal operating conditions on a local scale, even though the concentration of water, or its content, in the components of the membrane-electrode assembly plays a major role in the transport of protons and gases, and therefore in performance and durability. In this work, small angle X-ray scattering operando measurements were performed on membrane-electrode assemblies containing different catalysts, and a data processing method was developed in order to extract the contribution of the ionomer, not only in the membrane, but also within the catalyst layers. Thus, the hydration of the ionomer within the membrane and the catalyst layers was quantified during the cell operation. Predictably, during current generation, water is produced, resulting in an increase in the amount of water in all components of the membrane-electrode assembly, and water concentration increases from anode to cathode. Crucially however, the employed method facilitates the determination of the current density at which saturation is reached within the catalyst layer.

Keywords: PEMFC, small angle X-ray scattering, electrode, ionomer, operando, structure, water, hydration, PGM free, micro SAXS

2 Introduction

The proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is an electrochemical converter operating at low temperature ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) which produces electricity and heat from hydrogen and oxygen, with only water as by-product. Thanks to its high energy conversion efficiency and low pollutant emission, it is a promising candidate to reduce CO_2 emissions, especially for heavy transport applications. In order to compete with other technologies, PEMFC durability and performance must be constantly improved. Despite the fact that vehicles powered by PEMFCs are commercially available, the coupling between all physical-chemical phenomena ruling their operation, as well as the nanostructure of critical components, are not fully understood or described. Consequently, PEMFC improvements are still overly reliant upon an inefficient and costly trial and error approach. This explains the lack of robust

predictive models of performance and durability that would reduce the cost and time for technological advances. Efforts are therefore urgently needed to better understand and quantify the physical and chemical phenomena that occur during PEMFC operation. The operando structural characterisation of PEMFC components and materials is therefore of prime importance.

PEMFC devices are made of multiple cells connected in series (i.e., stack). The main component of the individual cells is the membrane electrode assembly (MEA). It is composed of a proton-conducting polymer electrolyte, i.e. the membrane, separating the anode and the cathode, in which the electrochemical reactions take place. The membrane transports protons from the anode to the cathode while being an electronic insulator and a barrier to gas permeation. The polymer electrolyte is made from a perfluorosulfonic acid ionomer (PFSA), which presents a phase separation at the nanometer scale between the highly hydrophobic perfluorinated backbone (Teflon type) and the acidic hydrophilic phase containing sulfonic acid groups. PFSA membranes (such as Nafion®) are the standard materials used for PEMFC technologies because of their remarkable ionic conductivity, chemical-mechanical stability and low gas permeability.

An electrode within a PEMFC is often referred to as a catalyst layer (CL). A gas diffusion layer (GDL) placed in contact with the CL allows a homogeneous gas supply over the entire surface of the electrode, as well as the transport of electrons, heat and liquid water that are products of PEMFC operation. The GDL is composed of a fibrous media covered by a microporous layer (MPL) that is in contact with the CL. The MPL is composed of carbon nanoparticles linked by a hydrophobic polymer. The CL is the site of the electrochemical reactions and therefore a critical component that plays a major role in the performance and durability of the PEMFC. Conventional catalyst layers are made of platinum (Pt) nanoparticles (2-5 nm in diameter) supported on electrically conductive carbon particles (~30-50 nm in diameter) which are bound in a proton conducting polymer, the ionomer. However, alternative solutions have emerged to eliminate platinum from the catalyst layers by developing platinum group metal (PGM)-free catalysts, also known as non-noble catalysts[1], [2]. Indeed, platinum is also a critical element in terms of environmental impact, cost and provision due to its scarcity on Earth[3]. Work in this field has been particularly focused on the cathode because of its higher Pt loading compared to the anode, required due to the sluggish kinetics of the oxygen reduction reaction compared to hydrogen oxidation. Therefore, the development of durable PGM-free catalysts has gained interest as promising low-cost materials for the oxygen reduction reaction[4], [5]. The non-noble catalysts are typically composed of non-precious transition metals (Fe, Co, Mn) coordinated by nitrogen within a carbon matrix[6]–[8]. Despite its low price, lower performances and durability compared to Pt-based catalysts have been demonstrated[3]. However, reasonable performances are obtained with high loadings PGM-free catalysts, but with the consequence that the cathode layer

thickness is one order of magnitude higher than that needed when Pt-based catalysts are used [5]. This thick layer impedes oxygen diffusion within the catalyst layer, leading to significant mass-transport issues during device operation.

The ionomer plays a crucial role as a binder and proton conductor in the catalyst layers. Indeed, upon hydration, the ionomer is entirely responsible for proton transport. However, excess of ionomer and water in the electrode is known to hinder gas diffusion to the reaction sites (Pt)[9]–[12]. Previous small angle neutron scattering (SANS)[13], [14], atomic force microscopy (AFM)[15], [16] and transmission electron microscopy (TEM)[17], [18] measurements performed on the CL have shown that the ionomer is in the form of aggregates (> 50 nm) and/or thin films (5 to 20 nm) on the catalyst surface. Up to now, despite its crucial role in the catalyst layer, there is a lack of information and characterization of the ionomer nanostructure, distribution and water content under operating conditions. A need therefore exists to improve understanding of ionomer behavior. This represents a critical step towards catalyst layer, and thus PEMFC, improvement.

Small angle scattering (SAS) is the most suitable method to characterize nanostructures and soft matter, and thus the ionomer structure. SAS, with either neutrons or X-Rays, has been used for decades to characterize the structure and water content of the ionomer within the membrane[19]–[22]. However, characterization of the electrode, and particularly of the ionomer therein, is much more complex. Small angle X-Ray scattering (SAXS) measurements have already been performed on catalyst layers but rather to investigate Pt nanoparticle size distributions, catalyst aggregation[23]–[25] or water saturation[26]. Indeed, the platinum and ionomer related scatterings appear in the same Q-range, having similar characteristic size. The ionomer contribution in SAXS profiles is hardly distinguishable as the large scattering of the Pt nanoparticles masks its contribution. Indeed, despite its low volume fraction in the CL, platinum interacts strongly with X-rays because of its high electron density compared to the ionomer, which is made of light elements. On the other hand, non-noble catalyst layers have not been widely investigated by SAS techniques. However, due to its composition of lighter elements, the contribution of the ionomer in non-noble catalyst layers will become significant compared to when Pt-based catalysts are employed.

On the contrary, in SANS profiles, the ionomer contribution is clearly visible[13], [14] because the platinum scattering length density is close to that of carbon. Due to its low volume fraction in the CL, the contribution of the platinum to the total intensity is negligible in SANS. In addition, neutrons interact strongly with protons, and thus with water. Consequently, SANS measurements have been performed to study the ionomer and water in the catalyst layer[12], [27]. However, while it can provide useful information, there exist few studies of the structure of the catalyst layer using SAS, and fewer

still in the case of operando characterizations. To the best of our knowledge, with the exception of the work of Lee et al.[14], which focused on the ionomer and water content in the electrode using SANS, all other operando analyses using SAS reported in the literature deal with the evolution of the size of the Pt-based nanoparticles upon aging[23], [28], [29] or of the membrane structure[30]. SANS appears to be clearly the most suitable method to characterize the ionomer and the water within the catalyst layer. However, because of the lower flux of neutrons source compared to X-Ray source, SANS lacks the spatial and time resolution of SAXS. Moreover, neutron sources are relatively scarce and less available compared to X-ray sources. It follows that developing a SAXS method to get information about ionomer dispersion in catalyst during operation would be of interest to improve understanding of the catalyst layer in PEMFC devices.

In this work, we present operando SAXS measurements performed at a range of relative humidity (RH) and current density values to characterize the ionomer swelling behaviour during PEMFC operation. A non-noble based catalyst layer and a conventional Pt-based catalyst layer were characterized, at the open circuit voltage (OCV) and in operation, respectively. A data processing method was developed to extract the ionomer contribution from the 1D SAXS profiles of Pt/C based catalyst layers by subtracting the platinum contribution. The non-noble based electrode 1D SAXS profiles were used to validate this data processing as they do not contain any platinum that could hide the ionomer contribution.

3 Materials and Methods

3.1 Membrane Electrode Assembly preparation

Two types of membrane electrode assemblies were characterized, one with a non-noble catalyst layer on the cathode side and a Pt/C-based catalyst layer on the anode side, and one with a Pt/C-based catalyst on the anode and cathode.

3.1.1 Pt/C based MEA

The membrane is a 20 μm thick Nafion HP. The anode and cathode catalyst layers have the same composition and have been prepared by ultrasonic spraying of an ink on the GDL, a commercial Sigracet 34BC from SGL, to obtain gas diffusion electrode (GDE). They consist of Pt/C catalyst containing 50 wt% of platinum nanoparticles deposited on Vulcan carbon from Tanaka (TEC10V50E) and Nafion 1000 g/molSO₃H with an ionomer (I) on carbon (C) weight ratio of I/C=0.67. The thickness of the anode and cathode catalyst layers is approximately 50 μm , which corresponds to a platinum loading of approximately 1.2 mgPt/cm². The thickness of the catalyst layer, and consequently its platinum loading, are intentionally much larger than in state-of-the-art commercial MEA to make sure that the catalyst layer is sufficiently large so that there is at least one position where the micrometer

X-ray beam passes exclusively through the catalyst layer, even in case of slight misalignment of the wavy MEA. Assembly of GDE with membrane to form the MEA is made by hot pressing.

3.1.2 Non noble based commercial MEA

The membrane is a 50 μm thick Nafion NRE212. The cathode is a GDE on Sigracet 29BC from SGL and it is provided by Pajarito in the frame of the European PEGASUS[31] project. The cathode CL has a catalyst loading of 3 $\text{mg}_{\text{cata}}/\text{cm}^2$ and contains 45wt% Nafion. The thickness of this cathode CL is ranging between 80 and 100 μm . The composition and formulation of the anode CL and the assembly of the non-noble MEA is prepared by the same procedure as for the Pt/C based MEA. However the anode is not from the same batch.

3.2 SAXS cell

The home-made test cell used here was specifically designed for Operando SAXS experiment (Figure 1). Care has been taken to ensure that the microfocus X-ray beam can traverse only one layer, even taking into account the divergence of the beam and the maximum angle of the scattered intensity. The thickness of the catalyst layer along Y-axis is at least 50 μm and it is 1 mm wide in the direction of the beam (X-axis). There are two parallel channels along the Z-axis, 250 μm in wide (X-axis) and 250 μm deep (Y-axis), separated by a 250 μm large rib (X-axis). The MEA is 10 mm long in the Z-axis direction. In this configuration, the scattered intensity is averaged along the beam path (X-axis), that-is-to-say over the ribs and channels. Thus, the 10 mm^2 active area is 1 mm width and 10 mm in length. There is no gasket around the cathode catalyst layer in order to ensure that there is no other material than the catalyst layer in the beam path. This allows the gas to flow out of the cell in the plane of the GDE. For this reason, the cell is operated at ambient pressure only.

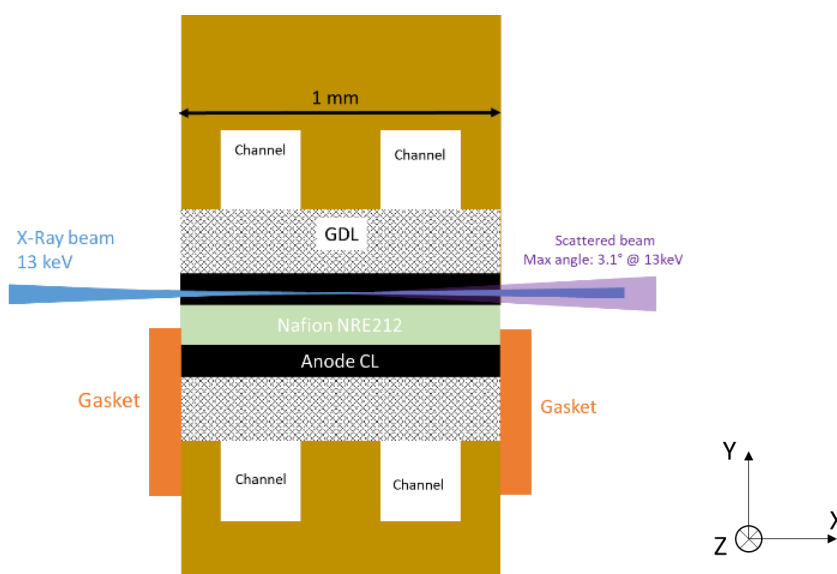


Figure 1 : Scheme of the cross-section of the fuel cell designed for Operando SAXS experiments

3.3 Fuel Cell Test Bench

The tests were performed using a homemade test bench designed for testing single cells with small active areas. In this experiment, the bench allows to control the inlet gas flows and dew points independently at the anode and at the cathode sides, even at values below room temperature.

3.4 Operating conditions

Measurements were made at both room temperature and ambient pressure. The cell was not designed to control the temperature or the pressure, but the temperature was measured during the experiment to ensure that it remained constant. The aim of these measurements was to demonstrate the feasibility of the operando characterization of the PEMFC catalyst layer using SAXS and to propose a method for analyzing the SAXS profiles in order to extract structural information about the ionomer behavior within the catalyst layer. This could be used in the future, after cell improvement, to understand the swelling behavior of the ionomer under more representative operating conditions.

SAXS measurements were performed on both MEAs at Open Circuit Voltage (OCV) under N_2 at the anode and the cathode with a flow rate of 6 and 10 NI/h for the Pt/C based MEA and the non-noble MEA respectively. We made sure that with such a high flow rate, at least some of the gas passes through the cathode compartment from the inlet to the outlet, even though there is no seal around the cathode catalyst layer. Measurements were made at several relative humidities (RH) in the cell for both MEAs (Table 1). The relative humidity of the inlet gas was controlled in order to be the same at the anode and the cathode. Since the gas flows through each compartment from the inlet to the outlet, we make sure that the MEA is equilibrated at the same RH as the corresponding gas dew point. Equilibration time ranged from 10 to 20 minutes, depending on the target relative humidity. In addition, the high frequency resistance has been measured during the experiment in order to follow the hydration of the MEA.

Table 1 : Relative humidity at the OCV

	RH (%)								
Pt/C based MEA	0	30		50			80		100
Non-noble MEA	0	30	40	50	60	70	80	90	100

Operando SAXS measurements were performed on Pt/C based MEA under pure H_2 at the anode side and air at the cathode side, with flows of 4 and 30 NI/h , respectively. Operando measurements could not be performed on the non-noble MEA because the current generated was too low. Considering the size of the active area (10 mm^2), the flows are extremely high. They were used to ensure the removal

of liquid water that can accumulate in the tubes or in the channel of the cell. In addition, with such a high flow rate, or such a high gas stoichiometry, we ensure that the relative humidity inside the channel does not change significantly during operation. The cell voltage was recorded at fixed current density controlled by a Bio-Logic VSP potentiostat at 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8 A/cm² and measurements were taken at 30, 50, 80 and 100%RH for the anode and cathode inlets as shown in Figure S1. The performances of the Pt/C based MEA increase with the relative humidity but are rather low. This is notably due to the fact that the tests were performed at room temperature and atmospheric pressure. The kinetic of the ORR decreases, and the gas and water transport slows down with decreasing temperature, everything else being equal. Low O₂ partial pressure results in low performance. In addition, the catalyst layers, GDL and membrane were very thick and cause some transport limitations, especially for oxygen, and water.

3.5 Small-angle X-rays scattering

Small Angle X-ray Scattering experiments were performed on ID13 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (Grenoble, France) using a microfocus X-ray beam with a diameter of about 4 μm and with an X-ray energy of 13 keV. The counting time was 0.1 s. The scattered intensity was measured on a 2D detector. The intensity of the isotropic 2D images was azimuthally averaged for each scattering angle to obtain a 1D SAXS profile.

3.5.1 Cell alignment and recording of the data

In this type of experiment, it is extremely important to correctly align the cell with the beam in order to ensure that the beam passes through only a single component (either anode catalyst layer, membrane or cathode catalyst layer), at least in one position (Y,Z). Therefore, at a fixed Z position, the transmission was recorded every 0.5 μm scanning the cell through the MEA thickness over 1 mm along the Y-axis.

The transmission is very high through the GDL, which is very porous. The transmission of the beam decreases strongly when passing through the Pt/C based catalyst layer due to the strong absorption by the platinum. The transmission is higher in the membrane than in the electrode but lower than in the GDL, as expected. The non-noble cathode catalyst layer can hardly be distinguished from the MPL of the GDL, as it also shows low adsorption in the absence of platinum. The scan is repeated after tilting the cell by 0.2° around Z-axis. The cell is considered to be aligned when the width of the zone corresponding to the membrane is the largest and is close to the theoretical value of 20 or 50 μm depending on the MEA. The apparent thickness of the electrodes is less than the real one. This is due to the waviness of the MEA which makes the interfaces between the components not straight.

3.5.2 SAXS acquisition

Once the cell was aligned, SAXS measurements were performed at 21 positions along the Z-axis every 5 μm for each test condition. At each position on the Z-axis, a scan on the Y-axis was performed by making 620 acquisitions with a step of 1 μm . Thus for a given Z-axis position, X-ray profiles were obtained for GDL, CL and membrane. The position of each component can be checked thanks to their SAXS profiles which differ significantly from one component to the other.

It should be noted that the X-ray beam is extremely brilliant and focused on a spot of a few μm in diameter. Such a beam can destroy the sample and especially the ionomer. We checked that no significant change in the membrane SAXS profiles was observed after five consecutive measurements at the same position. Above this value, the X-ray profiles start to be altered. Therefore, for each condition, either in equilibrium at fixed RH or in operation, we took care not to perform more than five consecutive measurements at the same Z-position.

To analyse the structure of each component individually, a Python routine was written to select one profile per layer (cathode, anode, membrane) with no mixed contributions due to the waviness of the MEA. To do this, a range of Y-axis positions was selected for each component in each tested condition (Figure S2). This range contains 10 to 20 positions on the Y-axis, with for each Y-axis position, 21 acquisitions on the Z-axis for each Y-axis position, corresponding to SAXS measurements through one component. Mixed contributions can be observed in some profiles of the selected Y-axis range. The carbon and platinum present in the CL strongly scatter X-rays. The maximum scattered intensity of the CL is therefore larger than that of the membrane. Therefore, the profile with the highest maximum scattered intensity is the one selected for the CL, ensuring a signal corresponding only to this layer. For the membrane, the profile with the lowest maximum scattered intensity is selected to ensure that there is no contribution from the CL. Only one profile per layer and per condition will be presented in the following.

3.6 SAXS data analysis

As mentioned above, there are many ex-situ SAXS studies related to the structure of the Nafion membrane and to the size distribution of platinum particles. In this article, we present a method of analysis of Operando SAXS profiles of the membrane and electrodes in order to obtain information on the ionomer swelling behavior and the platinum particle size distribution within the electrodes (cathode and anode).

3.6.1 SAXS data analysis for membrane

The 1D profiles of the Nafion NRE212 membrane at OCV are plotted as a function of the relative humidity in Figure 2 (a). In the case of this membrane, the 1D profile shows two peaks. The broader peak at lower Q ($3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ - $1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$), called the «matrix knee», would corresponds to the distance between the crystalline domains[32]–[35]. The peak at higher Q ($1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ - $3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$) is called «the ionomer peak». It has already been shown in the literature that the ionomer takes the form of hydrophobic ribbons separated by hydrophilic domains within the membrane[19], [21], [22], [35]–[37]. The ribbons result from the organization of the hydrophobic fluorinated backbones of the ionomer. The hydrophilic domains are due to pendant chains containing sulfonic acid groups that are oriented toward the outside of the ribbon. Those sulfonic groups are solvated by water molecules. The ionomer peak is related to the hydrophobic/hydrophilic correlation length.

In this study, the focus is on the "ionomer peak". The position of this peak is related to the to the hydrophobic/hydrophilic correlation length, and thus, to the amount of water within the hydrophilic domains. In the region of the ionomer peak, after subtracting a power law baseline that is related to the organization of the ionomer at larger scale, the obtained peak is fitted with a Gaussian function allowing to determine its position (Q_0) as shown in Figure 2 (b) and (c). A Python routine was written to find the minimum on each side of the peak to bound it and then select 20 points before and after this peak minimums in order to fit the baseline with a power law.

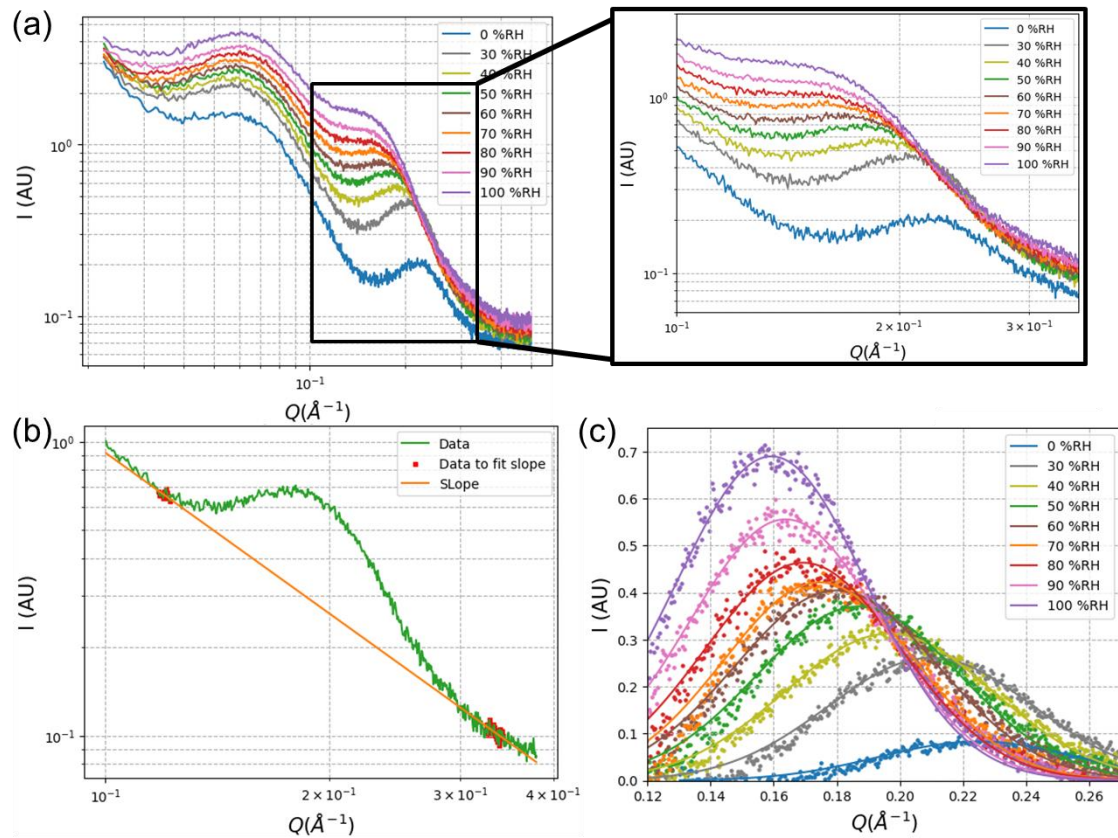


Figure 2 : SAXS data and fits on Nafion NRE212 membrane of the non PGM MEA at OCV (a) 1D SAXS profiles at different relative humidity; (b) SAXS profile in the ionomer peak region at 50%RH with the fitted baseline; (c) Gaussian fitting of the ionomer peak at different RH

3.6.2 SAXS data analysis for PGM free electrode

The 1D SAXS profiles of the non-noble cathode catalyst layer at OCV are shown in Figure 3 (a) as a function of relative humidity. The slope observed in the Q range lower than $8 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ is due to the contribution of the non-noble catalyst particles. Indeed, the catalyst particle is a porous carbon based particle whose form factor leads to a slope in the Q range investigated in this experiment. This slope depends on the surface roughness of the catalyst and its porosity. It varies with the water uptake on the surface and in the pores of the carbon catalyst. At higher Q , the observed peak can undoubtedly be ascribed to the ionomer and, considering its position and evolution with the relative humidity, it is similar to the so-called “ionomer peak” [13], [14] observed for the membrane in Figure 2. The slope due to the catalyst is fitted between $4 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ and $5 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ and then subtracted from all the cathode profiles to extract the ionomer contribution. The range of the slope fitting was chosen to take into account only the contribution of the catalyst and its water uptake and not that of the ionomer which has a much lower scattered intensity in this Q range.

The 1D profile of the ionomer contribution within the cathode is plotted in Figure 3 (b). This profile is very similar to that of the “ionomer peak” within the membrane and its position is in the same Q range

between $1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ and $3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Therefore, we suggested that the observed ionomer contribution comes from aggregates that behave like “bulk ionomer” [13]. It is then possible to use the same data processing method as for the membrane to determine its position. The slope under this “ionomer peak” is fitted and subtracted. The resulting peak is then fitted with a Gaussian function to obtain the peak position (Q_0) as shown in Figure 3 (c) and (d).

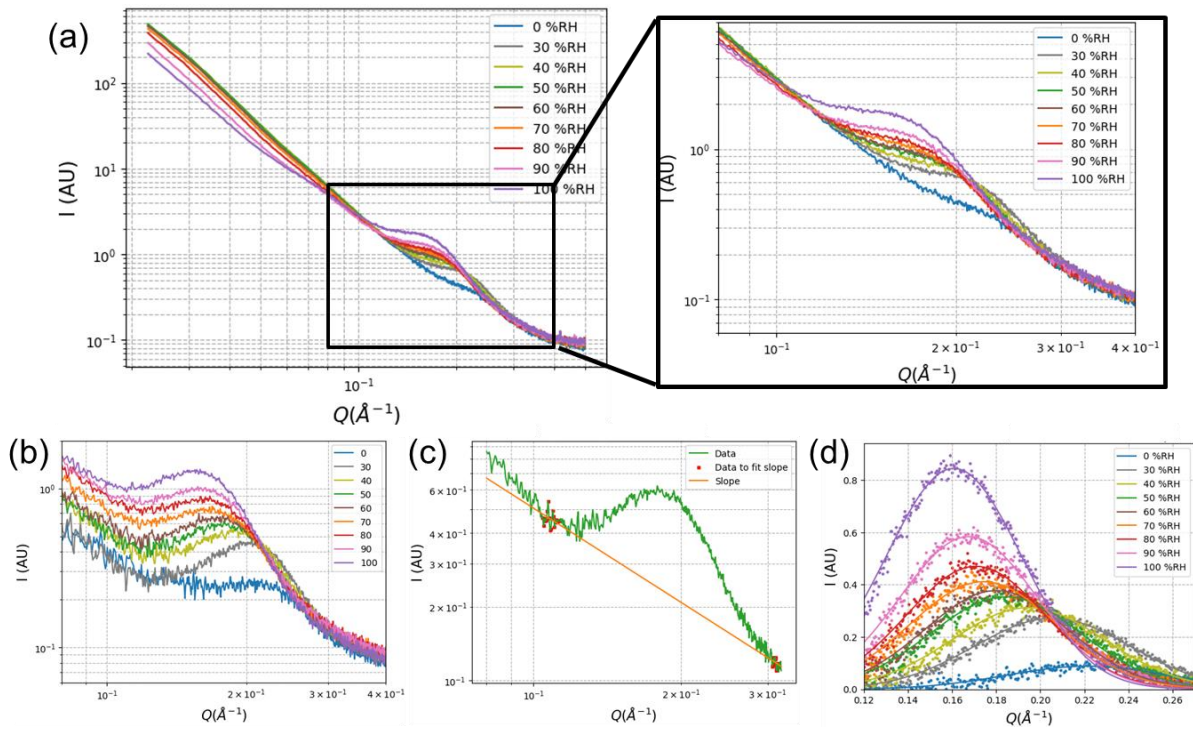


Figure 3 : SAXS data and analyses on the cathode of the non PGM MEA at OCV (a) 1D SAXS profiles at different relative humidity; (b) SAXS profile in the ionomer peak region after subtraction of carbon slope; (c) SAXS profile in the ionomer peak region at 50%RH with baseline used to extract it from the whole scattering signal ; (d) Gaussian fitting of the ionomer peak at different RH

3.6.3 SAXS data analysis for Pt/C based electrode

3.6.3.1 The platinum size distribution

The cathode profiles of the Pt/C based MEA are plotted on Figure 4 (a). All platinum based electrodes are made with the same catalyst and the same ionomer. The 1D SAXS profiles of these electrodes have similar shapes to each other. The slope observed at Q smaller than $3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ is due to the carbon primary particles. The bump observed at larger Q ($3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1} - 3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$) is mostly due to the form factor of the platinum particles. These particles are polydisperse spherical particles.

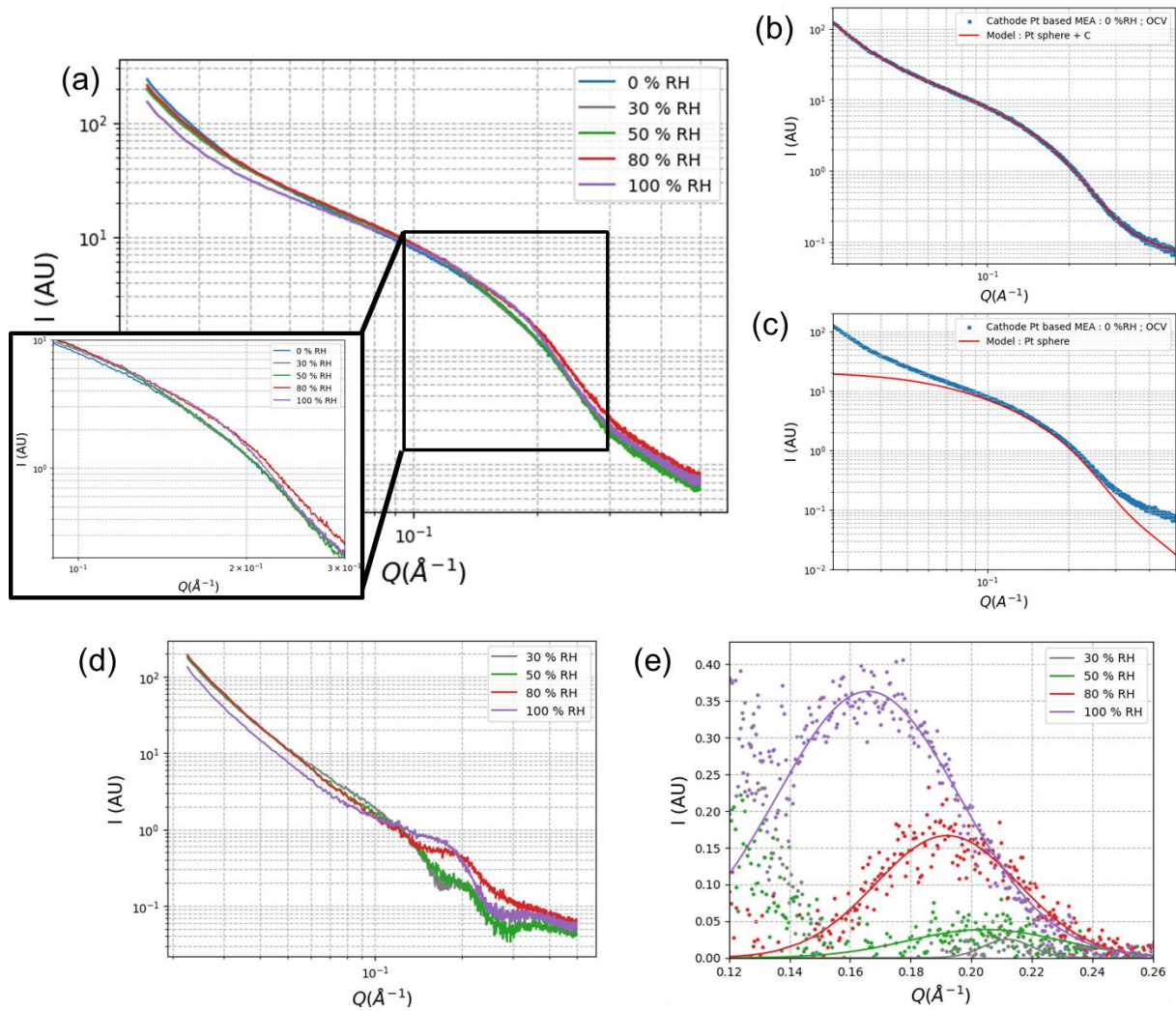


Figure 4 : SAXS data and analysis of the Pt/C based cathode at OCV (a) 1D SAXS profiles at different relative humidity; (b) 1D SAXS profile at 0 % RH in blue and model based on carbon slope and platinum spherical form factor in red ; (c) 1D SAXS profile at 0 % RH in blue and model of platinum spherical form factor in red ; (d) 1D SAXS profile with platinum contribution subtracted; (e) Gaussian fitting of the ionomer peaks

The contribution of the ionomer and of the platinum nanoparticles appear in the same Q -range. In fact, the sizes of the platinum nanoparticles and of the nanophase separation within the ionomer phase are similar, i.e. a few nanometers. Platinum is a much heavier atom than those composing the ionomer. Therefore, despite its low volume fraction (about 4%), it masks the signal of the ionomer. To extract the contribution of the ionomer in the SAXS profile, it is necessary to subtract the contributions not only of the platinum but also of the carbon, whose SLD is close to that of the ionomer and whose volume fraction in the same range. Fortunately, the size of the carbon nanoparticles is about one order of magnitude larger than the nanophase separation of the ionomer.

The bump varies slightly between 0.1 and 0.25 \AA^{-1} with increasing relative humidity. Although the observed variation between profiles is small, the resolution of the measurement is less than the line thickness in the figures. The contribution of Pt is not expected to depend on the relative humidity

because it does not absorb water and it has a large scattering length density compared to that of water and air. Thus, the small variations observed on the bump are most likely due to the water uptake by the carbon and/or of the ionomer. It will therefore be possible to fit and model the platinum profile on the signal from a dry electrode and subtract this contribution for all measured profiles.

As already observed for the non-noble catalyst layer in Figure 3, the contribution attributed to the ionomer in the electrode profile, considering its position and shape, decreases with relative humidity. Thus, for the Pt-based electrodes, in dry condition, the contribution of the ionomer in the measured profile can be considered as negligible. It is then possible to fit the platinum contribution to subtract it later from the electrode profiles such as shown in Figure 4 (b).

The model used to fit the 1D profile of Pt based electrode at 0 % RH and at OCV corresponds to the sum of a power law related to the carbon contribution and the form factor $I_{Sphere}(Q)$ of polydisperse platinum spheres. The scattered intensity, $I(Q)$, is given by:

$$I(Q) = I_{power\ law}(Q) + I_{Sphere}(Q) + background \quad (1)$$

with,

$$I_{power\ law}(Q) = A \cdot Q^{-n} \quad (2)$$

and

$$I_{Sphere}(Q) = \left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \cdot (\rho_{Pt} - \rho_{air}) \cdot 3 \cdot \frac{\sin(Q \cdot R) - Q \cdot R \cdot \cos(Q \cdot R)}{(Q \cdot R)^3} \right)^2 \quad (3)$$

With n and A respectively the slope and the scale factor of the carbon particles contribution. ρ_{Pt} and ρ_{air} the scattering length density (\AA^{-2}) of platinum and air. R is platinum particles radius (\AA).

SASfit software was used to fit the X-ray profiles[38]. The size distribution of platinum nanoparticles was fitted for each Pt based electrode using a bilognormal size distribution on the particle radius. A bilognormal distribution consists of the sum of two populations following a lognormal law weighted by a multiplication factor representative of the proportion of particles in each population. The lognormal distribution is defined as follows :

$$p(R, \mu, \sigma) = \frac{1}{R \cdot \sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln(R) - \mu)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \quad (4)$$

With p the probability density assigned at each radius, r (\AA). μ and σ are respectively the position parameter and the standard deviation of the law.

3.6.3.2 Subtraction of the modelled platinum nanoparticles profile

After fitting, a profile corresponding of platinum nanoparticles is modeled according the equation (3). The modeled profile is shown in Figure 4 (c). This model is then subtracted to the 1D profile of Pt based electrodes at each tested condition. The resulting profiles are shown in Figure 4 (d). The platinum contribution is modeled on 1D SAXS profile of the Pt based electrode at 0 %RH and at OCV. The slope observed for Q lower than $8 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ is due to the carbon and the peak present in the higher Q range, between $1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ and $3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, is ascribed to the ionomer contribution. The X-ray profiles obtained after the subtraction of platinum contribution are similar to those obtained with the non-noble based catalyst layer as shown in supplementary in Figure S6 and allows to be confident in the data processing used to subtracted platinum contribution. In addition, it is then possible to apply the same data processing as the non-noble based catalyst layer in order to extract the ionomer contribution in the Pt/C based electrode. The ionomer peak and its Gaussian fitting at different relative humidity is plotted in Figure 4 (e). The resulting ionomer contribution is much noisier than for non-noble catalyst layer due to the successive data treatment with the large contribution of the Pt nanoparticles to the signal. However, the error associated with the ionomer peak position and the subtraction of the platinum contribution was estimated to 3% by a sensitivity study.

4 Results and discussion

4.1 Influence of the Relative humidity at the OCV

4.1.1 Non-noble based MEA

Water uptake in the membrane and electrodes increases with the relative humidity. In the membrane, the ionomer is in the form of “bulk ionomer” and water molecules are located within the hydrophilic domains of the ionomer structure. As the relative humidity increases, the distance between the hydrophobic ribbons increases, causing the membrane to swell. Due to the increase of this hydrophobic/hydrophilic correlation length, the ionomer peak is shifted to lower Q values and its intensity increases (Figure 2 (a)). As discussed previously, the ionomer within the non-noble cathode presents an “ionomer peak” (Figure 3) similar to that of the membrane due to the presence of ionomer aggregates. Using the analysis method previously described, the “ionomer peak” positions Q_0 of the membrane and of the cathode of the non-noble based MEA are extracted from the SAXS profiles obtained at OCV and plotted as function of RH in Figure 5. The associated error in the determining of this peak position is less than the size of the dots.

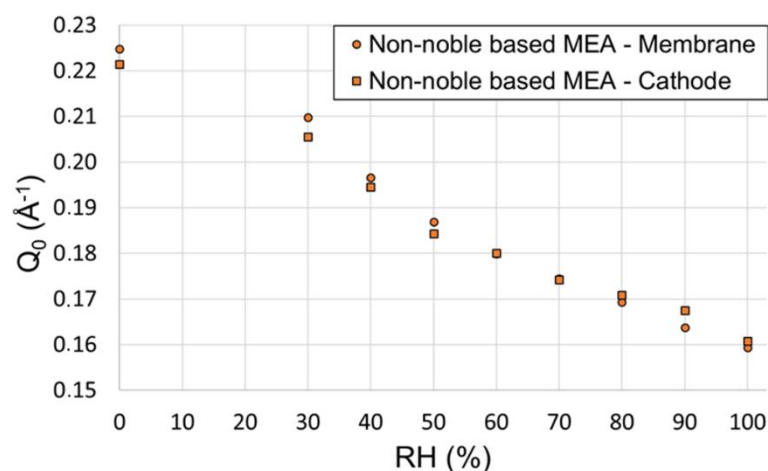


Figure 5 : Ionomer peak positions as a function of the relative humidity at OCV for the NRE212 membrane (circles) and the non-noble cathode catalyst layer (squares)

The ionomer peak positions values of the NRE 212 membrane are consistent with those observed in the literature for Nafion membranes[39], [40]. The ionomer peak positions of the non-noble cathode CL and its evolution with relative humidity are very similar to that of the NRE 212 membrane. This confirms that the behavior of the ionomer in the electrode is similar to that of the bulk ionomer as in the membrane. Note that we have taken a great care to ensure that there is no contribution from the membrane in the selected SAXS profile of the cathode CL. It has been shown in the literature that ionomer films larger than 50 nm exhibit bulk ionomer-like behavior, thus similar to a membrane, while smaller films exhibit different behavior[13], [41]–[43]. The ionomer structure smaller than 50 nm as thin film shows a broader peak with a peak position at smaller Q range [13] (between 0.1 and 0.15 Å⁻¹). The ionomer peak observed in the non-noble catalyst layer would therefore be related to the organization of the ionomer in the form of aggregates with sizes larger than 50 nm, given its swelling behavior and its Q₀ position.

In an electrode, the ionomer may be present as a thin film or small aggregates (< 50 nm) on the surface of the catalyst particles or as larger aggregates (> 50 nm, “bulk ionomer”)[13]–[15]. For the non-noble electrode, the contribution of large aggregates strongly dominates. Therefore, the ionomer is not well dispersed in the electrode.

4.1.2 Pt based MEA

4.1.2.1 Platinum particle size distribution

Using the data analysis method described above, a sphere form factor following a bilognormal polydispersity is fitted on the SAXS profiles of the Pt/C based electrodes obtained at OCV in dry conditions. The particle size distributions in number proportion and in volume proportion are presented in Figure S3. The particle size distributions in the anode and the cathode of the Pt/C based

MEA are similar. In fact, these electrodes come from the same batch. The TEC10V50E catalyst consists of platinum nanoparticles supported on Vulcan carbon particles. It has been already shown by SAXS and TEM that platinum particles deposited on a Vulcan carbon are polydispersed in size and follow a lognormal distribution[23]–[25], [44]. In the case of the electrodes characterized in this paper, the distribution law that provides the best fit is a bilognormal distribution. The bilognormal distribution consists of small ($D_{\text{moy}} = 2.4 \text{ nm}$) and larger ($D_{\text{moy}} = 5.9 \text{ nm}$) spherical Pt particles. The larger particles may also represent the agglomeration of smaller particles. As shown in Figure S3, the number fraction of large particles is much lower than that of small ones. However, the intensity scattered by Pt particles is proportional to the square of their volume. Thus, although they are few in number compared to the small ones, the larger particles have a non-negligible contribution to the SAXS signal of the electrodes, which explains the choice of using a bilognormal distribution.

The average diameter of the all platinum particles in both electrodes of the Pt/C based MEA is 2.4 nm in diameter due to the small number of large particles. The data sheet provided by Tanaka gives an average particle diameter of 2.4 nm. Ito & al[45] have characterized the catalyst used in these electrodes by TEM and found an average diameter of 2 nm for the Pt particles. Padgett & al[44] found an average Pt particle diameter between 2.5 and 3 nm for this type of catalyst. Thus, the particle size distribution is in agreement with the data obtained from the literature and from the supplier.

4.1.2.2 Pt/C based electrodes ionomer peak

Following the data processing method described above, a form factor for the platinum particles is modeled according to the previously fitted Pt particles distribution for the anode and for the cathode. This form factor is then subtracted from the SAXS profiles of the Pt based electrodes to highlight the contribution of the ionomer. The resulting ionomer peak is then fitted with Gaussian function. The ionomer peak positions Q_0 obtained at OCV for the Pt/C based MEA electrodes are plotted as a function of relative humidity in Figure 6 (a).

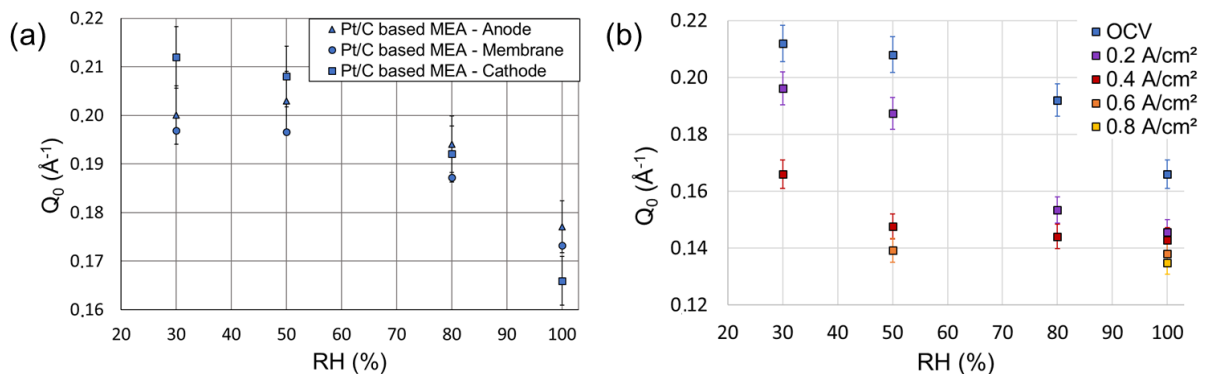


Figure 6 : Ionomer peak position (Q_0) as function of relative humidity: (a) for the anode, the membrane and the cathode of the Pt/C based MEA: Anode (triangles) ; Membrane (circles) ; Cathode (squares) ; (b) for the cathode of the Pt/C based MEA during the cell operation

The ionomer peak within the Pt/C based catalyst layers shifts towards the lower Q values with increasing relative humidity. The shape, position and evolution of the ionomer peak observed for the two catalyst layers as a function of relative humidity are similar to that of a bulk ionomer. The same conclusions can be established as for the non-noble electrode, that the observed ionomer peak describes the swelling behavior of ionomer aggregates in the electrode. This does not mean that it is not possible to disperse the ionomer homogeneously with this catalyst. However, in the case of the Pt/C based electrode that has been prepared for this study, the ionomer is not well dispersed. This was not intentional, but as it will be seen in the below, it will help in quantifying the local hydration of the electrodes during operation. During these tests, for each relative humidity, the Pt/C based MEA is equilibrated under N_2 at the OCV and then tested operando. Thus, between each RH, an operating phase producing water at the cathode is performed which can explain the observed difference in water uptake between the electrodes at the OCV.

4.2 Impact of fuel cell operation

Pt/C based MEA was tested for different relative humidities and current densities. The Pt nanoparticles contribution previously determined at 0%RH is subtracted from the profile measured at each tested condition. The ionomer peak position is thus obtained for each SAXS profile of the Pt/C based MEA electrodes. The ionomer peak position as function of relative humidity for different current densities for the Pt/C based cathode are plotted in Figure 6 (b).

For each current density, the Q_0 position decreases with increasing RH. Thus, as expected, the water content in the ionomer increases with RH. This effect becomes less pronounced at higher current densities. At 0.6 A/cm^2 there is barely an evolution of the swelling, which means that the maximum water content in the CL is already reached at 50%RH. The CL is most probably saturated because the cell is operated at room temperature. The conclusion would be probably different at higher temperatures, where we expect saturation to be reached at higher current densities, if it is reached. At a fixed relative humidity, the higher the current density, the lower the position of the ionomer peak Q_0 , or in other words the higher the water content in the ionomer because of the water production. The same phenomenon is observed in the membrane and the anode but in a less pronounced way (Figure S5).

The increase in water content in the cathode ionomer means that the amount of water in the CL increases with current density. Therefore, although the gas in the channel is equilibrated at one relative humidity, the CL atmosphere contains more water during current generation. Saturation is reached when the amount of water in the CL is equal to that obtained at 100%RH at OCV. The position of the "ionomer peak" in the cathode as a function of the relative humidity at OCV was fitted with a

third degree polynomial function as shown in Figure 7 (a). Thus, at each current density, it is possible to estimate from the position of the "ionomer peak" an equivalent RH at OCV for which the amount of water in the ionomer and thus in the CL is similar. The equivalent RH at OCV is plotted as function of the current density for each relative humidity of the supplied gas in Figure 7 (b). When the equivalent RH at OCV reaches 100%RH, the CL is saturated and therefore some of the water in it will be liquid. Thus, when the gases supplied to the MEA are equilibrated at 30 %RH, the cathode CL is saturated from 0.4 A/cm². At higher current densities, the electrode will contain more and more liquid water which can increase the resistance to gas transport. The higher the RH of the supplied gas, the lower the saturation current. This method could be used with experimental conditions of temperature and flow rate more representative of conventional PEMFC operation to evaluate CL saturation currents.

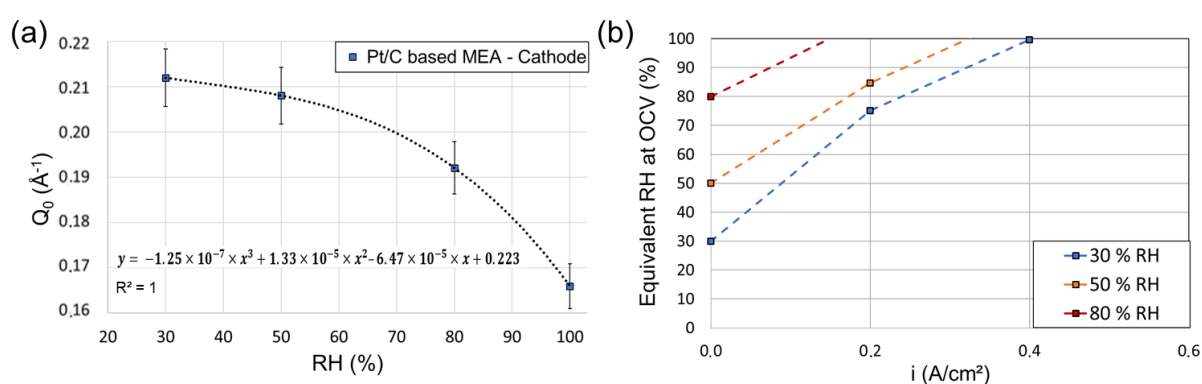


Figure 7 : Pt/C based MEA cathode : (a) Fitting of the Ionomer peak position (Q_0) as a function of relative humidity ; (b) Saturation diagram : Equivalent RH at OCV as function of the current density

For current densities where saturation is reached, the ionomer peak position is shifted towards Q values smaller than that measured in the electrode equilibrated at 100 % RH. Therefore, the ionomer within the electrodes and within the membrane swells more water when the cell is producing current than when the cell is equilibrated at 100 % RH without current production. Two phenomena, which can be combined, may explain this result. First, Schroeder's paradox, which corresponds to a greater swelling of an ionomer, immersed in liquid water than when it is equilibrated in the vapor phase at 100%RH[46], [47]. In fact, the production of water most likely leads to an accumulation of liquid water at least in the micro and/or mesopores of the catalytic layer close to the Pt nanoparticles, and in direct contact with the ionomer, which does not occur at OCV. Secondly, water content within the ionomer increases with temperature when it is immersed in water[39], [48]. In fact, the local temperature most likely increases due to the increase in heat generation with current density.

Ionomer peak position Q_0 of the ionomer within the anode and cathode catalyst layers, as well as within the membrane, are plotted as function of current density at 50 % RH and 100 % RH in Figure 8.

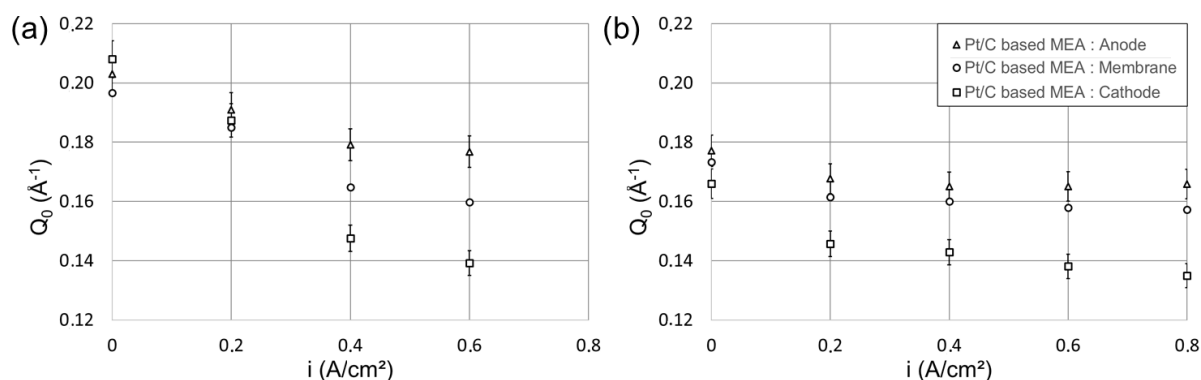


Figure 8 : Pt/C based MEA ionomer peak position as a function of the fuel cell current density in the anode, membrane and cathode: (a) at 50 % RH ; (b) at 100 % RH

When the values of the ionomer peak position in the catalyst layers and the membrane are very close at OCV, the swelling behavior of the ionomer as a function of current density is very different from one component to the other. This is an indication that we probed each component independently; otherwise, the trend would have been the same. As the current density increases, the ionomer peak of the cathode shows the largest shift toward small Q , followed by that of the membrane, and the smallest shift is observed for the anode. In other words, the water content in the ionomer increases from the anode to the cathode. The amount of water increases with current density in all components but this is more pronounced in the cathode layer. Thus, the anode to cathode gradient increases with current density. This trend is expected considering that water production occurs in the cathode. Two well known and described phenomena are involved in the water transport. An electro-osmosis drags water from the anode to the cathode. On the other hand, diffusion of water from the cathode to the anode occurs due to the difference in water concentration between the two electrodes. The fuel cell is operated very close to room temperature (30°C), which is very low temperature compared to the nominal operating temperature of an on-field stack, which is closer to 60-80°C. The diffusion coefficient of water within the membrane is known to increase with temperature[39], [49]. Thus, the diffusion of water from the cathode to the anode is limited in our condition, which could explain the strong gradient that we measured. This effect is most likely amplified by the large thickness of the membrane.

5 Conclusion

In this paper, a method for operando characterization of ionomer in membrane and catalyst layer thanks to SAXS has been developed. This method provides information on the water uptake of the ionomer in anode, membrane and cathode of an operating MEA. Thanks to this, the structure of the ionomer within the catalyst layer has been elucidated. Two MEAs were tested, one containing a non-noble catalyst based cathode and another containing a Pt/C catalyst based cathode. The main

challenge in characterizing the ionomer within a catalyst layer thanks using SAXS comes from the contribution of platinum hiding that of the ionomer. The use of a non-noble catalyst allowed us to observe the ionomer peak within a catalyst layer without having any contribution from Pt particles and thus to validate the method of characterization of the ionomer swelling behavior within the cathode. It was then shown that the ionomer within the non-noble catalyst layer is poorly dispersed and therefore contains large ionomer aggregates.

A method to fit the size of platinum particles within Pt/C-based catalyst layer is proposed in this paper. The particle sizes were fitted using a bilognormal law and the values obtained are consistent with both the literature and the data provided by the supplier. Using this fit, the theoretical platinum contribution has been subtracted from the Pt/C based catalyst layer profiles. By subtracting the contribution of platinum particles and carbon, the ionomer contribution in the Pt/C based catalyst layer profiles has been highlighted. Information on the water uptake of the ionomer have then been investigated and have shown that the platinum based catalyst layers contained also poorly dispersed ionomer and therefore large agglomerates.

Operando tests have shown that increasing the RH in the feed gas of a fuel cell increases the hydration of the ionomer and thus the amount of water in all components of the MEA. In addition, the production of current in the MEA leads to the production of water and thus to an increase of its quantity in each layer. During current generation, at all tested RH, the amount of water in membrane and cathode catalyst layer ionomer may exceed that obtained at 100% RH at the OCV and thus indicates the presence of liquid water in catalyst layers. Moreover, current generation causes a gradient in the amount of water in the MEA, with more water present in the cathode than in the membrane and more in the membrane than in the anode.

The SAXS operando characterization method of ionomer in catalyst layer and membrane developed in this paper improves our understanding of PEMFC operation. This allows us to gain insights into water management in the MEA and thus will allow the improvement of predictive models of performance and durability. However, the test conditions used in this study are not representative of conventional PEMFC operation. In order to further understand PEMFC operation, new tests will have to be conducted at higher temperature with MEA with thinner layers, more representative of state-of-the-art components. In addition, data processing must be developed to quantify the water in the PEMFC components during operation, and to better understand its distribution within the catalyst layers. Water quantification could be investigated by transmission measurements or invariant calculations. Quantification of the water in the ionomer or on the surface of the catalyst particles during electrode operation will provide a better understanding of charge transfer within the electrode.

6 Supplementary

6.1 Cell performances

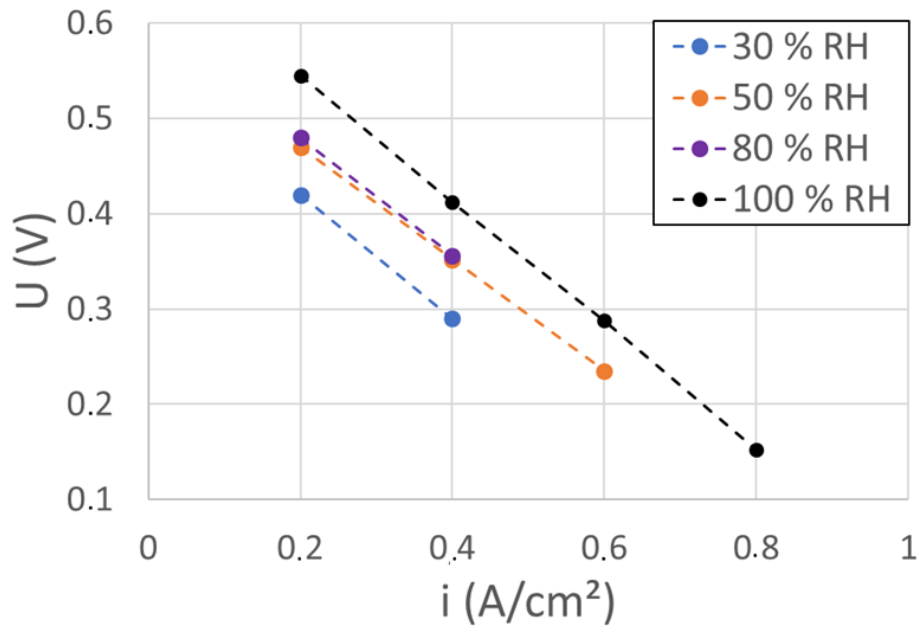


Figure S1 : Cell voltage as a function of current density for Pt/C based MEA under operation. Room temperature and atmospheric pressure.

6.2 SAXS acquisition

Due to the waviness of the membrane electrode assembly (MEA), some small angle X-ray scattering (SAXS) profiles show a mixed contribution between membrane and catalyst layer (CL). To ensure the selection of a single profile for each CL and the membrane, a python routine was developed. In this routine, a position range on Y-axis is selected for each component based on the maximum scattered intensity measured as seen in Figure S2.

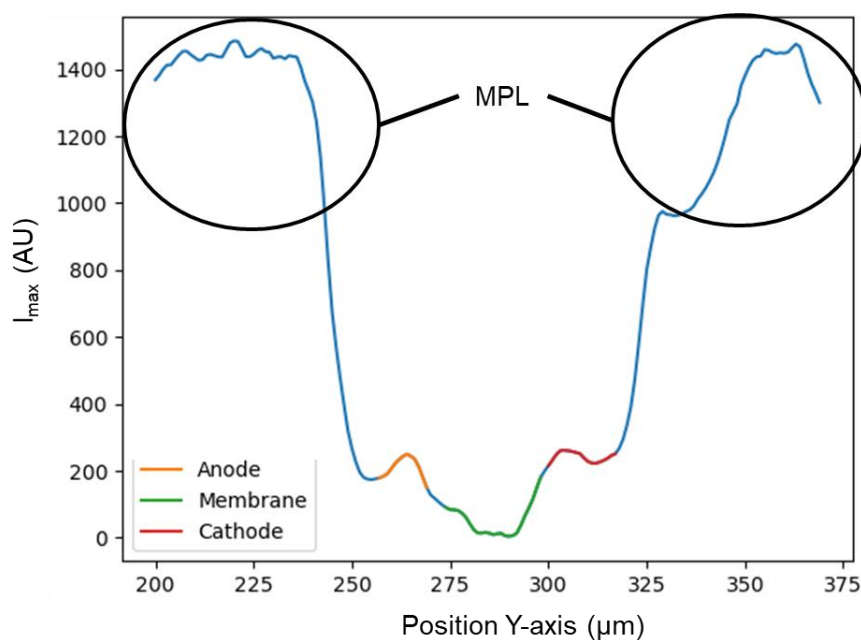


Figure S2 : Maximum scattered intensity (I_{max}) as function of position on Y-axis at a given Z-axis position at 80 %RH and OCV for the Pt/C based MEA

Microporous layers (MPL) are composed of carbon and binder, which leads to a maximum scattered intensity very important compared to the other components. This area has not been studied in this paper.

6.3 Platinum fitting

As described in the manuscript, a bilognormal dispersion law was used to fit the Pt particles size distribution. Fitting was done with SASFit and obtained values are presented in Table S1.

Table S1 : Bilognormal fitting of platinum particles size for the CL of the Pt/C based MEA

Diameter of platinum particles		Pt/C based MEA : Anode	Pt/C based MEA : Cathode
p_1	Median (nm)	2.3	2.3
	Mean (nm)	2.4	2.4
	σ_1	0.268	0.271
p_2	Median (nm)	5.7	5.4
	Mean (nm)	5.9	5.5
	σ_2	0.226	0.203
N_1 / N_2		290	145
p_{tot}	Mean (nm)	2.4	2.4

A bilognormal dispersion law consists of the sum of two lognormal dispersion laws defined by the equation (4) and weighted depending on the particles number following each law as seen in equation (S1). The two population fitted with bilognormal for Pt/C based CL are called p_1 and p_2 .

$$p_{tot}(r) = N_1 \times p_1(r, \mu_1, \sigma_1) + N_2 \times p_2(r, \mu_2, \sigma_2) \quad (S1)$$

where p_{tot} is the probability density assigned at each radius, r (Å) for the bilognormal dispersion law. N_1 and N_2 are a weighted factor assigned to the lognormal probability p_1 and p_2 and are proportional to the number of particles in each lognormal distribution. The ratio N_1/N_2 gives the number of platinum particles ratio following each lognormal law. μ_1, μ_2 and σ_1, σ_2 are respectively the position parameters and the standard deviations of each lognormal law contained by the bilognormal.

The position parameter μ and the standard deviation σ allows to calculate the median and the mean of each dispersion law as shown in equation (S2) and (S3). Calculated values of the diameter of platinum particles are presented in the Table S1.

$$Median = e^{\mu} \quad (S2)$$

$$Mean = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}} \quad (S3)$$

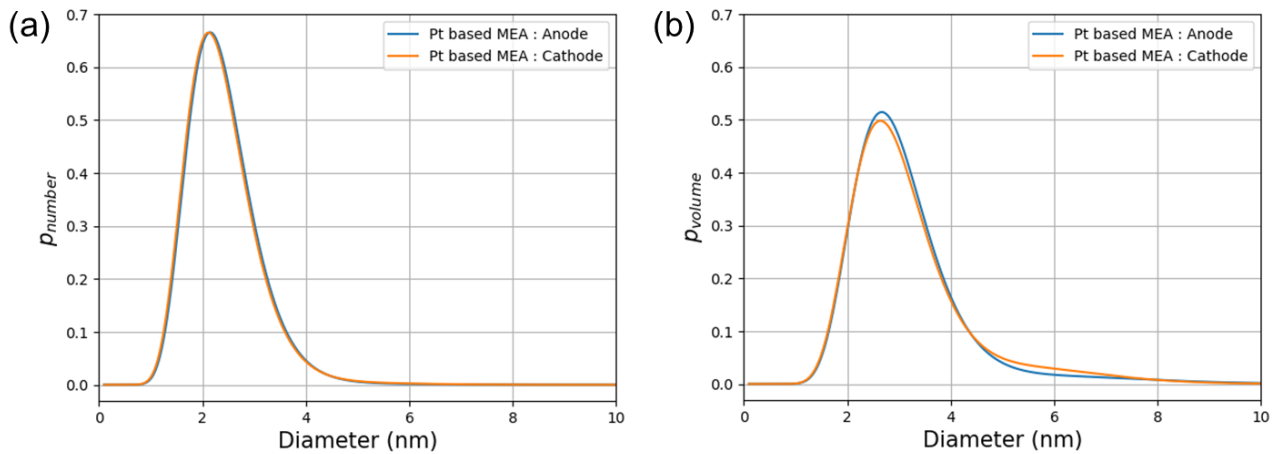


Figure S3 : Platinum particles size distribution for Pt/C based MEA electrodes extracted from SAXS data : Anode (blue) ; Cathode (orange) : (a) in number ; (b) in volume

6.4 Membrane

The 1D SAXS profiles of membrane of Nafion HP at OCV are plotted as function of relative humidity in Figure S4. As the membrane Nafion NRE212, profiles of the Nafion HP also present a “matrix knee” between $3 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ and $1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ and an “ionomer peak” between $1 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ and $3 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.

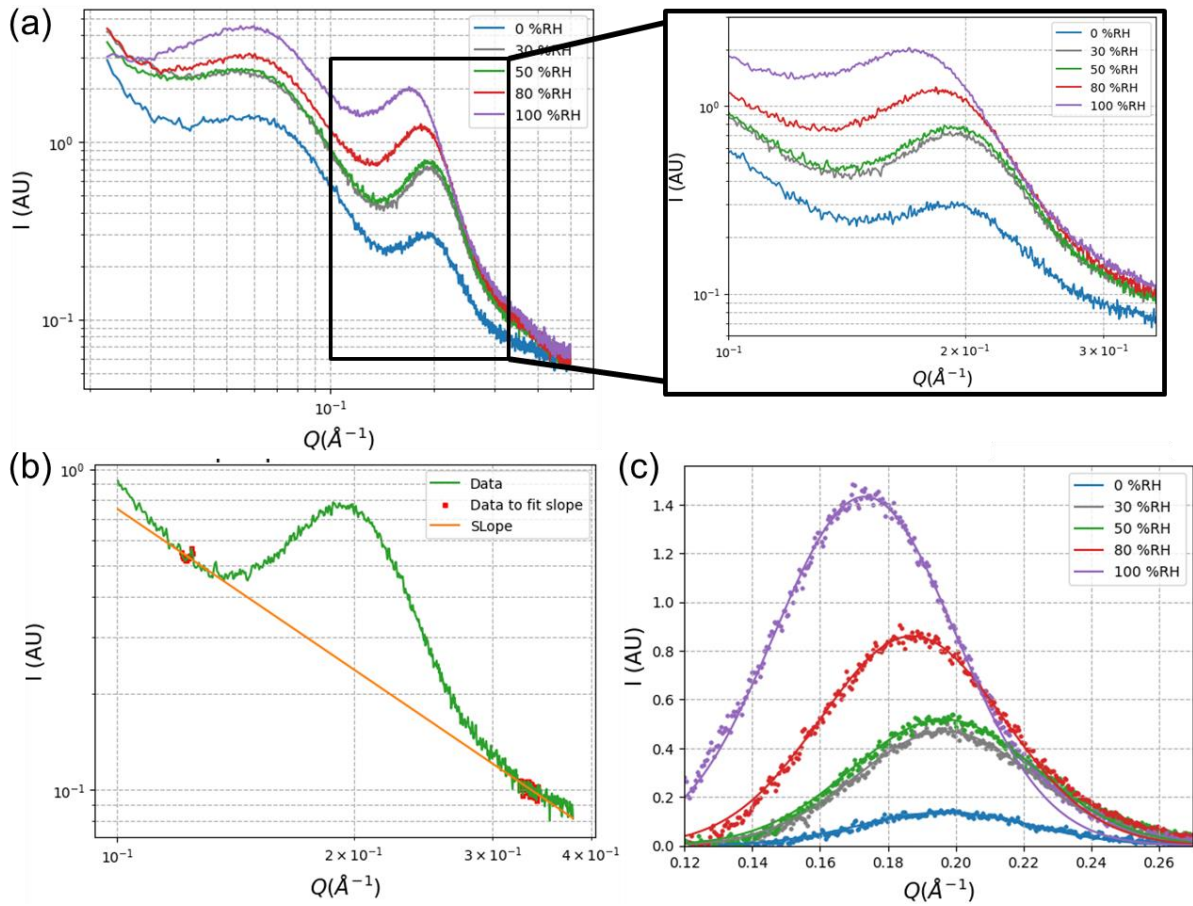


Figure S4 : SAXS data and analyses on Nafion HP membrane of the Pt/C based MEA at OCV (a) 1D SAXS profiles at different relative humidity; (b) SAXS profile in the ionomer peak region at 50%RH with baseline used to extract it from the whole scattering signal ; (c) Gaussian fitting of the ionomer peak at different RH

6.5 Pt/C based MEA: Impact of fuel cell operation

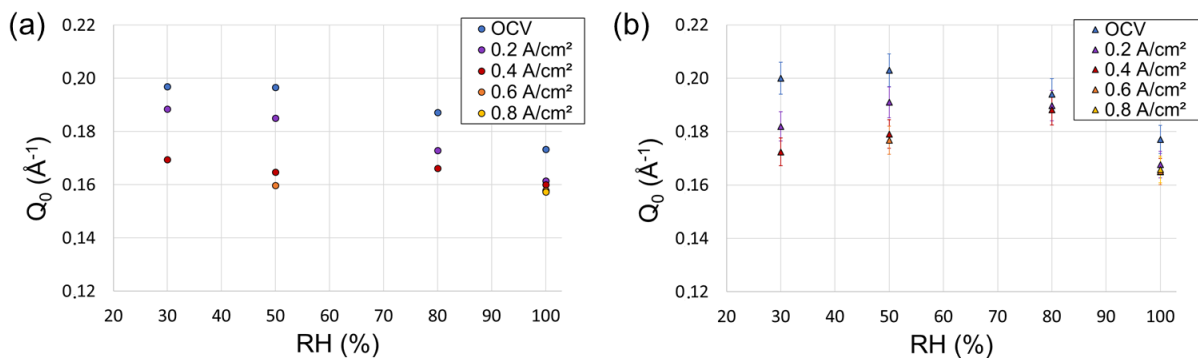


Figure S5 : Ionomer peak position as function of relative humidity and current density for : (a) Membrane Nafion HP of the Pt/C based MEA ; (b) Anode of the Pt/C based MEA

6.6 Non-noble based cathode and Pt/C based cathode

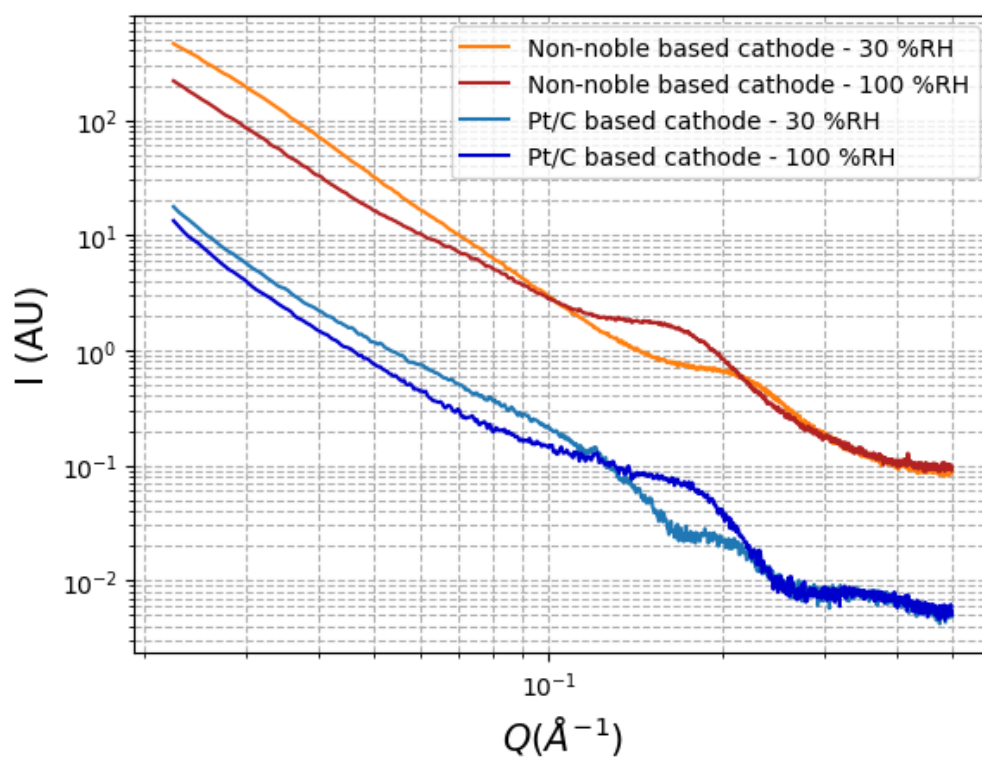


Figure S6 : 1D SAXS profiles of non-noble based cathode and Pt/C based cathode subtracted from platinum contribution at 30 and 100 %RH

7 Reference

- [1] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, and R. Chenitz, "Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 6, pp. 3594–3657, Mar. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00462.
- [2] Y. Nie, L. Li, and Z. Wei, "Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction," *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 8, pp. 2168–2201, 2015, doi: 10.1039/C4CS00484A.
- [3] F. Jaouen, D. Jones, N. Coutard, V. Artero, P. Strasser, and A. Kucernak, "Toward Platinum Group Metal-Free Catalysts for Hydrogen/Air Proton-Exchange Membrane Fuel Cells," *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 62, no. 2, p. 231, Apr. 2018, doi: 10.1595/205651318X696828.
- [4] L. Osmieri and Q. Meyer, "Recent advances in integrating platinum group metal-free catalysts in proton exchange membrane fuel cells," *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 31, p. 100847, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.coelec.2021.100847.
- [5] P. Toudret, J.-F. Blachot, M. Heitzmann, and P.-A. Jacques, "Impact of the Cathode Layer Printing Process on the Performance of MEA Integrating PGM Free Catalyst," *Catalysts*, vol. 11, no. 6, Art. no. 6, Jun. 2021, doi: 10.3390/catal11060669.
- [6] L. Zhang, D. P. Wilkinson, Y. Liu, and J. Zhang, "Progress in nanostructured (Fe or Co)/N/C non-noble metal electrocatalysts for fuel cell oxygen reduction reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 262, pp. 326–336, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.01.046.
- [7] C. Roiron, C. Celle, P.-A. Jacques, M. Heitzmann, and J.-P. Simonato, "Structure–Property Relationship of Cryogel-Based Fe–N–C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction," *Energy Fuels*, vol. 35, no. 20, pp. 16814–16821, Oct. 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02580.
- [8] A. Morozan, B. Josselme, and S. Palacin, "Low- platinum and platinum -free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 4, pp. 1238–1254, 2011, doi: 10.1039/C0EE00601G.
- [9] I. Gatto *et al.*, "Influence of Ionomer Content in the Catalytic Layer of MEAs Based on Aquivion® Ionomer," *Polymers*, vol. 13, no. 21, Art. no. 21, Jan. 2021, doi: 10.3390/polym13213832.
- [10] C.-Y. Ahn, J.-Y. Cheon, S.-H. Joo, and J. Kim, "Effects of ionomer content on Pt catalyst/ordered mesoporous carbon support in polymer electrolyte membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 222, pp. 477–482, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.09.012.
- [11] S. Salari, M. Tam, C. McCague, J. Stumper, and M. Bahrami, "The ex-situ and in-situ gas diffusivities of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layer and contribution of primary pores, secondary pores, ionomer and water to the total oxygen diffusion resistance," *Journal of Power Sources*, vol. 449, p. 227479, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227479.
- [12] S. Koizumi, S. Ueda, T. Inada, Y. Noda, and R. A. Robinson, "Microstructure and water distribution in catalysts for polymer electrolyte fuel cells, elucidated by contrast variation small-angle neutron scattering," *J Appl Cryst*, vol. 52, no. 4, Art. no. 4, Aug. 2019, doi: 10.1107/S1600576719008343.
- [13] F. Chabot *et al.*, "Detailed Catalyst Layer Structure of Proton Exchange Membrane Fuel Cells from Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 1185–1196, Feb. 2023, doi: 10.1021/acsaem.2c02384.
- [14] J. Lee *et al.*, "In Situ Measurement of Ionomer Water Content and Liquid Water Saturation in Fuel Cell Catalyst Layers by High-Resolution Small-Angle Neutron Scattering," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 9, pp. 8393–8401, Sep. 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00853.
- [15] T. Morawietz, M. Handl, C. Oldani, K. A. Friedrich, and R. Hiesgen, "Influence of Water and Temperature on Ionomer in Catalytic Layers and Membranes of Fuel Cells and Electrolyzers Evaluated by AFM," *Fuel Cells*, vol. 18, no. 3, pp. 239–250, 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/fuce.201700113>.

- [16] T. Morawietz, M. Handl, C. Oldani, K. A. Friedrich, and R. Hiesgen, "Quantitative in Situ Analysis of Ionomer Structure in Fuel Cell Catalytic Layers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 40, pp. 27044–27054, Oct. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b07188.
- [17] L. Guetaz *et al.*, "Catalyst-Layer Ionomer Imaging of Fuel Cells," *ECS Trans.*, vol. 69, no. 17, p. 455, Sep. 2015, doi: 10.1149/06917.0455ecst.
- [18] Y.-C. Park, H. Tokiwa, K. Kakinuma, M. Watanabe, and M. Uchida, "Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 315, pp. 179–191, May 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.091.
- [19] K.-D. Kreuer and G. Portale, "A Critical Revision of the Nano-Morphology of Proton Conducting Ionomers and Polyelectrolytes for Fuel Cell Applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 43, pp. 5390–5397, 2013, doi: 10.1002/adfm.201300376.
- [20] 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, no. 20, pp. 7772–7783, Oct. 2004, doi: 10.1021/ma049683j.
- [21] K. D. Kreuer *et al.*, "Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 178, no. 2, pp. 499–509, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.011.
- [22] G. Gebel, "Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution," *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5829–5838, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00770-3.
- [23] M. Povia *et al.*, "Combining SAXS and XAS To Study the Operando Degradation of Carbon-Supported Pt-Nanoparticle Fuel Cell Catalysts," *ACS Catal.*, vol. 8, no. 8, pp. 7000–7015, Aug. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b01321.
- [24] J. A. Gilbert *et al.*, "Pt Catalyst Degradation in Aqueous and Fuel Cell Environments studied via In-Operando Anomalous Small-Angle X-ray Scattering," *Electrochimica Acta*, vol. 173, pp. 223–234, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.05.032.
- [25] J. A. Gilbert *et al.*, "In Situ Anomalous Small-Angle X-ray Scattering Studies of Platinum Nanoparticle Fuel Cell Electrocatalyst Degradation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 36, pp. 14823–14833, Sep. 2012, doi: 10.1021/ja3038257.
- [26] K. Aliyah *et al.*, "Quantification of PEFC Catalyst Layer Saturation via In Silico, Ex Situ, and In Situ Small-Angle X-ray Scattering," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 15, no. 22, pp. 26538–26553, Jun. 2023, doi: 10.1021/acsami.3c00420.
- [27] M. Harada, S. Takata, H. Iwase, S. Kajiyama, H. Kadoura, and T. Kanaya, "Distinguishing Adsorbed and Deposited Ionomers in the Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Contrast-Variation Small-Angle Neutron Scattering," *ACS Omega*, vol. 6, no. 23, pp. 15257–15263, Jun. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c01535.
- [28] J. Schröder, J. Quinson, J. J. K. Kirkensgaard, and M. Arenz, "Operando SAXS study of a Pt/C fuel cell catalyst with an X-ray laboratory source," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 54, no. 29, p. 294004, May 2021, doi: 10.1088/1361-6463/abfa39.
- [29] J. Schröder *et al.*, "Tracking the Catalyst Layer Depth-Dependent Electrochemical Degradation of a Bimodal Pt/C Fuel Cell Catalyst: A Combined Operando Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study," *ACS Catal.*, vol. 12, no. 3, pp. 2077–2085, Feb. 2022, doi: 10.1021/acscatal.1c04365.
- [30] N. Martinez *et al.*, "Heterogeneous Nanostructural Aging of Fuel Cell Ionomer Revealed by Operando SAXS," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 5, pp. 3071–3080, May 2019, doi: 10.1021/acsaem.8b02004.
- [31] "Pegasus project - PEMFC based on platinum group," Pegasus PEMFC. Accessed: May 24, 2023. [Online]. Available: <https://www.pegasus-pemfc.eu/>
- [32] A. Kusoglu, S. Savagatrup, K. T. Clark, and A. Z. Weber, "Role of Mechanical Factors in Controlling the Structure–Function Relationship of PFSA Ionomers," *Macromolecules*, vol. 45, no. 18, pp. 7467–7476, Sep. 2012, doi: 10.1021/ma301419s.

- [33] G. Gebel and O. Diat, "Neutron and X-ray Scattering: Suitable Tools for Studying Ionomer Membranes," *Fuel Cells*, vol. 5, no. 2, pp. 261–276, 2005, doi: 10.1002/fuce.200400080.
- [34] R. Sood *et al.*, "Proton Conducting Ionic Liquid Doped Nafion Membranes: Nano-Structuration, Transport Properties and Water Sorption," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 46, pp. 24413–24423, Nov. 2012, doi: 10.1021/jp306626y.
- [35] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, and O. Diat, "Evidence of Elongated Polymeric Aggregates in Nafion," *Macromolecules*, vol. 35, no. 10, pp. 4050–4055, May 2002, doi: 10.1021/ma011578b.
- [36] G. Gebel and J. Lambard, "Small-Angle Scattering Study of Water-Swollen Perfluorinated Ionomer Membranes," *Macromolecules*, vol. 30, no. 25, pp. 7914–7920, Dec. 1997, doi: 10.1021/ma970801v.
- [37] B. Loppinet, G. Gebel, and C. E. Williams, "Small-Angle Scattering Study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 10, pp. 1884–1892, Mar. 1997, doi: 10.1021/jp9623047.
- [38] J. Kohlbrecher and I. Breßler, "Updates in SASfit for fitting analytical expressions and numerical models to small-angle scattering patterns," *J Appl Cryst*, vol. 55, no. 6, Art. no. 6, Dec. 2022, doi: 10.1107/S1600576722009037.
- [39] A. Kusoglu and A. Z. Weber, "New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 3, pp. 987–1104, Feb. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [40] S. Shi, A. Z. Weber, and A. Kusoglu, "Structure/property relationship of Nafion XL composite membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 516, pp. 123–134, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.06.004.
- [41] A. Kusoglu, T. J. Dursch, and A. Z. Weber, "Nanostructure/Swelling Relationships of Bulk and Thin-Film PFSA Ionomers," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 27, pp. 4961–4975, 2016, doi: 10.1002/adfm.201600861.
- [42] S. Woo, S. Lee, A. Z. Taning, T.-H. Yang, S.-H. Park, and S.-D. Yim, "Current understanding of catalyst/ionomer interfacial structure and phenomena affecting the oxygen reduction reaction in cathode catalyst layers of proton exchange membrane fuel cells," *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 21, pp. 289–296, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.03.006.
- [43] S. C. DeCaluwe, A. M. Baker, P. Bhargava, J. E. Fischer, and J. A. Dura, "Structure-property relationships at Nafion thin-film interfaces: Thickness effects on hydration and anisotropic ion transport," *Nano Energy*, vol. 46, pp. 91–100, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.01.008.
- [44] E. Padgett *et al.*, "Editors' Choice—Connecting Fuel Cell Catalyst Nanostructure and Accessibility Using Quantitative Cryo-STEM Tomography," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 3, p. F173, Feb. 2018, doi: 10.1149/2.0541803jes.
- [45] T. Ito *et al.*, "Three-Dimensional Spatial Distributions of Pt Catalyst Nanoparticles on Carbon Substrates in Polymer Electrolyte Fuel Cells," *Electrochemistry*, vol. 79, no. 5, pp. 374–376, 2011, doi: 10.5796/electrochemistry.79.374.
- [46] P. Choi and R. Datta, "Sorption in Proton-Exchange Membranes: An Explanation of Schroeder's Paradox," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 12, p. E601, Oct. 2003, doi: 10.1149/1.1623495.
- [47] V. Freger, "Hydration of Ionomers and Schroeder's Paradox in Nafion," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 1, pp. 24–36, Jan. 2009, doi: 10.1021/jp806326a.
- [48] J. T. Hinatsu, M. Mizuhata, and H. Takenaka, "Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 6, p. 1493, Jun. 1994, doi: 10.1149/1.2054951.
- [49] T. Romero and W. Mérida, "Water transport in liquid and vapour equilibrated Nafion™ membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 338, no. 1, pp. 135–144, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2009.04.018.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les performances de la PEMFC sont régies par les couches actives qui sont le centre des réactions électrochimiques de la pile. Elles sont composées de particules de catalyseur liées par de l'ionomère. Ces particules sont faites de nanoparticules de platine déposées sur des nanoparticules de carbone. Le platine est responsable d'une part importante du coût et de l'impact environnemental de la PEMFC. Afin de voir naître une commercialisation à grande échelle de la PEMFC, il faut diminuer son coût et de ce fait la quantité de platine qu'elle contient. L'électrode de cathode est la plus limitante et donc celle qui contient le plus de platine. Deux principales stratégies sont étudiées pour diminuer la quantité de platine dans la pile. La première consiste à remplacer le platine à la cathode par un matériau moins cher et critique permettant d'activer la réaction de réduction de l'oxygène. La seconde consiste à utiliser plus efficacement le platine dans la couche active cathodique pour en diminuer la quantité tout en garantissant des performances similaires.

Dans cette thèse, des couches actives contenant un catalyseur non noble de type Fe-N-C et des couches actives faiblement chargées en platine ont été optimisées. Ces travaux ont ainsi permis de mieux comprendre les liens entre les procédés de mise en œuvre et les performances de la pile. Des méthodes de caractérisation ont été développées dans cette thèse pour étudier le fonctionnement operando de couches actives à base de platine. Ces informations permettront à terme d'améliorer les modèles prédictifs des performances de la PEMFC et ainsi, d'optimiser plus facilement les couches actives.

Dans le chapitre II, un catalyseur non noble de type Fe-N-C a été intégré dans des couches actives cathodiques de PEMFC. Ces couches ont été réalisées avec différents procédés de dépôt de l'encre catalytique et d'assemblage de l'AME. L'impact de ces procédés sur la structure et les performances de la couche active cathodique non noble a été caractérisé par des tests électrochimiques et des observations MEB. Dans cette étude, le catalyseur utilisé est un catalyseur sans platine, il n'est donc pas possible d'utiliser l'ECSA pour exprimer la surface de catalyseur accessible aux protons. Un nouveau type de mesure a été développée dans ce chapitre pour pallier à cette problématique : l'EAS. L'EAS pour « electro-available surface » représente la surface des particules de catalyseur non noble accessible aux électrons et en contact avec l'électrolyte. La mesure d'EAS est un indicateur pertinent pour qualifier les couches actives non nobles. Cependant, elle ne suffit pas pour expliquer toutes les variations de performance observées dans l'étude du chapitre II. Elle a donc été couplée à des caractérisations structurales par MEB. Dans ces travaux, le dépôt de l'encre catalytique a été effectué par enduction ou par spray ultrasonique. Il a été montré que l'enduction permet d'obtenir de meilleures performances. Le spray ultrasonique, quant à lui, forme des couches actives denses présentant des EAS faibles. Les mesures d'EAS couplées aux observations MEB ont montré que les particules de catalyseurs sont isolées électriquement par l'ionomère dans ces couches. En plus d'avoir

Conclusion générale

peu de particules actives, la faible porosité des couches réalisées par spray limite la diffusion du gaz. Il a aussi été montré dans le chapitre II que le procédé d'assemblage de l'AME a un impact important sur les performances :

- la méthode de CCM par transfert a permis d'obtenir les meilleures performances,
- la méthode de CCM directe a montré des performances inférieures et des difficultés de mise en œuvre du fait du gonflement de la membrane
- la méthode CCB a permis d'obtenir des performances raisonnables, hormis un phénomène de noyage observé sous certaines conditions de fonctionnement.

Le chapitre II a donc mis en avant que les procédés d'enduction et de CCM par transfert sont ceux permettant d'obtenir les meilleures performances. Il a aussi été possible de mieux comprendre les liens entre le procédé de mise en œuvre de l'AME, la structure des couches actives et les performances obtenues. Dans ce chapitre, la répartition de l'ionomère dans les couches actives non nobles a pu être qualifiée par des observations MEB car le catalyseur utilisé ne contient pas de platine. Ainsi, le rôle déterminant de l'ionomère pour le transport des gaz, des protons et des électrons dans la couche active cathodique a été mis en exergue.

Après optimisation du procédé de mise en œuvre, les AMEs contenant des cathodes non nobles ont des performances raisonnables mais trop faibles pour concurrencer les AMEs contenant des cathodes à base de platine. L'utilisation de ce catalyseur demanderait donc l'utilisation de stacks composé d'un grand nombre de cellules pour obtenir des puissances similaires à celles obtenues avec des technologies à base de platine. Le catalyseur de type Fe-N-C pourrait donc être envisagé pour des applications stationnaires pour lesquelles l'encombrement et le poids du système de conversion de l'énergie ne sont pas limitants. Toutefois, avant de pouvoir utiliser ce catalyseur à grande échelle, il faudrait améliorer sa durabilité actuellement insuffisante.

Les catalyseurs non nobles ne peuvent donc pas répondre aux besoins des applications du domaine du transport. Une autre option permettant de réduire le coût et l'impact environnemental de la pile à combustible est la réduction de la quantité de platine dans la couche active cathodique. Pour ce faire, il faut optimiser l'accessibilité du catalyseur pour les protons, les électrons et les gaz. Dans le chapitre bibliographique et le chapitre II, l'impact de l'ionomère sur les propriétés de transport de la couche active a été souligné. Ainsi, dans le chapitre III, une étude sur l'effet de la quantité de l'ionomère a été menée pour des couches actives à base de platine faiblement chargées. Les propriétés électrochimiques et structurales de couches actives cathodiques contenant différentes quantités d'ionomère ont été caractérisées. La méthode de diffusion aux petits angles a été utilisée pour caractériser la structure de l'ionomère dans ces couches. Il a ainsi été montré que pour toutes les

Conclusion générale

couches testées, la majorité de l'ionomère est bien dispersé et est probablement sous forme de films fins à la surface des particules de catalyseur. Ainsi l'augmentation de la quantité d'ionomère dans la couche active entraîne la formation d'un volume de film fin plus important et donc d'un réseau d'ionomère plus étendu. Celui-ci permet une diminution de la résistance protonique de la couche active et donc une amélioration des performances avec l'augmentation de la quantité d'ionomère. Cette augmentation entraîne aussi un accroissement de la résistance électrique de la couche active car l'ionomère recouvre plus de surface des particules de catalyseur avec un film probablement plus épais en moyenne. Ces travaux ont aussi montré que pour une quantité d'ionomère trop importante, la porosité de la couche active diminue significativement. L'hypothèse exposée dans cette thèse pour expliquer ce phénomène est basée sur les fractions volumiques des composants de la couche active. En effet, si la fraction volumique d'ionomère est trop importante, ce ne serait pas les particules de catalyseur qui définissent la structure poreuse mais l'ionomère. Ainsi, pour des couches actives contenant une quantité d'ionomère trop importante, des limitations de performances sont observées pour des densités de courant supérieures à 1 A/cm^2 . En effet, la porosité plus faible de la couche active entraîne une résistance à la diffusion de l'oxygène plus importante. Un optimum de la quantité d'ionomère dans la couche active cathodique a donc été déterminé dans ces travaux. Une meilleure compréhension des liens entre les limitations des performances et la structure de la couche active et de l'ionomère a aussi été acquise.

La couche active faiblement chargée et optimisée dans ce travail de thèse a permis d'obtenir des performances comparables à celles obtenues avec un AME commercial bien plus chargé en platine. Ainsi, il semble envisageable de réduire la quantité de platine dans les PEMFCs et donc le coût de cette technologie. Cependant, la durabilité de cette couche n'a pas été testée et il ressort de la littérature que les AMEs à faibles chargements cathodiques présentent une durée de vie plus limitée que les AMEs commercialisés actuellement. La prochaine étape de cette étude serait de tester la durabilité de cette couche active optimisée et faiblement chargée et de caractériser l'impact de sa dégradation sur sa structure et ses composants par diffusion aux petits angles.

Jusqu'à maintenant, l'optimisation des couches actives est réalisée par voie expérimentale avec, le plus souvent, une méthode d'essais-erreur. Ainsi, il semble important de pouvoir utiliser des modèles permettant de prédire la structure de couche active présentant les meilleures performances. Pour arriver à améliorer les modèles existants, il faut mieux connaître les phénomènes en jeu durant le fonctionnement de la pile. Dans le chapitre IV, une caractérisation operando de l'ionomère contenu dans les couches actives et la membrane de deux AMEs a été réalisée par diffusion des rayons X aux petits angles. L'un des AMEs contient une cathode à base de platine et l'autre contient une cathode à base de catalyseur non noble. La caractérisation de l'ionomère de la membrane et des couches actives

Conclusion générale

a permis de caractériser l'hydratation de ces composants durant le fonctionnement. Jusqu'à maintenant, la caractérisation de l'ionomère dans les couches actives était limitée à l'utilisation des neutrons, notamment du fait des fortes interactions des rayons X avec le platine. Cependant, les sources de neutrons sont rares et difficilement accessibles. De plus, la résolution spatiale des faisceaux de neutrons est plus limitée que celle des faisceaux de rayons X. Dans cette thèse, une méthode originale de traitement de données a été développée pour caractériser l'ionomère dans les couches actives à base de platine ou de catalyseur non noble en utilisant la diffusion des rayons X aux petits angles. La micro focalisation du faisceau de rayons X a permis de ne traverser qu'un seul composant de l'AME à la fois durant les mesures operando. La caractérisation des AMEs alimentés en azote humidifié a permis de montrer que la majorité de l'ionomère est mal dispersé dans toutes les couches actives testées dans cette étude et est sous forme d'agrégat avec une taille plus grande que 50 nm. Ces tests ont aussi montré que l'augmentation de l'humidité relative des gaz d'alimentation de la pile augmente la quantité d'eau dans la membrane et les couches actives. Cependant, l'AME contenant une cathode à base de catalyseur non noble a présenté des performances trop faibles pour pouvoir être caractérisé durant une production de courant. Les mesures effectuées sur l'AME contenant une cathode à base de platine ont montré que la production de courant entraîne une augmentation de la quantité d'eau dans les couches actives et la membrane. Durant la production de courant, cette quantité d'eau peut dépasser celle obtenue pour un équilibrage à 100 % HR sous azote. Autrement dit, elle peut dépasser la saturation et former de l'eau liquide. Il a ainsi été possible de déterminer les points de fonctionnement à partir desquels les couches actives arrivent à saturation et contiennent de l'eau liquide. Ce phénomène peut entraîner des limitations importantes pour les performances de la pile. Ces mesures ont aussi permis de montrer que durant la production de courant, un gradient croissant de la quantité d'eau se forme entre les couches actives anodique et de cathodique, avec une plus grande quantité d'eau à la cathode. Cette étude permet de mieux comprendre la gestion de l'eau dans l'AME et pourra à terme être utilisée pour améliorer les modèles prédictifs des performances et de durabilité de la PEMFC. Toutefois, les conditions de test utilisées dans ces travaux ne sont pas représentatives du fonctionnement d'une PEMFC conventionnelle. De plus, les couches actives et membranes testées sont beaucoup plus épaisses que celles utilisées dans les AMEs commerciaux actuels. Afin de mieux comprendre le fonctionnement des PEMFC, de nouveaux tests devront être menés à des températures plus élevées et avec des composants plus fins et plus représentatifs de l'état de l'art.

Dans cette thèse de nouvelles méthodes de caractérisations des couches actives ont été développées et ont permis de mieux comprendre les liens entre le procédé de mise en œuvre, la structure de la couche active et les performances de la pile. Cependant, des zones d'ombres persistent sur l'impact

Conclusion générale

d'autres paramètres de mise en œuvre comme par exemple le solvant de l'encre catalytique. Ces méthodes de caractérisation pourraient donc être utilisées sur d'autres couches actives afin d'élucider cet impact et de faciliter l'optimisation des électrodes de PEMFC.

La méthode originale de caractérisation de l'ionomère dans les couches actives par diffusion des rayons X aux petits angles développée dans cette thèse permet de faciliter la caractérisation des couches actives en évitant de devoir utiliser des sources de neutrons difficiles d'accès. De plus, contrairement à la diffusion de neutrons aux petits angles, elle permet d'obtenir des informations sur le platine en plus de celles sur l'ionomère. Cette méthode pourrait permettre notamment de comprendre d'autres phénomènes comme l'impact du conditionnement sur la taille des particules de platine et la structure du ionomère dans les couches actives. Les mécanismes de dégradation ayant lieu dans la couche active pourraient aussi être étudiés et mieux compris en utilisant cette méthode.

Toutes ces caractérisations ont été menées sur des composants d'une PEMFC et pourraient être appliquées à d'autres technologies comme l'électrolyse PEM ou AEM.

Résumé

Abstract

Résumé

La pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est un convertisseur électrochimique qui produit un courant électrique, de la chaleur et de l'eau à partir de l'oxydation de l'hydrogène et de la réduction de l'oxygène. Cette technologie performante et non émettrice de gaz à effet de serre est une candidate prometteuse pour réduire les émissions de CO₂, en particulier dans les applications de transport lourd (camion, bus, ...). Cependant, des verrous subsistent avant d'envisager sa commercialisation à grande échelle et l'une des principales limitations est son coût. Le cœur de la PEMFC, appelé AME pour assemblage membrane électrodes, contient la membrane échangeuse de protons, les couches actives et les couches de diffusion des gaz (GDL). Les couches actives sont le siège des réactions électrochimiques et régissent les performances de la PEMFC. Ce sont des couches poreuses composées de particules de catalyseur et liées par un polymère conducteur de protons, l'ionomère. La couche active est obtenue par le dépôt et le séchage d'une encre constituée d'une dispersion d'ionomère et de particules de catalyseur dans un ou plusieurs solvants. La majeure partie du coût de la pile provient du platine contenu dans les couches actives. Dans cette thèse, un catalyseur non noble de type Fe-N-C a été intégré dans la couche active cathodique pour remplacer le platine. L'impact du procédé de dépôt de l'encre et du procédé d'assemblage de l'AME sur la structure et les performances des couches actives a été caractérisé. Cependant, les catalyseurs non nobles ont des performances encore trop faibles pour être envisagés dans des applications de mobilité. Une autre voie explorée dans cette thèse pour diminuer le coût de la PEMFC est l'utilisation de couches actives faiblement chargées en platine. Pour garantir de bonnes performances avec une faible quantité de platine, l'accès des gaz, des protons et des électrons jusqu'aux sites actifs doit être optimisé. L'ionomère dans la couche active a un effet important sur les propriétés de transport de cette dernière. Ainsi, l'impact de la quantité d'ionomère dans la couche active cathodique sur les performances de la PEMFC a été caractérisé. Une nouvelle méthode de caractérisation structurale de l'ionomère dans la couche active par diffusion des rayons X aux petits angles a été développée. Cette méthode a permis de mieux comprendre les liens entre la mise en œuvre de la couche active et les performances de la pile. Elle a aussi été utilisée pour réaliser des mesures *operando* afin de mieux appréhender le fonctionnement de la couche active durant la production de courant.

Abstract

The Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) is an electrochemical converter that generates current, heat and water from the oxidation of hydrogen and the reduction of oxygen. This efficient, non-greenhouse gas-emitting technology is a promising candidate for reducing CO₂ emissions, particularly in heavy-duty transport applications (trucks, buses, etc.). However, a number of hurdles remains before it can be commercialized on a large scale, and one of the main limitations is its cost. The core of the PEMFC, called the MEA for membrane electrode assembly, contains the proton exchange membrane, the catalyst layers and the gas diffusion layers (GDL). The catalyst layers are the site of electrochemical reactions and govern the PEMFC's performance. They are porous layers composed of catalyst particles bound by a proton-conducting polymer, the ionomer. The catalyst layers are obtained by depositing and drying an ink consisting of a dispersion of ionomer and catalyst particles in one or more solvents. Most of the PEMFC cost comes from the platinum contained in the catalyst layers. In this thesis, a Fe-N-C non-noble catalyst was integrated into the cathode catalyst layer to replace platinum. The impact of the ink deposition and of the MEA assembly processes on the structure and performance of the catalyst layers was characterized. The performance of non-noble catalysts is still too low to be suitable for transport applications. Another approach explored in this thesis to reduce the cost of PEMFCs is the realization of low-loaded platinum catalyst layers. To guarantee good performance with a reduced amount of platinum, the access of gases, protons and electrons to active sites must be optimized. The ionomer in catalyst layers has a significant effect on their transport properties. The impact of the amount of ionomer in the cathode catalyst layer on PEMFC performance has therefore been characterized. A new method for structural characterization of the ionomer in catalyst layers using small-angle X-ray scattering has been developed. This method has enabled to achieve a better understanding of the links between the process of the catalyst layers and the performance of the cells. It was also used to perform operando measurements to better understand the operation of the catalyst layers during current generation.