

Performances de l'Assemblage Membrane Electrodes (AME)

Les performances d'un AME peuvent être évaluées à l'aide de la courbe de polarisation, i.e. la courbe reliant la tension de cellule U à la densité de courant j . Nous l'utiliserons pour évaluer les performances de nos AME montés sur le banc monocellule du laboratoire (cf. II.3.2).

La tension de cellule U est égale à la différence des potentiels d'électrode cathodique E^c et anodique E^a . Cette tension de cellule U est limitée par l'existence de différentes surtensions à chaque électrode (pertes) dues à différents phénomènes. Les deux réactions ayant lieu à l'anode et à la cathode sont très différentes. A un courant donné, la surtension due à l'oxydation de l'hydrogène est négligeable devant celle de la réduction de l'oxygène (Figure 17).

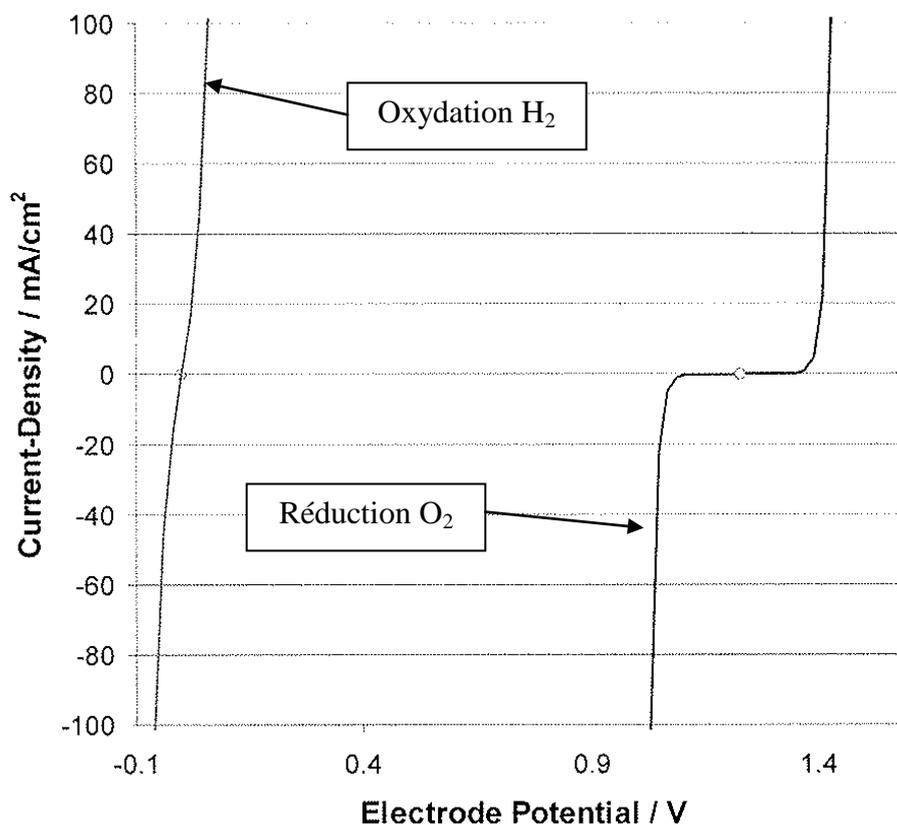


Figure 17: Courbes courant-potentiel des couples H^+/H_2 et O_2/H_2O [105]

En fonction du point de fonctionnement de la pile, il est possible de distinguer trois régimes au cours desquels un type de perte domine (Figure 18).

Pour les faibles densités de courant, les pertes cinétiques sont responsables de la surtension d'activation notée η_{ORR} . La cinétique lente de la réaction de réduction de l'oxygène contribue majoritairement à ce terme. Cette surtension est donc appelée η_{ORR} pour faire référence à cette réaction (Oxygène Reaction Reduction). La surtension liée à la cinétique de réaction d'oxydation de l'hydrogène est généralement négligée car elle est très faible devant celle de la réaction de réduction de l'oxygène [27].

Pour les densités de courant moyennes, les pertes observées sont majoritairement dues à une surtension ohmique, η_{Ohm} , regroupant les différentes pertes résistives liées au passage des charges (électrons et ions) dans le dispositif.

Pour les densités de courant élevées, la cinétique de réaction devient contrôlée par le transport de matière par diffusion engendrant une surtension de diffusion η_{diff} . Cette surtension est considérée comme essentiellement liée aux difficultés de diffusion de l'oxygène à la cathode puisque les pertes liées à la diffusion de l'hydrogène sont considérées comme négligeables [27]. Elle peut également être liée à la diffusion du proton dans l'ionomère de la cathode qui peut être limitante.

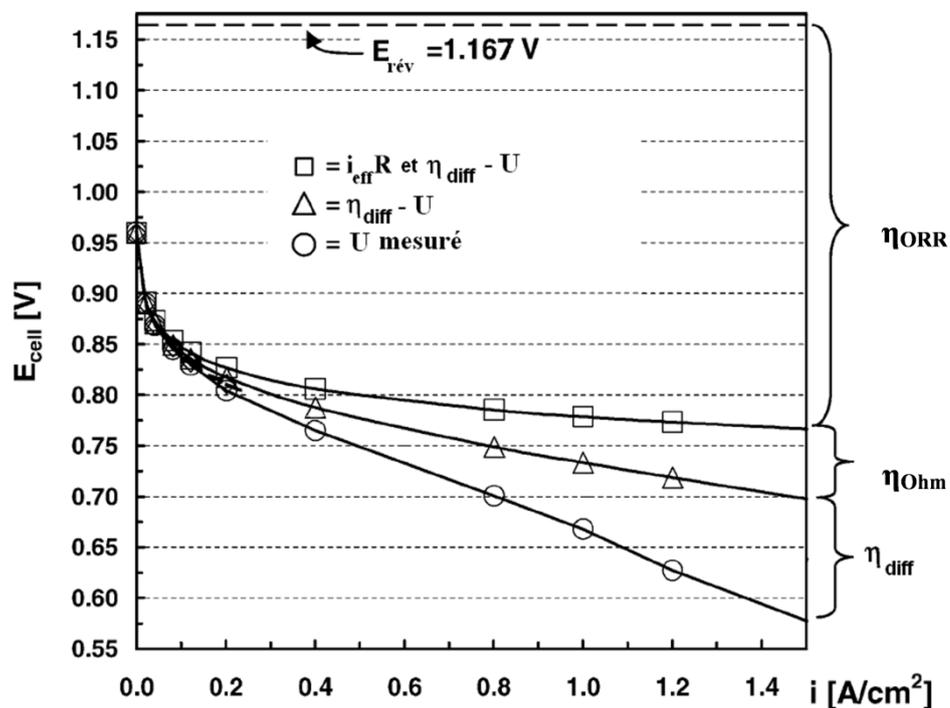


Figure 18: Illustration des différentes contributions aux pertes de tension sur une cellule PEM de 50 cm² sous H₂/Air en fonction de la densité de courant. (O) tension de la cellule mesurée, (Δ) tension de cellule sans limitation diffusive, (□) tension de cellule sans limitation diffusive ni ohmique i.e. limitation cinétique pure. P=1.5/1.5 bar, T=80 °C, Humidité relative=100 % [27].

Ces considérations ont permis à Gasteiger et al. de décomposer la tension de cellule [27], comme nous le ferons sur nos résultats expérimentaux. L'identification des différentes contributions aux pertes permet d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes en jeu lors du fonctionnement de la pile. Ainsi on considère que la tension de cellule est le résultat de la diminution, par les surtensions présentées plus haut, de la tension thermodynamique réversible de la cellule (à $j=0$) $E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T)$ suivant l'Équation 5 :

$$U = E^c - E^a = E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) - \eta_{\text{ORR}} - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{diff}}$$

Équation 5 : Equation décrivant le fonctionnement de la cellule

où p_{H_2} et p_{O_2} sont les pressions partielles en hydrogène et oxygène et T est la température (en kelvin).

Nous allons voir comment sont calculés les différents termes de cette équation et dans quelles proportions ces surtensions affectent les performances de la cellule. Dans un premier temps nous allons expliquer la méthodologie suivie pour les calculs puis nous présenterons les bases théoriques expliquant les différents termes.

I.4.1. Méthodologie

I.4.1.1. La tension thermodynamique réversible

La tension thermodynamique réversible de la cellule peut être calculée à partir des théories thermodynamiques. La méthode permettant d'accéder à cette expression sera explicitée dans la suite. Ce terme dépend des pressions partielles des gaz et de la température. L'expression de la tension thermodynamique réversible de la cellule est la suivante (Équation 6):

$$E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) = 1.23 - 0.9 \cdot 10^{-3} (T - 298) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} \cdot \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right)^2 \right)$$

Équation 6 : Expression de la tension thermodynamique réversible de la cellule

1.4.1.2. Calcul de la tension thermodynamique réversible

Le principe de la pile à combustible repose sur la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction (l'enthalpie libre de réaction ΔG) en énergie électrique selon l'équation suivante [8]:

$$\Delta G + nF.E_{rev}=0 \quad \text{où } \Delta G < 0$$

avec E_{rev} la force électromotrice de la pile à l'équilibre (i.e. à $j=0$)

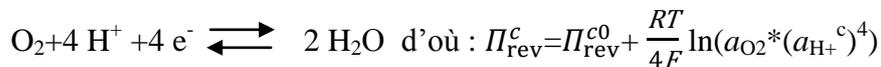
n le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires (réactions de demi-pile)

F la constante de Faraday (96485 C/mol)

Dans le cas de la pile PEM, la réaction $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_{liq}$ conduit à une variation d'enthalpie libre standard de la réaction ΔG^0 de -237 kJ/mol_{H2} (dans les conditions standards de température et de pression : 1.013*10⁵ Pa, 298 K). On en déduit donc une tension standard réversible E_{rev}^0 dans les conditions standards de température et de pression de 1.23 V. En fait E_{rev}^0 dépend de la température T suivant la relation suivante [106]:

$$E_{rev}^0 = 1.23 - 0.9 \cdot 10^{-3} (T - 298)$$

Pour chaque réaction de demi-pile, la loi de Nernst permet de calculer le potentiel thermodynamique réversible de chaque électrode. Pour éviter toute confusion, le potentiel est noté Π . Pour la réaction cathodique, en considérant que l'activité de l'eau est égale à 1:



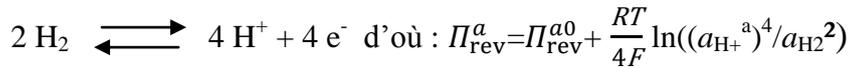
avec R la constante molaire des gaz parfaits (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T la température exprimée en Kelvin

a_{O_2} l'activité de l'oxygène

$a_{H^+}^c$ l'activité des protons à la cathode

De la même manière, pour la réaction anodique, nous avons :



Avec a_{H_2} l'activité de l'hydrogène

$a_{\text{H}^+}^a$ l'activité des protons à l'anode

En supposant les activités des protons H^+ (a_{H^+}) égales à l'anode et à la cathode, on obtient l'expression de la tension thermodynamique réversible de la cellule:

$$E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) = \Pi_{\text{rev}}^c - \Pi_{\text{rev}}^a = \Pi_{\text{rev}}^{c0} - \Pi_{\text{rev}}^{a0} + \frac{RT}{4F} \ln(a_{\text{O}_2} * a_{\text{H}_2}^2) = E_{\text{rev}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln(a_{\text{O}_2} * a_{\text{H}_2}^2)$$

Finalement, on retrouve l'expression de la tension thermodynamique réversible de la cellule (Équation 6) en considérant que les gaz sont parfaits et que leur activité est assimilable à leur pression partielle :

$$E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) = 1.23 - 0.9 * 10^{-3} (T - 298) + \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} * \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^2\right)$$

Dans nos conditions de fonctionnement habituelles, la pression totale P à l'anode et à la cathode (qui sont égales pour limiter les contraintes sur la membrane) est réglée à une valeur de 1.3 bar (valeur absolue). Par ailleurs, on utilise des gaz humidifiés dont l'humidité relative HR est définie par la relation suivante :

$$HR = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

avec $p_{\text{H}_2\text{O}}$ la pression partielle de vapeur

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}}$ la pression de vapeur saturante

On en déduit ainsi p_{H_2} et p_{O_2} :

$$p_{\text{H}_2} = p_{\text{air}} = P - p_{\text{H}_2\text{O}}(T) = P - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}}(T) * HR$$

$$p_{\text{O}_2} = 0.21 * p_{\text{air}}$$

Il est donc nécessaire de connaître l'expression de la pression de vapeur saturante qui dépend de la température. L'équation a été déterminée de manière empirique par Goff et Gratch [107],[108] :

$$\log(p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}}) = -7.90298 * \left(\frac{373.16}{T} - 1\right) + 5.02808 * \log\left(\frac{373.16}{T}\right) - 1.3816 * 10^{-7} * \left(10^{11.344 * \left(1 - \frac{T}{373.16}\right)} - 1\right) + 8.1328 * 10^{-3} * \left(10^{-3.49149 * (373.16/T - 1)} - 1\right) + \log(1013.246)$$

Équation 7: Expression de la pression de vapeur saturante en fonction de la température

La valeur de la tension thermodynamique réversible de la cellule, pour nos conditions de fonctionnement habituelles vaut donc environ :

$$E_{\text{rev}} \approx 1.17 \text{ V} \quad (P=1.3 \text{ bar}, T=70^\circ\text{C}, HR_{\text{anode}}=HR_{\text{cathode}}=100 \%)$$

I.4.1.3. La surtension ohmique

La surtension ohmique η_{Ohm} suit une loi classique où la chute ohmique est proportionnelle en première approximation à l'intensité débitée, le coefficient de proportionnalité étant la résistance R de l'AME :

$$\eta_{\text{Ohm}}(I) = R.I$$

Équation 8: Expression de la surtension ohmique

Cette surtension peut donc être simplement calculée grâce à la détermination de la résistance totale de l'AME (cf. I.4.2).

I.4.1.4. Courant de crossover

Pour calculer la surtension d'activation, il est nécessaire d'introduire la notion de courant de crossover.

La membrane nafion[®] n'est pas totalement imperméable aux gaz. Par conséquent, lorsque la pile fonctionne, une fraction d'hydrogène traverse la membrane et est oxydé à la cathode. Il en résulte un courant d'oxydation parasite généralement appelé courant de

crossover. L'existence de ce courant abaisse la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule en circuit ouvert par rapport à la tension réversible ; la valeur mesurée varie en fonction de la valeur du courant de crossover.

La méthode permettant de déterminer ce courant de crossover est présentée dans le chapitre II (II.3.2.2.5). La densité de courant ainsi déterminé $j_{\text{crossover}}$ est de l'ordre de 2 à 5 mA/cm² [27]. Pour calculer la pente de Tafel (cf. I.4.1.5) et obtenir les valeurs d'activités catalytiques, $i_{\text{crossover}}$ doit être ajouté (en valeur absolue) au courant mesuré i lorsque la pile fonctionne. On obtient ainsi un courant dit effectif i_{eff} tel que :

$$i_{\text{eff}} = i + i_{\text{crossover}}$$

Équation 9: Expression du courant effectif

I.4.1.5. Détermination de la surtension d'activation

Lorsque la pile débite un courant, le potentiel de chaque électrode s'écarte de sa valeur d'équilibre (E_{rev}) d'une valeur appelée surtension η telle que $\eta = E - E_{\text{rev}}$. La surtension est positive en oxydation et négative en réduction. Aux faibles densités de courant la surtension d'activation η_{ORR} liée à la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène domine (η_{HOR} est considérée comme négligeable) (Figure 17).

En 1905 Tafel a mis en évidence une relation linéaire entre le logarithme du courant de réduction de l'oxygène et la surtension. La représentation de la tension en fonction du logarithme de l'intensité ($E = f(\ln|i|)$) est appelée représentation de Tafel et la pente de la droite est appelée pente de Tafel. La valeur de la pente de Tafel permet d'avoir accès aux caractéristiques intrinsèques d'un électrocatalyseur à une température donnée ($T = 70$ °C dans le cas de l'AME).

En pratique la surtension d'activation est déterminée à partir de la courbe de Tafel en se référant à l'interprétation de Gasteiger [27] (Équation 5). La pente de Tafel peut être déterminée aux faibles densités de courant dans le cas d'une cinétique contrôlée par le transfert de charge (Figure 19), i.e en l'absence de pertes diffusives et de pertes ohmiques d'où $\eta_{\text{diff}} = \eta_{\text{ohm}} = 0$. Pour cela, le potentiel corrigé des pertes ohmiques $E_{\text{mesuré}} + R \cdot i$ (i étant le courant expérimentalement mesuré) est tracé en fonction du logarithme du courant effectif i_{eff} (Équation 9).

La partie linéaire du tracé correspond à la courbe de Tafel avec a et b les coefficients de la courbe de Tafel :

$$E_{\text{mesuré}} + R.i = a - b.\log(i_{\text{eff}})$$

Équation 10: Expression permettant de déterminer la courbe de Tafel

On en déduit la surtension d'activation η_{ORR} :

$$\eta_{\text{ORR}}(i) = E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) - (a - b.\log(i_{\text{eff}}))$$

Équation 11: Expression de la surtension d'activation

Une théorie, que nous présenterons dans la suite de ce document (cf. I.4.3), a été construite pour expliquer ce comportement observé pour de nombreuses réactions et établir l'expression de la pente de Tafel.

I.4.1.6. Détermination de la surtension de diffusion

L'existence du terme de surtension de diffusion provient de gradients de concentration d'hydrogène et d'oxygène provoqués par la résistance au transport des gaz. Le terme de surtension de diffusion η_{diff} est le moins bien connu puisque contrairement aux autres, il n'est pour l'instant pas issu d'un calcul mais déduit des autres surtensions :

$$\eta_{\text{diff}}(i) = E_{\text{rev}}(p_{\text{H}_2}, p_{\text{O}_2}, T) - E_{\text{mesuré}} - \eta_{\text{ORR}} - \eta_{\text{Ohm}}$$

Équation 12: Expression de la surtension de diffusion

Par conséquent ce terme peut être mal défini si les autres surtensions ne sont pas bien calculées, par exemple si la détermination de la pente de Tafel ne peut être faite en l'absence de pertes diffusives.

I.4.2. La résistance de l'AME

La résistance de l'AME est la somme des résistances électroniques dans les différents éléments de l'AME et aux interfaces, et de la résistance ionique (conduction des protons dans le nafion[®]) [109].

La valeur de cette résistance est déterminée par spectroscopie d'impédance, détaillée dans le chapitre II (II.3.2.2.3). Ce type de caractérisation permet également d'accéder à la résistance de polarisation pour les faibles surtensions (cf. chapitre II). Malheureusement elle ne permet pas d'accéder à toutes les valeurs de résistance de la cellule telles que la résistance des plaques bipolaires ou les résistances de contact entre la membrane et les couches catalytiques.

Le principal contributeur à la résistance totale de l'AME est la membrane [110] composée d'un polymère conducteur protonique que l'on retrouve généralement dans la couche catalytique. La résistance d'une membrane nafion[®] de type N112 (utilisée dans ce travail de thèse) à 80°C et humidifiée à 100 % est estimée à 28 mΩ.cm² [109] (sur la base d'une conductivité de 0.18 (Ω.cm)⁻¹). Lorsque la résistance ohmique R est mesurée avec une humidification inférieure à 100 %, elle augmente avec la densité de courant en raison d'un assèchement de la membrane sous l'effet d'un courant électro-osmotique d'eau de l'anode vers la cathode [109].

La structure de la couche catalytique influence la valeur de sa résistance ionique. D'après Perry et al. [111], la conductivité effective de l'électrode $\sigma_{\text{électrode}}$ peut être calculée à partir de la conductivité des protons dans le nafion[®] en contact avec l'eau liquide σ_{H^+} ($\sigma_{\text{H}^+}=0.18 \text{ (}\Omega\cdot\text{cm)}^{-1}$), de la tortuosité τ de la couche catalytique et de la fraction volumique en nafion[®] $\varepsilon_{\text{nafion}}$:

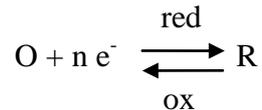
$$\sigma_{\text{électrode}} = \frac{\varepsilon_{\text{nafion}} \cdot \sigma_{\text{H}^+}}{\tau}$$

En prenant une valeur de tortuosité égale à 1 (les résultats expérimentaux sont en accord avec cette valeur adoptée pour modéliser les électrodes [112] mais son sens « physique » n'est pas encore bien compris [109]), une conductivité de l'électrode de 0.027 (Ω.cm)⁻¹ est obtenue, ce qui donne une résistance à la conduction protonique de 48 mΩ.cm² [109] pour une couche de 13 μm d'épaisseur. A titre de comparaison, nos couches catalytiques ont une épaisseur d'environ 30 μm.

I.4.3. Comportement de Tafel

Pour expliquer le comportement de Tafel, il est nécessaire de revenir à des considérations de base.

Pour cela, considérons une réaction d'oxydo-réduction à une électrode où l'espèce O est l'oxydant et R est le réducteur. La réaction d'oxydation est appelée « ox » et la réaction de réduction est appelée « red ». La réaction peut s'écrire de la manière suivante avec n le nombre d'électrons échangés.



I.4.3.1. Cinétiques réactionnelles

La vitesse de réaction globale v de la réaction précédente s'écrit

$$v = \frac{j}{nF} = v_{\text{red}} - v_{\text{ox}}$$

avec j la densité de courant qui traverse une surface S

v_{red} la vitesse de réaction de réduction

v_{ox} la vitesse de réaction d'oxydation

La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en réactif (oxydant O ou réducteur R) à l'interface électrode/électrolyte $[O]_i$ ou $[R]_i$. Par définition de la loi d'Arrhenius, les relations suivantes sont obtenues:

$v_{\text{red}} = k_{\text{red}}[O]_i$ avec k_{red} la constante de vitesse de la réaction de réduction :

$$k_{\text{red}} = k_{\text{red}}^0 \cdot e^{-\alpha_c n f \Pi}$$

$v_{\text{ox}} = k_{\text{ox}}[R]_i$ avec k_{ox} la constante de vitesse de la réaction d'oxydation :

$$k_{\text{ox}} = k_{\text{ox}}^0 \cdot e^{(1-\alpha_c) n f \Pi}$$

avec α_c le coefficient de transfert de charge à la cathode ($0 \leq \alpha_c \leq 1$) qui définit la fraction d'énergie électrique $\alpha_c \cdot n \cdot f \cdot \Pi$ qui active la réaction électrochimique de réduction (avec $f = F/RT$ et Π le potentiel de l'électrode où la réaction a lieu)

Dans les conditions d'équilibre standard, les vitesses de réaction d'oxydation et de réduction sont égales ainsi que les concentrations aux interfaces. On en déduit l'expression de la constante de vitesse standard k^0 et les constantes de vitesse k_{ox} et k_{red} :

$$k_{ox}^0 \cdot e^{(1-\alpha_c)nf\Pi_{rev}^0} = k_{red}^0 \cdot e^{-\alpha_cnf\Pi_{rev}^0} = k^0$$

d'où $k_{ox} = k^0 \cdot e^{(1-\alpha_c)nf(\Pi - \Pi_{rev}^0)}$

$$k_{red} = k^0 \cdot e^{-\alpha_cnf(\Pi - \Pi_{rev}^0)}$$

A partir des relations précédentes, on en déduit l'expression de la vitesse de réaction v :

$$v = v_{red} - v_{ox} = k^0 ([O]_i \cdot e^{-\alpha_cnf(\Pi - \Pi_{rev}^0)} - [R]_i \cdot e^{(1-\alpha_c)nf(\Pi - \Pi_{rev}^0)})$$

On en déduit l'expression de la densité de courant de la réaction hors équilibre :

$$j = j_{red} - j_{ox} = n.F.k^0 ([O]_i \cdot e^{-\alpha_cnf(\Pi - \Pi_{rev}^0)} - [R]_i \cdot e^{(1-\alpha_c)nf(\Pi - \Pi_{rev}^0)})$$

Dans le cas d'une cinétique contrôlée par le transfert de charge, les concentrations aux interfaces sont supposées très peu différentes des concentrations au cœur de l'électrolyte $[O^*]$ et $[R^*]$.

A l'équilibre, on a $E = E_{rev}$ et $j = 0$, ce qui entraîne $j_{ox}(eq) = -j_{red}(eq) = j_0$ avec j_0 la densité de courant d'échange proportionnelle à la constante de vitesse standard k^0 et défini par la relation suivante (à l'équilibre les concentrations à l'interface $[c]_i$ et dans l'électrolyte $[c^*]$ sont égales et on a $[O]_i/[R]_i = [O^*]/[R^*] = e^{nf(\Pi - \Pi_{rev}^0)}$) :

$$j_0 = nFk^0 [O^*]^{(1-\alpha_c)} [R^*]^{\alpha_c}$$

Équation 13: Expression de la densité de courant d'échange

L'expression de la densité de courant d'échange j_0 (Équation 13) et de la surtension η ($\eta = \Pi - \Pi_{\text{rev}}$) permettent de réécrire l'expression de la densité de courant j de la réaction hors équilibre :

$$j = j_0 \left[\frac{[O]_i}{[O^*]} \cdot e^{-\alpha_c n f \eta} - \frac{[R]_i}{[R^*]} \cdot e^{(1-\alpha_c) n f \eta} \right]$$

Équation 14: Expression de la densité de courant j de la réaction hors équilibre

1.4.3.2. Relation de Butler-Volmer

Si le transport de masse n'est pas limitant i.e. que l'approvisionnement en réactif à la surface de l'électrode n'est pas limité, alors les concentrations aux interfaces $[c]_i$ et dans l'électrolyte $[c^*]$ sont égales. Nous pouvons donc simplifier l'expression de la densité de courant j de la réaction hors équilibre (Équation 14), ce qui donne accès à la relation dite de Butler-Volmer :

$$j = j_0 (e^{-\alpha_c n f \eta} - e^{(1-\alpha_c) n f \eta})$$

soit encore:

$$j = j_0 \left(e^{-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha_c) n F \eta}{RT}} \right)$$

Équation 15: Relation de Butler-Volmer

1.4.3.3. Courbe de Tafel

A partir de la relation de Butler-Volmer (Équation 15), on peut mettre en évidence la relation de Tafel valable en l'absence de pertes diffusives. Lorsque la surtension est suffisamment élevée (en valeur absolue), il est possible de négliger un des termes de la relation de Butler-Volmer. Par exemple, en considérant une surtension de réduction élevée, le terme $e^{\frac{(1-\alpha_c) n F \eta}{RT}}$ devient négligeable devant l'autre terme. On peut alors écrire la relation suivante :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \ln(j_0) - \frac{RT}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \ln(j)$$

Cette équation correspond au comportement mis en évidence par Tafel : il existe une relation de linéarité entre la surtension d'activation et le logarithme de la densité de courant (ou de l'intensité). Dans la représentation de Tafel (potentiel en fonction du logarithme de l'intensité, Figure 19), une droite de pente b (dite droite de Tafel) est obtenue:

$$b = - \frac{RT}{\alpha_c \cdot n \cdot F}$$

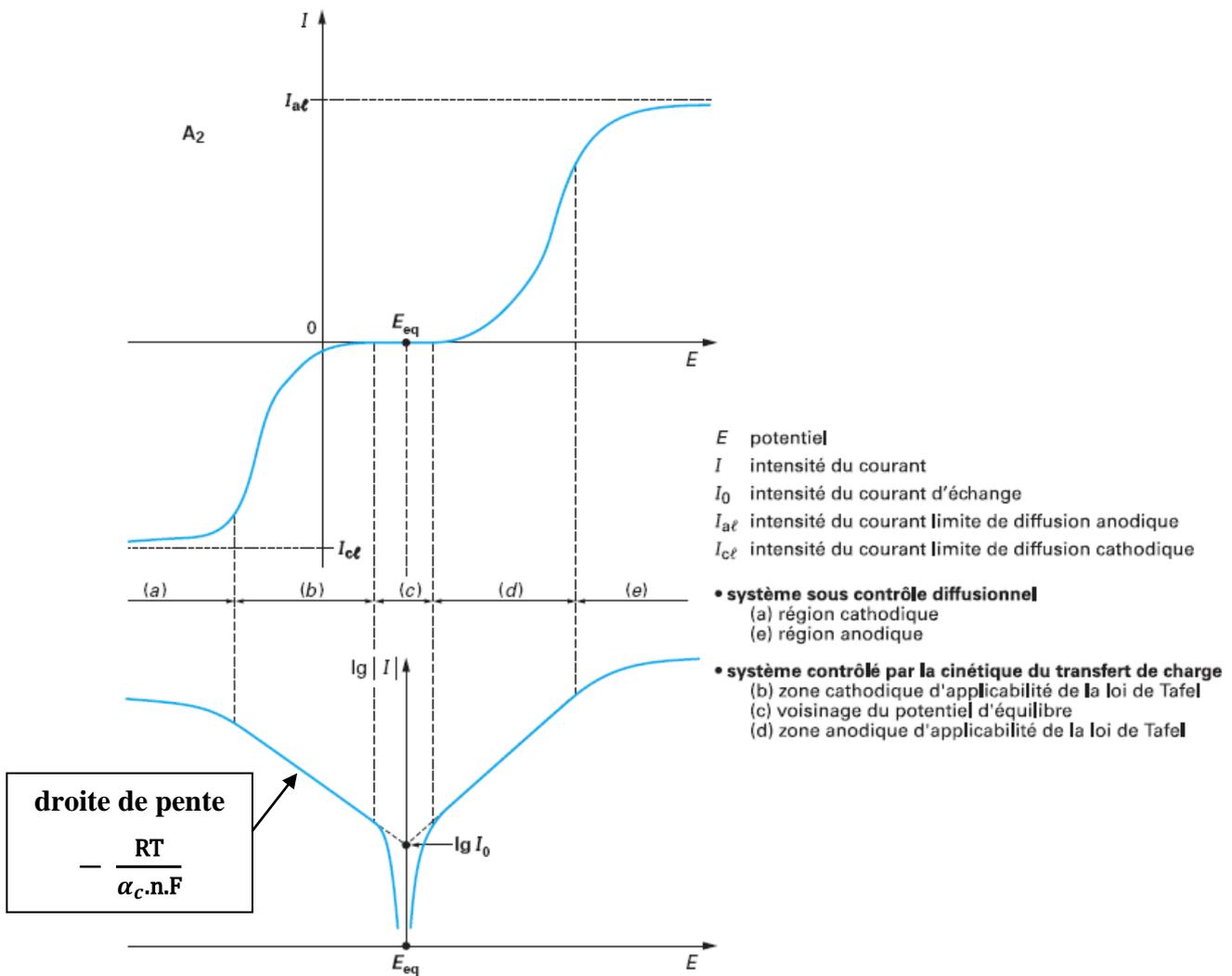


Figure 19: Courbe intensité-potential (haut) et représentation de Tafel correspondante (bas) [113]

Généralement, on travaille avec le logarithme en base 10, on obtient ainsi la valeur de pente de Tafel suivante (exprimée en V/dec ou mV/dec) :

$$b = - \frac{2.303 RT}{\alpha_c \cdot n \cdot F}$$

Équation 16: Expression de la pente de Tafel

Damjanovic et al. ont déterminé une pente de Tafel de $-2.3RT/F$ pour la réaction de réduction de l'oxygène sur le platine massif [114]. Ils ont ainsi mis en évidence un chemin réactionnel de réduction de l'oxygène sur le platine massif à 4 électrons i.e. $\alpha = 0.25$. Cela donne accès à une valeur théorique de pente de Tafel de -68 mV/dec à 70°C .

En pratique, les valeurs de pente de Tafel sont mesurées autour du potentiel de 0.9 V vs. NHE (Normal Hydrogen Electrode). En ce qui concerne l'absence de pertes diffusives, dans certains cas extrêmes cette condition n'est pas satisfaite même aux faibles densités de courant, comme nous le verrons au chapitre III. Par ailleurs, la pente de Tafel n'est pas nécessairement constante sur toute la gamme de densité de courant comme cela est supposé par l'interprétation de Gasteiger [27].

I.4.4. Paramètres influençant la surtension de diffusion

Le transport des réactifs depuis les plaques bipolaires jusqu'à la couche catalytique en passant par la couche de diffusion est assuré par diffusion en majorité et également par convection. Il existe différents régimes de diffusion que nous allons présenter.

I.4.4.1. Les différents régimes de diffusion dans les pores

Dans une pile à combustible, il existe trois régimes de diffusion : la diffusion moléculaire (« bulk diffusion »), la diffusion de Knudsen et la diffusion surfacique [115]. La diffusion surfacique que nous ne détaillerons pas ici peut jouer un rôle important dans les réactions interfaciales.

La distinction entre les deux premiers régimes de diffusion se fait en fonction de la taille des pores. Quand la taille des pores diminue, les molécules entrent plus souvent en

collision avec les parois des pores qu'entre elles. Dans ce cas, il s'agit de diffusion de Knudsen. Elle apparaît quand le libre parcours moyen du gaz est du même ordre de grandeur que le diamètre du pore. Pour avoir un ordre d'idée, on considère que lorsque le libre parcours moyen du gaz vaut moins de 1 % du diamètre du pore, la diffusion de type « bulk » domine. Lorsque le libre parcours moyen du gaz vaut 10 fois le diamètre du pore, on considère que la diffusion de Knudsen domine [115]. Dans les conditions standards de pression et de température ($1.013 \cdot 10^5$ Pa, 298 K), le libre parcours moyen de l'oxygène est d'environ 71 nm, donc pour des pores de moins de 7 μm la diffusion de Knudsen domine et pour des pores de plus de 7 μm la diffusion de type « bulk » domine. Pour les tailles de pores intermédiaires, une combinaison des deux types de régimes assure la diffusion. A titre indicatif, la couche de diffusion contient des pores allant de 100 nm à 20 μm de diamètre [116] et la couche catalytique contient des pores de l'ordre de 50 nm de diamètre [117].

Le coefficient de diffusion de l'oxygène en phase gaz $D_{O_2}^{eff}$ est affecté par la structure du milieu poreux dans le cas de larges pores (il n'y a pas de modèle lorsque les deux régimes de diffusion coexistent) :

$$D_{O_2}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{O_2}^0$$

avec $D_{O_2}^0$ le coefficient de diffusion libre de l'oxygène

ε la fraction de vide dans la couche

τ la tortuosité

Généralement, l'expression de Bruggeman est utilisée pour estimer la tortuosité [118],[119] (à l'origine cette expression a été établie pour des lits de particules sphériques de tailles différentes):

$$\tau = \varepsilon^{-0.5}$$

$$\text{soit finalement : } D_{O_2}^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_{O_2}^0$$

Ce type de correction donne un ordre d'idée du coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans la couche catalytique mais sous-estime la tortuosité réelle de la couche : la mesure est au moins inférieure d'un facteur 10 par rapport à la valeur calculée (respectivement 0.024 cm^2/s et 0.155 cm^2/s à 80°C et 1 bar) [120].

1.4.4.2. La diffusion dans le nafion® et dans l'eau

En réalité la diffusion ne s'opère pas uniquement en phase gaz : elle s'effectue également dans le nafion® qui recouvre le catalyseur (« thin film diffusion ») et éventuellement dans l'eau (issue de la réaction de réduction de l'oxygène), de manière d'autant plus importante si celle-ci remplit les pores. On s'intéresse ici aux valeurs de coefficient de diffusion de l'oxygène puisque c'est à la cathode que les problèmes de diffusion sont les plus sensibles. Il n'existe pas de relation explicite entre la valeur de ces coefficients et la surtension de diffusion mais ils constituent une valeur indicative.

Ogumi et al. ont déterminé une expression du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nafion® $D_{O_2\text{-nafion}^\circledast}$ [121]:

$$D_{O_2\text{-nafion}^\circledast} = 3.1 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{2768}{T}\right) \text{ cm}^2/\text{s} = 7.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ à } 60^\circ\text{C}$$

Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau $D_{O_2\text{-H}_2\text{O}}$ est estimé à partir de la corrélation développée par Wilke et Chang [122], ce qui donne la valeur suivante [123]:

$$D_{O_2\text{-H}_2\text{O}} = 4.8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ à } 60^\circ\text{C}$$

La diffusion de l'oxygène dans l'eau est donc favorisée de deux ordres de grandeur par rapport au nafion®.

A titre de comparaison, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air avec une concentration en oxygène à 15 % est estimé à $0.27 \text{ cm}^2/\text{s}$ à 60°C [124].

La perméabilité P de la couche aux gaz est un paramètre important pour la diffusion dans le nafion® et l'eau. Elle est le produit de la solubilité S et du coefficient de diffusion. Les valeurs de solubilité de l'oxygène à 65°C dans le nafion [125] et dans l'eau sont les suivantes [126]:

$$S_{O_2\text{-nafion}^\circledast} = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$$

$$S_{O_2\text{-H}_2\text{O}} = 8.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{atm}^{-1}$$

Les valeurs de perméabilité dans le nafion[®] $P_{O_2\text{-nafion}^{\text{®}}}$ et dans l'eau $P_{O_2\text{-H}_2O}$ à 65 °C et 1 bar sont ainsi obtenues:

$$P_{O_2\text{-nafion}^{\text{®}}} = 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

$$P_{O_2\text{-H}_2O} = 4.1 \cdot 10^{-11} \text{ mol.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

La perméabilité de l'oxygène dans le nafion[®] ou dans l'eau est du même ordre de grandeur. La différence observée au niveau du coefficient de diffusion est compensée par les valeurs de solubilité.

Dans le cas où la diffusion dans le nafion[®] est limitante, il existe un courant limite de réaction (en A/cm^2_{Pt}) dont l'expression est la suivante [29]:

$$i_L = \frac{nFD C_0}{\delta}$$

- avec n le nombre d'électrons échangés (4 pour la réaction de réduction de l'oxygène directe, i.e. sans intermédiaire réactionnel tel que H_2O_2)
- F la constante de Faraday
- D le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nafion[®]
- C_0 la concentration en oxygène à la surface du film de nafion[®]
- δ l'épaisseur du film de nafion[®]

A l'approche de ce courant limite, le potentiel de la cellule chute rapidement. Cette zone de la courbe de polarisation est parfois appelée « zone de diffusion ». Toutefois, il faut distinguer ce courant limite qui intervient à fort courant du terme de surtension diffusive qui fait chuter le potentiel de la cellule quelle que soit la densité de courant.

Finalement, le fonctionnement de la cathode est limité par des mécanismes de diffusion de l'oxygène dans les pores, dans le nafion[®] et dans l'eau qui peut partiellement remplir les pores. Il peut également être limité par le transport des protons dans le nafion[®].