

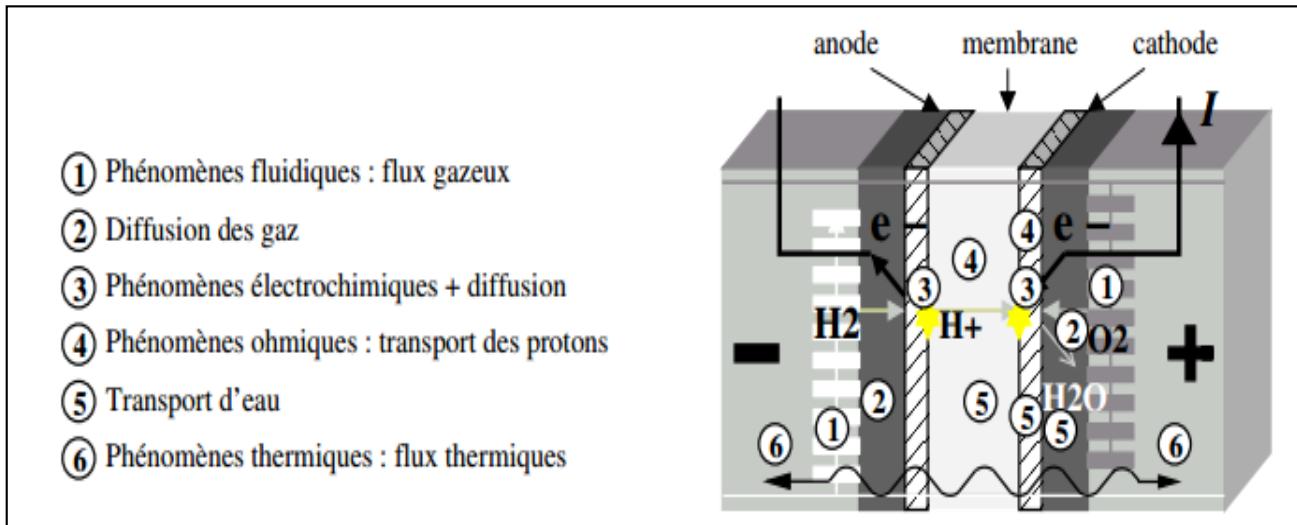
**CARACTERISATION DES  
PHENOMENES AYANT  
LIEU DANS LE  
CATALYSEUR D'UNE  
PEMFC**

## II.1 Introduction

Les piles à combustible suscitent actuellement un grand intérêt car elles sont un moyen de production électrique sans émission de gaz à effet de serre. Les piles à membrane échangeuse de protons (ou PEMFC pour Proton Exchange Membrane fuel Cell) sont le type de pile le plus couramment utilisé. Leurs applications sont multiples, autant dans le domaine de l'automobile que le domaine des générateurs stationnaires ou portables. Le cœur de ces piles est constitué de deux électrodes, l'anode alimentée en hydrogène et la cathode alimentée en oxygène, séparées par une membrane de polymère conducteur protonique de 20 à 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les électrodes sont quant à elles constituées d'un matériau carboné à très grande surface spécifique (en général du noir de carbone dont les grains ont un diamètre d'environ 50 nm) supportant des catalyseurs (le plus souvent des nanoparticules de Pt de 2 à 5 nm de diamètre) et imprégné du polymère conducteur protonique.

Les réactions électrochimiques souhaitées n'ont lieu que sur les catalyseurs qui sont à la fois en contact avec le gaz réactif, le carbone conduisant les électrons jusqu'au collecteur électrique et le polymère permettant la conduction du proton jusqu'à la membrane. Malheureusement la réaction chimique idéale précédemment présentée va s'accompagner de pertes supplémentaires que nous nous proposons de décrire dans les paragraphes suivants.

La figure II.1 présente un schéma d'une cellule électrochimique qui permet de localiser les différents phénomènes physico-chimiques au sein d'une pile à combustible de type PEMFC :



**Figure .II. 1.Description générale des phénomènes physico-chimiques Au sein d'une pile PEMFC [35].**

## II.2 Description des phénomènes ayant lieu dans le catalyseur d'une PEMFC :

Dans cette partie du mémoire on va présenter les différents phénomènes ayant lieu dans une PEMFC tout en voyant la raison de leurs manifestations, et de déterminer leurs impact sur les performances de celle-ci.

### II.2.1 Transport d'eau :

La répartition d'eau dépend à la fois des conditions de fonctionnement (débits, pressions, hydratations des gaz réactifs, courant et température) et de tous les phénomènes liés au transport de l'eau dans chaque composant (membrane, couche active, GDL et plaque mono ou bipolaire). Dans les sections suivantes nous allons décrire les phénomènes de transport d'eau dans les différents constituants de l'AME ainsi que les plaques bipolaires pour donner une vision précise de sa répartition.

Le transport d'eau s'effectue à la fois dans l'épaisseur et dans le plan d'un AME dans une PEMFC. Dans l'épaisseur, le flux d'eau est principalement gouverné par les propriétés de transport vis à vis de l'eau des différents composants, notamment de la membrane avec deux mécanismes antagonistes : la rétrodiffusion et l'électroosmose (cf. Figure II.2). Dans le plan, l'eau est essentiellement transportée par l'écoulement du gaz tout le long des canaux.

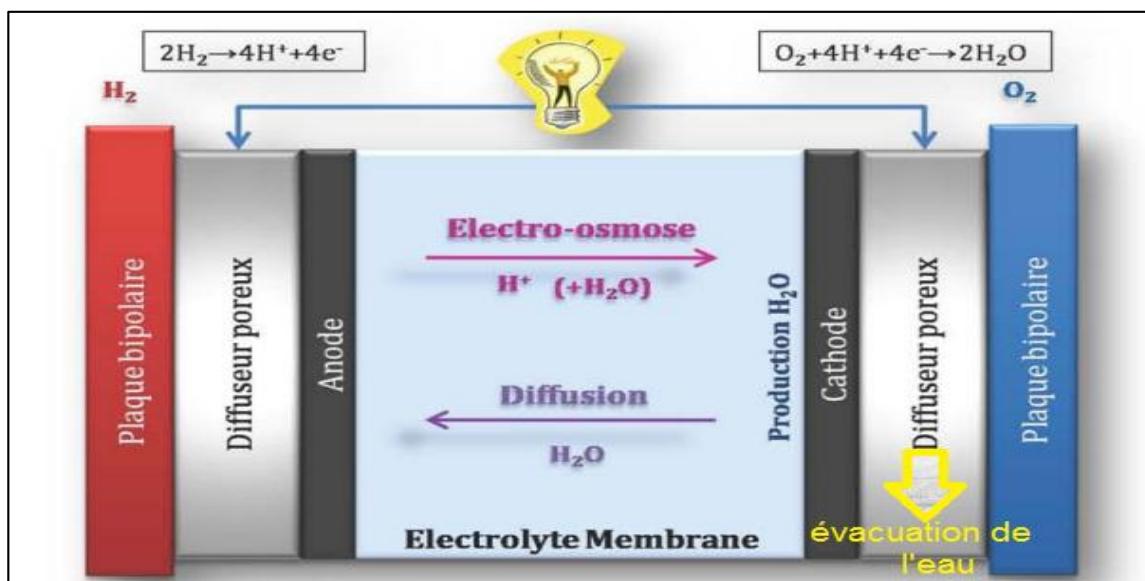


Figure .II. 2. Phénomènes de transport d'eau au sein d'une cellule électrochimique type PEM.

### II.2.1.1 Transport d'eau dans la membrane :

Le transport de l'eau dans la membrane s'effectue par deux voies distinctes :

- lorsque la pile débite un courant, les protons migrent de l'anode vers la cathode emportant avec eux un certain nombre de molécules d'eau. Ce phénomène est appelé électroosmose. L'électro-osmose, comme la production d'eau issue de la réaction électrochimique conduit à une accumulation d'eau à l'interface membrane/cathode.

- lorsque la pile se trouve dans un état stationnaire, l'eau se déplace au sein des électrodes jusqu'aux interfaces avec l'air pour la cathode et l'hydrogène pour l'anode. Le flux d'eau traversant l'anode est appelé rétrodiffusion de l'eau.

La quantité d'eau passant d'une électrode à l'autre est donc le flux net résultant de ces deux flux. Lorsque la rétrodiffusion prédomine l'électroosmose, le flux net d'eau se dirige donc de la cathode vers l'anode, en entraînant l'eau produite. Dans ce cas-là, l'eau présente à la cathode participe à l'hydratation du côté anodique, le gradient de concentration d'eau s'aplatit entre les deux électrodes.

En revanche, si le flux d'électroosmose est plus important que le flux de rétrodiffusion, un assèchement se produit au niveau de l'anode, le profil de concentration est alors beaucoup plus marqué. Par conséquent, il semble souhaitable d'avoir un flux de rétrodiffusion moyen plus important que le flux d'électroosmose moyen pour atteindre une répartition d'eau plus homogène. Les conditions de fonctionnement peuvent être ajustées afin de favoriser la rétrodiffusion par rapport à l'électroosmose.

Ainsi, le transport de l'eau dans la membrane peut se résumer à l'aide du schéma présenté sur la Figure II.3.

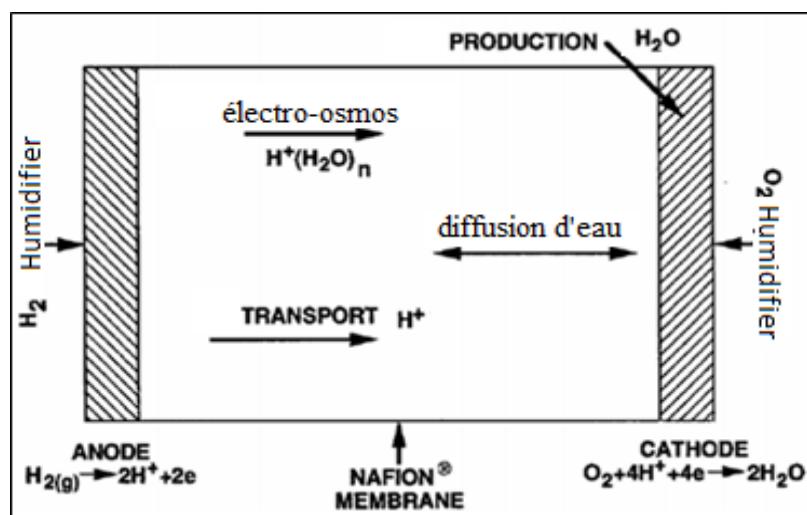
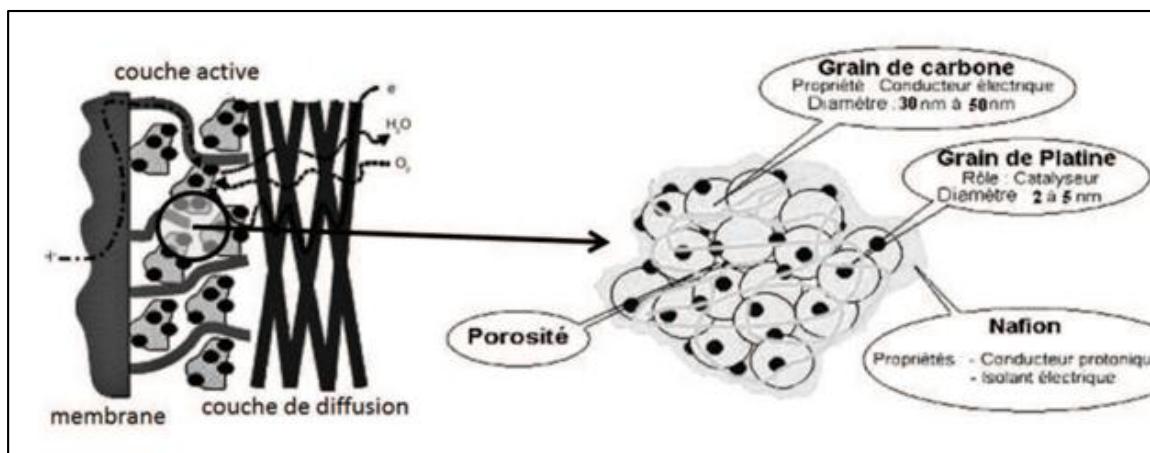


Figure .II. 3.Mécanismes de transport de l'eau dans une membrane.

### II.2.1.2 Transport d'eau dans les électrodes :

Toutes les réactions électrochimiques dans une PEMFC ont lieu dans les électrodes, plus précisément au niveau de la couche catalytique. Ces réactions font intervenir les gaz réactifs, les produits de réaction (eau), les électrons et les ions. Il est donc nécessaire que cette couche permette de transporter toutes ces espèces (cf. Figure .II.4). Pour ce faire il faut qu'elle soit poreuse, conductrice d'électrons et que le déplacement des protons soit possible. Il est indispensable que cette couche contienne un catalyseur servant à augmenter la vitesse des réactions électrochimiques au sein de la pile.



**Figure .II. 4. Schématisation de la structure d'une de PEMFC.**

La présence d'eau est nécessaire pour assurer un fonctionnement correct des électrodes car l'ionomère (la membrane) en contact avec les sites actifs doit être hydraté pour conduire les protons. Dans le cas contraire, l'assèchement des électrodes conduit à une augmentation de la résistance au transfert protonique et donc à une utilisation partielle de la surface de catalyseur disponible. Dans la majorité des cas l'hydratation des électrodes est assurée par l'humidification des gaz réactifs et la production d'eau. La diminution de l'humidité des gaz réactifs et de la quantité d'eau produite conduit donc à un mauvais fonctionnement des électrodes.

En revanche, l'accumulation d'une quantité excessive d'eau provoque ce qui est communément appelé un noyage, c'est-à-dire que les sites catalytiques ne sont plus accessibles aux gaz réactifs et s'arrêtent alors de fonctionner ou de produire du courant. Par conséquent, les performances chutent. Ce noyage peut avoir lieu dans les pores de la couche active, au niveau des sites catalytiques, mais également dans la couche de diffusion, que ce soit dans la couche microporeuse ou dans le support à base de fibres de carbone. Malgré le caractère hydrophobe de la couche microporeuse et de la GDL, l'eau liquide peut subsister dans la structure poreuse. La présence d'eau liquide est due à une humidification élevée à l'entrée de la cellule et/ou à la saturation du gaz induite par un faible débit par rapport à la quantité d'eau produite. L'eau liquide peut être présente dans toute l'électrode ou uniquement dans les couches de diffusion, mais aussi dans les canaux des plaques mono ou bipolaires. En effet, il existe un gradient de température entre la couche active et la plaque mono ou bipolaire. L'AME est ainsi refroidie. Les gaz peuvent alors être saturés en vapeur d'eau dans les canaux ou dans la couche de diffusion sans l'être dans la couche active. Le noyage de l'électrode, conséquence de la saturation du gaz par l'eau, conduit à une perte de performance. À pression constante, l'augmentation de la pression partielle de l'eau, induite par la saturation, se traduit par une diminution de la pression partielle des gaz réactifs et donc de leur activité.

Par ailleurs, le volume de la porosité occupé par l'eau liquide, n'est plus disponible pour le transport des réactions. Ainsi, la chute de performance est induite par une diminution de l'activité de gaz réactif au niveau du catalyseur, résultant à la fois d'une diminution de concentration dans les canaux (pression partielle) et de limitations au transport dans l'électrode. Ceci est dû à la diminution de la pression partielle du gaz réactif, notamment du côté cathodique. Ce problème est moins marqué pendant le fonctionnement à haute température car pour une même densité de courant, la quantité d'eau produite est la même quelle que soit la température. Cependant, la quantité d'eau pour atteindre la saturation est plus importante à haute température (augmentation de la pression de vapeur saturante de l'eau). Ainsi, il est plus difficile d'atteindre la saturation à haute température pour une densité de courant, une stœchiométrie et des humidités relatives d'entrée fixées.

Non seulement les performances des électrodes dépendent de leur état d'hydratation mais c'est également le cas des mécanismes de dégradation. Des expériences ont montré que la diminution de la quantité de platine au cours du fonctionnement dépend de l'humidité relative et donc de la teneur en eau dans les électrodes : pour un même nombre de cycles démarrage/arrêt, les électrodes perdent plus facilement du platine à l'état hydraté qu'à l'état sec. Ceci se traduit par une diminution des performances des électrodes quantifiable par la résistance au transfert de charges.

### II.2.1.3 Transport d'eau dans la couche de diffusion :

Le transport de l'eau dans les GDL est l'un des processus les très complexe car il met en jeu des écoulements souvent diphasiques dans un milieu poreux plus ou moins homogène. Pour faciliter l'évacuation de l'eau, les GDL sont couramment traitées industriellement à base d'un matériau hydrophobe, le Téflon (PTFE). L'optimisation de ce traitement et sa pertinence sont discutées dans de nombreuses études.

Des études expérimentales ont montré qu'il existe une charge optimale en PTFE. Lorsqu'il est présent en trop faible quantité, l'eau s'accumule dans la GDL et n'est pas évacuée vers les canaux. Mais en trop grande quantité, il risque de diminuer la porosité de la couche de diffusion, rendant plus difficile la circulation des gaz et diminuant la conductivité électrique de l'ensemble. De plus, l'eau formée dans la couche active ne rentre pas dans la GDL, du fait de sa trop grande hydrophobie, et n'est pas évacuée vers les canaux, ce qui provoque le noyage de l'électrode. La charge optimale en PTFE se situe autour de 20% [45].

Plusieurs expériences ont été faites pour observer l'écoulement de l'eau liquide dans l'épaisseur de la cellule pour décrire la façon dont elle est évacuée vers les canaux. Dans le cas de GDL traitées au

PTFE, des gouttelettes émergent des pores sur toute la surface et grossissent progressivement jusqu'à être emportées par le flux de gaz, ou par d'autres gouttes déjà en mouvement. Lorsque la GDL n'est pas hydrophobe, l'eau s'écoule le long des fibres puis apparaît dans le canal le long des parois et s'y écoule sous forme de film. Ce mécanisme est moins efficace car toute la surface active n'est pas utilisée pour évacuer l'eau, mais seulement la surface de la GDL en contact avec les dents, entre les canaux. L'eau peut donc s'accumuler dans la GDL.

Les nombreuses caractéristiques physiques de la GDL interviennent également dans la gestion de l'eau et doivent être ajustées car, tout comme la charge en PTFE, elles peuvent avoir à la fois des effets positifs et négatifs. Ainsi la porosité doit être suffisante pour permettre une bonne diffusion des gaz, mais une taille de pores trop importante facilite l'accumulation de l'eau. L'épaisseur joue aussi un rôle important. D'après les résultats expérimentaux présentés par Prasanna et al [46], la GDL doit être fine pour éviter la diminution de la concentration en oxygène due à la diffusion et opposer une faible résistance électrique. Mais, selon ces auteurs, une GDL plus épaisse est moins sujette à l'engorgement et présente une meilleure tenue mécanique.

Lors du montage d'une cellule, les GDL sont comprimées à cause du serrage des plaques bipolaires, modifiant à la fois leur épaisseur et leur porosité. Les mécanismes de diffusion des gaz et d'écoulement d'eau restent les mêmes, mais par conséquence ce dernier ralentit fortement par la diminution de perméabilité due à la compression. Il est donc important de tenir compte de la compression lors de la définition des caractéristiques de la GDL.

#### **II.2.1.4 Transport d'eau dans les plaques bipolaires :**

Les plaques mono ou bipolaires, support mécanique des électrodes, assurent tout d'abord l'alimentation des AME par la distribution du dihydrogène à l'anode et du dioxygène ou de l'air à la cathode. L'autre rôle indispensable joué par les plaques mono ou bipolaires est la collection du courant électrique. Enfin, elles permettent d'évacuer la chaleur par l'acheminement du fluide de refroidissement, l'eau produite à la cathode et l'excès de gaz réactif. Celui-ci est acheminé ensuite vers le système de recyclage.

L'accumulation d'eau liquide dans les canaux des plaques mono ou bipolaires empêche l'accès des gaz réactifs aux sites électro-actifs et sature le gaz en vapeur d'eau. L'évacuation d'eau peut être améliorée en réduisant les risques de condensation par l'ajustement de l'humidification et des débits des gaz. L'évacuation de l'eau et l'homogénéité de sa répartition sur la surface de l'AME peuvent aussi

être améliorées grâce à l'optimisation de la géométrie des plaques mono ou bipolaires qui dépend entre autre du nombre de canaux en parallèle, de leurs largeurs, de leurs profondeurs et de la distance entre canaux adjacents.

A l'heure actuelle, trois types de configuration pour l'apport du gaz sont couramment utilisés pour la fabrication des plaques mono ou bipolaires (cf. Figure .II.5 : a) dans le cas des canaux parallèles, la perte de charge est très faible, l'écoulement du gaz réactif passe essentiellement dans les canaux (il ne passe pas sous les dents au travers des électrodes). Lors d'un noyage, condensation sous les dents de la plaque, l'évacuation de l'eau par le gaz est peu efficace dans cette configuration ; b) dans le cas des canaux en serpentins, le gaz circule tout le long du canal de l'entrée vers la sortie. Par conséquent, la perte de charge est beaucoup plus importante que dans la configuration précédente. De plus, cette perte de charge, pour deux points côté à côté séparés par une dent, est plus importante que pour deux points situés dans le canal à la même distance. Par conséquent, une partie du gaz passe sous la dent entre deux passes adjacentes au travers de l'électrode. Ce flux convectif permet ainsi une distribution du gaz réactif sur une surface effective plus grande et une évacuation de l'eau plus efficace sous les dents.

Grâce à cette caractéristique, les canaux en serpentins sont largement utilisés dans la conception des cellules PEMFC. Néanmoins, l'inconvénient de cette configuration est que le parcours du gaz est très long. La concentration du gaz réactif évolue fortement du fait de sa consommation, notamment du côté de la cathode, et par l'augmentation de la pression partielle de l'eau. Ceci engendre une perte de performance électrochimique ; c) le cas des canaux interpénétrés est plutôt une version extrême des canaux en serpentins. Le gaz est obligé de passer sous la dent pour arriver à la sortie de la plaque. Cette configuration permet une évacuation d'eau efficace mais elle engendre néanmoins une perte de charge très forte. [40]

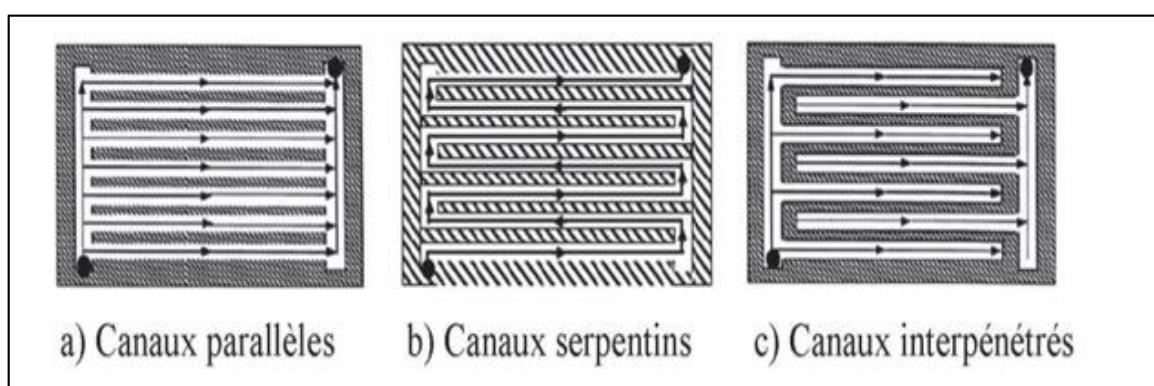


Figure .II. 5. Configuration de l'apport du gaz par les canaux de mono ou bipolaire

### II.2.2 Phénomènes ohmiques : Transport des protons

Ces phénomènes sont liés à la circulation des protons de l'anode vers la cathode qui s'effectue par la migration de l'eau contenue dans l'électrolyte sous l'action du champ électrique anode-cathode. Les pertes sont liées à la conductivité protonique de l'électrolyte.

Ce phénomène crée une chute de tension qui se détermine principalement par la résistivité de la membrane polymère solide au transfert de protons, qui est supérieure à toutes les autres. En effet, il s'agit, dans la membrane électrolyte polymère, d'une conduction ionique. Or, les ions ayant une mobilité bien plus faible que les électrons, la résistance de la membrane est bien plus grande [36, 37].

Ceci peut être exprimé par l'utilisation de la loi d'Ohm,

$$V_0 = R_0 i \quad (\text{II.1})$$

$R_C$  est la résistance équivalente de contact à la conduction des électrons,  $R_M$  est la résistance équivalente de la membrane à la conduction des protons, elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$R_M = \frac{r_M \cdot l}{A} \quad (\text{II.2})$$

Où  $l$  est l'épaisseur de la membrane ( $\mu\text{m}$ ),  $r_M$  est la résistance spécifique de la membrane ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) [38, 39],  $A$  est la surface active de la pile ( $\text{cm}^2$ ).

### II.2.3 Phénomènes électrochimiques :

Les gaz qui traversent la couche de diffusion atteignent une zone appelée active ou catalyse. C'est dans cette zone que le mécanisme réactionnel des deux demi-réactions d'oxydoréduction s'applique réalisant ainsi la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique. Lors de cette transformation, des pertes dues à la cinétique chimique des réactions apparaissent. La condition nécessaire au mécanisme réactionnel est la mise en présence au même point du gaz réactif, du proton, des électrons et du catalyseur. Ce lieu est appelé le lieu du "triple contact" ou "triple phase". La couche active de l'électrode présente peu de caractère hydrophobe. Elle est généralement considérée comme noyée. Ainsi, il provoque une résistance à la progression du gaz comme dans la couche de diffusion. Par conséquent, le potentiel électrochimique subit une chute de tension causée par les pertes électrochimiques. Ces dernières regroupent les pertes ohmiques ainsi que celles d'activation et de concentration :

- La perte d'activation est due à la vitesse de la réaction électrochimique. En effet, une certaine énergie d'activation est nécessaire pour démarrer la réaction, similaire à l'étincelle nécessaire pour

démarrer un moteur à explosion. Son expression est donnée par la loi de Tafel, qui montre une relation logarithmique avec la densité de courant  $i$  :

$$V_{act} = \frac{R_g T}{\alpha n F} \ln \left( \frac{i}{i_0} \right) \quad (\text{II.3})$$

Où  $i_0$  est la densité de courant d'échange qui représente la valeur minimale fournie par la pile ( $i > i_0$ ).

#### II.2.4 Phénomènes fluidiques :

Les gaz circulent dans les canaux, qui sont généralement gravés dans les plaques bipolaires, pour atteindre le cœur de la cellule électrochimique. La conception des canaux est particulièrement importante pour assurer une répartition homogène des gaz sur toute la surface de l'électrode en minimisant les pertes de charge. Les gaz sont en général humidifiés avant d'être injectés dans les canaux, mais peuvent être également humidifiés de façon interne grâce à la présence de l'eau. Ainsi, la pression partielle du gaz est généralement inférieure à la pression totale des gaz qui est régulée. Néanmoins, ces phénomènes hydrauliques n'ont pas été pris en compte dans ce mémoire : les pertes de charge sont notamment supposées faibles et donc négligées.

#### II.2.5 La diffusion des gaz :

Les gaz sortant des canaux diffusent à travers une première partie de l'électrode, appelée « couche » ou « zone de diffusion ». Le matériau de l'électrode est un milieu poreux les pores de ce matériau sont partiellement remplis d'eau et opposent de fait une résistance à la diffusion des gaz. En effet, même si cette couche de l'électrode est hydrophobe, la présence d'eau à l'état liquide est très probable en pratique, particulièrement côté cathode où l'eau est produite. Notons que la présence de cette eau peut être vue comme un noyage de la couche de diffusion de l'électrode ; elle réduit l'espace disponible pour une diffusion rapide des gaz, et augmente ainsi la résistance au transport des gaz. Ces phénomènes de diffusion ont pour

Conséquence de diminuer et limiter la concentration des gaz au niveau des sites réactifs de l'électrode.

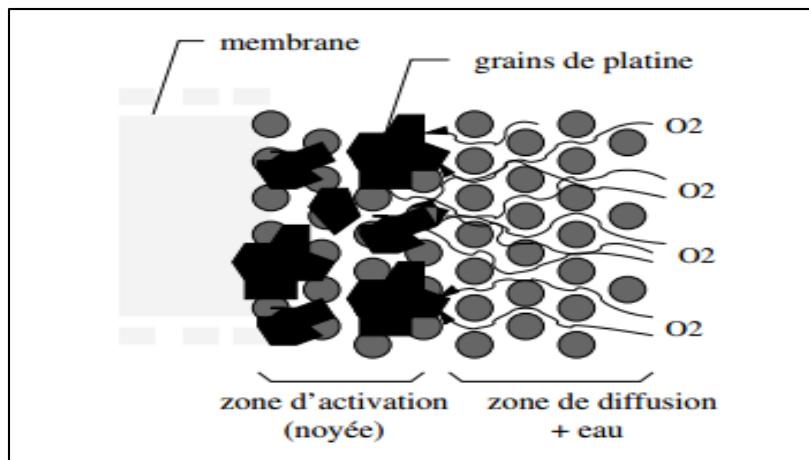


Figure .II. 6. Vue d'une couche de diffusion obtenue par microscopie électronique à balayage.

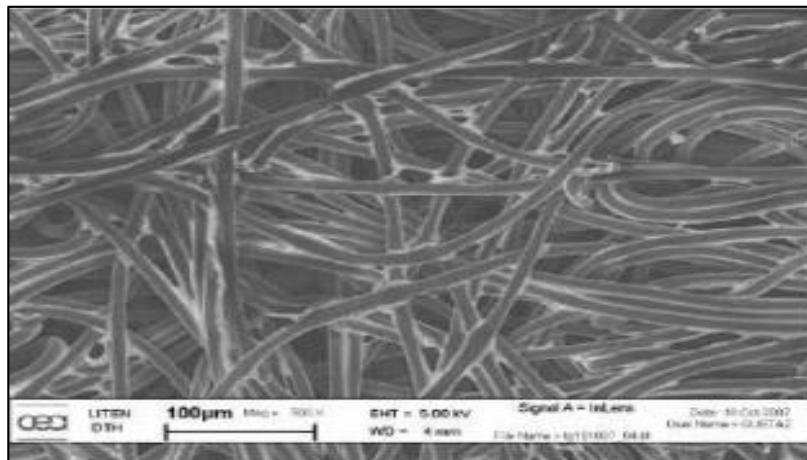


Figure .II. 7. Schéma de la diffusion de l'oxygène à la cathode. [35]

### II.2.6 Phénomènes de perméation des gaz :

Ces phénomènes, que nous pouvons l'appeler « crossover », sont des phénomènes parasites [41] [42] [43]. La membrane est censée être complètement étanche aux électrons et aux gaz. Si l'étanchéité aux électrons est très grande, elle l'est malheureusement moins aux gaz, même s'il faut relativiser car les débits de fuite sont très faibles (quelques  $\text{mA/cm}^2$  au plus en équivalent électrique). Ces phénomènes s'amplifient avec le vieillissement du composant. Le crossover de l'hydrogène est beaucoup plus important que celui de l'oxygène, ou encore que celui de l'azote dans le cas d'une pile à combustible  $\text{H}_2/\text{air}$ , au regard de la taille des deux molécules.

Ces phénomènes de « crossover » sont a priori maximaux pour les faibles densités de courant. Cela paraît assez logique dans le cas d'une pile à combustible car les concentrations en gaz diminuent près de la membrane au fur et à mesure que le courant augmente du fait que les gaz sont consommés.

Plusieurs phénomènes peuvent se produire à l'issue du crossover :

- L'hydrogène et l'oxygène se rencontrent au sein de la membrane et réagissent, engendrant la création de radicaux libres au sein de la membrane très agressifs pour elle. [42]
- L'hydrogène (situation réciproque possible avec l'oxygène, mais moins probable) traverse la membrane et réagit avec l'oxygène au niveau des sites catalytiques de l'électrode positive par « combustion catalytique » pour former de l'eau en générant de la chaleur. Il n'y a aucun captage possible des électrons échangés entre les deux espèces au niveau des sites catalytiques.
- L'hydrogène (situation réciproque possible avec l'oxygène, mais moins probable) traverse la membrane et ne réagit pas avec l'oxygène. Cela peut conduire potentiellement à une accumulation d'hydrogène dans l'oxygène dangereuse principalement en mode électrolyseur.

### II.2.7 Phénomènes thermiques :

Les phénomènes thermiques jouent un rôle important dans les PEMFC. En effet, la température est un paramètre déterminant pour les réactions chimiques : plus la température est grande plus la cinétique des réactions est grande. L'électrolyte doit être assez chaud pour être bon conducteur ionique. Cependant, pour assurer un fonctionnement correct de la pile, il est nécessaire de travailler en dessous d'une certaine température (selon le type de pile) afin d'éviter un assèchement de la membrane.

La chaleur produite au niveau des couches actives se décompose en un flux de chaleur traversant les électrodes et un autre flux traversant la membrane par les phénomènes de conduction et de transport de matière. Une quantité importante de la chaleur produite est évacuée au niveau de Chaque composant (plaque bipolaire, couche de diffusion, électrode, membrane) par les phénomènes de convection et d'évaporation de l'eau. Le flux de chaleur évacué est influencé aussi bien par la température extérieure de refroidissement que par le débit de l'eau produite ou injectée.

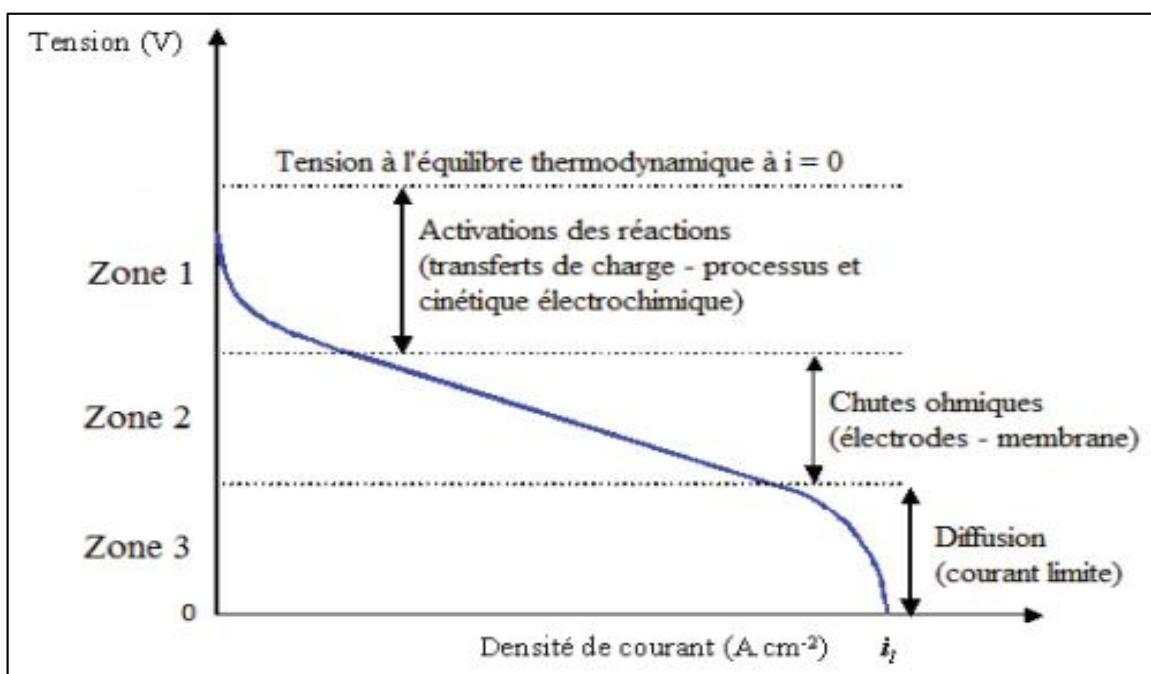
Deux moyens classiques de refroidissement sont actuellement envisagés :

- Par voie naturelle, la chaleur est évacuée par radiation et convection au niveau des surfaces externes et par la circulation des gaz en excès à la cathode. La convection peut être améliorée par l'adjonction d'un refroidissement par air pulsé (ventilateurs) pour des piles à combustible de faible puissance.
- Circuit de refroidissement interne est dédié par air, eau ou fluide caloporteur.

### II.2.8 La courbe de polarisation :

La courbe de polarisation correspond à la réponse courant-tension. Il s'agit du moyen le plus simple pour évaluer les performances d'une pile. Elle est obtenue en enregistrant la tension de la pile en faisant varier la densité de courant, ou inversement à mesurer le courant produit à différentes tensions. La courbe de polarisation peut être enregistrée de façon dynamique, c'est-à-dire avec une vitesse de variation du courant ou de la tension, ou bien de façon statique c'est-à-dire en maintenant un courant ou une tension pendant une durée déterminée.

Schématiquement une courbe de polarisation présente trois parties où un phénomène de perte prédomine sur les autres :



– Zone 1 : la zone d'activation prédomine à faible densité de courant. Une barrière de potentiel doit être franchie pour permettre le transfert de charge entre le réactif ou l'ion et le catalyseur. Elle dépend de l'activité des espèces impliquées dans les réactions électrochimiques, et principalement des pressions partielles des réactifs et des produits, de l'activité du catalyseur et de la surface développée par celui-ci. Les pertes dans cette zone sont principalement dues à la surtension cathodique car la réduction de l'oxygène est une réaction dont la cinétique est limitant par rapport à l'oxydation de l'hydrogène.