

Table des matières

1. Introduction générale	1
1.1. Contexte et motivation.....	2
1.2. Revue de littérature.....	4
1.3. Synthèse et objectif de la thèse.....	7
Références du chapitre 1.....	8
2. Étude théorique	11
2.1. Approche du modèle numérique.....	12
2.2. Hypothèses.....	14
2.3. Couches de diffusion.....	15
2.3.1. Description de la couche de diffusion	15
2.3.2. Description de la MPL.....	16
2.3.3. Description de la couche active.....	16
2.4. Équations des modèles et conditions aux limites.....	18
2.4.1. Propriétés des milieux poreux.....	18
2.4.2. Équations des modèles et conditions aux limites.....	24
2.4.2.1. Densité de courant.....	25
2.4.2.2. L'équation de conservation des espèces.....	26
2.4.2.3. Équation de Darcy	27
2.4.2.4. Équation de la saturation.....	28
2.4.2.5. Équation de conservation de charge.....	29
2.4.2.6. Paramètres initiaux et conditions aux limites	32
Références du chapitre 2.....	34
3. Protocole expérimental	35
3.1. Préparation des électrodes et des MEA.....	37
3.1.1. Électrodes standards	37
3.1.2. Électrodes obtenues par dépôt sous vide.....	38
3.1.3. Membrane de la pile de type PEM.....	41
3.2. Description des dispositifs de test.....	42
Références du chapitre 3.....	43
4. Présentation des articles	45
Article 1.....	46
Article 2.....	47
Article 3.....	49
Article 4.....	51
5. Conclusion et perspective	53

Liste des figures

Figure 1.1	Fonctionnement d'une pile à combustible PEM [1].....	2
Figure 1.2	Reconstruction du modèle de la couche active à l'échelle des pores: (a) les électrons, (b) les phases conductrices de protons, (c) les pores de gaz et (d) - (f) les flux correspondants [2].....	5
Figure 1.3	Quantité totale du platine aux électrodes d'une PEMFC en mg/cm ² et g/kW[17].....	7
Figure 1.4.	Résultats de fonctionnement d'une pile de type PEM à hydrogène: densité de puissance maximale (mW/ cm ²) en fonction de la charge totale (anode+cathode) de Pt en µg/cm ² [17].....	7
Figure 2.1	Domaines de modélisation (a) une seule couche, (b) deux couches et (c) trois couches.....	13
Figure 2.2	Images de deux types de GDL obtenues à partir du microscope électronique à balayage (SEM) (a) Papier de carbone et (b) tissu de carbone [1].....	15
Figure 2.3	Schéma de la couche catalytique d'une MEA standard et des agglomérés sphériques.....	16
Figure 2.4	Structure de la couche active des modèles étudiés : (a) Modèle à une couche de Pt et de CN, (b) modèle deux à couches Pt et CN et (c) modèle à trois couches de Pt et de CN.....	16
Figure 2.5	Courbes comparatives des deux formulations A_0	20
Figure 3.1	Procédé de fabrication de l'électrode cathodique de la pile PEM.....	33
Figure 3.2	Procédé de fabrication des encres catalytiques anodique et cathodique pour électrodes standards.....	34
Figure 3.3	Procédé de fabrication de l'encre de CN.....	35
Figure 3.4	Le schéma de pulvérisation dans un plasma d'argon pour la fabrication d'électrodes de pile à combustible de type PEM [1].....	36
Figure 3.5	Magnétron à pulvérisation automatique Coater NSC-3000 utilisé pour les couches multiples de pulvérisation [2].....	36
Figure 3.6	Assemblage avant le dépôt sous presse.....	37

Liste des tableaux

Tableau 2.1	Paramètres de base utilisés dans la résolution du modèle mathématique.....	30
Tableau 2.2	Conditions aux limites pour les différentes espèces présentes au niveau des domaines constituant l'électrode cathodique.....	30
Tableau 3.1	Propriétés des papiers carbonés SIGRACET GDL utilisés.....	34
Tableau 3.2	Différentes configurations cathodiques réalisées.....	35

1. Introduction générale

1.1. Contexte et motivation

Nées du besoin énergétique croissant dû à l'augmentation de la population mondiale, la raréfaction des énergies fossiles et le réchauffement climatique dû aux gaz à effet de serre, les énergies renouvelables occupent aujourd'hui une place prépondérante dans la recherche de nouvelles formes de production d'énergie abondante, peu onéreuse et moins polluante. Le système de conversion énergétique le plus propre et efficace qui répond à de telles exigences est la pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).

Une pile à combustible à membrane échangeuse de protons est un système qui convertit l'énergie chimique libérée durant la réaction électrochimique des gaz qui l'alimentent en énergie électrique. Elle est composée généralement de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par une membrane comme montré à la Figure 1.1. De l'hydrogène et de l'oxygène sont distribués respectivement sous pression à l'anode et à la cathode. L'hydrogène s'oxyde à l'anode en libérant des électrons. Les protons ainsi obtenus, diffusent à travers l'électrolyte jusqu'à la cathode où ils se combinent à l'oxygène de l'air pour produire de l'eau et de la chaleur. Les électrons collectés à l'anode circulent à travers un circuit externe jusqu'à la cathode tout en produisant de l'électricité. La figure ci dessous illustre le fonctionnement de la pile de type PEM.

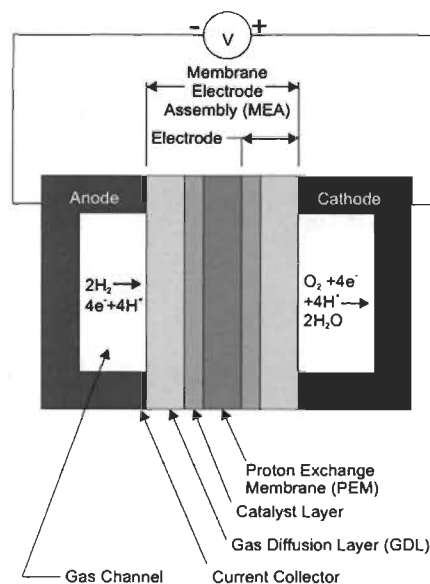


Figure 1.1. Fonctionnement d'une pile à combustible PEM [1].

La technologie de la PEMFC a connu des progrès remarquables ces dernières années et sa fonctionnalité a été démontrée pour une large gamme d'applications automobiles, portables et résidentielles. Toutefois, des défis subsistent toujours, ralentissant ainsi une commercialisation réussie de cette technologie. Les premiers efforts de recherche se sont focalisés sur l'amélioration du fonctionnement des composantes de la pile telles que les électrodes et la membrane, la résolution des problèmes liés à la corrosion des matériaux au niveau de ces électrodes ainsi que l'optimisation de son fonctionnement lors du démarrage à froid et durant les phases transitoires. Au-delà de ces efforts ayant soutenu la plupart des activités de recherche et de développement (R&D) au cours de ces dix dernières années, des recherches poussées sont actuellement axées sur la réduction du coût de la pile et la résolution du problème omniprésent de la gestion d'eau, dégradant son fonctionnement.

La réalisation de ces deux objectifs est étroitement liée à la réduction de la quantité de platine utilisée dans la pile PEM ainsi que l'optimisation de sa distribution aux niveaux des électrodes. En effet, il est clair qu'une part significative des coûts élevés des piles PEM découle principalement du prix onéreux du platine. D'autre part, une distribution optimisée de ce matériau résultera en une baisse de la quantité d'eau produite lors de la réaction de réduction de l'oxygène au niveau de la cathode. Cette gestion d'eau contribuera à limiter certains mécanismes de dégradation lors des brusques variations de charge, à améliorer la gestion thermique et fluïdique de la pile et à optimiser le contrôle des phases de noyage et d'assèchement de sa membrane. Les lieux d'accumulation de l'eau produite par condensation et/ou réaction chimique demeurent la couche active (CA) et la couche de diffusion des gaz (GDL). Or, un fonctionnement optimal de la pile PEM dépend étroitement de la régulation du flux des gaz réactifs, de la quantité d'eau produite et de la chaleur de concert avec la cinétique de réaction. Le transport des réactifs et des produits, de l'eau et de la chaleur aussi bien que le transfert de charges ioniques et électriques, ont lieu dans la couche active, ce qui fait de cette couche le lieu le plus important à étudier pour assurer la compétitivité de la pile à combustible de type PEM. En pratique, de nombreuses propriétés de la couche catalytique doivent être déterminées et optimisées pour maximiser sa performance. La quantité de platine, la diffusivité des

réactifs, les conductivités ionique et électrique et le niveau d'hydrophobicité doivent être soigneusement équilibrés.

La mise au point d'une nouvelle électrode cathodique à faible quantité de platine et à haute performance constitue donc une voie prometteuse à l'amélioration de la gestion de l'eau et à la réduction des coûts des piles de type PEM. Dans la prochaine section, nous présentons les principaux travaux de recherche qui ont été élaborés dans ce domaine.

1.2. Revue de littérature

La conception des électrodes de la pile de type PEM est un processus complexe du fait que le transport des gaz, des électrons et des protons doivent être optimisés pour assurer leurs transports effectifs vers les sites réactifs. Ceci ne peut être accompli que grâce à un examen attentif du comportement du volume du milieu conducteur nécessaire à chaque phase (solide, liquide et gaz). Le développement d'un modèle mathématique et sa résolution avec les outils de calcul numérique se sont avérés indispensables pour atteindre de tels objectifs. Lors de l'étude effectuée par N. Djilali et P. C. Sui [1], les auteurs ont réussi à représenter une composition des électrodes à l'échelle des pores (PSM) ce qui leur a permis de distinguer les phases solides conductrices de l'électron et du proton, les pores des gaz et les flux correspondants. Leur modèle (PSM) a permis ainsi de fournir des paramètres de transport macroscopiques, difficiles à obtenir à partir de mesures ou des modèles macroscopiques. En outre, l'une des observations issues de leur étude est que le problème de noyage des électrodes ne doit pas être négligé dans le processus de conception des électrodes.

D'autres études se sont basées sur l'utilisation des méthodes de calcul de la dynamique des fluides (CFD) afin de simuler et prédire à une échelle multidimensionnelle les phénomènes de transport des réactifs, des produits et de chaleur ayant lieu lors du fonctionnement de la pile. À travers leur étude numérique d'optimisation du fonctionnement de l'électrode cathodique, Song et al. [2] ont réussi à mettre en évidence la dépendance du bon fonctionnement de la pile sur un certain nombre de paramètres de conception de la couche active, tels que les teneurs en Nafion et en platine, l'épaisseur de cette couche et sa porosité. La densité optimale du Pt obtenue est de 0.24 mg/cm^2 produisant un courant maximum de 0.39 A/cm^2 . Leur analyse numérique a montré que la

performance de la couche active est beaucoup plus sensible à l'épaisseur que les trois autres paramètres. Selon les auteurs, une attention particulière devrait donc être accordée à une conception de type couche mince de la couche active afin d'éviter une chute importante de la densité de courant. En outre, en modifiant l'épaisseur et la quantité de platine, la couche active peut atteindre de meilleures performances contrairement aux autres paires de paramètres. Cependant, l'effet de la présence d'eau n'a pas été pris en compte dans cette étude.

Rao et Rengaswamy [3] ont développé un modèle d'agglomérat de la couche active basé sur deux formulations différentes d'optimisation dans l'objectif de réduire au minimum la quantité de platine et de maximiser le courant généré. Une troisième formulation a été également présentée, dans laquelle le courant est optimisé simultanément pour tous les points courant-tension. Cette étude a démontré la possibilité de diminuer la quantité de platine utilisée tout en sacrifiant la performance de la pile pour un certain intervalle de tension de fonctionnement.

Secanell et al. [4, 5] ont utilisé un modèle cathodique macro homogène bidimensionnel et un modèle d'électrode cathodique agglomérée à travers un canal pour obtenir la densité de platine dans la couche active ainsi que les proportions de Nafion et de platine dans le carbone et la porosité de la couche de diffusion permettant de maximiser la densité de courant de la pile à une tension de 0.6 V. Leurs résultats ont conduit à la conclusion qu'une amélioration considérable des performances de la pile à combustible pourrait être obtenue en augmentant le rapport en masse de platine sur le support du catalyseur.

Zhang et al. [6] ont proposé des valeurs optimisées de la porosité, de la perméabilité et de l'épaisseur des couches de diffusion des gaz au niveau de l'anode et de la cathode ainsi que la stœchiométrie des gaz d'entrée afin de réduire au minimum la surtension cathodique à une tension de cellule de 0.6 V. Le modèle mathématique qu'ils ont proposé est un modèle tridimensionnel stationnaire où les phénomènes de transport de masse, de quantité de mouvement et de chaleur sont considérés, en couplage avec les réactions électrochimiques ayant lieu au niveau des électrodes. Ils ont minimisé la chute de tension au niveau de la cathode, dans le but de créer une couche de catalyseur cathodique plus active et augmenter le rendement de la pile. Leurs résultats ont montré qu'à la tension

nominale de 0.6 V, la distribution de la densité de courant dans la cathode est plus uniforme.

Outre les méthodes numériques, la voie expérimentale a permis une avancée significative dans le développement de couches actives à faible quantité de platine [7-12]. Deux grandes approches peuvent être distinguées dans la littérature. La première consiste à l'exploitation de catalyseurs non nobles et la deuxième consiste à la réduction de la quantité de platine à travers l'usage de supports non précieux [13]. Les alliages de platine ont permis une percée significative dans l'obtention de performances compétitives à coût réduit de la pile de type PEM [13]. Cependant l'usage de ce type d'alliages reste limité par leur durée de vie trop courte [13].

Les caractéristiques exigeantes de la pile de type PEM pour obtenir une haute conductivité électrique et une stabilité chimique tout en assurant un faible coût de conception a conduit alors à l'usage de carbone comme support et du platine comme catalyseur, plus particulièrement avec le développement de nouveaux procédés de fabrication de la couche active [14, 15]. La tendance actuelle est orientée vers les couches actives minces car elles permettent une nette amélioration de la performance de la pile. La Figure 1.2 présente la quantité totale de platine utilisée dans les piles de type PEM depuis 2006 et les perspectives pour 2015 tandis que la Figure 1.3 résume les principaux efforts consentis dans ces dernières décennies dans la littérature concernant l'utilisation de faible quantité de platine à l'anode et à la cathode.

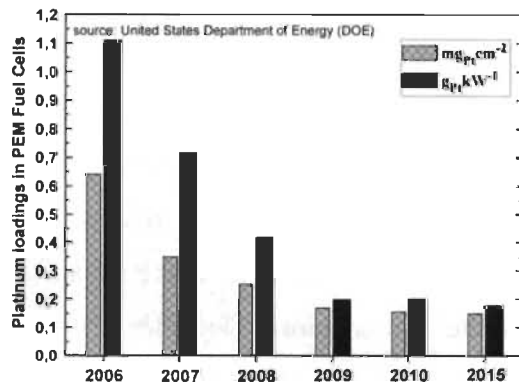


Figure 1.2. Quantité totale du platine aux électrodes d'une PEMFC en mg/cm² et g/kW[16].

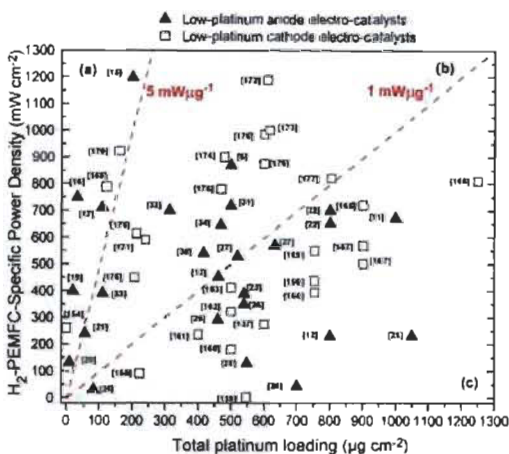


Figure 1.3. Résultats de fonctionnement d'une pile de type PEM à hydrogène: densité de puissance maximale (mW/ cm²) en fonction de la charge totale (anode+cathode) de Pt en μg/cm² [16].

1.3. Synthèse et objectif de la thèse

À partir de cette revue de littérature, il est clair que le problème de réduction de la quantité de platine utilisée dans les électrodes de la pile de type PEM est un point commun sur lequel se focalisent les efforts de recherche. Dans les travaux cités dans cette section, calculs numériques et études expérimentales sont couplés pour atteindre cet objectif. La conclusion commune qui en sort est que la réduction de l'épaisseur de la couche active est un élément clé pour optimiser le fonctionnement de la pile. Ainsi, nous allons aborder le même problème au niveau de l'électrode cathodique de la pile de type PEM mais cette fois en étudiant des configurations de la cathode en utilisant des distributions de platine à structure multicouche. La technique de pulvérisation sous vide sera utilisée pour cette fin. À notre connaissance, une telle configuration de l'électrode cathodique n'a pas été étudiée auparavant. Un modèle mathématique sera également développé et résolu avec le logiciel de calcul commercial, Comsol Multiphysics 3.5a afin de décrire les différents phénomènes de transfert ayant lieu dans les différentes configurations conçus.

Références du chapitre 1

1. Djilali, N. and P.C. Sui, *Transport phenomena in fuel cells: from microscale to macroscale*. International Journal of Computational Fluid Dynamics, 2008. **22**(1): p. 115-133.
2. Song, D., et al., *Numerical optimization study of the catalyst layer of PEM fuel cell cathode*. Journal of Power Sources, 2004. **126**(1-2): p. 104-111.
3. Madhusudana Rao, R. and R. Rengaswamy, *Optimization Study of an Agglomerate Model for Platinum Reduction and Performance in PEM Fuel Cell Cathode*. Chemical Engineering Research and Design, 2006. **84**(10): p. 952-964.
4. Secanell, M., et al., *Numerical optimization of proton exchange membrane fuel cell cathodes*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(7): p. 2668-2682.
5. Secanell, M., et al., *Multi-variable optimization of PEMFC cathodes using an agglomerate model*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(22): p. 6318-6337.
6. Zhang, Z., et al., *Optimizing the Performance of a Single PEM Fuel Cell*. Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2008. **5**(3): p. 031007-9.
7. Wilson, M.S. and S. Gottesfeld, *High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1992. **139**(2): p. L28-L30.
8. M.S. Wilson, J.A.V.a.S.G., *High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells*. Electrochim. Acta, 1995(40): p. 355.
9. Kumar, G.S., M. Raja, and S. Parthasarathy, *High performance electrodes with very low platinum loading for polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(3): p. 285-290.
10. Su, H.-N., et al., *High performance membrane electrode assembly with ultra-low platinum loading prepared by a novel multi catalyst layer technique*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(19): p. 10430-10436.
11. Hirano, S., J. Kim, and S. Srinivasan, *High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes*. Electrochimica Acta, 1997. **42**(10): p. 1587-1593.
12. Wilson, M.S., J.A. Valerio, and S. Gottesfeld, *Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(3): p. 355-363.
13. Yu, X. and S. Ye, *Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst*. Journal of Power Sources, 2007. **172**(1): p. 133-144.
14. Ramasamy, R.P., *FUEL CELLS - PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS | Membrane-Electrode Assemblies*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, x00Fc and G. rgen, Editors. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 787-805.
15. Litster, S. and G. McLean, *PEM fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources, 2004. **130**(1-2): p. 61-76.

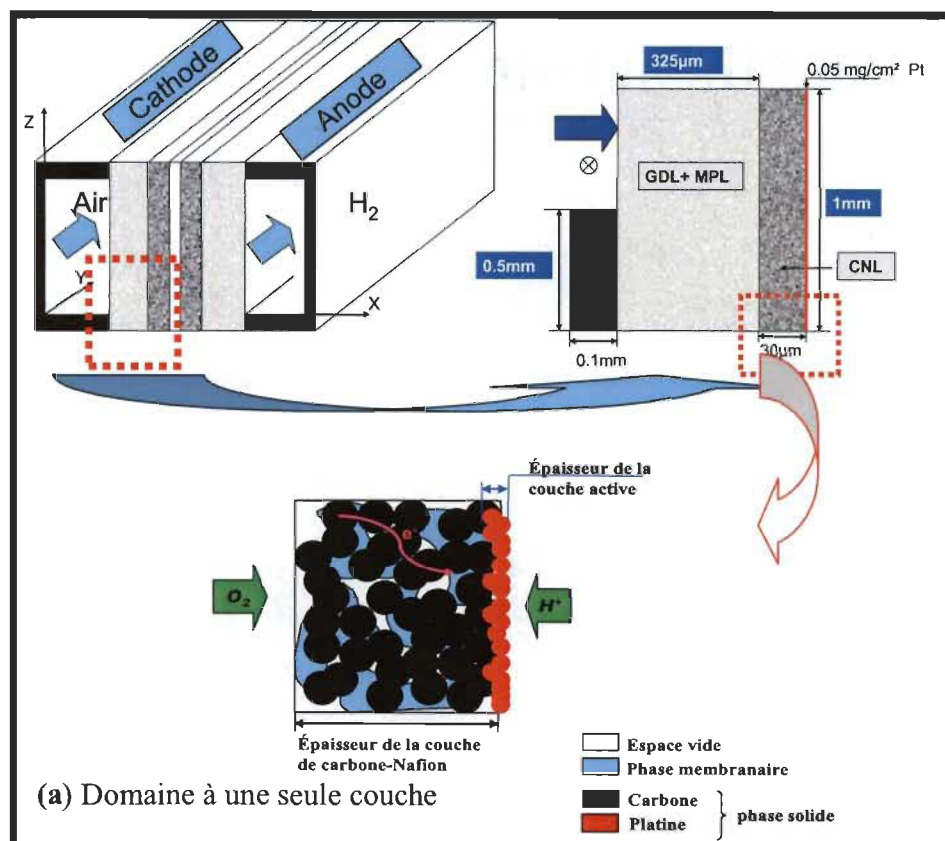
16. Brouzgou, A., S.Q. Song, and P. Tsiakaras, *Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **127**(0): p. 371-388.

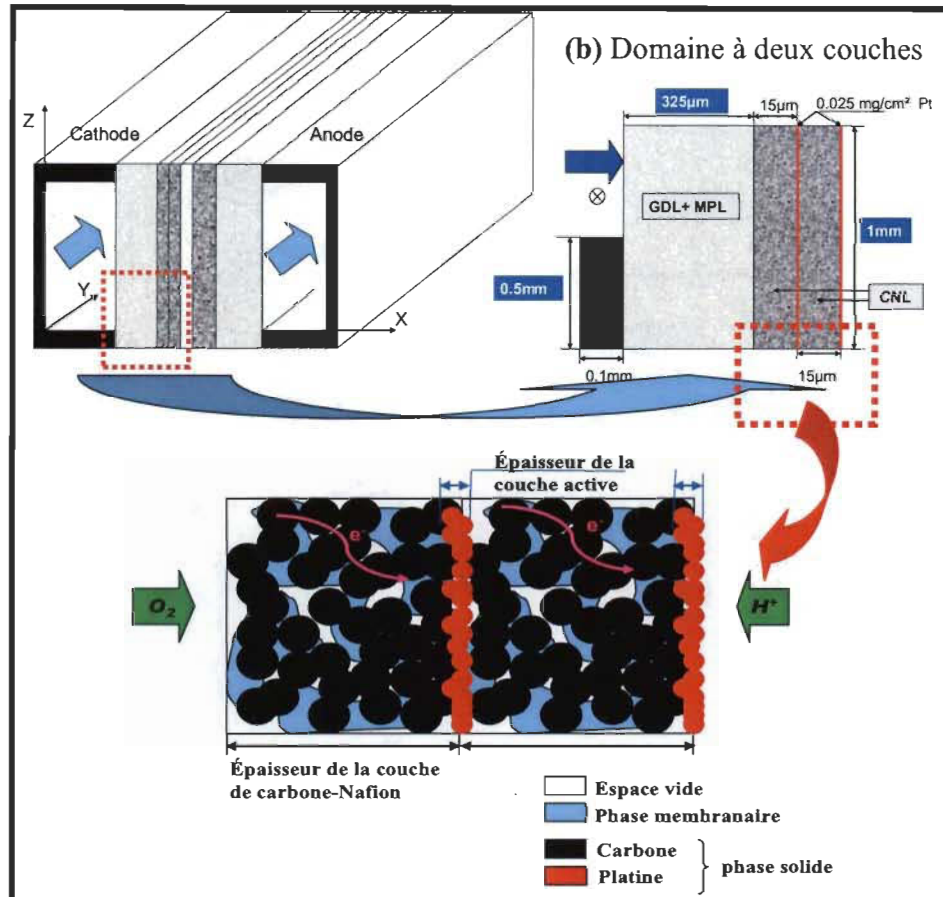
2. Étude théorique

2.1. Approche du modèle numérique

Afin d'améliorer les performances de la pile à combustible de type PEM tout en utilisant une faible quantité de platine (Pt) dans l'électrode cathodique, nous avons développé un modèle mathématique permettant de décrire les phénomènes de transport à ayant lieu au niveau de la cathode et ceci pour différentes structures de couches développées. Dans cette partie, nous mettons en évidence l'étude numérique des trois configurations de la cathode correspondant respectivement à une couche, deux couches et trois couches de Pt. Le modèle mathématique est résolu en 2-D afin de prendre en compte des phénomènes physiques ayant lieu sur l'axe perpendiculaire à la membrane de la pile et leurs distributions en surface. Les résultats issus de la résolution numérique de ce modèle mathématique nous permettront ainsi une bonne compréhension du fonctionnement interne de la pile (effets physiques) et son optimisation dépendamment des de conditions de fonctionnement imposées.

La constitution du modèle passe par une décomposition de la pile en ses différents éléments. Les dimensions des différentes couches sont représentées dans la figure 2.1. (a)-(c).





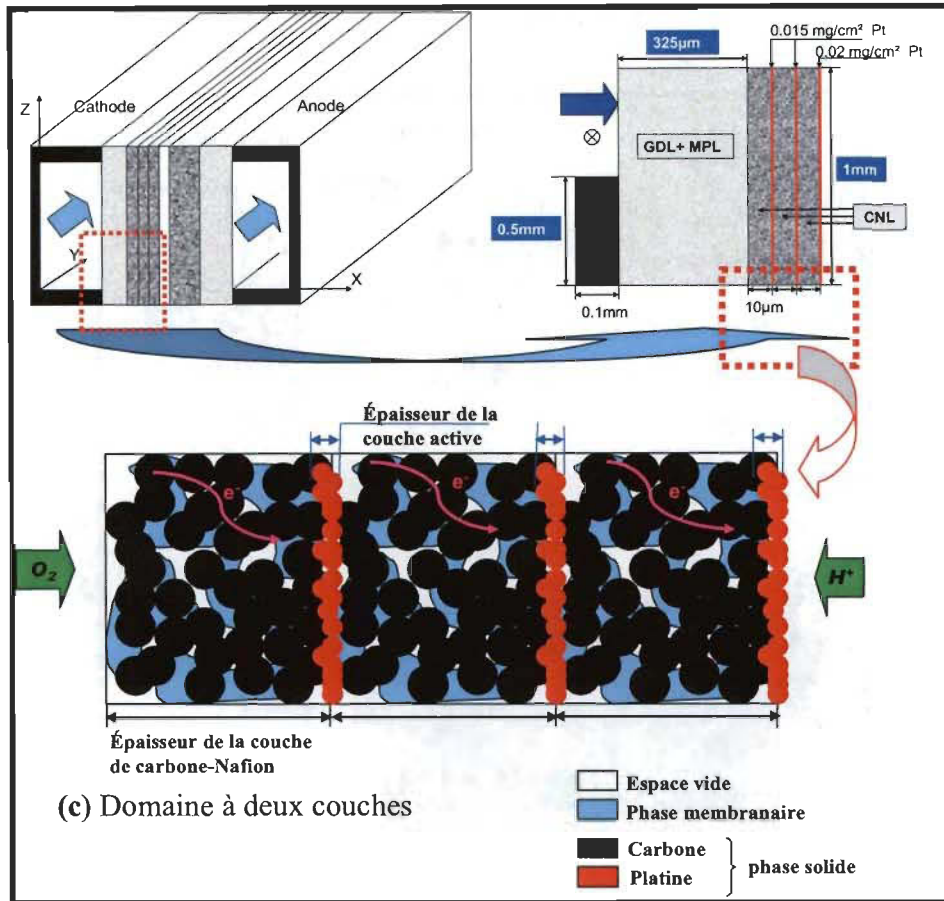


Figure 2.1. Domaines de modélisation (a) une seule couche, (b) deux couches et (c) trois couches.

Le domaine de modélisation à une couche est composé d'une couche de diffusion des gaz (GDL), d'une couche microporeuse (MPL) et d'une couche de carbone-Nafion (CN) contenant du platine à sa surface. Les domaines de modélisation de deux et trois couches sont composés des mêmes éléments précédents mais contiennent respectivement deux couches et trois couches alternées de CN et de platine, comme l'explique la figure 2.1. (a)-(c). La différence entre ces trois domaines étant le nombre de couches de CN+Pt.

2.2. Hypothèses

La modélisation des phénomènes physiques ayant lieu au niveau de l'électrode cathodique nécessite la connaissance d'un très grand nombre de paramètres tels que les propriétés des matériaux utilisés et des gaz entrants dans la pile, ainsi que leurs variations en fonction du temps et de l'espace. Par conséquent, un certain nombre d'hypothèses doit

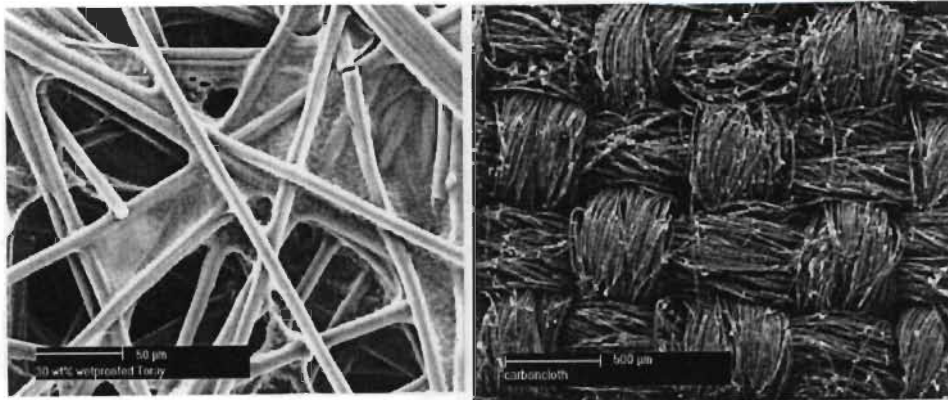
être adopté pour résoudre le modèle mathématique dans un temps raisonnable sans trop perdre d'information sur les phénomènes physiques ayant lieu au cours du fonctionnement de la pile. Ainsi, le modèle mathématique sera résolu en supposant que :

- a. les phénomènes de transfert ont lieu dans un régime stationnaire,
- b. les fluides sont incompressibles et leurs propriétés physiques sont constantes (viscosité, masse volumique, tension de surface, etc),
- c. les phénomènes thermiques sont négligeables à cause des dimensions très petites.
- d. le modèle d'interface réactionnelle peut être utilisé puisque les couches de réaction sont extrêmement minces. Nous supposons une continuité à l'interface entre chaque domaine,
- e. Le mélange de gaz est supposé idéal.

2.3. Couches de diffusion

2.3.1. Description de la couche de diffusion

Considérée comme un milieu poreux, la couche de diffusion dans la PEMFC est la zone intermédiaire entre le canal et la couche de réaction. D'une épaisseur comprise dans la gamme de 100 à 500 μm , sa structure fibreuse est généralement hydrophobe pour faciliter l'évacuation de l'eau liquide produite [1], [2]. Elle assure la diffusion des réactifs vers les sites de réaction, le transport de l'eau soit vers la membrane pour son hydratation, soit des sites de réaction vers le canal pour réduire les phénomènes de noyage. En outre, elle permet également l'évacuation de la chaleur, produite vers le milieu extérieur et le déplacement des électrons vers le collecteur ou vers les sites de réaction. Sa caractérisation physique a fait l'objet de nombreuses études afin d'optimiser ses propriétés physiques pour une bonne circulation des gaz, de l'eau liquide, des électrons et de la chaleur [1-4]. Généralement, elle est en tissu de carbone ou en fibre de carbone. La figure 2.2 présente des images de ces deux types de GDL obtenues à partir du microscope électronique à balayage (SEM).



(a) SEM of Toray Paper GDL

(b) SEM of Carbon Cloth GDL

Figure 2.2. Images de deux types de GDL obtenues à partir du microscope électronique à balayage (SEM) (a) Papier de carbone et (b) tissu de carbone [1].

Dans notre étude, nous avons considéré la couche de diffusion (GDL) comme un milieu hydrophobe. Ses caractéristiques géométriques sont représentées dans la figure 2.1. (a)-(c).

2.3.2. Description de la MPL

La MPL est une structure poreuse composée essentiellement de poudre noire de carbone et d'un agent hydrophobique, généralement du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Elle a pour rôle d'accroître l'utilisation du catalyseur en facilitant l'évacuation de l'eau produite à la cathode et à l'anode afin d'éviter au mieux les phénomènes de noyage. En outre, elle permet de réduire la résistance de contact entre la couche de catalyseur et le substrat macroporeux de carbone par formation d'une couche plane et uniforme qui n'est pas perméable aux particules du catalyseur. En somme, la MPL améliore la gestion de l'eau dans l'assemblage membrane-électrodes (MEA) et donc la performance globale de la PEMFC. Dans le cadre de notre étude, la MPL a une dimension de 25 µm pour respecter la caractéristique expérimentale (Voir figure 2.1. (a)-(c)).

2.3.3. Description de la couche active

Lieu de réaction d'oxydoréduction, la couche active dans cette nouvelle électrode a une structure constituée de l'alternance de couches CN+Pt pour la configuration à une seule couche, CN+Pt+CN+Pt pour celle à deux couches et finalement CN+Pt+CN+Pt+CN+Pt pour celle à trois couches comme le montre la figure 2.3, afin de lui conférer une grande surface active et une bonne diffusion des espèces. Le platine de la

couche active n'est pas aggloméré au carbone. La couche garde les mêmes fonctions que celles des couches actives conventionnelles : transport des réactifs, des protons, des électrons, de l'eau et de la chaleur. Les caractéristiques géométriques des trois couches actives considérées dans cette étude sont données dans la figure 2.1. (a)-(c). La couche active conventionnelle est une couche composite complexe de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, composée généralement d'ionomères et de particules de platine fixées sur du carbone formant des structures d'agglomérats nanoporeux entourés de micropores ($\sim 1\ \mu\text{m}$) [4]. Les figures 2.3 et 2.4 ci-dessous nous montre des images comparatives des deux types de couches actives.

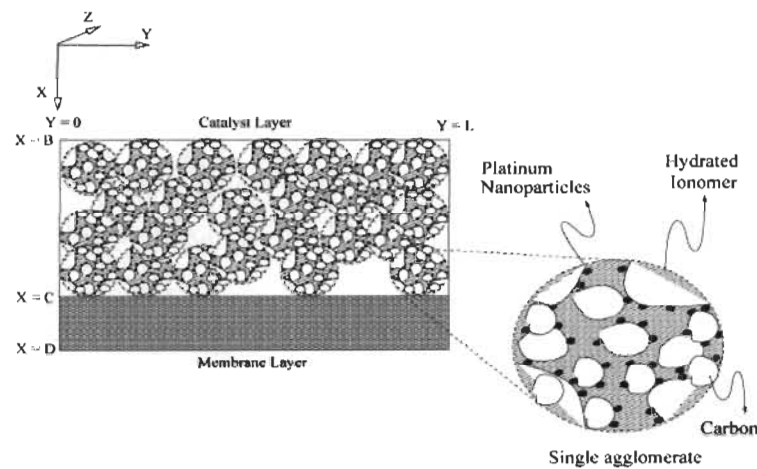


Figure 2.3. Schéma de la couche catalytique d'une MEA standard et des agglomérats sphériques [4].

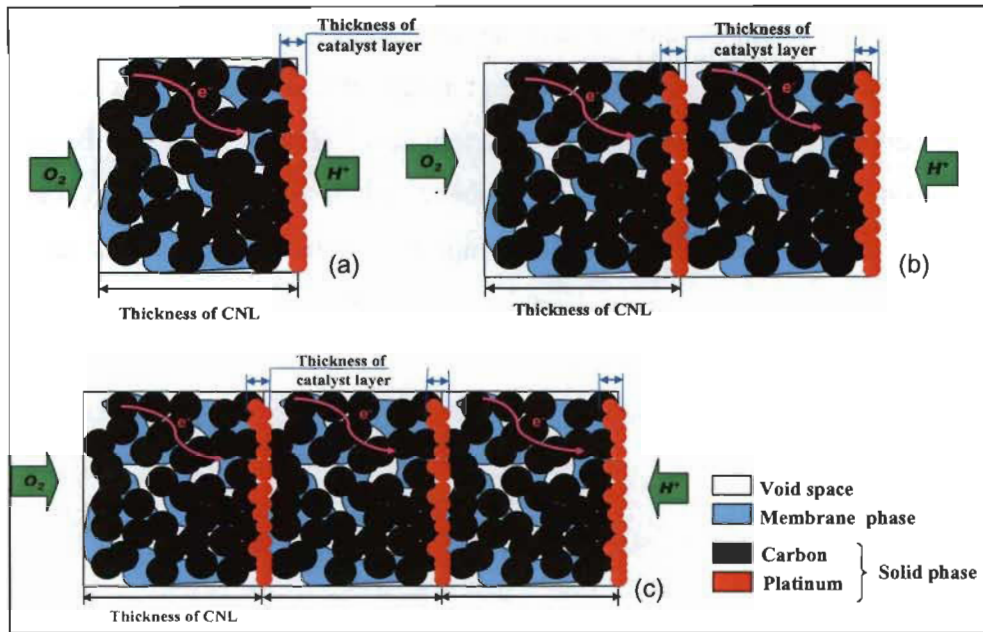


Figure 2.4. Structure de la couche active des modèles étudiés : (a) Modèle à une couche de Pt et de CN, (b) modèle deux à couches Pt et CN et (c) modèle à trois couches de Pt et de CN.

2.4. Équations des modèles et conditions aux limites

2.4.1. Propriétés des milieux poreux

La description des propriétés physiques des gaz et de l'eau liquide passe nécessairement par la connaissance de certaines propriétés du milieu poreux qu'ils traversent telles que sa porosité, sa perméabilité et sa conductivité. La fraction volumique d'un milieu poreux est notée ε_v tandis que la fraction volumique du matériau conducteur est ε_s . La relation entre ces deux phases s'écrit comme suite :

$$\varepsilon_v + \varepsilon_s = 1 \quad (2.1)$$

Pour une structure poreuse comme la couche active (CA), il faut tenir compte de la fraction volumique de l'ionomère ε_N . Elle représente le volume de couche catalytique occupé par l'électrolyte polymère qui est généralement du Nafion. La relation s'écrit alors :

$$\varepsilon_v + \varepsilon_N + \varepsilon_s = 1 \quad (2.2)$$

Lorsque le volume admissible au gaz est réduit à cause de la présence de l'eau dans le milieu poreux, le volume des gaz diminue d'un facteur $1-S$ où S représente la saturation et caractérise la portion d'eau présente dans les pores. Sa valeur est comprise entre 0 et 1. La porosité dite effective du gaz noté ε_v^{eff} s'écrit :

$$\varepsilon_v^{eff} = (1-S)\varepsilon_v \quad (2.3)$$

La perméabilité absolue K_0 (m²) du milieu poreux caractérise la capacité d'un fluide à le traverser. La relation empirique de Kozeny-Carman est utilisée pour estimer la perméabilité absolue K_0 [5];

$$K_0 = \frac{\varepsilon^3 d_f^2}{16k_K(1-\varepsilon)^2} \quad (2.4)$$

où k_K est la constante de Kozeny. Pour des couches fibreuses ($0.5 < \varepsilon < 0.7$), cette constante prend la valeur de 6. En présence de l'eau, elle prend l'appellation de perméabilité effective et devient K_{gdl}^{eff} (m²): Elle est généralement liée à la perméabilité relative des phases liquide et gazeuse, à savoir, K_{rl} et K_{rg} conduisant à la formulation suivante [6-8]:

$$K^{eff} \begin{cases} K_{rg} K_0 = (1-S)^3 K_0 \\ K_{rl} K_0 = S^3 K_0 \end{cases} \quad (2.5)$$

Les milieux poreux ont en général une structure qui entrave la diffusion des espèces vers les sites de réaction. D'autre part, la présence de l'eau liquide produite par la condensation de vapeur d'eau saturante ou par la réaction chimique réduit considérablement le volume des pores nécessaire à la diffusion des espèces et modifie le chemin de diffusion. Pour tenir compte de ces blocages, le coefficient de diffusion est donc modifié et prend le nom de coefficient de diffusion effective ou efficace noté $D_{i,m}^{eff}$. Selon la morphologie du milieu et la nature de l'espèce, elle s'écrit sous différentes formulations dont l'expression générale est :

$$D_{i,m}^{eff} = D_{i,m} f(\varepsilon) g(s) \quad (2.6)$$

Plusieurs corrélations basées sur la théorie du milieu effective existent dans la littérature. Pour des paquets de particules sphériques, le coefficient de diffusion effectif est donné sous la forme suivante [6]:

$$D_{i,m}^{eff} = D_{i,m} f(\varepsilon) f(s) = D_{i,m} \varepsilon^{1.5} g(s) \quad (2.7)$$

La saturation liquide est généralement modélisée par la fonction normalisée $g(s)$:

$$g(s) = (1-s)^m \quad (2.8)$$

Si la structure du pore ne change pas avec la saturation en eau, $m = 1.5$ [6].

D'une manière générale, le coefficient de diffusion binaire noté D_{ij} (m^2/s) dans la théorie cinétique des gaz s'exprime de la manière suivante :

$$D_{ij} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{ci} T_{cj}}} \right)^b (p_{ci} p_{cj})^{1/3} (T_{ci} T_{cj})^{5/12} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \frac{1}{p} \quad (2.9)$$

L'indice c représente la valeur critique de la composante correspondante et les paramètres a et b sont les constantes empiriques pour le mélange considéré. Comme nous le constatons, le coefficient de diffusion binaire est proportionnel à la température T (K) élevé à une puissance b et inversement proportionnel à la pression p (Pas) et à la moyenne harmonique de la masse molaire moléculaire des espèces i et j . Lorsque le nombre des espèces est supérieur à deux, le coefficient de diffusion devient alors un coefficient de diffusion dans un mélange. La notation appropriée pour le coefficient de diffusion d'une espèce i dans un mélange considéré est $D_{i,m}$. Sa formulation mathématique s'écrit alors pour N espèces :

$$D_{i,m} = (1-x_i) \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{x_j}{D_{i,j}} \right)^{-1} \quad (2.10)$$

Dans cette expression la diffusivité $D_{i,m}$ (m^2/s) de l'espèce i dans le mélange m est reliée aux fractions molaires (x_i et x_j) des espèces et au coefficient de diffusion binaire $D_{i,j}$.

L'un des paramètres importants d'une pile est la surface active effective A_c^{eff} (cm^2/cm^3). Elle représente la surface active totale disponible pour la réaction de réduction de l'oxygène par unité de volume de couche catalytique. Ce paramètre est relié à la

densité du platine, m_{Pt} , à l'épaisseur de la couche active, L et à la proportion de platine dans le carbone. Pour tenir compte de cette dépendance, sa formulation s'écrit [9]:

$$A_c^{eff} = A_0 \frac{m_{Pt}}{L} \quad (2.11)$$

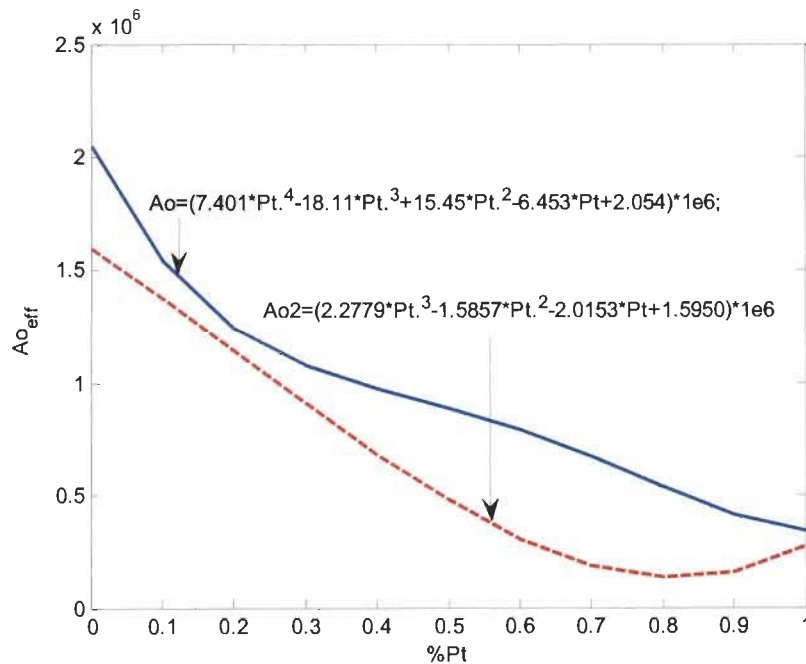
où A_0 (cm²/g) est l'aire de la surface totale par unité de masse de particule du catalyseur. Cette valeur dépend de la taille des particules de platine et de la teneur des particules de platine présentes dans la couche catalytique. Son expression en terme de contenu de platine basé sur une analyse empirique est donnée par :

$$A_0 = [2.2779(Pt/C)^3 - 1.5857(Pt/C)^2 - 2.0153(Pt/C) + 1.5950] \times 10^6 \quad (2.12)$$

dans la référence [9], ou sous la forme

$$A_0 = [7.401(Pt/C)^4 - 18.11(Pt/C)^3 + 15.45(Pt/C)^2 - 6.453(Pt/C) + 2.054] \times 10^6 \quad (2.13)$$

dans [7], qui est une spécification pour la poudre de gamme *c-1*: *Hp platinum on Vulcan XC-72* de l'entreprise E-Tek. Une représentation des deux expressions sur le même graphique permet de mettre en évidence les domaines de convergence des deux coefficients (Figure 2.5).



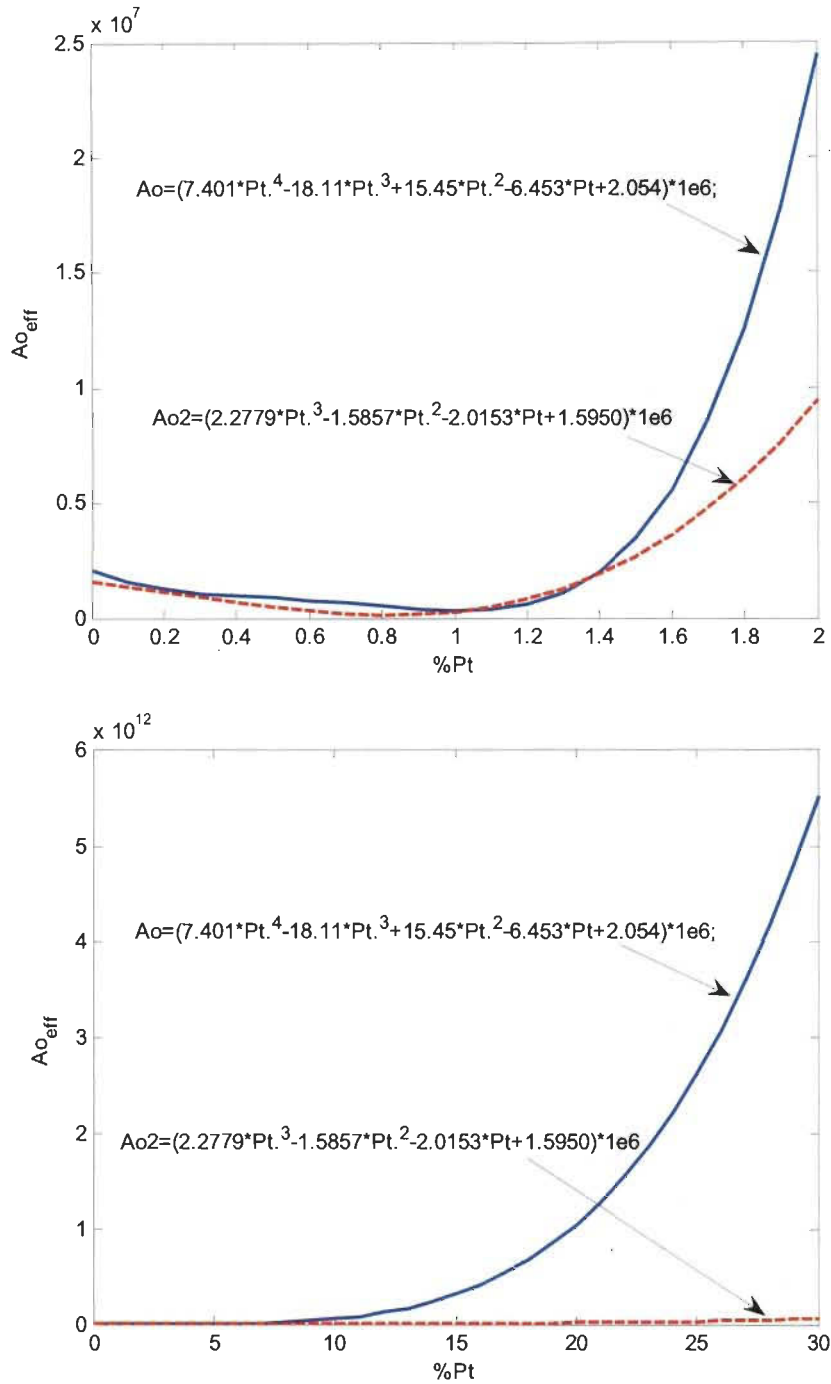


Figure 2.5. Courbes comparatives des deux formulations A_0 .

La diffusion des espèces gazeuses dans le milieu poreux, la réaction électrochimique entre l'oxygène et l'hydrogène dans la couche catalytique cathodique, la migration des protons de l'anode à la cathode et la condensation de la vapeur d'eau dans le milieu

poreux sont les processus majeurs qui engendrent le mouvement d'eau liquide à l'intérieur des pores. Lorsque celle-ci est présente dans le milieu poreux, son transport dans l'électrode poreuse est induit par la force capillaire et la force de cisaillement de l'écoulement des gaz. La distribution de l'eau dans la couche poreuse de diffusion capillaire est contrôlée par la condensation (micro gouttelette) et par l'écoulement capillaire de la phase liquide (macro gouttelette) [5]. Les processus de condensation et d'évaporation sont approximés par un terme source dans l'équation de conservation de l'eau liquide (Voir équation 2.42). Celle engendrée par la pression capillaire qui caractérise l'interaction entre le gaz et le liquide est reliée à la vitesse par son gradient comme dans les écoulements ordinaire. La fonction de J-Leverett est généralement utilisée pour relier la pression capillaire à la saturation.

Pour un milieu hydrophobe ($\theta_c > 90^\circ$), elle s'écrit :

$$\begin{aligned} p_c &= p_{l,H_2O} - p_g = \frac{\sigma \cos \theta_c}{(K_0 / \varepsilon)^{1/2}} J(S) \\ &= \frac{\sigma \cos \theta_c}{(K / \varepsilon)^{1/2}} \left[1.417 S - 2.120 S^2 + 1.263 S^3 \right] \end{aligned} \quad (2.14)$$

Pour un milieu hydrophile ($\theta_c < 90^\circ$), nous avons :

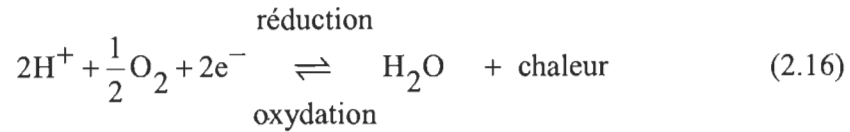
$$p_c = \frac{\sigma \cos \theta_c}{(K / \varepsilon)^{1/2}} \left[1.417(1-S) - 2.120(1-S)^2 + 1.263(1-S)^3 \right] \quad (2.15)$$

où σ (Nm^{-1}) est la tension de surface de l'eau et θ_c est l'angle de contact d'une goutte d'eau avec la paroi du pore. L'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Nous pouvons ainsi déduire le caractère hydrophile ($\theta_c > 90$) ou hydrophobe ($\theta_c < 90$) d'une surface. Un plus grand angle de contact est préféré pour un transport plus efficace de l'eau liquide dans la couche de diffusion [5].

Les paramètres présentés dans ce paragraphe ne seront plus illustrés pour les autres milieux de diffusion puisque la formulation reste la même. Une notation indicielle permettra de les distinguer dans les différents milieux de diffusion considérés : *gdl* pour la couche de diffusion des gaz, *MPL* pour «Micro porous layer» et *CN* pour le milieu de diffusion (Carbone + Nafion).

2.4.2. Équations des modèles et conditions aux limites

La réaction chimique qui a lieu à la cathode est :



La tension à vide traduisant la transformation de toute l'énergie libre standard ΔG^0 en énergie électrique est donnée par l'équation de Nernst :

$$E_{\text{rev}}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (2.17)$$

où n est le nombre d'électrons échangés ($n=2$ dans la réaction concernée) et F représente le nombre de Faraday. Lorsqu'un courant électrique est appliqué, la réaction d'oxydoréduction s'éloigne alors du point d'équilibre et la tension aux bornes ne correspond plus à la tension à vide. La dépendance de la tension réversible avec la pression à température constante est :

$$E_{\text{rev}} = E_{\text{rev}}^0 + \frac{\Delta S}{2F}(T - T^0) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} (p_{\text{O}_2})^{1/2}}{(p^0)^{3/2}} \right) \quad (2.18)$$

Nous pouvons exprimer les pressions partielles de l'hydrogène et de l'oxygène en fonction de la pression totale et de leurs fractions molaires tels que $p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} \cdot p$ et $p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot p$. L'équation (2.18) devient alors :

$$E_{T,p}^0 = 1.229 - 8.456 \times 10^{-4} (T - 298.15) + \frac{RT}{nF} \left[\ln(p_{\text{H}_2}) + \frac{1}{2} \ln(x_{\text{O}_2} p_g) \right] \quad (2.19)$$

C'est cette forme qui a été retenue pour le modèle car elle permet d'obtenir directement la contribution des espèces.

Pour la pile de type PEM, un rapide regard sur la courbe de polarisation montre que la chute de tension est essentiellement due aux pertes par activation, ohmique et à la limitation de transfert de masse. La perte par activation est une propriété cinétique et elle dépend de la distribution du platine/carbone et son activité catalytique. Les pertes ohmiques sont directement liées à la conductivité protonique de la membrane et la conductivité électronique du collecteur de courant. Les limitations de transfert de masse sont causées par l'incapacité des réactifs à suivre la demande imposée par la réaction

électrochimique. Il est admis que la cathode d'une PEMFC est l'élément limitant la performance en raison de la cinétique lente de la réaction de réduction de l'oxygène et aux limitations de transfert de masse causées par l'eau liquide générée par cette réaction ainsi que le flux électro-osmotique et les phénomènes de condensation.

2.4.2.1. Densité de courant

Lorsque l'électrode est soumise à un courant, l'équilibre est rompu. La différence de potentiel entre la tension hors équilibre et la tension d'équilibre d'une électrode est appelée surtension d'activation

$$\eta = \varphi - \varphi_0 \quad (2.20)$$

Dans cette expression, φ_0 est le potentiel à vide des réactions et φ le potentiel hors d'équilibre. La surtension η est négative à cause de la nature de la réaction. Dans la PEMFC, l'expression de la surtension cathodique est donnée par la formulation suivante :

$$\eta_c = \Phi_{elec} - \Phi_{ion} - \varphi_0 \quad (2.21)$$

où Φ_{elec} et Φ_{ion} sont respectivement les potentiels de la phase solide et de la phase membranaire (ou respectivement les potentiels électriques dans les conducteurs électriques et ioniques). Le courant cathodique s'écrit alors selon l'équation de Butler-Volmer comme suit:

$$j_c = -(1-S) A_c^{eff} i_{o,c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}^{Naf}}{C_{O_2}^{ref}} \right)^{1/2} \left[\exp\left(\frac{(1-\beta)F}{RT} \eta_c \right) - \exp\left(-\frac{\beta F}{RT} \eta_c \right) \right] \quad (2.22)$$

Dans l'équations 2.22, A , i_0 , C_{H_2} , $C_{O_2}^{Naf}$, $\alpha = 1 - \beta$, β , F et η représentent respectivement la surface active, la densité de courant d'échange, la concentration d'oxygène dissous dans le Nafion, le coefficient de transfert anodique, le coefficient de transfert cathodique, la constante de Faraday et la surtension. Les indices *eff*, *a*, *ref* et *c* signifient respectivement *efficace*, *anode*, *référence* et *cathode*. La concentration d'oxygène dissous dans le Nafion et participant à la réaction à la cathode est obtenue par la loi d'Henry :

$$C_{O_2}^{Naf} = \frac{x_{O_2} P}{H_{O_2, N}} \quad (2.23)$$

où

$$H_{O_2,N} = RT \cdot \exp(14.1 - 666/T) \quad (2.24)$$

La densité de courant d'échange de référence cathodique $i_{o,c}^{ref}$ est donnée par [6] :

$$i_{o,c}^{ref} = 10^{(3.507 - 4001/T)} \quad (2.25)$$

Pour des surtensions cathodiques élevées $|\eta_c| \gg RT/(\beta F)$ et des surtensions anodiques très faibles $\eta_a \ll RT/(\alpha F)$, un développement limité au premier ordre de l'équation 2.22 permet d'aboutir à l'approximation dite de Tafel :

$$j_{c_i} = (1-S) A_c^{eff} i_{o,c}^{ref} \left(\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}^{ref}} \right) \exp\left(-\frac{\beta}{RT} F \cdot \eta_c \right) \quad (2.26)$$

Cette dernière formulation est celle que nous allons utiliser dans nos modèles. Le sous-indice i correspond à la couche considérée. Il découle de cette formulation l'ensemble des équations qui caractérisent les trois modèles : l'équation de conservation des espèces, l'équation de Darcy, l'équation de la saturation de l'eau liquide et l'équation de conservation de la charge.

2.4.2.2. L'équation de conservation des espèces

L'écoulement dans les couches poreuses est caractérisé par la prise en compte des propriétés physiques du milieu poreux traversé (la porosité, la perméabilité, la conductivité etc..). Le mouvement des espèces est décrit par deux écoulements de phase : la phase liquide et la phase gazeuse. L'étude du transport des gaz et des phases liquides est faite séparément. À l'état stationnaire le transport d'un mélange de gaz multiples i (i correspond à l'une des espèces O_2 , N_2 , ou H_2O) à travers un milieu poreux est généralement décrit par les équations de Maxwell-Stefan [10-12].

$$\nabla \cdot \left(\omega_i \rho u - \rho \omega_i \sum_{j=1}^k D_{i,j}^{eff} \left(\frac{M}{M_j} \left(\nabla \omega_j + \omega_j \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p}{p} \right) \right) = R_i \quad (2.27)$$

où ω_i est la fraction massique des espèces i , $D_{i,j}^{eff}$ est le coefficient de diffusion effectif (m^2/s), ρ est la densité du fluide (kg/m^3), p la pression (Pa), R_i représente le terme source pour l'espèce i ($kg/m^3 \cdot s$) et x_j est la fraction molaire de l'espèce j . La masse molaire moyenne est donnée par:

$$M = \sum_{j=1}^k x_j M_j \quad (2.28)$$

où M_j est la masse molaire de l'espèce j . Les termes sources des espèces gazeuses s'écrivent:

$$R_i \begin{cases} R_{O_2} = -\frac{M_{O_2}}{4F} \nabla i_c \\ R_{H_2O(g)} = -(1-\beta)(2+4\alpha) \frac{M_{H_2O}}{4F} \nabla i_c \\ R_{N_2} = 0 \end{cases} \quad (2.29)$$

2.4.2.3. Équation de Darcy

Le domaine de modélisation étant considéré comme un milieu poreux homogène et isotrope parcouru par des écoulements à faible vitesse, l'équation de conservation de la quantité de mouvement de la phase gazeuse et de la phase liquide se réduit à la loi de Darcy:

$$u = -\frac{K_0 k_{rg}}{\mu_g} \nabla p_g \quad (2.30)$$

$$v = -\frac{K_0 k_{rl}}{\mu_w} \nabla p_l \quad (2.31)$$

où K_0 est la perméabilité absolue, $k_{rg} = (1-S)^3$ et $k_{rl} = S^3$ sont respectivement les perméabilités relatives de la phase gazeuse et de la phase liquide, μ_g et μ_w sont les viscosités dynamiques de la phase gazeuse et de la phase liquide et p_g et p_l représentent

les pressions partielles de la phase gazeuse et de la phase liquide. La viscosité dynamique de la phase liquide est fonction de la température et elle est introduite par l'équation:

$$\mu_w = 0.6612(T - 229)^{-1.562} \quad (2.32)$$

2.4.2.4. Équation de la saturation

Notre surface étant hydrophobe, la vitesse d'écoulement convective v_w de l'eau se déduit à partir de la loi de Darcy comme suit :

$$v_w = v = -\frac{K_0 k_{rl}}{\mu_w} \nabla p_l = -\frac{K_0 k_{rl}}{\mu_w} \nabla p_c \quad (2.33)$$

où μ_w est la viscosité de l'eau liquide dans le milieu poreux et p_c la pression capillaire.

L'équation précédente s'écrit alors en coordonnées vectorielles :

$$v_w = -\frac{K_0 k_{rl}}{\mu_w} \nabla p_c = -\frac{K_0 k_{rl}}{\mu_w} \left(\frac{\partial p_c}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial x} + \frac{\partial p_c}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial y} + \frac{\partial p_c}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial z} \right) \quad (2.34)$$

Le flux massique N_w de l'eau liquide est fonction de la pression capillaire et de la saturation. Il s'écrit [13]:

$$N_w = \rho_w v_w = \rho_w \left(-\frac{K_0}{\mu_w} \nabla p_c \right) = -\frac{\rho_w K_0 S^n}{\mu_w} \nabla p_c \quad (2.35)$$

En régime stationnaire, l'équation du flux d'eau massique local permettant d'obtenir la distribution de la saturation du liquide s'en déduit aisément comme suit :

$$\nabla N_w = -M_w R_w \quad (2.36)$$

où M_w et R_w sont respectivement la masse molaire moléculaire de l'eau liquide et le taux de transfert interfacique de l'eau (entre l'eau liquide et la vapeur d'eau). Le taux de transfert interfacique utilisé comme terme source de l'équation 2.36 permet de prendre en compte l'influence induite par les phénomènes de condensation ou d'évaporation. L'écriture explicite est:

$$R_w = \left[k_c \varepsilon (1-S) y_w \frac{P_w - P_w^{sat}}{RT} \right] \delta - \left[k_e \frac{\rho_w}{M_w} \varepsilon S (P_w^{sat} - P_w) \right] (1-\delta) \quad (2.37)$$

ou sous la forme

$$R_w = r_c \delta - r_e (1-\delta) \quad (2.38)$$

avec

$$\begin{cases} r_c = k_c \varepsilon (1-S) y_w \frac{P_w - P_w^{sat}}{RT} \\ r_e = k_e \frac{\rho_w}{M_w} \varepsilon S (P_w^{sat} - P_w) \end{cases} \quad (2.39)$$

Dans l'expression des équations (2.37) - (2.39), k_c et k_e sont respectivement les constantes de vitesse de condensation et d'évaporation, y_w , P_w et P_w^{sat} sont respectivement les fractions molaires des réactifs ou des produits, les pressions partielles et les pressions de saturation de la vapeur d'eau et δ est le paramètre de la fonction de commutation qui détermine s'il y a condensation ($P_w \geq P_w^{sat}$ et $\delta = 1$) ou évaporation dans le milieu poreux ($P_w < P_w^{sat}$ et $\delta = 0$).

2.4.2.5. Équation de conservation de charge

Les charges sont entraînées des régions où elles sont produites vers les régions où elles sont consommées. L'équation de conservation de charge permet d'établir la relation entre le transfert de masse et le transfert de charge. Dans la pile de type PEM, nous distinguons principalement la circulation de deux types de charges : les électrons et les protons. Comme dans la plupart des piles à combustible, le transport des ions est de loin plus difficile que celles des électrons à cause des résistances aux transports, entraînant ainsi des chutes ohmiques considérables. Afin de réduire ces pertes, les recherches ont prouvé la nécessité de réduire l'épaisseur des électrolytes et utilisation de matériaux à hautes conductivités (ionique, électrique). Le déplacement des ions et des protons est étroitement lié à la présence d'une force qui induit leur mouvement. Ceci s'explique dans la PEMFC par l'accumulation des protons et des électrons à l'anode et leurs consommations à la cathode suite aux réactions d'oxydation et de réduction qui ont lieu respectivement aux deux électrodes. L'accumulation/ l'appauvrissement des électrons aux deux électrodes

crée un gradient de potentiel qui entraîne le déplacement des électrons de l'anode à la cathode. Dans l'électrolyte, l'accumulation / appauvrissement des protons crée à la fois un gradient de potentiel et un gradient de concentration. Ces gradients couplés entraînent le transport des protons de l'anode vers la cathode. Tous obéissent à la formulation générale:

$$J_i = \sum_k M_{ik} F_k \quad (2.40)$$

où J_i représente le flux de l'espèce i , F_k est la force agissant sur l'espèce i et M_{ik} est le coefficient de couplage entre la force et le flux.

L'établissement des équations de conservation du proton et de l'électron passe par la connaissance du flux molaire par unité de surface et par unité de temps. Ce flux molaire que nous noterons $J(\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ est converti en flux de charge $j(\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ qui exprime la quantité de charge qui s'écoule par unité de surface et par unité de temps c'est-à-dire la densité de courant $j(\text{A}/\text{cm}^2)$. Cette loi, appelée loi de Faraday, est une loi quantitative reliant les nombres de moles des substances oxydantes et réductrices produites ou consommées à une électrode à la charge électrique transférée à travers la couche active où l'interface électrode-solution. La relation liant la densité de courant au flux molaire s'exprime comme suit:

$$j = z_i F J \quad (2.41)$$

où la quantité $z_i F$ représente le facteur de conversion du flux molaire au flux de charge.

z_i représente le nombre de charge transporté et $F(\text{C}/\text{mol})$ est la constante de Faraday.

Afin d'étudier la distribution du courant à travers chaque composante de la pile, nous avons recours à l'équation de conservation de charge

$$\nabla \cdot i = 0 \quad (2.42)$$

Les charges produites (protons et électrons) proviennent des espèces initialement neutres (molécules d'hydrogène). De ce fait, la neutralité des charges doit être conservée. La charge totale des ions et celle des protons est donc nulle :

$$\nabla \cdot i_{elec} + \nabla \cdot i_{ion} = 0 \quad (2.43)$$

$$\nabla \cdot i_{elec} = -\nabla \cdot i_{ion} = j \quad (2.44)$$

$$z_i F \nabla \cdot [\sigma_{ion}^{mi} \nabla \Phi_{ion}] = -z_i F \nabla \cdot [\sigma_{elec}^{mi} \nabla \Phi_{elec}] = j \quad (2.45)$$

où Φ_{ion} et Φ_{elec} sont respectivement les potentiels électriques dans les conducteurs ioniques et électriques, σ_{ion}^{mi} et σ_{elec}^{mi} sont les conductivités ionique et électrique respectives des protons et des électrons dans le milieu m_i considéré. Le couplage des équations (2.44) et (2.45) permet d'obtenir les équations suivantes pour différentes couches au niveau de la cathode:

$$\begin{cases} -z_i F \nabla \cdot [\sigma_{elec}^{mi} \nabla \Phi_{elec}] + \nabla \cdot i_{elec} = 0 \\ z_i F \nabla \cdot [\sigma_{ion}^{mi} \nabla \Phi_{ion}] + \nabla \cdot i_{ion} = 0 \end{cases} \quad (2.46)$$

où en tenant compte des termes effectifs de la conductivité sous la forme

$$\begin{cases} -z_i F \nabla \cdot [\sigma_{elec}^{eff} \nabla \Phi_{elec}] + \nabla \cdot i_{elec} = 0 \\ z_i F \nabla \cdot [\sigma_{ion}^{eff} \nabla \Phi_{ion}] + \nabla \cdot i_{ion} = 0 \end{cases} \quad (2.47)$$

Les conductivités protoniques et électroniques effectives σ_m^{eff} et σ_s^{eff} sont liés à la composition du matériau (fraction volumique de la phase solide et la fraction volumique de l'ionomère) selon la correction de Bruggeman comme suit :

$$\begin{cases} \sigma_m^{eff} = \sigma_m^{mi} (\epsilon_N^{mi})^{3/2} \\ \sigma_s^{eff} = \sigma_s^{mi} (\epsilon_s^{mi})^{3/2} \end{cases} \quad (2.48)$$

La conductivité Nafion dans les couches de carbone-Nafion est obtenue par calcul en se basant sur la corrélation empirique développée par Springer comme:

$$\sigma_m^{CN} = (5.139 \times 10^{-3} \lambda - 3.26 \times 10^{-3}) \exp \left(1238 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (2.49)$$

où la teneur en eau dans le Nafion est calculé à partir de :

$$\lambda = \begin{cases} 0.043+17.81 a_w-39.85(a_w)^2+36(a_w)^3 & (0 < a_w \leq 1) \\ 14+1.4(a_w-1) & (1 < a_w \leq 3) \\ 16.8 & (3 < a_w) \end{cases} \quad (2.50)$$

L'activité de l'eau qui quantifie l'humidité du Nafion est donné par :

$$a_w = \frac{p_w}{P_w^{sat}} = \frac{x_{H_2O} P_g}{P_w^{sat}} \quad (2.51)$$

où x_{H_2O} est la fraction molaire de la vapeur d'eau à l'intérieur du Nafion.

Le potentiel de la pile V_{cell} est obtenu en soustrayant la surtension d'activation et les pertes ohmiques ($R_{Ohmic} \cdot i_c$) du potentiel d'équilibre $E_{T,P}^0$:

$$V_{cell} = E_{T,P}^0 - \eta_c - \int_{mem} (i_{ave} / \sigma_m) dy \quad (2.52)$$

2.4.2.6. Paramètres initiaux et conditions aux limites

Les conditions aux limites pour les modèles une couche, deux couches, et trois couches sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Propriétés	Description
Géométrie	
300 (μm)	Épaisseur de la GDL
25 (μm)	Épaisseur de la MPL
Conditions opératoires	
$p_g (atm) = 2$	Pression des gaz
$T(K) = 353.15$	Température de la pile
$RH_{H_2O}^in = 80 \%$	Humidité relative
$X_{H_2O}^in = 0.18$	Fraction molaire initiale de l'eau
Propriétés physiques	
$m_{Pt} (mg cm^{-2}) = 0.05$	Quantité de platine par unité de surface
$\rho_{Pt} (g cm^{-3}) = 21.5$	Masse volumique du platine
$\rho_c (g cm^{-3}) = 2.0$	Masse volumique du carbone
$k_c = 100 s^{-1}$	Vitesse de condensation
$k_e = 0.1 Atm^{-1} .s^{-1}$	Vitesse d'évaporation
$K_{w0} = 7 \times 10^{-13} m^2$	Perméabilité absolue de l'eau
$\sigma = 0.0625 Nm^{-1}$	Tension de surface

Tableau 2.1. Paramètres de base utilisés dans la résolution du modèle mathématique.

Variables	Canal/GDL	GDL/MPL	MPL/CNL	CNL/CNL	CNL/MEM
O ₂	$\omega_{O_2}^{in} = 0.21 \cdot (1 - X_{H_2O}^{in}) M_{O_2} / M_g^{in}$	$-n \cdot N_{O_2}^{GDL} = -n \cdot N_{O_2}^{MPL}$	$-n \cdot N_{O_2}^{MPL} = -n \cdot N_{O_2}^{CNL}$	R_{O_2}	R_{O_2}
H ₂ O	$\omega_{H_2O}^{in} = X_{H_2O}^{in} M_w / M_g^{in}$	$-n \cdot N_{H_2O}^{GDL} = -n \cdot N_{H_2O}^{MPL}$	$-n \cdot N_{H_2O}^{MPL} = -n \cdot N_{H_2O}^{CNL}$	R_{H_2O}	R_{H_2O}
H ₂ O(l)	$s_0 = 0$	$-n \cdot N_w^{GDL} = -n \cdot N_w^{MPL}$	$-n \cdot N_w^{MPL} = -n \cdot N_w^{CNL}$	R_w	R_w
H+	-	-	-	$-n \cdot j_s = -i_c$	$-n \cdot j_s = -i_c$
-e	$\phi_s^{GDL} = 0 \quad (0 < A < B)$	$-n \cdot j_s = -i_c$	$-n \cdot j_s = -i_c$	$-n \cdot j_s = -i_c$	$-n \cdot j_s = -i_c$

Tableau 2.2. Conditions aux limites pour les différentes espèces présentes au niveau des domaines constituant l'électrode cathodique.

Références du chapitre 2

1. Park, S. et Popov, B.N. 2009. «Effect of cathode GDL characteristics on mass transport in PEM fuel cells». Fuel, vol 88(11): p. 2068-2073.
- Nama, J.H., Lee, K-J, Hwang, G-S, Kimb, Ch-J et Kaviani, M. 2009. «Microporous layer for water morphology control in PEMFC». International Journal of Heat and Mass Transfer, vol 52(11-12): p. 2779-2791.
3. Antolini, E., Passos, R.R. et Ticianelli, E.A. 2002. «Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells». Journal of Power Sources, vol 109(2): p. 477-482.
4. Djilali, N. et P.C. Sui. 2008. «Transport phenomena in fuel cells: from microscale to macroscale». International Journal of Computational Fluid Dynamics, vol 22(1): p. 115-133.
5. Nam, J.H. et Kaviani, M. 2003. «Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium». International Journal of Heat and Mass Transfer, vol 46(24): p. 4595-4611.
6. Secanell, M., Carnes, B., Suleman, A. et Djilali, N. 2007. «Numerical optimization of proton exchange membrane fuel cell cathodes». Electrochimica Acta, vol 52(7): p. 2668-2682.
7. Gallart, M.S. 2007. Computational Modeling and Optimization of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Mechanical Engineering, University of Victoria.
8. Mezedur, M.M., Kaviani, M. et Moore, W. 2002. «Effect of pore structure, randomness and size on effective mass diffusivity». AIChE Journal, vol 48(1): p. 15-24.
9. Tomadakis, M.M. et Sotirchos, S.V. 1993. «Ordinary and transition regime diffusion in random fiber structures». AIChE Journal, vol 39(3): p. 397-412.
10. Bird R.B., Stewart, W.E et Lightfoot E.N. 1960. Transport phenomena. John Wiley & Sons.
11. Sun, W., Peppley, B.A. et Karan, K. 2005. «An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters». Electrochimica Acta, vol 50(16-17): p. 3359-3374.
12. Natarajan, D. et Nguyen, T. Van. 2003. «Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a PEM fuel cell». Journal of Power Sources, vol 115(1): p. 66-80.
13. Rao, R.M., Bhattacharyya, D., Rengaswamy, R. et Choudhury, S.R. 2007. «A two-dimensional steady state model including the effect of liquid water for a PEM fuel cell cathode». Journal of Power Sources, vol 173(1): p. 375-393.

3. Protocole expérimental

Rapport-Gratuit.com

Afin de valider le modèle numérique développé, nous avons conduit une série d'expériences sur l'électrode cathodique d'une pile à combustible de type PEM. Une attention spéciale a été portée à la sélection des matériaux à utiliser pour la conception de la cathode afin que leurs propriétés s'approchent le plus possible de celles déjà énumérées dans le chapitre précédent (Voir Tableau 2.2). Le procédé expérimental a consisté dans un premier temps à la fabrication des configurations de base de l'électrode cathodique des structures multicouche, tel que décrit dans le chapitre de l'étude théorique et dans un second temps à la fabrication des configurations dérivées de cette configuration de base. Nous nous sommes intéressés à l'effet de l'épaisseur de la couche active, à l'alternance de différents nombres de cette couche, à la formation des clusters, à l'effet de la teneur en Nafion et en PTFE, à l'utilisation de nanotubes de carbone et à la réduction de la quantité de platine sur la performance de l'électrode. Le protocole expérimental suivi est résumé sur le diagramme de la Figure 3.1.

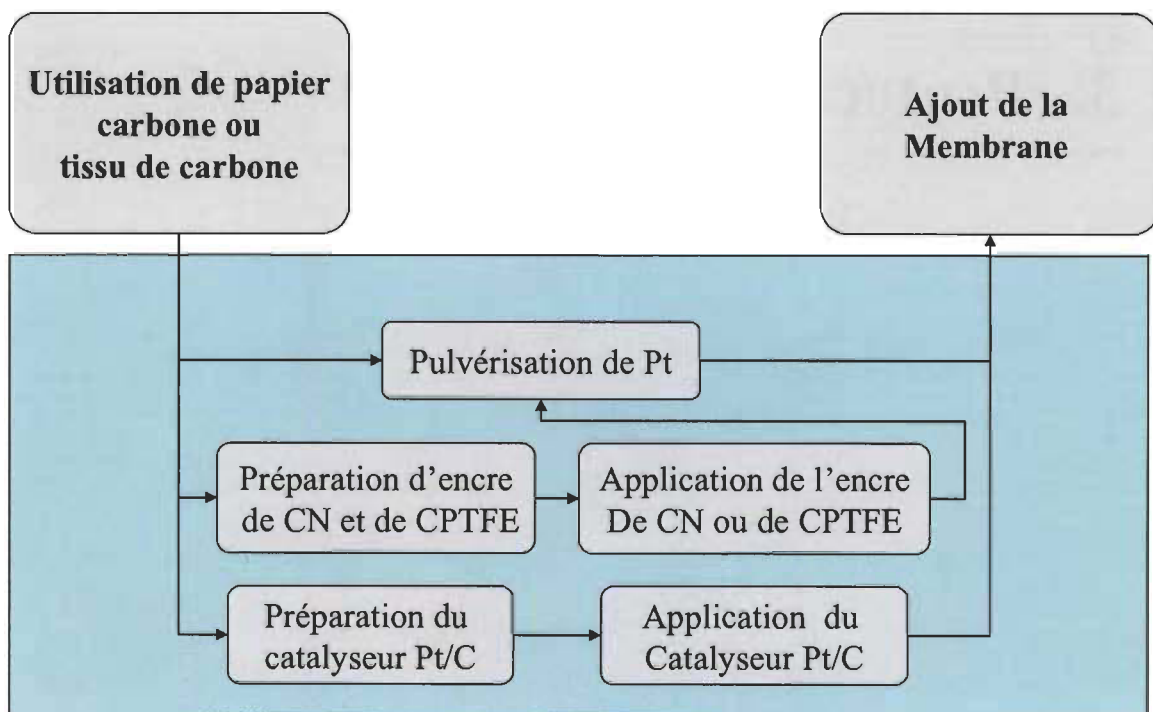


Figure 3.1. Procédé de fabrication de l'électrode cathodique de la pile PEM.

3.1. Préparation des électrodes et des MEA

3.1.1. Électrodes standards

Afin de préparer des électrodes standard de couches actives de 0.2 mg/cm^2 de platine, une série d'encres de catalyseurs anodique et cathodique contenant respectivement des proportions en Nafion de 1 et 0.25 a été préparée avec de la poudre noire de carbone (Vulcan XC-72R) comportant 10 % en masse de Pt. Ces encres obtenues après 24 hr de mélange par agitation magnétique ont servi à déposer des densités de platine de 0.2 mg/cm^2 à l'anode et à la cathode sur du papier carbone (type AB et BC de SIGRACET) et du tissu de carbone afin d'obtenir des MEA de densité totale de 0.4 mg/cm^2 de platine. Les schémas de préparation de ces différentes encres catalytiques (anode et cathode) sont présentés ci-dessous (Figure 3.2). Les caractéristiques des papiers carbonés utilisés sont données dans le Tableau 3.1.

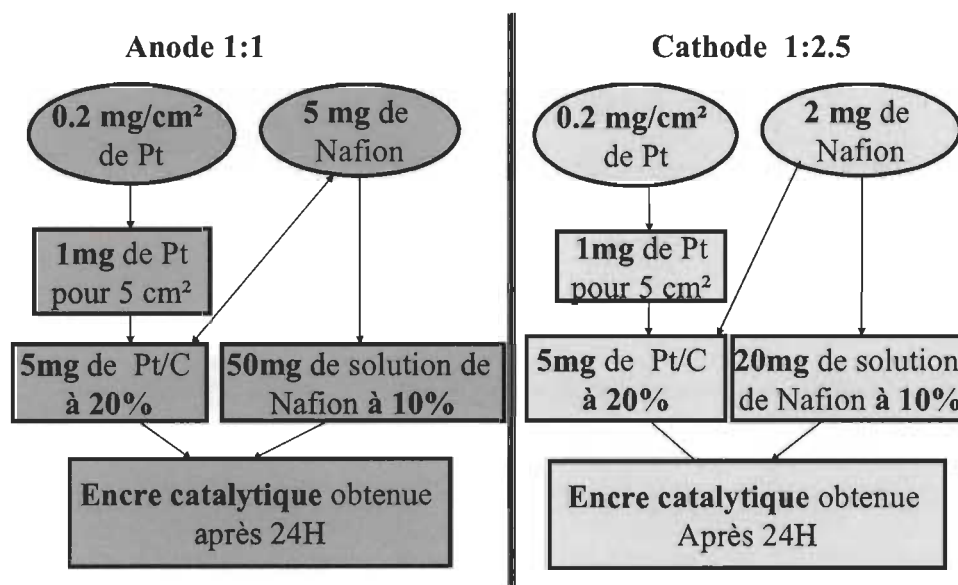


Figure 3.2. Procédé de fabrication des encres catalytiques anodique et cathodique pour électrodes standards.

Properties of SIGRACET® GDL 34/35					
Property	Unit	GDL 34 BA	GDL 34 BC	GDL 35 BA	GDL 35 BC
Thickness ▲	mil	11.0	12.4	11.8	12.7
	µm	280	315	300	325
Areal Weight	oz/ft ²	0.28	0.46	0.18	0.36
	g/m ²	86	140	54	110
Porosity	%	83	75	90	80
Air Permeability ■	cm ³ /(cm ² ·s)	45	0.35	170	1.5
Electrical Resistance (through plane) ●	mΩcm ²	< 11	< 14	< 12	< 15

▲ Under 0.25 N/cm², sample diameter 13 mm
 ■ Gurley model 4118, 300 cc, 0.1 sq in orifice
 ● 2-point measurement, circular (25 mm diam.) gold-plated contacts under pressure of 10 bar

	Y	A	B	C	D	E
% PTFE		0	5	10	20	30

GDL "AA" is our plain substrate with no value-added post-processing.
GDL "BA" is our hydrophobized substrate with a 5 wt% PTFE loading.
GDL "BC" is our hydrophobized substrate (5 wt% PTFE) with our standard Microporous Layer (MPL) on one side.

Tableau 3.1. Propriétés des papiers carbonés SIGRACET GDL utilisés.

3.1.2. Électrodes obtenues par dépôt sous vide

Une autre série d'encre composée uniquement de noir de carbone (Vulcan XC72R) ou de nanotubes de carbone de densité 0.5 mg/cm² et de solution de Nafion à 10 % ou de polytétrafluoroéthylène à 1 % a été préparée après un mélange par agitation magnétique de 24 hr. L'ensemble des étapes suivies est résumé dans la Figure 3.3. L'encre obtenue est déposée sur une surface de 5 cm² de papier carbone (type BC SIGRACET) à l'aide d'un pinceau puis séchée au four pendant 45 min. Les couches formées sont des couches de carbone-Nafion (CN) ou de carbone-PTFE (CPTFE).

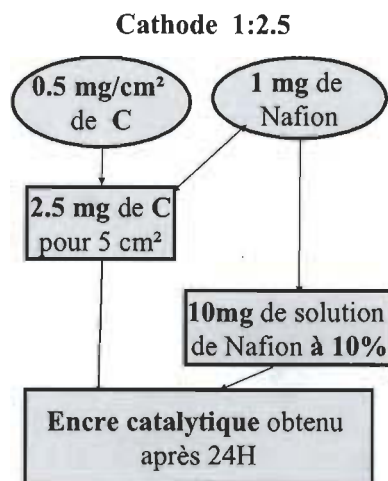


Figure 3.3. Procédé de fabrication de l'encre de CN.

Après séchage de l'échantillon et la détermination de sa masse, il s'en suit un dépôt de platine avec le pulvérisateur NTA700 à 200 W sous une pression d'environ 10^{-3} Torr. Cette dernière étape peut être répétée 2 ou 3 fois selon la configuration désirée. Nous notons qu'il y a alternance de couches de Pt ou de Pt +CN. L'ensemble des configurations ainsi réalisées est présenté dans le Tableau 3.2.

Nombre de couche	Configuration cathodique
1 couche	GDL+Pt GDL+CN+Pt
2 Couches	GDL+2*Pt GDL+CN+2*Pt GDL+CN+Pt+CN+Pt GDL+Pt+CN+Pt
3 couches	GDL+3*Pt GDL+CN+3*Pt GDL+CN+Pt+CN+Pt+CN+Pt GDL+Pt+CN+Pt+CN+Pt

Tableau 3.2. Différentes configurations cathodiques réalisées.

La pulvérisation de couches de catalyseur consiste en un procédé de dépôt par plasma sous argon qui enlève des parties d'un matériau de revêtement (la cible) et les dépose magnétiquement sur un autre matériau (le substrat). La pulvérisation est couramment employée pour former des couches de catalyseur et elle est connue pour fournir des couches plus denses que les méthodes alternatives de dépôt. Le schéma de l'appareil de

pulvérisation utilisé pour nos dépôts et la description de son principe de fonctionnement est représenté aux Figures 3.4 et 3.5.

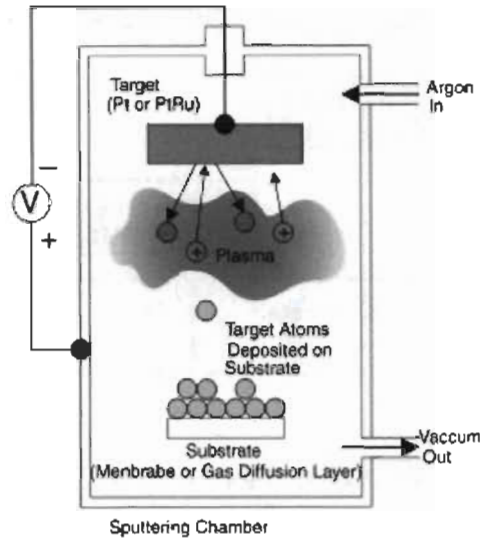


Figure 3.4. Le schéma de pulvérisation dans un plasma d'argon pour la fabrication d'électrodes de pile à combustible de type PEM [1].

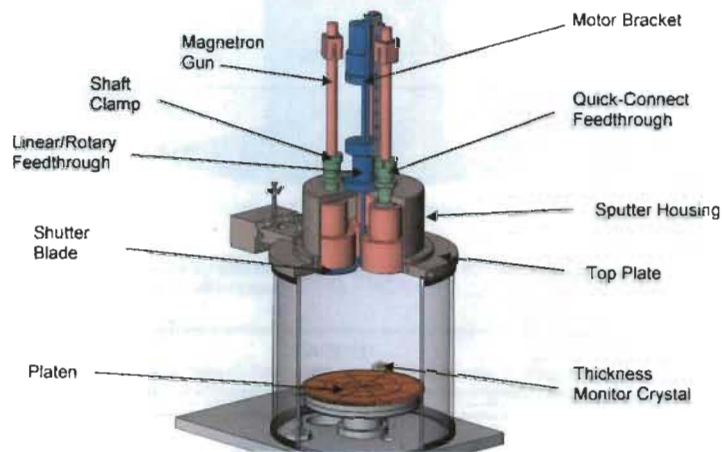


Figure 3.5. Magnétron à pulvérisation cathodique Nano-Master modèle NSC-3000 utilisé pour les couches multiples de pulvérisation [2].

De l'argon est introduit dans la première chambre afin de fournir un environnement dans lequel le plasma à décharge lumineuse peut être allumé et entretenu. Lorsque le plasma est allumé, les ions positifs frappent la cathode cible, qui libère alors les atomes de platine au moyen de transfert d'énergie cinétique. Ces atomes de platine forment une

vapeur qui se condense en un film mince sur la surface du substrat. Cette procédure est répétée une, deux ou trois fois pour obtenir un, deux, et trois couches respectivement séparées ou non par une couche d'encre de carbone-PTFE ou carbone-Nafion jusqu'à ce que la même quantité totale (0.05 mg/cm^2) de platine soit atteinte pour chaque électrode.

La pulvérisation assure le dépôt d'une couche mince de catalyseur qui offre des performances élevées pour de faible quantité de platine. La couche entière de catalyseur est en quelque sorte en contact étroit avec la membrane à telle point que la nécessité pour que les conducteurs ioniques d'atteindre la couche de catalyseur est résolue.

3.1.3. Membrane de la pile de type PEM

La membrane utilisée pour associer les électrodes ainsi réalisées sous différentes configurations est de type Nafion® 212 et d'épaisseur $50.8 \mu\text{m}$ de Dupont, ne nécessitant aucun traitement préalable. Les deux électrodes anodique et cathodique sont assemblées suivant l'ordre furon+cathode+membrane+anode+furon entre deux plaques métalliques comme l'illustre la Figure 3.6. L'association ainsi formée est amenée sous presse, préchauffé pendant 1 min à $130 \text{ }^\circ\text{C}$, puis pendant 2 min sous une pression de 68.94 bar à la même température. La MEA ainsi obtenue est refroidie à température ambiante.

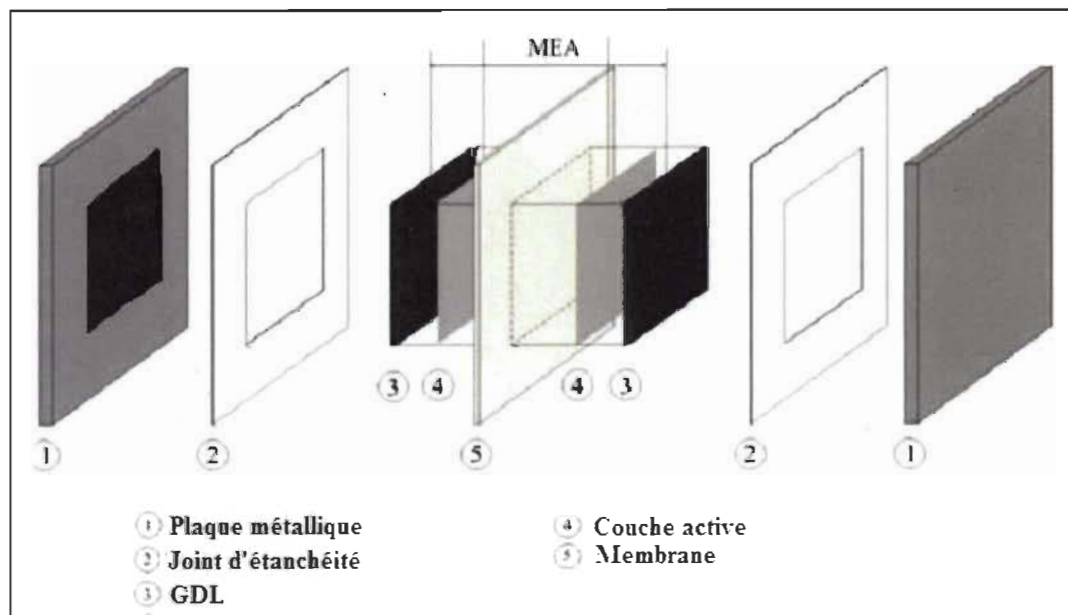


Figure 3.6. Assemblage avant le dépôt sous presse.

3.2. Description des dispositifs de test

Les bancs d'essais utilisés dans le cadre de ce travail de validation sont de deux types : le premier est équipé d'un humidificateur et d'une carte d'acquisition de données permettant la représentation de la courbe de polarisation de la pile à combustible conçue et testée en temps réel. Le deuxième banc d'essai est nommé « Électrode à disque tournant » permettant d'effectuer des mesures de surfaces actives par voltampérométrie cyclique. À cela, se rajoutent le circuit d'adduction de la bouteille d'hydrogène comprenant un détendeur, un coupe flamme, une valve solénoïdale de sûreté, un régulateur de débit et un détecteur de fuite. Le circuit d'alimentation en air est relativement simple et ne comprend qu'un filtre et un régulateur de débit. L'alimentation en gaz se fait uniquement selon le mode ouvert. Les vannes de fonctionnement sont situées sur le système d'humidification muni d'un contrôleur de pression situé après la sortie de chaque électrode. L'ensemble des tests effectués a été réalisé à une pression de sortie fixée à 2 bar et à une température de 80 °C sous un débit de 200 mL/min à l'anode et 360 mL/min à la cathode.

Références du chapitre 3

1. Litster, S. et G. McLean. 2004. «PEM fuel cell electrodes». Journal of Power Sources, vol 130(1-2): p. 61-76.
2. Ramasamy, R.P. 2009. «Fuel cells - Proton exchange membrane fuel cells | Membrane-Electrode Assemblies». Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, p. 787-805.

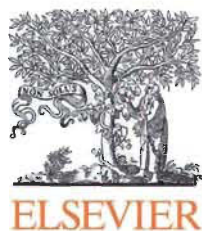
4. Présentation des articles

Présentation du premier article

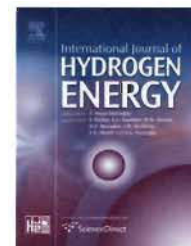
Dans ce papier, la performance de la cathode d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons a été investiguée numériquement afin de démontrer la possibilité d'utiliser la technique de pulvérisation de platine au niveau de la cathode tout en obtenant un fonctionnement optimal de la pile.

Pour cette fin, un modèle mathématique a été développé et résolu avec le logiciel de calcul commercial à base d'éléments finis, Comsol Multiphysics 3.5a. Ce modèle tient compte de la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène ainsi que les transferts de quantité de mouvement, de la saturation, des espèces et des charges. Il est appliqué à trois configurations de la cathode où le platine est supposé pulvérisé une, deux et trois fois sur le même nombre de couches de carbone-Nafion, respectivement. L'objectif est de déterminer la configuration résultant en un fonctionnement optimal par la comparaison des courbes de polarisation des trois cas traités.

En premier lieu, les courbes de polarisation correspondantes aux trois configurations étudiées ont été comparées à celles mesurées dans notre laboratoire. Un bon accord a été obtenu, permettant ainsi d'utiliser le modèle mathématique pour étudier les phénomènes physiques affectant la performance de la pile. En effet, à partir de la comparaison des courbes de polarisation des trois configurations, nous avons constaté que la troisième configuration avec trois couches de platine pulvérisée conduit à l'obtention de la plus haute densité de courant limite. Les distributions surfaciques de la fraction massique de l'oxygène et de la saturation ont été déterminées afin d'élucider leur contribution au bon fonctionnement de la pile. En dernier lieu, une étude paramétrique a été proposée pour mettre en évidence les paramètres pouvant affecter le bon fonctionnement de la cathode conçu avec du platine pulvérisé, à savoir la porosité de la couche du carbone-Nafion, le rayon de l'agglomérat et l'épaisseur de la structure de cet agglomérat.

Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

CrossMark

Modelling and experimental validation of high performance low platinum multilayer cathode for polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs)

Daouda Fofana*, Jean Hamelin, Pierre Bénard

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. Des Forges, Trois-Rivières, QC G9A 5H7, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 March 2013
 Received in revised form
 28 May 2013
 Accepted 31 May 2013
 Available online 30 June 2013

Keywords:

Cathode
 PEM fuel cell
 Pt sputtered layer
 Numerical modelling
 Carbon–Nafion layers

ABSTRACT

The aim of this paper is to demonstrate numerically the feasibility of using a sputtering technique for the design of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell cathodes having low platinum loading and offering high performance. A two-dimensional steady state model accounting for electrochemical reactions, momentum, saturation, species and charge conservation equations have been developed. It has been applied to three different cathode configurations where the platinum is assumed to be sputtered one, two and three times on the same number of carbon–Nafion layers (CNL). The predicted polarization curves were validated with the experimental data obtained in our laboratory. Our results showed that the best performance is obtained with a three Pt sputtered layer cathode. A parametric study proved the dependence of the PEM fuel cell cathode performance on the CNL porosity, the (Pt/C) agglomerate radius and the thickness of this agglomerate structure.

Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Proton exchange membrane fuel cell is a promising technology to provide an alternative power source for automotive and stationary applications. It can help to reduce the rising levels of greenhouse emissions, due to its lower cost-per kW, fast start-up, lower operating temperature and zero pollution emissions. Many research efforts have been done in the latest decades to improve its performance and reach a commercial reality. One of the main challenges that need to be overcome is to reduce the costs of PEM fuel cells by decreasing the quantity of platinum (Pt) in the reaction sites while maintaining a good performance, especially for the oxygen reduction reaction (ORR) in the cathode catalyst layer. The ORR limits the cell performance since it can cause large irreversible

losses that can however be reduced by increasing the Pt content in the cathode catalyst layer relative to the anode site.

Cathode catalyst layer is a complex composite layer, consisting typically of ionomer and platinum particles supported on black carbon to form nanoporous agglomerate structures [1]. All major transport phenomena occur simultaneously at the catalyst layer: chemical reaction, heat and water transports as well as ionic and electric charge transfers. In order to maximise its performance, several properties must be carefully engineered and optimized such as the platinum loading, the reactant diffusivity, the ionic and electrical conductivities and the level of hydrophobicity [2,3]. The complex coupling between these transport processes combined with the structure and disparity of scales make the design of the cathode catalyst layer one of the most challenging research areas for

* Corresponding author. Tel.: +1 819 376 5011; fax: +1 819 376 5164.

E-mail addresses: daouda.fofana@uqtr.ca, fofanadaouda@yahoo.fr (D. Fofana).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2013, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.175>

fuel cell improvement. However, the most significant barrier to overcome remains the optimisation of the distribution of a small amount of platinum while keeping the ORR related losses at the cathode at a minimum. Such an achievement will significantly reduce the cost of the PEM fuel cell.

Extensive works reported in the literature have already been done in order to improve PEM fuel cell performances while reducing the amount of Pt dispersed in the design of the electrodes. Proven methods (PTFE-bound and thin-film electrodes) as well as emerging methods (electrodeposition and vacuum deposition) are used. In PTFE-bound methods, the catalyst particles were bound by a hydrophobic PTFE structure. This conventional method has permitted the reduction of the platinum loading by a factor of 10, from 4 to 0.4 mg/cm² [4,5]. However, only about 20% of the platinum dispersed in the PTFE-bound catalyst is actually used [4,5]. The thin-film design is characterized by the thin Nafion film that binds carbon supporting catalyst particles. This method has permitted a PEM fuel cell performance improvement of 23.4% compared to PTFE-bound catalyst layers due to the improvement of proton conductivity [4,6,7]. Moreover, the platinum loading was reduced from 0.4 to 0.1 mg/cm. However, the Nafion thin-film method has two drawbacks consisting in the reduction of its resiliency and the blocking effect of the solid Nafion on the electron passageway in the catalyst. However the blocking effect of the PTFE is relatively small and the thin-film method remains an interesting approach to reduce Pt loading [4]. Emerging common vacuum method, deposition methods which includes chemical vapour deposition, physical or thermal vapour deposition, and sputtering have permitted the development of new electrode design with platinum loading in the range of 0.1–0.01 mg/cm² [8–11]. Electrodes with Pt loading of 0.1 mg/cm² have been used to build a fuel cell prototype having a performance nearly equivalent to that of a fuel cell available commercially. But the use of Pt loading under 0.1 mg/cm² remains problematic since, in that case, the fuel cell suffers from a dramatic increase of the resistance in the ohmic region due to the low active area.

Natarajan and Hamelin [12] have used the sputtering deposition technique to develop anodes of PEM fuel cell with ultra-low Pt loading (0.05 mg/cm²). The technique consists in alternating sputtering of Pt and painting layers of carbon nanotube ink with Nafion directly on the gas diffusion layer. Their experimental results have shown that, for an optimal Nafion content of 29 wt.%, increasing the number of sputtered layers from one to three, results in the increase of the anode activity. This is due to the improvement of the porosity and the presence of Pt nanoparticles in the inner CNL, which minimize then, ohmic losses and mass transport limitations. It was also observed that the limiting current density of this anode is significantly larger than the one of a standard anode prepared with four times as much Pt.

Such good results suggest that high performance can be obtained at the cathode of the PEM fuel cell using the same technique and the same loading of Pt. Therefore, the investigation of a novel PEM fuel cell cathode design based on the sputtering of 0.05 mg/cm² loading of Pt will be the objective of this study. We seek to optimize the performance of this cathode with respect to the number of Pt sputtered layers through the development of an agglomerated based two-dimensional

steady state model. The mathematical model accounts for Darcy law, saturation, species and charge conservation equations. It is solved with the commercial finite elements software, Comsol Multiphysics 3.5a and the numerical results are first validated against our experimental measurements of the polarization curves. Once the numerical model is validated, the optimised configuration with the best electrode cathode performance can be identified. Parametric studies are then conducted permitting us to explore the dependence of the PEM fuel cell cathode performance on some design parameters such as the CNL porosity, the (Pt/C) agglomerate radius and the thickness of this agglomerate structure.

2. Model development

2.1. Model formulation and assumptions

The mathematical model describes a system formed of a gas diffusion layer (GDL), a micro porous layer (MPL), a carbon–Nafion layer (CNL) and a number of Pt sputtered layers, ranging from one to three. This model permits the study of three different cathode configurations. Details about their geometric domains are given in Fig. 1.

The main structure consists of a mixture of Carbon, Nafion and void spaces, followed by a 22.23 nm layer of Pt sputtered on the top of the CNL. For the two and three Pt sputtered layer configurations, this structure is repeated alternately two and three times as shown in Fig. 2.

To justify our choice of the agglomerate model to describe the reactions occurring in the three studied configurations, the SEM micrograph of a sample having of 0.05 g/cm² of Pt sputtered on the GDL was determined and compared to the one presented in Rao and Rengaswamy paper [13] (see Fig. 3). Even if we remark that there are some small differences due to the presence of a gradient of Pt in Rao and Rengaswamy agglomerate structure while, in our structure, the Pt is concentrated at the surface, it remains that the structure of these two samples are similar. For this reason, we assume that we can use the agglomerate model for our study.

For the three studied configurations, the catalyst layer is extremely thin and is close to the membrane that is why it is treated as a boundary condition. We are mainly interested in studying the effect of the number of Pt layers sputtered on the CNL on the enhancement of the cathode PEM fuel cell performance while keeping the Pt loading low. The mathematical model assumes that the gas mixtures are ideal. The porous media are considered to be hydrophobic, isotropic and homogeneous. They are characterised by their effective porosity and permeability. Diffusion is the transport mode of gas in those porous media. In general, the microporous layer structure overlaps into the GDL. The main difference is only in physical parameters: thickness, contact angle and absolute liquid water permeability. These physical parameters will make the difference in species conservation equations for gas and liquid phases in the MPL and the CNL. We assume continuity at the interface between two consecutive domains. The water generated by the oxygen reduction can be in the liquid or vapour form and it is taken into account in the model by using the parameter β . The PEM fuel cell is operated at 80 °C, and

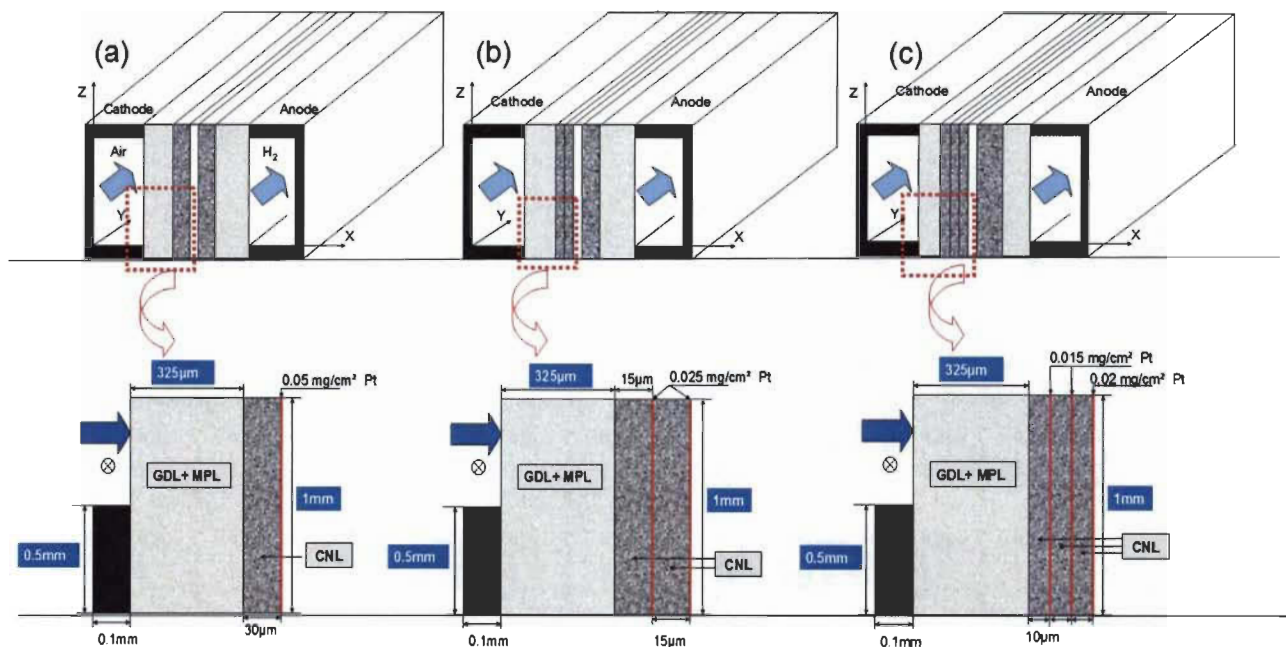


Fig. 1 – Geometric domains modelling of three new cathode electrodes configurations: (a) one Pt sputtered layer, (b) two Pt sputtered layers and (c) three Pt sputtered layers.

water can evaporate or condense if the vapour pressure is larger or lower than liquid saturation pressure. We assume isothermal conditions throughout the region of interest based on the fact that the unit cell considered for the model validation is small, with an active area of 5 cm². Butler–Volmer kinetics is considered for the oxygen reduction reaction.

2.2. Governing equations

2.2.1. Gas phase equation

The Maxwell–Stefan multi-component diffusion equation is used to describe the chemical species transport through the entire modelling domain, it is given by [14,15]:

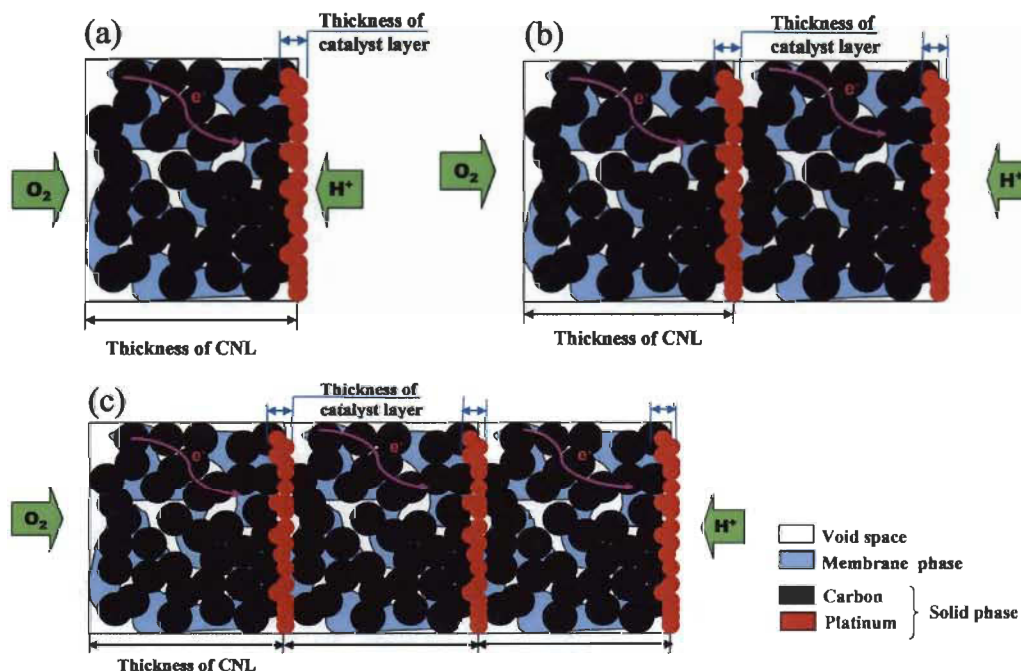


Fig. 2 – Schematic of the CNL with the sputtered Pt particles for the three studied configurations: (a) one Pt sputtered layer, (b) two Pt sputtered layers and (c) three Pt sputtered layers.

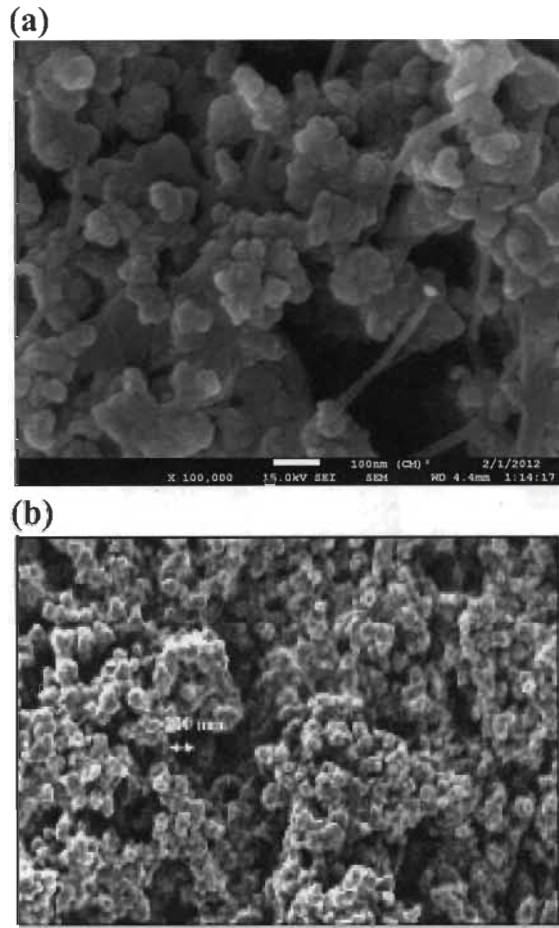


Fig. 3 – Scanning electron microscope (SEM) images of PEM fuel cell cathode for (a) our sample and (b) Rao and Rengaswamy's sample.

$$\nabla \cdot \left(\omega_i \rho_g u - \rho_g \omega_i \sum_{j=1}^k D_{ij}^{\text{eff}} \left(\frac{M}{M_j} \left(\nabla \omega_j + \omega_j \frac{\nabla M}{M} \right) + (x_j - \omega_j) \frac{\nabla p_g}{p_g} \right) \right) = R_i \quad (1)$$

where ω_i is the mass fraction of species i , D_{ij}^{eff} the effective diffusion coefficient component of the multi-component Fick diffusivity (m^2/s), ρ_g the density of the fluid (kg/m^3), p_g the pressure (Pa), R_i the reaction source term for species i ($\text{kg}/\text{m}^3 \text{ s}$) and x_j is the molar fraction of species j . The average molecular mass M is computed as:

$$M = \sum_{j=1}^k x_j M_j \quad (2)$$

where M_j (kg/mol) is the molar mass of species j . The gas is assumed to be ideal. Its density is given by

$$\rho = \frac{p_g M}{RT} \quad (3)$$

The effective diffusivity D_{ij}^{eff} relating the binary diffusivity D_{ij} , the porosity of the region ϵ_R and the liquid water saturation S , is given by [16]:

$$D_{ij}^{\text{eff}} = D_{ij} \epsilon_s^{3/2} (1 - S)^{3/2} \quad (4)$$

where the quantity $\epsilon_s(1 - S)$ represents the volume occupied by gas species in the porous media. The binary diffusivity D_{ij} is a strong function of temperature T , pressure p_g and molecular weights of species i and j . At low pressure, the binary diffusion constant can be estimated from the following equation based on kinetic gas theory [14]:

$$D_{ij} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{ci} T_{cj}}} \right)^b (p_{ci} p_{cj})^{\gamma} (T_{ci} T_{cj})^{\gamma/2} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{\gamma} \frac{1}{p_g} \quad (5)$$

The subscript c stands for the critical values for the corresponding component, and the parameters a and b are empirical constants for a given mixture.

The gas and the liquid velocity are approximated with Darcy's law, which can be written in the following manner:

- Gas phase

$$u = - \frac{K_{w0} k_{rg}}{\mu_g} \nabla p_g \quad (6)$$

- Liquid phase

$$u_w = - \frac{K_{w0} k_{rl}}{\mu_w} \nabla p_l \quad (7)$$

where K_{w0} is the absolute permeability of the porous media, $k_{rg} = (1 - S)^3$ and $k_{rl} = S^3$ the relative permeability of the gas and liquid phases, respectively. μ_g and μ_w are the dynamic viscosities of gas and liquid phases, respectively. p_g and p_l denote the partial pressure of gas and liquid phases, respectively.

The partial pressure of liquid phase in the porous media is the difference between the partial pressure of gas and capillary pressure p_c . The gradient difference was assumed to be $\nabla p_l = \nabla p_g - \nabla p_c = -\nabla p_c$ since $|\nabla p_c| \gg |\nabla p_g|$.

2.2.2. Liquid water transport

The diffusion of gas species in the porous media, the electrochemical reaction between oxygen and hydrogen at the cathode catalyst layer, the proton migration from the anode to the cathode and the condensation of water vapour are the main processes which brings liquid water inside the electrode. Its transport is induced by capillary forces and gas flow-driven shear force. The governing equation for liquid water transport can be expressed as [17,18]:

$$\nabla \cdot N_w = \nabla \cdot (\rho_w u_w) = -R_w \quad (8)$$

where N_w , u_w and R_w represent the mass flux of liquid water, the velocity and the interfacial mass-transfer rate of water between the liquid and vapour phases, respectively. The mass flux N_w of liquid water is strongly dependent of capillary pressure p_c of liquid water and saturation. It can be written as [17,18]:

$$N_w = - \frac{\rho_w K_{w0} S^n}{\mu_w} \left(- \frac{dp_c}{dS} \right) \nabla S \quad (9)$$

where ρ_w , μ_w and K_{w0} are water density, viscosity of liquid water and absolute permeability of liquid water in the porous region, respectively. The capillary pressure p_c of liquid water in hydrophobic porous media is given by the Leverett J -function as [16]:

$$p_c = \frac{\sigma \cos \theta_c}{(K_{w0}/\epsilon_s)^{1/2}} (1.417S - 2.12S^2 + 1.263S^3) \quad (10)$$

where σ and θ_c are the surface tension at the gas liquid interface and the contact angle of liquid droplet, respectively. In general, a larger contact angle is preferred for a more efficient transport of the liquid water in the diffusion medium [16]. In this work, due to the assumption of hydrophobic GDL, the contact angle θ_c is assumed to be between 90° and 180° ($90^\circ < \theta_c \leq 180^\circ$).

The dynamic viscosity of the liquid water phase is obtained from a function strongly dependent on temperature. It is expressed as:

$$\mu_w = 0.6612(T - 229)^{-1.562} \quad (11)$$

The interfacial mass-transfer rate of water R_w between liquid and water vapour is expressed as [17,18]:

$$R_w = \left[M_w k_c \epsilon_s (1 - S) y_w \frac{p_w - p_w^{\text{sat}}}{RT} \right] \delta - [k_e \rho_w \epsilon_s S (p_w^{\text{sat}} - p_w)] (1 - \delta) \quad (12)$$

or

$$R_w = r_c \delta - r_e (1 - \delta) \quad (13)$$

where

$$r_c = k_c \epsilon_s (1 - S) y_w \frac{p_w - p_w^{\text{sat}}}{RT} \quad (14)$$

and

$$r_e = k_e \frac{\rho_w}{M_w} \epsilon_s S (p_w^{\text{sat}} - p_w) \quad (15)$$

In Eqs. (14) and (15), r_c and r_e are the rates of condensation and evaporation, respectively. k_c and k_e are the condensation and evaporation rate constants, respectively. y_w , p_w and p_w^{sat} represent the molar fraction, the partial pressure and the saturation pressure of the water vapour respectively. δ is the parameter of a switching function which determines if there is condensation ($p_w \geq p_w^{\text{sat}}$ and $\delta = 1$) or evaporation in the GDL ($p_w < p_w^{\text{sat}}$ and $\delta = 0$).

The substitution of Eqs. (9), (10) and (12) into Eq. (8) results in another form of the liquid water saturation equation which is the most convenient way of analysing the saturation in a porous media:

$$\frac{K_{w0}}{\mu_w \epsilon_s} \nabla \cdot \left[S^n \left(\frac{\sigma \cos(\theta_c)}{(K_{w0}/\epsilon_s)^{0.5}} \left(1.417 - 4.24S + 3.789S^2 \right) \right) \nabla S \right] = -\frac{R_w}{\rho_w \epsilon_s} \quad (16)$$

The expression of the saturation pressure of the water vapour as a function of temperature is given by [19,20]:

$$p_w^{\text{sat}} = 10^{-2.1794+0.02953T-9.1837 \times 10^{-5}T^2+1.4454 \times 10^{-7}T^3} \quad (17)$$

2.2.3. Charge transport

From the continuity of current in a conducting material, we have:

$$\nabla \cdot i = \nabla \cdot i_s + \nabla \cdot i_m = 0 \quad (18)$$

where i stands for the current flux vector, i_s and i_m stand for the electron current and proton current, respectively. The description of the potential distributions in the porous media is done using the charge balance equations [3,9,21]:

$$\begin{cases} -\nabla \cdot (\sigma_s^{\text{eff}} \nabla \phi_s) + \nabla \cdot i_s = 0 \\ \nabla \cdot (\sigma_m^{\text{eff}} \nabla \phi_m) + \nabla \cdot i_m = 0 \end{cases} \quad (19)$$

where ϕ_s represents the electrical potential of the solid phase and σ_s^{eff} is the effective electron conductivity. This quantity is related to the material composition (solid phase volume fraction ϵ_s) according to the Bruggeman correction [3] as:

$$\begin{cases} \sigma_s^{\text{eff}} = \sigma_s (\epsilon_s)^{3/2} \\ \sigma_m^{\text{eff}} = \sigma_m (\epsilon_m)^{3/2} \end{cases} \quad (20)$$

The Nafion conductivity in the CNL is obtained from the empirical correlation developed by Springer [22] as:

$$\sigma_m^{\text{CN}} = (5.139 \times 10^{-3} \lambda - 3.26 \times 10^{-3}) \exp \left(1238 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (21)$$

The water content (λ) in the Nafion is computed from [22]:

$$\lambda = \begin{cases} 0.043 + 17.81a_w - 39.85(a_w)^2 + 36(a_w)^3 & (0 < a_w \leq 1) \\ 14 + 1.4(a_w - 1) & (1 < a_w \leq 3) \\ 16.8 & (3 < a_w) \end{cases} \quad (22)$$

The water vapour activity (a_w) which quantifies the humidity of Nafion is given by:

$$a_w = \frac{p_w}{p_w^{\text{sat}}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} p_g}{p_w^{\text{sat}}} \quad (23)$$

where $x_{\text{H}_2\text{O}}$ is the molar fraction of water vapour.

The overvoltage η_c is defined as [19]:

$$\eta_c = \{\phi_s - \phi_m\} - \{\phi_{e,s} - \phi_{e,m}\} \quad (24)$$

where the subscript e denotes the equilibrium conditions and $\{\phi_{e,s} - \phi_{e,m}\}$ is the equilibrium potential difference. The standard hydrogen electrode is treated as the reference electrode, so $\{\phi_{e,s} - \phi_{e,m}\}$ is equal to the open circuit voltage V_{oc} .

Table 1 – Boundary conditions used for the resolution of the mathematical model.

Component	Canal/GDL	GDL/MPL	MPL/CNL	CNL/CNL	CNL/MEM
O ₂	$\omega_{\text{O}_2}^{\text{in}} = 0.21(1 - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}) M_{\text{O}_2} / M_{\text{g}}^{\text{in}}$	$-n \cdot N_{\text{O}_2}^{\text{GDL}} = -n \cdot N_{\text{O}_2}^{\text{MPL}}$	$-n \cdot N_{\text{O}_2}^{\text{MPL}} = -n \cdot N_{\text{O}_2}^{\text{CNL}}$	R_{O_2}	R_{O_2}
H ₂ O	$\omega_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} = X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} M_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{g}}^{\text{in}}$	$-n \cdot N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{GDL}} = -n \cdot N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MPL}}$	$-n \cdot N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{MPL}} = -n \cdot N_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CNL}}$	$R_{\text{H}_2\text{O}}$	$R_{\text{H}_2\text{O}}$
H ₂ O(l)	$s_0 = 0$	$-n \cdot N_w^{\text{GDL}} = -n \cdot N_w^{\text{MPL}}$	$-n \cdot N_w^{\text{MPL}} = -n \cdot N_w^{\text{CNL}}$	R_w	R_w
H ⁺	—	—	—	$-n \cdot j_p^{\text{GDL}} = 0$	V_d
e ⁻	$\phi_s^{\text{GDL}} = 0 (x = 0, \dots, x < \nu/2)$	$j_s^{\text{GDL}} = j_s^{\text{MPL}}$	$j_s^{\text{MPL}} = j_s^{\text{CNL}}$	$-n \cdot j_s = -i_c$	$-n \cdot j_s = -i_c$

The electrochemical kinetics is governed by the Voltmer–Butler equation, and since the cathode kinetics is sufficiently slow, it can be expressed by the Tafel kinetics equation [22]:

$$\nabla \cdot i_c = (1 - S) a_{\text{Pt},c}^{\text{eff}} i_0^{\text{ref}} \omega_{\text{O}_2}^{\text{cons}} \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c\right) \quad (25)$$

where the factor $(1 - S)$ represents the reduced surface area due to liquid water covering the active reaction sites, i_0^{ref} the reference exchange current density, $a_{\text{Pt},c}^{\text{eff}}$ the specific reaction surface area per volume of catalyst layer, $\omega_{\text{O}_2}^{\text{cons}}$ the mass fraction of local oxygen, $\omega_{\text{O}_2}^{\text{ref}}$ the reference oxygen mass fraction, η_c the cathode over potential and α_c is the transfer coefficient for oxygen reduction. The reference exchange current density i_0^{ref} is a function of fuel cell temperature T (K) [23]:

$$i_0^{\text{ref}} = 10^{(3.507 - 4001/T)} \quad (26)$$

The agglomerated model is considered. The governing equation of current density from Eq. (25) is rewritten as [22]:

$$\nabla \cdot i_c = -12F \left(\frac{D_{\text{agg}}^{\text{eff}}}{R_{\text{agg}}^2} \right) (1 - \psi \coth \psi) C_{\text{O}_2}^{\text{agg}} \quad (27)$$

with

$$\psi = \sqrt{\frac{a_{\text{Pt},c}^{\text{eff}} i_0^{\text{ref}} R_{\text{agg}}^2}{C_{\text{O}_2}^{\text{ref}} D_{\text{O}_2}^{\text{agg}}}} \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_c\right) \quad (28)$$

$D_{\text{aggO}_2}^{\text{eff}}$ is the effective diffusion coefficient of oxygen in the agglomerate, R_{agg} the agglomerate radius and $C_{\text{O}_2}^{\text{agg}}$ the concentration of the gas in the agglomerate surface and which is related to Henry law H_{O_2} as:

$$C_{\text{O}_2}^{\text{agg}} = \frac{x_i p_g}{H_{\text{O}_2}} = \frac{x_i p_g}{1.33 \times \exp\left(-\frac{666}{T}\right)} \quad (29)$$

The effective diffusion coefficient of oxygen in the agglomerate is related to the micropore and macro-pore porosities and is estimated as

$$D_{\text{aggO}_2}^{\text{eff}} = D_{\text{aggO}_2} (1 - \epsilon_{\text{mac}}) (\epsilon_{\text{mic}})^{1.5} \quad (30)$$

where D_{aggO_2} stands for the oxygen diffusion in the agglomerate and ϵ_{mic} and ϵ_{mac} correspond to the micro and macro-pore porosities, respectively.

The specific reaction surface area per volume of catalyst layer $a_{\text{Pt},c}^{\text{eff}}$ depends strongly on Pt loading, the thickness of the catalyst layer L_{cl} and the catalyst surface area per unit mass of the catalyst particles a_0^{cl} . It can be evaluated using [2,3]:

$$a_{\text{Pt},c}^{\text{eff}} = a_0^{\text{cl}} \frac{m_{\text{Pt}}}{L_{\text{cl}}} \quad (31)$$

where

$$a_0^{\text{cl}} = 2.2779 \times 10^6 (\% \text{Pt})^3 - 1.5857 \times 10^6 (\% \text{Pt})^2 - 2.0153 \times 10^6 (\% \text{Pt}) + 1.5950 \times 10^6 \quad (32)$$

The cell potential V_{cell} is obtained by subtracting the activation overpotential and the ohmic loss ($R_{\text{ohmic}} \cdot i_c$) from the equilibrium potential ($E_{\text{T},P}^0$)

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{T},P}^0 - \eta_c - \int_{\text{mem}} (i_{\text{ave}} / \sigma_m) dy \quad (33)$$

Table 2 – Operating condition and electrode parameters.

Property	Description
Geometry	
300 (μm)	Thickness GDL
30 (μm)	Thickness CN
Operating condition	
p_g (atm) = 2	Gas pressure
T (K) = 353.15	Cell temperature
R ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) = 8.314	Gas constant
$\text{RH}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} = 80\%$	Relative humidity
$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} = 0.184328$	Inlet water vapour molar fraction
Physical properties	
m_{Pt} (mg cm^{-2}) = 0.05	Platinum loading per unit area sputtered
m_c (mg cm^{-2}) = 0.5	Carbon loading per unit area sputtered
ρ_{Pt} (g cm^{-3}) = 21.5	Platinum density
ρ_c (g cm^{-3}) = 2.0	Carbon density
$\epsilon_V^{\text{gdl}} = 0.8$	Void volume fraction in GDL
k_c (s^{-1}) = 100	Condensation rate constant
k_e ($\text{Atm}^{-1} \text{s}^{-1}$) = 0.1	Evaporation rate constant
K_{wo} (m^2) = 7×10^{-13}	Absolute permeability
K_{wo} (m^2) = 7×10^{-13}	Absolute permeability of MPL
K_{wo} (m^2) = 7×10^{-15}	Absolute permeability of CN
σ (N/m) = 0.0625	Surface tension
R_{agg} (μm) = 0.1	Agglomerate radius
D_{aggO_2} (cm^2/s) = 1.2×10^{-10}	For oxygen diffusion in the agglomerate
$\% \text{Pt} = \frac{m_{\text{Pt}}}{m_c}$	Percentage of Pt in the carbon
$\epsilon_{\text{mic}} = 0.2$	Microspore
$\epsilon_{\text{mac}} = 0.4$	Macrospore
$\alpha_c = 1$	Transfer coefficient for oxygen reduction
$\alpha = 1.5$	Net drag coefficient in the membrane
ρ_w (kg m^{-3}) = 983.21	Density of water
ρ_{Pt} (kg m^{-3}) = 21.45×10^3	Density of platinum
ρ_c (kg m^{-3}) = 1.8×10^3	Density of carbon
θ_c ($^\circ\text{C}$) = 120	Contact angle
$\beta = 1$	Proportion factor
μ_g ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$) = 1.9×10^{-5}	Dynamic viscosity of phase of gas
L_{cl} (μm) = 1	Thickness of catalyst layer
L_m (μm) = 51.8	Thickness of the membrane
$a = 2.745 \times 10^{-4}$ (3.640×10^{-4})	Empirical constant for binaries diffusion coefficient (in presence of water) [13]
$b = 1.823(2.334)$	Empirical constant for binaries diffusion coefficient (in presence of water) [13]
T_{CO_2} (K) = 154.4	Critical temperature of oxygen [13]
T_{CN_2} (K) = 126.2	Critical temperature of nitrogen [13]
T_{CW} (K) = 647.4	Critical temperature of water vapour [13]
p_{CO_2} (atm) = 49.7	Critical pressure of oxygen [13]
p_{CN_2} (atm) = 33.5	Critical pressure of nitrogen [13]
p_{CW} (atm) = 218.3	Critical pressure of water [13]
M_{O_2} (g mol^{-1}) = 32	Molecular weight of oxygen
M_{N_2} (g mol^{-1}) = 28	Molecular weight of nitrogen
$M_{\text{H}_2\text{O}}$ (g mol^{-1}) = 18	Molecular weight of water
C_{ref} (mol m^{-3}) = 18	Reference oxygen concentration

Finally, the equilibrium potential is a function of the temperature and the molar fraction of species and it is given by:

$$E_{T,P}^0 = 1.229 - 8.456 \times 10^{-4}(T - 298.15) + \frac{RT}{nF} \left[\ln(p_{H_2}) + \frac{1}{2} \ln(x_{O_2} p_g) \right] \quad (34)$$

x_{O_2} , p_{H_2} and p_g are the molar fraction of oxygen, the partial pressure of hydrogen and the total pressure of the gas, respectively.

2.3. Boundary conditions and input parameters

The sources terms for ORR and the production of water at the reaction site located at the CN/CN and the CN/membrane interface are modelled as

$$R_i = \begin{cases} R_{O_2} = -\frac{M_{O_2}}{4F} \nabla \cdot i_c \\ R_{H_2O(l)} = \beta(2 + 4\alpha) \frac{M_{H_2O}}{4F} \nabla \cdot i_c \end{cases} \quad (35)$$

In this equation, β represents the liquid fraction of water. In our case, its value is set equal to 1, as the water is present only in liquid form. For example, a value of 0.5 would imply that the produced water is in both liquid and vapour forms.

Taking into account the geometric domains of the configurations presented in Figs. 1 and 2, it is possible to distinguish two boundary conditions: one at the canal/ GDL interface and the other one at the CN/ MEM interface. The physical

properties and their gradients are assumed to be continuous at the GDL/CN interface. For the charge balance equations, insulating boundary conditions are applied at all external boundaries. The boundary conditions for different gas species i , liquid water, electron and proton are given in Table 1. The input parameters used for the resolution of the numerical model are given in Table 2.

The steady state model equations described above were solved numerically using Comsol Multiphysics 3.5a, a commercial software package which is capable of solving the set of coupled partial differential equations by the finite element method. In the first step of our work, the performances of the three studied configurations of the PEM fuel cell cathode were assessed by determining their corresponding polarization curves which were then validated against experimental results. Thereafter, a parametric solver was used to determine the dependence of the cathode performances on a set of parameters, such as the CNL porosity, the agglomerate radius and the thickness of this agglomerate.

3. Experimental protocol

The CN ink is prepared by the mixture of a Nafion solution and carbon powder Vulcan XC-72R (Cabot) with ratio of 1/4 for the cathode and 1/1 for the anode. The CN ink is submitted to magnetic stirring for one day. A brushing procedure is used to

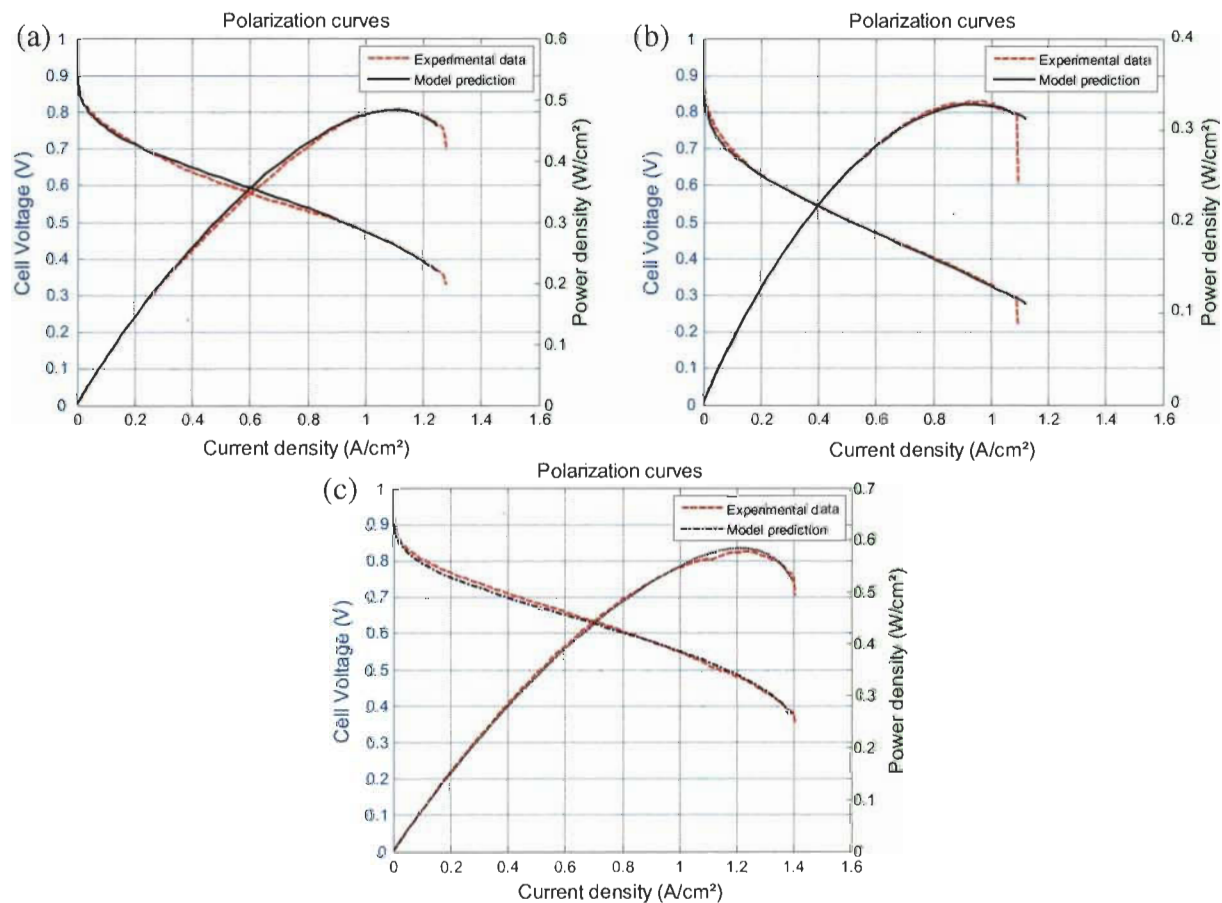


Fig. 4 – Comparison of simulated and measured polarization curves (a) one Pt sputtered layer, (b) two Pt sputtered layers and (c) three Pt sputtered layers configurations.

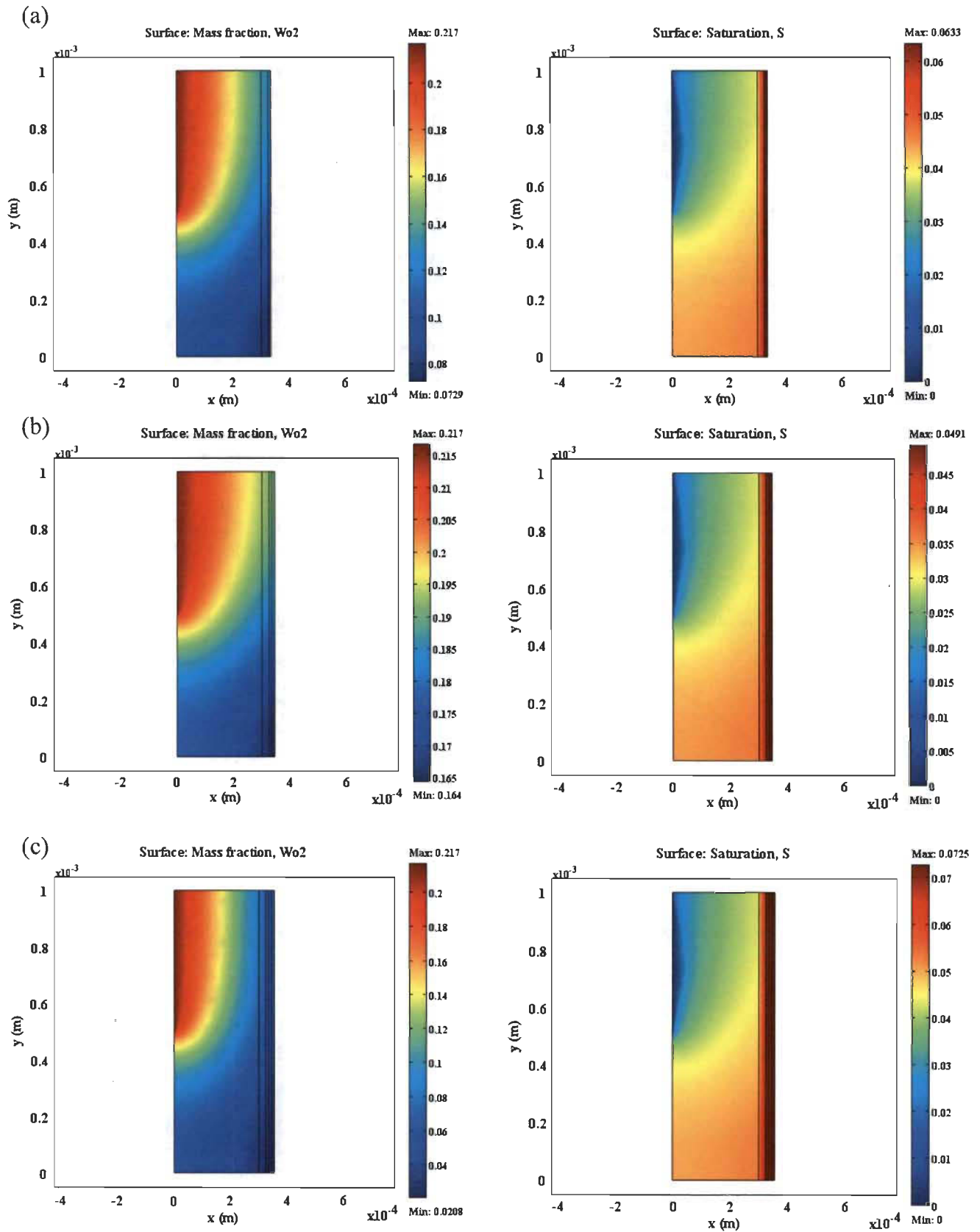


Fig. 5 – Oxygen and saturation distribution for (a) one, (b) two and (c) three Pt sputtered layers in the three modelling domains at a PEM fuel cell operating tension, V_{cell} of 0.5 V.

paint it on a 5 cm^2 teflonised carbon paper (SGL, SIGRACET[®]). The composite structure (GDL + MPL + CNL) is then dried in a stove at 60°C for 1 h before the sputtering of Pt. The procedure is repeated in order to get a two (GDL + MPL + CNL + Pt + CN + Pt) and a three-layer configuration (GDL + MPL + CNL + Pt + CN + Pt + CN + Pt). The membrane electrode assembly is obtained by hot pressing it between the two gas diffusion electrodes at 130°C with a pressure of 1000 psi for 2 min after a preheating period of 1 min.

A fuel cell station equipped with a gas humidifier, a mass flow controller, a pressure controller and connected to a computer is used to measure the tension, V_{cell} versus the current, I . The measured polarisation curves will be compared to ones obtained from the mathematical model. Once the numerical results are validated, we can assess the performance of the modelled PEM fuel cell cathode, determine what the best configuration among the three and initiate the parametric study to identify the parameters influence on its performance.

4. Results and discussion

4.1. Model validation

The comparison of the predicted and the measured fuel cell polarization curves is presented in Fig. 4. A good agreement is

obtained between experimental and modelling results. It is clear from this comparison that the configuration with three Pt sputtered layers ((see Figs. 1 and 2), Case (c)) results in the best power density. Indeed, a gain in performance is obtained if compared to the configuration with one Pt sputtered layer. However, despite the good performance, the PEM fuel cell seems to suffer from ohmic losses for all the three studied cases.

There is interdependence between the thickness of the Carbon–Nafion (CN) layer and the density of the sputtered platinum applied in each layer. This affects the performance of the studied configuration.

For the second configuration (two layers), each CN layer has a thickness of $15 \mu\text{m}$ and the Pt loading between each layer is 0.025 mg/cm^2 . For this Pt loading, the CN layer is still not thin enough to compensate the effect of reducing the amount of sputtered Pt compared to the first configuration (CN layer thickness = $30 \mu\text{m}$ and the Pt loading = 0.05 mg/cm^2). This situation increases the reactants diffusion resistance leading to a poor performance. Sharp voltage drops were observed for many tests during the operation of the second configuration. We have reproduced exactly what we have observed during measurements. This may be explained by the pronounced effect of the concentration loss due to the interdependence between the thickness of the Carbon–Nafion (CN) layer and the density of the sputtered platinum applied in each layer for this configuration (see Fig. 1).

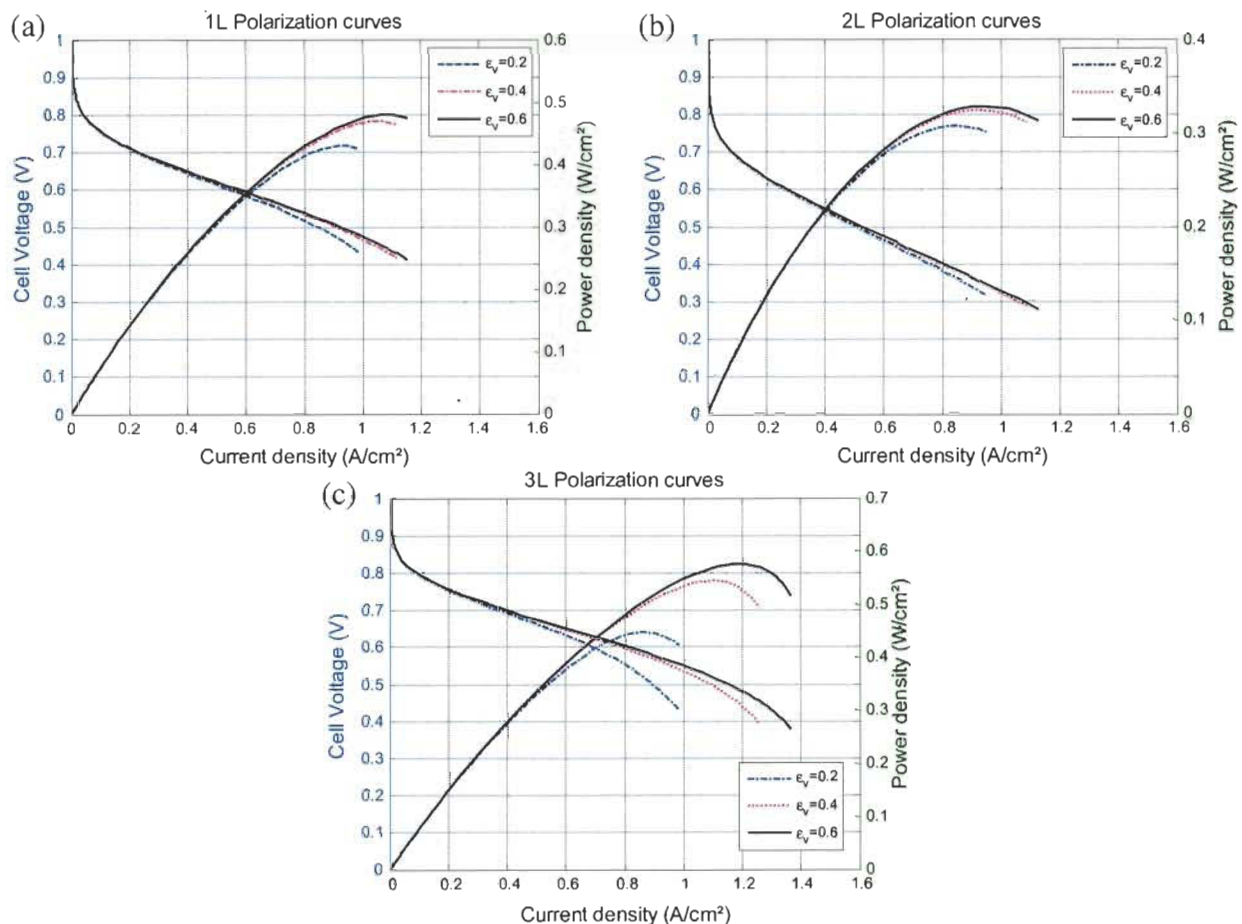


Fig. 6 – Effect of the CNL porosity on the performance of the PEM fuel cell for (a) one, (b) two and (c) three Pt sputtered layers configurations.

In the case of three-layer configuration, the thickness of the three CN layers is equal to $10\ \mu\text{m}$, which is small compared to the second configuration. Although the Pt loading is reduced ($0.015\ \text{mg}/\text{cm}^2$ for the first and second layers and $0.02\ \text{mg}/\text{cm}^2$ for the third layer, see Fig. 1), the diffusion of reactants is not affected and the performance of the third configuration is improved compared to the one and two-layer cathode designs.

4.2. Effect of the number of Pt sputtered layers on the mass oxygen fraction and saturation distribution

Based on the results presented in the above section, it is interesting to point that a high limiting current density is obtained for the third configuration (Fig. 4(c)). This can be explained by the fact that the produced liquid water does not significantly accumulate in the reaction sites and therefore, does not impose severe mass transport limitations by blocking the gas pores and by covering up the reactive surface area. This suggests also that the diffusion of oxygen to the reaction sites is improved with this cathode configuration. To better elucidate these two effects, the surface distributions of the produced liquid water, represented here by the saturation variable, S and the oxygen mass fraction, ω_{O_2} are presented in Fig. 5, for the three studied configurations (Fig. 5(a)–(c)) with a PEM fuel cell operating tension, V_{cell} of $0.5\ \text{V}$.

As it was expected, low values of saturation, S are obtained in all the modelled domains of the three studied cases. The mass fraction of oxygen ω_{O_2} decreases at the inlet of the reaction sites describing the consumption of oxygen and the mass transport limitation introduced by the produced water film. The three Pt sputtered layer configuration (Fig. 5(c)) shows a larger oxygen mass fraction in the CNL than the two other configurations (Fig. 5(a) and (b)). Despite the large saturation value in the CNL of the third configuration, the oxygen distribution seems not to be greatly affected (Fig. 5(c)). This indicates that the third configuration with three Pt sputtered layers results presents a good diffusion of oxygen, leading to the best performance observed in the polarisation curve presented in Fig. 4(c).

4.3. Parametric study

In this section, a parametric study on the CNL porosity, the thickness of the (Pt/C) agglomerate structure as well as the radius of this agglomerate is presented in order to identify their influence on the cathode PEM fuel cell performance.

4.3.1. Effect of the CNL porosity

One of the factors influencing the diffusion of oxygen in the reaction sites is the CNL porosity. An insufficient liquid water

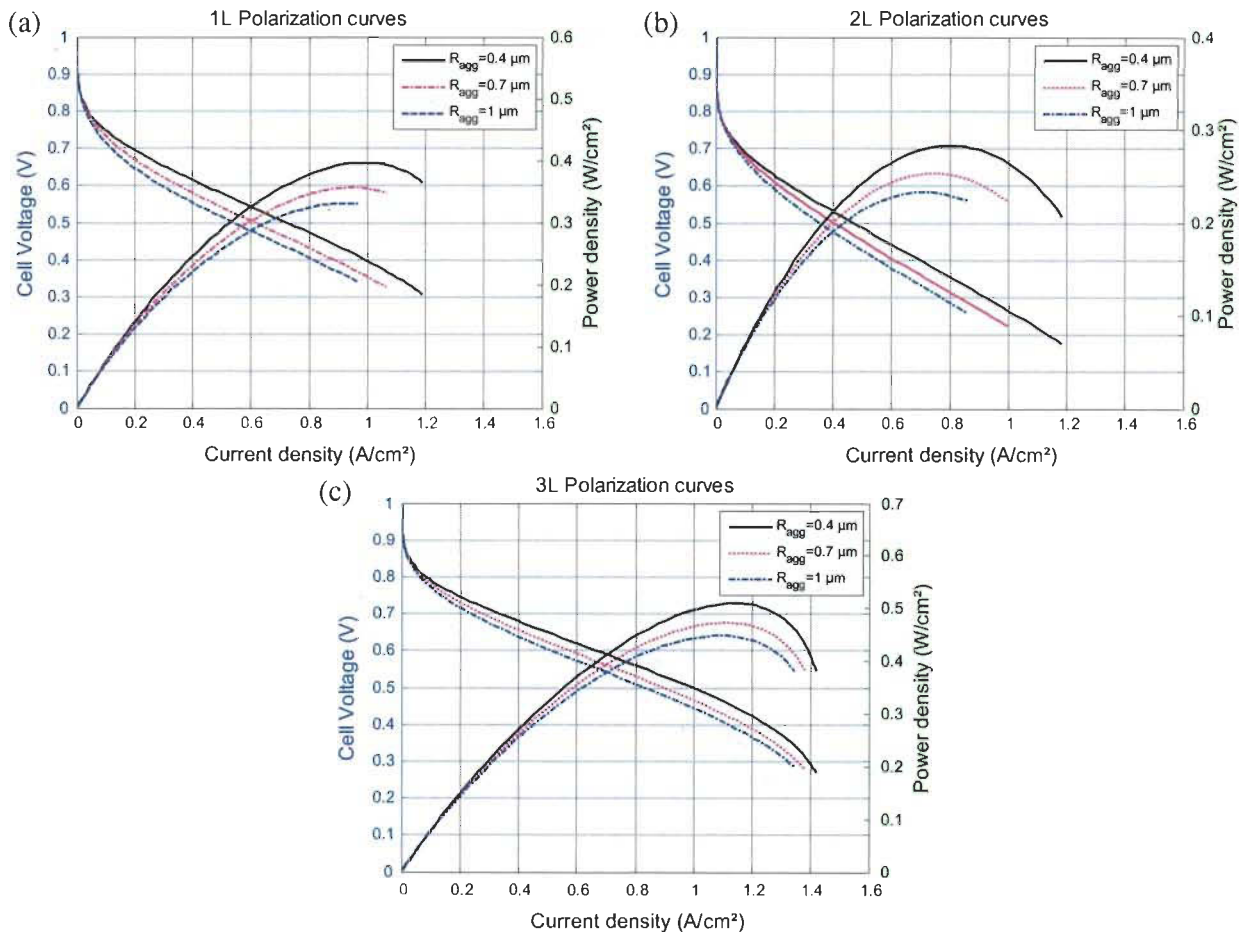


Fig. 7 – Effect of the (Pt/C) agglomerate radius on the performance of the PEM fuel cell for (a) one, (b) two and (c) three Pt sputtered layers configurations.

removal can cause pore flooding which is responsible for the oxygen mass transport limitation. The CNL porosity allows the reactants and product to flow through the domain. Here, we propose an expression of the CNL porosity in function of the loading of carbon per unit surface (\bar{w}_C), the fraction of Nafion (f_N) and the thickness (t_{CN})

$$\varepsilon_v = 1 - \frac{\bar{w}_C}{t_{CN}} \left\{ \frac{1}{\rho_C} + \frac{f_N}{1-f_N} \frac{1}{\rho_N} \right\} \quad (36)$$

The fraction of Nafion can be calculated as:

$$f_N = \frac{\frac{1-\varepsilon_v}{\bar{w}_C/t_{CN}} - \frac{1}{\rho_C}}{\frac{1}{\rho_N} + \frac{1-\varepsilon_v}{\bar{w}_C/t_{CN}} - \frac{1}{\rho_C}} \quad (37)$$

For our simulations, the effect of the CNL porosity, ε_v on the cell performance was studied by varying it from 0.2 to 0.6. Fig. 6 illustrates the effect of this parameter on the polarization curves of the three studied configurations presented in Figs. 1 and 2. It is shown that the performance of each configuration increases with the increase of the CNL porosity. The improvement affects principally the diffusion region leading to a high current density. However, the contribution of the increase of the CNL porosity is more significant in the case of three Pt sputtered layers configuration (Fig. 6(c)) compared to the two other cases (Fig. 6(a) and (b)).

4.3.2. Effect of (Pt/C) agglomerate radius

One of the most challenging tasks we face if we wish to improve the fuel cell performance is the control of the agglomerate size in the electrode, since it influences the oxygen diffusion. Small agglomerate size is preferred [22]. Fig. 7 shows the polarization curves of the three studied configurations for an agglomerate radius of 0.4 μm , 0.7 μm and 1 μm . As expected, the increase of this parameter leads to a decrease of the cell performance for all cases. This effect is obvious in the ohmic and the diffusion regions of the polarization curves. The one and two Pt layers configurations are more sensitive to the variation of the agglomerate radius. Indeed, we can see that the limiting current density diminishes significantly when the parameter, R_{agg} increases.

4.3.3. Effect of (Pt/C) agglomerate structure thickness

Fig. 8 presents the effect of the (Pt/C) agglomerate structure thickness on the polarization curves for a variable number of Pt sputtered layers. Simulation results show that, for all the studied cases, the cell performance increases with the decrease of this parameter. This is observed in the activation, the ohmic and the diffusion regions of the polarization curves. Such results can be explained by the increase of the specific surface area as it is interdependent with the agglomerate structure thickness. Comparing the polarization curves of the three configurations reveals that the performance of the three

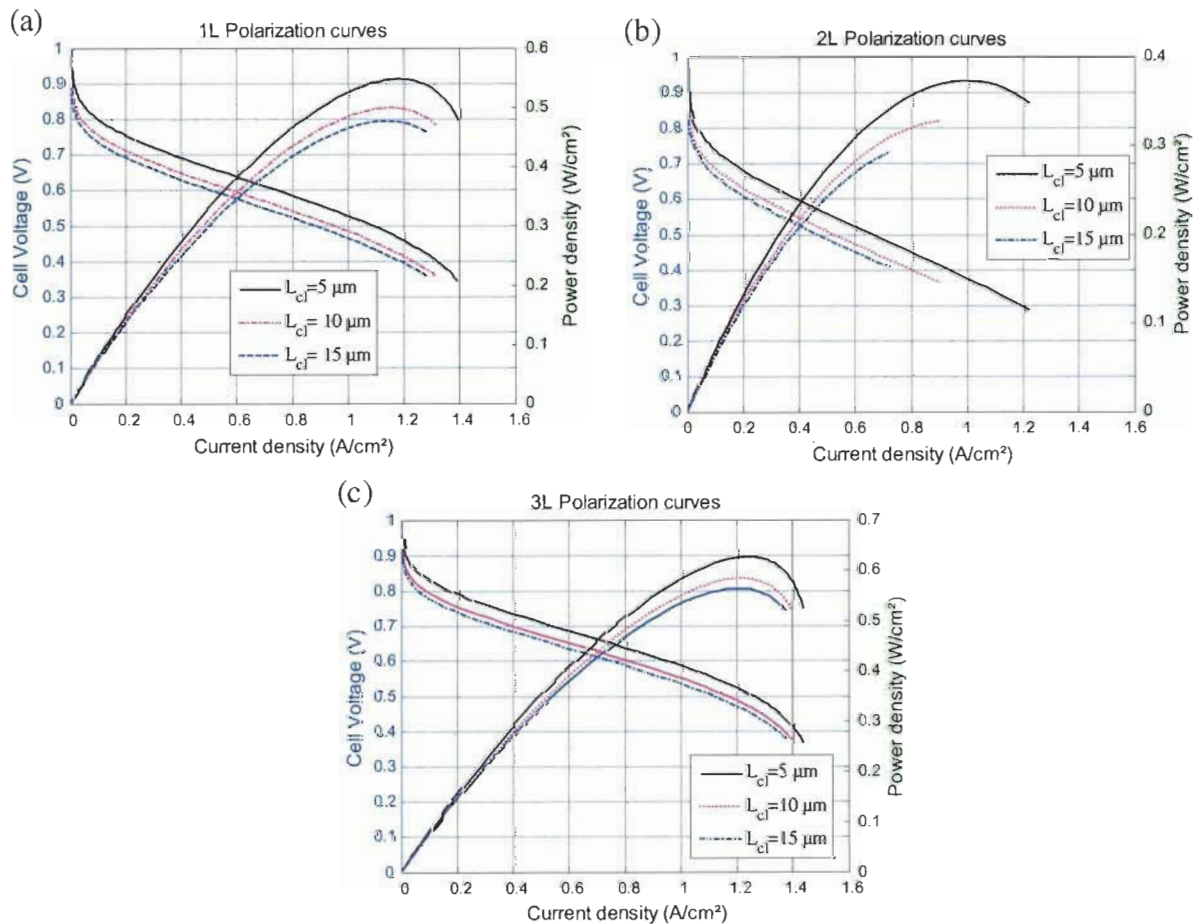


Fig. 8 – Effect of the (Pt/C) agglomerate structure thickness on the performance of the PEM fuel cell for (a) one, (b) two and (c) three Pt sputtered layers configurations.

Pt sputtered layers configuration is still better than the ones of one and two Pt sputtered layers configurations. For these two last cases, the diffusion region is affected dramatically by the increase of the agglomerate structure thickness.

5. Conclusion

The performance of a PEM fuel cell cathode using 0.05 mg/cm² platinum loading was studied numerically. The mathematical model including electrochemical reactions and species and charges transport equations was applied to three cathode configurations where the platinum is assumed to be sputtered in one, two and three layers on the top of the CNL. A validation study showed that our model is able to reproduce accurately the experimental results. The configuration with three Pt sputtered layers has better performance than the two other studied configurations, suggesting that the catalyst is being optimally used. Thus, low loading of platinum with the three catalyst layer design is feasible without adverse effect on the cell performance. A parametric study proved also that the performance of the cathode is function of the CNL porosity, the agglomerate radius and the thickness of this agglomerate structure. The present results will be useful for the design of practical PEM fuel cell cathodes.

Acknowledgement

This work was financially supported by National Resources and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

Nomenclature

a_w	water activity
a_{PtC}^{eff}	specific reaction surface area per volume of catalyst layer, cm ⁻¹
a_0^{cl}	catalyst surface area per unit mass of the catalyst particles, cm ² /g
D_{ij}^{eff}	effective diffusion coefficient of species j in phase i , cm ² s ⁻¹
$D_{i,j}$	bulk diffusion coefficient of species j in phase i , m ² s ⁻¹
$E_{T,P}^0$	equilibrium thermodynamic potential, V
F	Faraday constant, 96,493, C mol ⁻¹
f_N	Nafion volume fraction in the carbon–Nafion layer
i_0	exchange current density, A cm ⁻²
i_c	cathode local current density, A cm ⁻²
i_0^{ref}	cathode reference exchange current density, A cm ⁻²
K_{w0}	absolute permeability, m ²
k_{rg}	relative permeability of gas diffuser, m ²
k_{rl}	relative permeability of liquid water, m ²
k_c	condensation rate constant, s ⁻¹
k_e	evaporation rate constant, Pa ⁻¹ s ⁻¹
L_{cl}	length of the catalyst layer, cm
M	molecular weight, kg mol ⁻¹
m_{Pt}	catalyst platinum mass loading per unit area on the catalyst, g cm ⁻²

N	flux, kg m ⁻³ s ⁻¹
n	electrons produced in the cathodic reaction
p	pressure, Pa
R_i	the reaction source term for species i , kg m ⁻³ s ⁻¹
R	gas constant, J mol ⁻¹ K ⁻¹
R_w	interfacial mass-transfer rate of water between liquid and water vapour, kg m ⁻³ s ⁻¹
r_c	rate of condensation, kg m ⁻³ s ⁻¹
r_e	rate of evaporation, kg m ⁻³ s ⁻¹
$R_{H_2O(l)}$	source term of liquid water at reaction site, kg m ⁻³ s ⁻¹
R_{Ohmic}	ohmic resistance, Ω cm ⁻²
S	saturation
T	temperature, K
u	gas velocity, m s ⁻¹
t_{CN}	thickness of CN, m
V_{cell}	cell voltage, V
v_w	water velocity, m s ⁻¹
w	weight fraction
\bar{w}_C	density of carbon per unit area
x_{O_2}	oxygen molar fraction
x_j	molar fraction of species j
y_w	mole fraction of liquid water
%Pt	mass percentage of platinum catalyst on the support carbon black

Greek letters

α	net drag coefficient in the membrane
α_c	transfer coefficient for oxygen reduction
β	liquid fraction of water
ρ	density, kg m ⁻³
ω_i	weight fraction of species i
σ	surface tension, N m ⁻¹
σ_m^{eff}	effective electrolyte conductivity, S cm ⁻¹
σ_s^{eff}	effective solid phase conductivity, S cm ⁻¹
ϵ_N	volume fraction of ionomer
ϵ_s	solid phase volume fraction
σ_m	Nafion membrane or ionomer conductivity, S cm ⁻¹
λ	water content in ionomer
η_c	overvoltage, V
ϕ	potential, V
ω	mass fraction
μ_g	dynamic viscosity of phase of gas, kg m ⁻¹ s ⁻¹
μ_w	dynamic viscosity of phase liquid water, kg m ⁻¹ s ⁻¹
ρ_w	density, kg m ⁻³
ϵ_v	void species
θ_c	contact or wetting angle

Superscripts

eff	effective value of a parameter
mem	membrane
sat	saturation
s	solid
CN	carbon–Nafion
ref	reference
cons	condensation
cell	cell
Pt	platinum

Subscripts

O ₂	oxygen
H ₂ O(g)	water vapour

H ₂ O(l)	liquid water
N ₂	nitrogen
N	Nafion
i, j	phase index, species index
w	water
act	activation
T, P	temperature, pressure
rg	gas region
rl	liquid region
c	carbon, capillary
e	equilibrium condition, electron
cl	catalyst layer
g	gas phase
H ₂	hydrogen

REFERENCES

- [1] Djilali N, Sui PC. Transport phenomena in fuel cells: from microscale to macroscale. *International Journal of Computational Fluid Dynamics* 2008;22:115–33.
- [2] Secanell M, Carnes B, Suleman A, Djilali N. Numerical optimization of proton exchange membrane fuel cell cathodes. *Electrochimica Acta* 2007;52:2668–82.
- [3] Secanell M, Karan K, Suleman A, Djilali N. Multi-variable optimization of PEMFC cathodes using an agglomerate model. *Electrochimica Acta* 2007;52:6318–37.
- [4] Litster S, McLean G. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources* 2004;130:61–76.
- [5] Ticianelli EA, Derouin CR, Redondo A, Srinivasan S. Methods to advance technology of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Electrochemical Society* 1988;135:2209–14.
- [6] Cheng X, Yi B, Han M, Zhang J, Qiao Y, Yu J. Investigation of platinum utilization and morphology in catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 1999;79:75–81.
- [7] Paganin VA, Ticianelli EA, Gonzalez ER. Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* 1996;26:297–304.
- [8] Hirano S, Kim J, Srinivasan S. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes. *Electrochimica Acta* 1997;42:1587–93.
- [9] O'Hayre R, Lee S-J, Cha S-W, Prinz FB. A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading. *Journal of Power Sources* 2002;109:483–93.
- [10] Ticianelli EA, Derouin CR, Srinivasan S. Localization of platinum in low catalyst loading electrodes to attain high power densities in SPE fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1988;251:275–95.
- [11] Cha SY, Lee WM. Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct deposition of ultrathin platinum on the membrane surface. *Journal of Electrochemical Society* 1999;146:4055–60.
- [12] Natarajan SK, Hamelin J. High performance anode for polymer electrolyte membrane fuel cells by multiple-layer Pt sputter deposition. *Journal of Power Sources* 2010;195:7574–7.
- [13] Rao RM, Rengaswamy R. Dynamic characteristics of spherical agglomerate for study of cathode catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). *Journal of Power Sources* 2006;158:110–23.
- [14] Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. *Transport phenomena*. New York, NY: John Wiley & Sons; 1960.
- [15] Sun W, Peppley BA, Karan K. An improved two-dimensional agglomerate cathode model to study the influence of catalyst layer structural parameters. *Electrochimica Acta* 2005;50:3359–74.
- [16] Nam JH, Kaviany M. Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium. *International Journal of Heat Mass Transfer* 2003;46:4595–611.
- [17] Natarajan D, Van Nguyen T. Three-dimensional effects of liquid water flooding in the cathode of a PEM fuel cell. *Journal of Power Sources* 2003;115:66–80.
- [18] Rao RM, Bhattacharyya D, Rengaswamy R, Choudhury SR. A two-dimensional steady state model including the effect of liquid water for a PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources* 2007;173:375–93.
- [19] O'Hayre R, Cha S-W, Colella W, Prinz FB. *Fuel cell fundamentals*. New York, NY: John Wiley & Sons; 2006.
- [20] Wang G, Mukherjee PP, Wang C-Y. Optimization of polymer electrolyte fuel cell cathode catalyst layers via direct numerical simulation modeling. *Electrochimica Acta* 2007;52:6367–77.
- [21] Harvey D, Pharoah JG, Karan K. A comparison of different approaches to modelling the PEMFC catalyst layer. *Journal of Power Sources* 2008;179:209–19.
- [22] Sammes N. *Fuel cell technology: reaching towards commercialization*. London: Springer-Verlag; 2006.
- [23] Song D, Wang Q, Liu Z, Navessin T, Eikerling M, Holdcroft S. Numerical optimization study of the catalyst layer of PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources* 2004;126:104–11.

Présentation du deuxième article

Au cours de ce deuxième article, nous nous sommes intéressés à la conception de trois différentes configurations de l'électrode cathodique d'une pile PEM, à structure multicouche, et aux tests de leurs performances. Ces configurations contiennent respectivement une, deux et trois couches de platine (Pt) d'une densité de 0.05 mg/cm^2 , pulvérisées sur la couche microporeuse de diffusion des gaz, en présence ou non de couches inter-faciales de carbone-Nafion (CN) et de carbone-polytetrafluoroéthylène (CPTFE). La comparaison des courbes de polarisation de ces trois configurations a révélé que le fonctionnement de l'électrode cathodique est optimal en présence de trois couches de platine. Par la suite, cette configuration est sélectionnée pour évaluer l'effet de la présence du CN et du CPTFE entre les couches de Pt sur la performance de l'électrode cathodique. Les mesures des courbes de polarisation ont montré que de hautes densités de courant limite peuvent être obtenues avec des pourcentages massiques de Nafion et de PTFE de, respectivement, de 34.8 %pds et 16.9% pds. Afin de comprendre les mécanismes derrière cette amélioration de performance à faible quantité de Pt, les différentes configurations des électrodes conçues ont été caractérisées par la méthode de balayage à microscopie électronique et des mesures de voltamétrie cyclique ont été réalisées. Nos résultats ont montré que la formation d'agglomérats de platine favorise la réaction de réduction de l'oxygène au niveau de la cathode, ce qui se traduit par son bon fonctionnement.

Research Article

High Performance PEM Fuel Cell with Low Platinum Loading at the Cathode Using Magnetron Sputter Deposition

Daouda Fofana, Sadesh Kumar Natarajan, Pierre Bénard, and Jean Hamelin

Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, QC, Canada G9A 5H7

Correspondence should be addressed to Jean Hamelin; jean.hamelin@uqtr.ca

Received 31 October 2012; Accepted 25 November 2012

Academic Editors: G.-R. Li and A. A. Moya

Copyright © 2013 Daouda Fofana et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Platinum cluster formations have been investigated as a way to reduce the amount of Pt at the cathode of polymer electrolyte membrane fuel cells. One, two, and three layers of Pt (0.05 mg/cm^2) sputtered directly on microporous layers of gas diffusion layers with and without interfacial carbon-Nafion layers and carbon-polytetrafluoroethylene (CPTFE) layers have been used as a cathode. Comparison with experimental results had showed that the best performance was obtained with three layers of Pt sputtered on carbon-Nafion containing 34.8 wt.% of Nafion and sputtered carbon-polytetrafluoroethylene containing 16.9 wt.% of polytetrafluoroethylene. High limiting current densities ($>1.1 \text{ A/cm}^2$) have been reached with cathode Pt loading as low as 0.05 mg/cm^2 . SEM imagery and cyclic voltammetry characterization have been performed to consolidate this study. High Pt utilization can be showed by this method. The factor influencing Pt utilisation in the oxygen reduction reaction is intrinsically related to Pt clusters formation and helps in enhancing the PEMFC performance with low Pt loading.

1. Introduction

Several researches have been done in the latest decade to reduce the amount of Pt in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) principally in the cathode to reduce its weight, volume, and cost [1–8]. The oxygen reduction reaction (ORR) occurring at the cathode of a PEMFC cell is catalyzed by high loadings of Pt to reduce significantly the overpotential loss. The activation overpotential is the principal loss, and its magnitude depends on the reaction kinetic parameters. More precisely, it depends on the size of the exchange current density [9]. Therefore, improving reaction kinetic performance is done by increasing the exchange current density, which depends on reactant concentration, activation barrier, reaction sites, and temperature. Those factors hinder large-scale commercialization and have motivated intense research to low loading of Pt, more active, inexpensive, and stable. Promising directions include metal alloys, notably Pt- and Pd-based inorganic compounds such as chalcogenides and organic compounds such as transition metal macro-cycles, have been investigated [10–13]. In addition of, the complexity of the catalyst layer has permitted the

studies about coating methods, water management, Nafion content, and carbon supported Pt [6, 14–19]. It is obvious that the approach of Pt alloying with nonnoble transition metals can create some active alloy catalysts for catalytic activity enhancement towards ORR [12]. However, there are many concerns about the long-term stability of these Pt-alloy catalysts due to leaching issues of the metals under the cathode-operating environment [12]. A better utilization of low loading pure Pt must be fully investigated as it has the highest activity of elemental metals in order to improve catalyst layer performance.

Natarajan and Hamelin [20] have shown an increase in membrane electrode assembly (MEA) performance with three sputtered layers of Pt at the anode (total loading of 0.05 mg/cm^2) as compared with a standard single layer of Pt MEA. In the present paper, we have investigated the Pt cluster formation to reduce the Pt loading at the cathode of a PEMFC while retaining high performances using a magnetron sputter technique. Different configurations of the active layer based on the distribution of the Pt sputtered on carbon-Nafion (CN) and carbon-polytetrafluoroethylene (CPTFE) dry inks are used to fabricate MEAs. The MEA performance is

TABLE 1: Summary of all studies configurations.

Sample ID	MEA1	MEA2	MEA3	EA1	EA2*	PA1	PA2*
C/Nafion	—	—	—	2.5	2.5	—	—
C/PTFE	—	—	—	—	—	2.5	2.5
Pt layer	1	2	3	3	3	3	3
Layer 1 Pt loading (mg/cm ²)	0.05	0.025	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
Layer 2 Pt loading (mg/cm ²)	—	0.025	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
Layer 3 Pt loading (mg/cm ²)	—	—	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

*A CN with ratio 1 : 1 has been used at the anode.

analysed by its current voltage characteristic. Microscopic visualization of the electrodes as well as cyclic voltammetry measurements is carried out to get the structural relationship, the cluster formation, and the distribution of Pt.

2. Experimental Protocol

2.1. Electrode Preparation and Electrochemical Characterization Procedure. A carbon-Nafion (CPTFE, resp.) mixture was prepared by adding carbon powder to a Nafion solution. A 10 wt.% Nafion (1 wt.% PTFE, resp.) solution (DuPont Inc.) was used as a proton conductive agent and a binder for the catalyst layer. The ratio of Nafion (PTFE, resp.) solution in carbon at the cathode was controlled to 1:4. A ratio 1:1 of Nafion solution in carbon was prepared for the anode. The mixture was magnetically stirred for at least 24 h. The ink is then applied on a 5 cm² teflonized carbon paper (SGL, Sigracet) using the brushing method and dried for approximately 2 h in order to achieve a total carbon loading of 0.5 mg/cm². After drying, multiple layers of sputtered Pt were applied onto the substrate surface to reach a total loading of 0.05 mg/cm². The multilayer sputtering consisted of sputtered Pt on CN or CPTFE (Table 1). The electrodes obtained were used as cathodes. Anode electrodes with a Pt loading of 0.05 mg/cm² sputtered directly on the microporous layer (MPL) of carbon papers were used with all samples, except for samples EA2 and PA2 that have a CN ration of 1 : 1. Nafion 212 (DuPont) was used as the membrane. The MEA obtained was placed between two Furon gaskets. A hydraulic hot press was used to stick the MEA and the Furon under a 1000 psi pressure at 130°C during 2 min after being preheated during 1 min under atmospheric pressure. All assemblies were inserted between two graphite plates with serpentine flow fields and then placed in a single cell test fixture from Fuel Cell Technologies. Humidified hydrogen (80%) and air (80%) was fed into the cell at 200 sccm at the anode and 360 sccm at the cathode. The experiments were carried out at a cell temperature of 80°C. A standard MEA with a Pt loading of 0.2 mg/cm² for both of the anode and the cathode was also prepared for comparison.

2.2. Cluster Formation and Performance Analysis. In order to permit the formation of Pt clusters, multiple layers of Pt were sputtered on the surface of the substrates using Automatic Sputter Coater model NSC-3000 from Nano-Master [21]. Argon is first introduced into the chamber in

order to provide an environment in which plasma could be ignited and maintained. When the plasma is ignited, positive ions strike the target cathode, which then released Pt atoms by means of momentum transfer. These Pt atoms form a vapor that condenses into a thin film on the substrate surface (located on the platen). This procedure is repeated one, two, or three times to get one, two, or three layers, respectively separated or not by CPTFE or CN layers until a total amount of Pt (0.05 mg/cm²) is reached for each sample. Sputtering takes place at 10⁻⁴ Torr where a better uniformity is achieved.

Scanning electron microscopy (SEM) was performed to analyse the morphology and the elemental compositions of the Pt clusters. Finally, cyclic voltammetry was performed on a 3 mm glassy carbon working electrode for different configurations of sputtered Pt in order to compare their active surface area.

3. Results and Analysis

3.1. Polarization Curves. Figure 1 shows the polarization curves for MEA1, MEA2, and MEA3 with the same low Pt loading. In the low current density region where activation losses are dominant, little difference can be seen between them. When comparing the cell voltages in the ohmic region, a visible difference can be seen between the three MEAs. The ohmic resistance increases with the number of sputtered layers showing that the distribution of Pt has an influence on electron and proton accessibility to reaction sites. This can be due to contact resistance between layers. In the concentration region, it is easy to see that MEA3 has a higher limiting current density (1.422 A/cm²) then MEA1 (1.017 A/cm²) and MEA2 (1.079 A/cm²). The maximum power (0.5517 W/cm²) was reached with MEA3 and is almost two times higher than the one with MEA1 (0.3272 W/cm²) with the same Pt loading. This gain of performance obtained with MEA3 needs to be pointed out here for that experimental result. This improvement may be due to an increase of surface reaction reached by the reactants at higher current densities caused by a higher porosity of the active layer. The pore volume has been calculated by BET analysis from nitrogen adsorption curves. Although this technique is not the most accurate for the scale of the average pore width (70 nm), it shows an augmentation of the pore volume for multiple Pt layers. The isolated Pt particles observed in an agglomerate catalyst that do not participate in electrochemical reactions maybe reduced due to the stacking of Pt before linking them with Nafion.

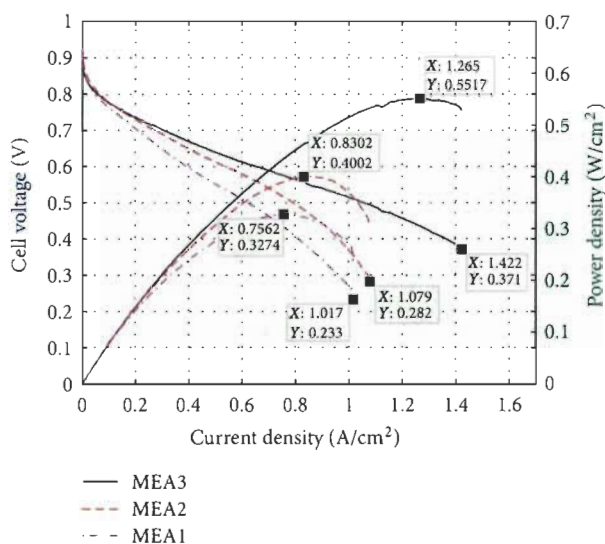


FIGURE 1: Comparison of the polarization and power curves for MEA1, MAE2, and MEA3.

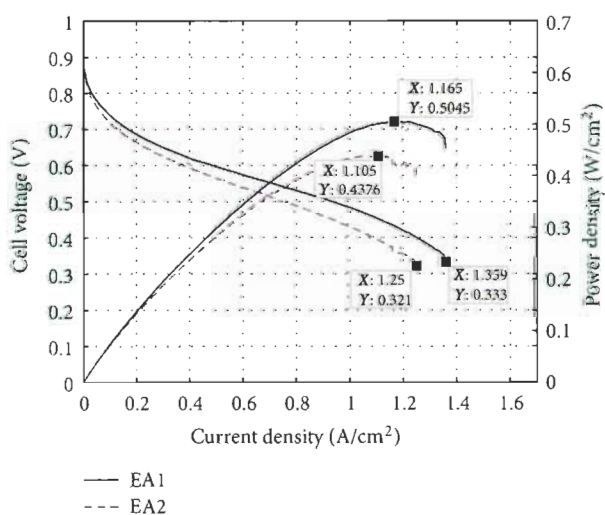


FIGURE 2: Comparison of polarization and power curves for EA1 and EA2.

Thicker active layers coupled to uniform dispersions of Pt clusters may also be the cause of the better polarization curve obtained with the three layers configuration. The presence of MPL, CN layers, layer interfaces, and the low Pt loading may prevent significant accumulation of liquid water at the reaction sites and does not impose severe mass transport limitations, either by blocking the gas pores or by covering up the reactive surface area. The diffusion of reactant to the reaction sites is noticeably improved with this multilayered electrode configuration.

Experiments were performed using the performance enhancements of Pt cluster formation shown in Figure 1 to compare the use of CN and CPTFE layers in between the Pt layers (Figures 2 and 3). The cathodes of EA1 and PA1, with a 34.8 wt.% of Nafion and 16.9 wt.% of PTFE, respectively, show best performances (Figures 2 and 3) than those of EA2

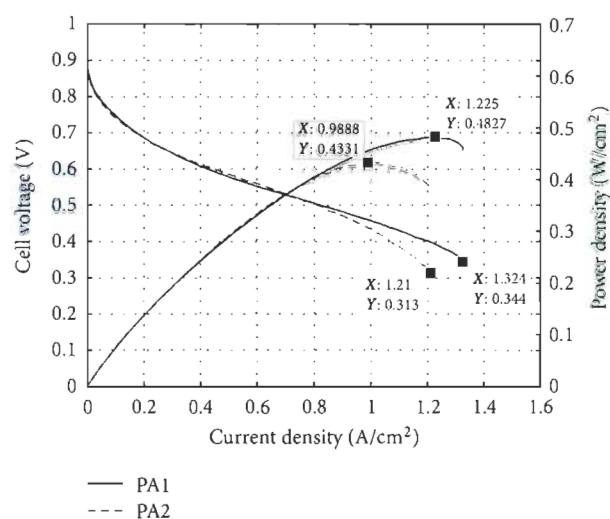


FIGURE 3: Comparison of polarization and power curves for PA1 and PA2.

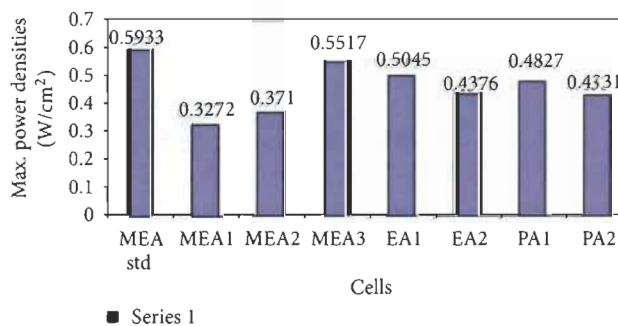


FIGURE 4: Comparison between the maximum power densities reached with MEA, EA, and PA series and a standard MEA.

and PA2 with a CN ratio of 1 : 1 at the anodes (EA2 and PA2). It is important to point out that the reduction of the mass of Pt in the active layer results in an increase of its porosity. This increase in porosity enhances mass transport by increasing the effective oxygen diffusion coefficient and increasing the area available for oxygen dissolution. Thus, the Pt clusters formed at the cathode reaction sites are well supplied in oxygen, resulting in a high power density and high limiting current density ($>1.2 \text{ A/cm}^2$). The limiting current density achieved by EA1 is higher than that of PA1 due to the higher proton conductivity of Nafion. This ability promotes good proton conductivity in the cathode reaction sites leading to better performances. However, the comparison between the maximum power densities reached with MEA, EA, and PA series with standard MEAs, with a Pt loading of 0.2 mg/cm^2 , reveals that the maximum power reached by standard MEA is not too much different from that of EA and PA series, as shown in Figure 4.

3.2. *Microstructure Characterization Using SEM.* SEM images of Figure 5 show the difference between the studied configurations of MEA1, MEA2, and MEA3. We can

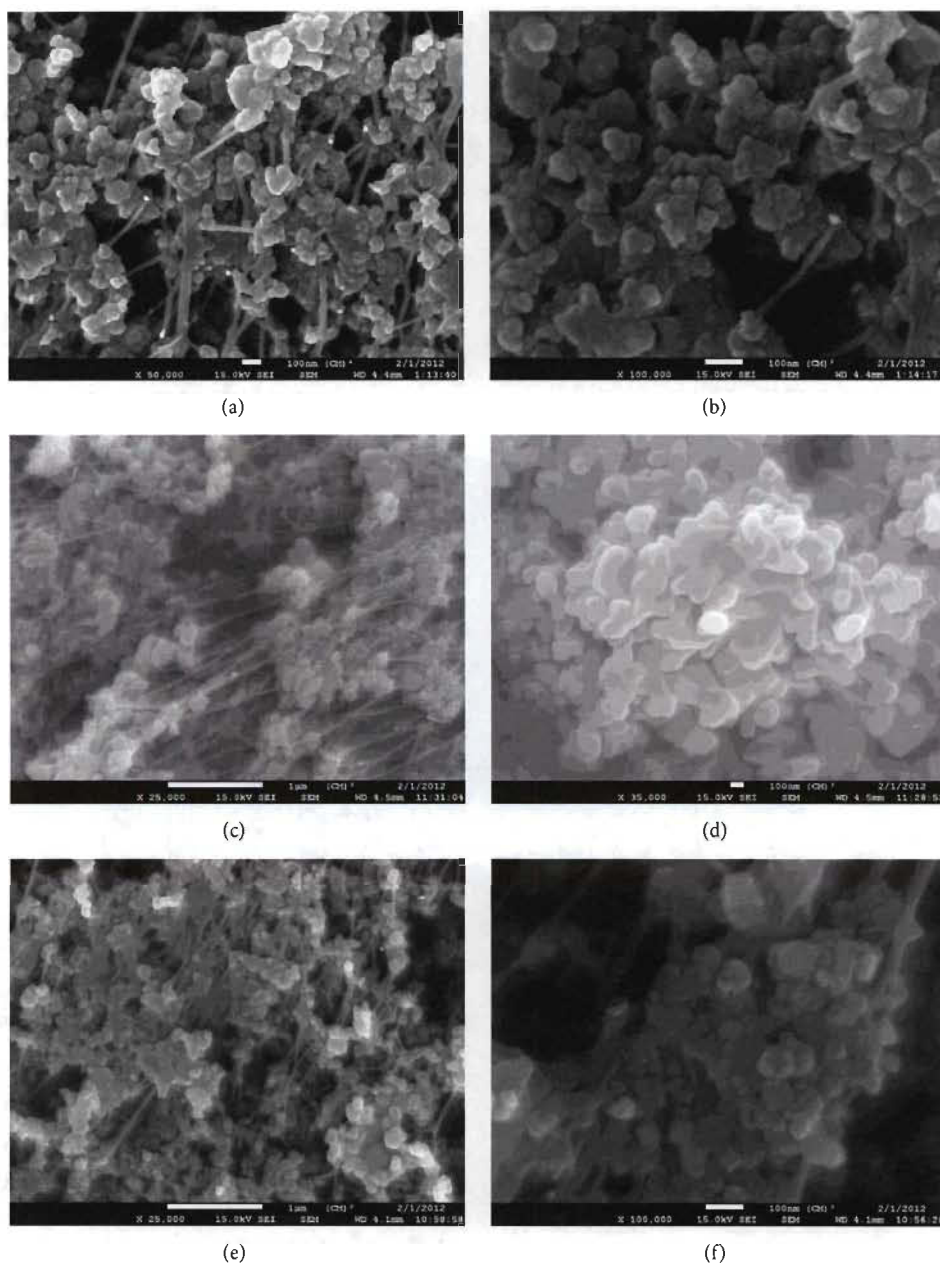


FIGURE 5: SEM images of sputtered Pt on carbon paper: (a) MEA1 with one layer of 0.05 mg/cm^2 ; (c) MEA2 with two layers of 0.025 mg/cm^2 ; (e) MEA3 with two layers of 0.015 mg/cm^2 and a third layer of 0.02 mg/cm^2 with their magnitude (b), (d), and (f), respectively.

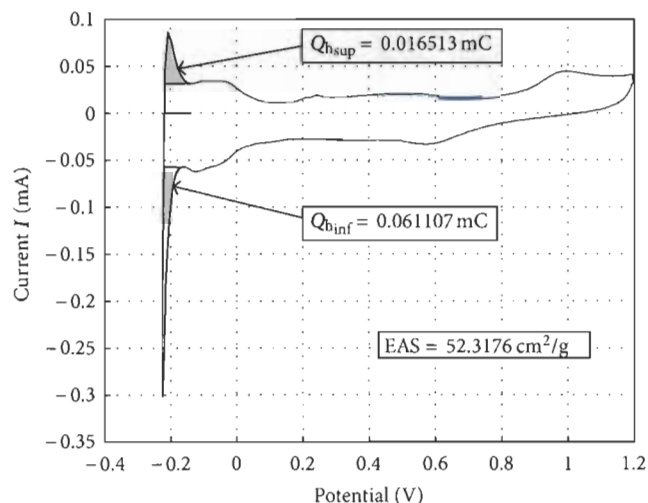
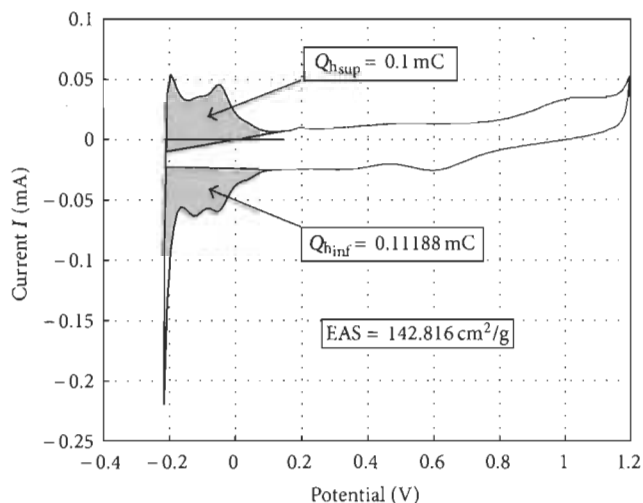
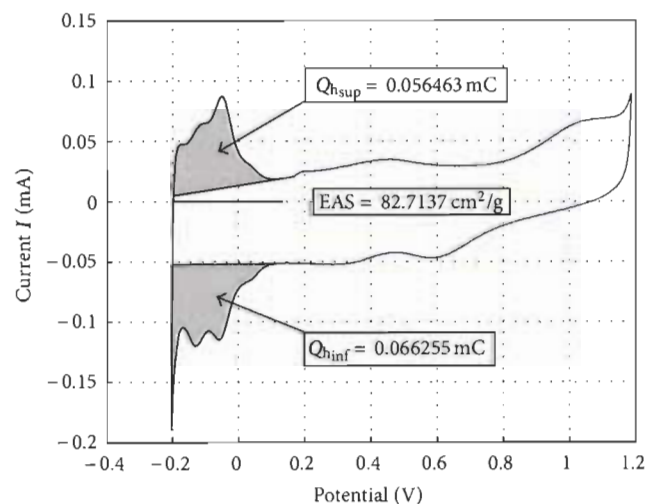
distinguish the formation of Pt clusters. The Pt clusters are significantly larger in Figures 5(c) and 5(e) than those in Figure 5(a). Remember that the distributions showed in Figures 5(a), 5(c), and 5(e) are formed by sputtering multiple layers of Pt for a total loading of 0.05 mg/cm^2 (one layer of 0.05 mg/cm^2 , two layers of 0.025 mg/cm^2 each, and two layers of 0.015 mg/cm^2 each plus a third layer of 0.02 mg/cm^2). The gain in performance of these cluster configurations can be explained by the formation of larger Pt clusters with increased active surface area (as will be seen in Section 3.3). In Figure 5(c), the Pt is dispersed in the GDE that resulted from less cluster formation, resulting in isolated sites leading to a low active surface for the same amount of Pt.

3.3. Cyclic Voltammetry Measurement. To get more insight into the experimental results for the different performances observed between one, two, and three catalyst layers, cyclic voltammetry (CV) was performed using glassy carbon working electrode. The same total amount of Pt (0.05 mg/cm^2) was sputtered on all glassy carbon electrodes for one, two and three layer configurations. The voltammograms are shown in Figures 6, 7, and 8 for one, two, and three layers of Pt. The electrochemical active surface (EAS) was calculated using the following equation:

$$\text{EAS} = \frac{Q_{\text{ads}}}{Q_{\text{ref}} m_{\text{Pt}}}, \quad (1)$$

TABLE 2: EAS and hydrogen adsorption charge results for different configurations of sputtered Pt.

Height of Pt sputtered (Å)	Electrochemical active surface (EAS)	Hydrogen adsorption charge		Glass carbon area S (cm ²)
	EAS (cm ² /g)	Q_{hm} (mC/cm ²)	Q_{hmi} (mC)	
223.2 Å (0.05 mg/cm ²)	52.3176	0.5493	0.0388	0.0707
2*111.6 Å (0.05 mg/cm ²)	82.7137	0.8685	0.0614	0.0707
2*67 Å + 89.2 Å (0.05 mg/cm ²)	142.8164	1.4996	0.1059	0.0707

FIGURE 6: Cyclic voltammograms of one layer of sputtered Pt (0.05 mg/cm²) on a glassy carbon working electrode of 3 mm in diameter in a solution of 1 M H₂SO₄ under nitrogen atmosphere.FIGURE 8: Cyclic voltammograms of three layers of sputtered Pt (2 × 0.015 mg/cm² + 0.02 mg/cm²) on a glassy carbon working electrode of 3 mm in diameter in a solution of 1 M H₂SO₄ under nitrogen atmosphere.FIGURE 7: Cyclic voltammograms of two layers of sputtered Pt (2 × 0.025 mg/cm²) on a glassy carbon working electrode of 3 mm in diameter in a solution of 1 M H₂SO₄ under nitrogen atmosphere.

where Q_{ads} (mC/cm²) is the mean of charges exchanged during hydrogen adsorption and desorption, Q_{ref} takes the numerical value 0.21 mC/cm² and represents the charge required to oxidize a monolayer of hydrogen, and m_{Pt} is the Pt loading (mg/cm²).

The analysis of the results shows that the three layers of Pt have a greater electrochemical active surface (EAS) than that of one and two layers as presented in Table 2. Those results reflect very well the difference in performance observed between MEA1, MEA2, and MEA3 (Figure 1). Thus, the effective areas for the ORR and HOR are influenced by the manner in which the Pt is distributed on the electrode.

4. Conclusion

The electrochemical characterization of MEA with one, two, and three layers of Pt (total loading of 0.05 mg/cm²) at the cathode showed that the best polarization curve performance was achieved with three layers. High limiting current density could be achieved using Pt cluster formation (>1.1 A/cm²) on CN and CPTFE layers between the Pt layers. Higher Pt utilization is responsible for this gain in performance due to the reduction of isolated sites. The mass transport has been enhanced due to the increase of limiting current density. The results also show that the use of carbon-Nafion is better than the use of carbon-PTFE due to the decrease of ohmic loss, suggesting a better proton conductivity of Nafion than that of the PTFE solution. The maximum power reached by the use of CN or PTFE is similar to that obtained from the standard MEA.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for their financial aid.

References

- [1] S. Litster and G. McLean, "PEM fuel cell electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 130, no. 1-2, pp. 61–76, 2004.
- [2] S. Mukerjee, S. Srinivasan, and A. J. Appleby, "Effect of sputtered film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 38, no. 12, pp. 1661–1669, 1993.
- [3] M. S. Wilson and S. Gottesfeld, "High performance catalyzed membranes of ultra-low Pt loadings for polymer electrolyte fuel cells," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, no. 2, pp. L28–L30, 1992.
- [4] M. S. Wilson, J. A. Valerio, and S. Gottesfeld, "Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers," *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 3, pp. 355–363, 1995.
- [5] G. S. Kumar, M. Raja, and S. Parthasarathy, "High performance electrodes with very low platinum loading for polymer electrolyte fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 3, pp. 285–290, 1995.
- [6] S. Hirano, J. Kim, and S. Srinivasan, "High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 42, no. 10, pp. 1587–1593, 1997.
- [7] M. S. Wilson, J. A. Valerio, and S. Gottesfeld, "Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers," *Electrochimica Acta*, vol. 40, no. 3, pp. 355–363, 1995.
- [8] Z. Qi and A. Kaufman, "Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 113, no. 1, pp. 37–43, 2003.
- [9] R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, Eds., "Fuel Cell Fundamentals," John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 2006.
- [10] C. W. B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee et al., "A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 15, pp. 4937–4951, 2008.
- [11] K. Jayasayee, J. A. R. Van Veen, T. G. Manivasagam, S. Celebi, E. J. M. Hensen, and F. A. de Bruijn, "Oxygen reduction reaction (ORR) activity and durability of carbon supported PtM (Co, Ni, Cu) alloys: influence of particle size and non-noble metals," *Applied Catalysis B*, vol. 111–112, pp. 515–526, 2012.
- [12] Yu, X. Yee, and S. Ye, "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst," *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 1, pp. 133–144, 2007.
- [13] Yu, X. Yee, and S. Ye, "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: part II: degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst," *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 1, pp. 145–154, 2007.
- [14] M. Kim, J. N. Park, H. Kim, S. Song, and W. H. Lee, "The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC," *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 1, pp. 93–97, 2006.
- [15] İ. Firtına, S. Güner, and A. Albostan, "Research article preparation and characterization of membrane electrode assembly (MEA) for PEMFC," *International Journal of Energy Research*, vol. 35, no. 2, pp. 146–152, 2011.
- [16] L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio, and E. Passalacqua, "Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3675–3680, 1998.
- [17] E. Slavcheva, G. Topalov, G. Ganske, I. Radev, E. Lefterova, and U. Schnakenberg, "Influence of sputtering pressure on surface structure and oxygen reduction reaction catalytic activity of thin platinum films," *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 28, pp. 8992–8997, 2010.
- [18] K. L. Huang, Y. C. Lai, and C. H. Tsai, "Effects of sputtering parameters on the performance of electrodes fabricated for proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 156, no. 2, pp. 224–231, 2006.
- [19] R. P. Ramasamy, "Fuel cells—proton-exchange membrane fuel cells | membrane-electrode assemblies," *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 787–805, 2009.
- [20] S. K. Natarajan and J. Hamelin, "High-performance anode for polymer electrolyte membrane fuel cells by multiple-layer Pt sputter deposition," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 22, pp. 7574–7577, 2010.
- [21] Nano Master, <http://www.nanomaster.com/>.

Présentation du troisième article

Le troisième article présente une étude expérimentale du fonctionnement de l'électrode cathodique de la pile à combustible de type PEM. Pareillement aux deux autres premiers articles, nous cherchons à réduire la quantité de platine utilisée au niveau de la cathode tout en optimisant son fonctionnement, et ceci en se basant sur la technique de pulvérisation sous vide.

Pour une même charge de platine, les configurations des électrodes cathodiques à une, deux et trois couches de platine sont réétudiées mais cette fois en variant le nombre et la distribution de couches de carbone-Nafion (CN) qui les séparent. Les courbes de polarisation des différentes configurations ont été mesurées et comparées, mettant en évidence l'effet bénéfique de la présence du CN sur le fonctionnement de la cathode. Les densités de courant et les puissances correspondantes à toutes ces configurations ont été déterminées, permettant d'identifier les configurations résultant en un fonctionnement optimal de la cathode. La technique de balayage à microscopie électronique et la voltamétrie cyclique ont été également utilisées pour comparer les différentes structures des électrodes conçues et de comprendre les mécanismes responsables de l'amélioration de leurs performances.

Low platinum high performance PEM fuel cell multilayer cathode catalyst using sputtering deposition technique

Daouda Fofana, Sadesh Kumar Natarajan, Jean Hamelin, Pierre Benard

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières (QC), Canada, G9A 5H7

Abstract

PEMFC multilayer cathode electrodes were prepared using sputter deposition technique to provide more efficient oxygen reduction with low loading Pt of 0.05 mg/cm^2 and their performances were compared based on their measured polarisation curves. Different configurations of cathode were made by alternating Pt and Carbon-Nafion (CN) ink carefully prepared on gas diffusion layer containing micro porous layer (MPL). The comparison of the experimental results showed remarkable improvement by doing multilayer electrode by sputtering technique. High limiting current densities over 1.1 A/cm^2 , 1.2 A/cm^2 and 1.4 A/cm^2 were reached whereas maximum powers were in the range of 500 mW/cm^2 at 600 mW/cm^2 . A CN loading inferior to 0.24 mg/cm^2 between each layer is preferred for multilayer electrode. Comparison studies have proved that best performance close to standard membrane electrode assembly (MEA) with platinum loading of 0.2 mg/cm^2 both at the cathode and the anode sides can be achieved using multilayer cathode electrode.

Keywords: PEMFC; Multilayer; Carbone-Nafion; MPL; Sputtering; Performance;

1. Introduction

According to the state-of-the-art technology, a great progress has been made in the PEMFC research area from the modeling to the experiments [1-12]. The developed models have permitted to understand many phenomena occurring during the PEMFC operation such as diffusion, chemical reaction and flooding process. Experimental studies have permitted to validate the numerical results and to overcome many difficulties related to the PEMFC design. The cost of Pt and the water management in the PEM fuel cell are two of the dominating factors that prevent its commercialization [13, 14]. Let us mention for example, the excessive amount of Pt use in the cathode to reduce the overpotential loss. The oxygen reduction reaction (ORR) occurring at the cathode is central to this promising technology. The kinetic of the cathode ORR is relatively slow compared to that of the anode, releasing to a large overpotential which contributes more in the total cell voltage. The challenge is to carefully balance the platinum loading, reactant diffusivity, ionic and electrical conductivity, and the level of hydrophobicity to ensure good performance using low loading Pt in the cathode.

Extensive works on PEM fuel cell research have widely studied the ORR [15-17] and the low loading Pt [18-21] has been the main focus. The importance and the effect of the Nafion, PTFE, and carbon loadings on cathode performance have been examined [22-25]. An optimal carbon, Nafion and PTFE loadings are required to not affect the ORR

processes and influence the activity of the catalyst. An extensive research for more active, inexpensive, and stable replacement of Pt has also been carried out. Promising direction including metal Pt alloys and Pd-based has been investigated [17, 26, 27]. It is obvious that the approach of Pt alloying with non-noble transition metals can create some active alloy catalysts for catalytic activity enhancement towards the ORR [17]. However, there are many concerns about the long-term stability of these Pt-alloy catalysts due to the leaching issue of the non-noble metals under the cathode-operating environment [17]. Amount of that, the complexity of the catalyst layer has permitted the studies about the coating methods to enhance the ORR [11, 21, 28, 29]. A variety of techniques and procedures have been developed for the preparation of catalyst layers (CLs) and they can broadly be classified into four categories: bound electrode methods, thin-film methods, vapour deposition methods and electrochemical methods [29]. Each of these has its own specificity in the way they can improve performance.

However, among these progresses, sputtering technique is one of the promising methods to fulfil the requirement for successful large-scale commercialization of PEM fuel cells. The aim of the present work is to investigate how a series of Pt and CN layers can improve the behaviour of the cathode catalyst of PEM fuel cells. These structures are built by sputtering technique using low Pt loading ($0.05\text{mg}/\text{cm}^2$). Great effort has been put on Pt distribution and utilisation in the presence of CN layers to achieve high catalyst performance. Different configurations of active layer based on the distribution of the Pt sputtered on the CN ink are used to fabricate the membrane-electrode-assembly (MEA). The MEAs performance have been analysed and compared based on the current voltage characteristics. While hydrogen reaction is very quick compared to the cathode, the Pt loading was fixed to $0.05\text{ mg}/\text{cm}^2$ by sputtering technique for the entire sample. A fuel cell test system is used to measure the performance of the prepared MEA.

2. Electrodes preparations and sputtering technique

Electrodes preparations

Carbon-Nafion mixture was prepared by adding NafionTM solution (Dupont Inc.) and carbon powder (Vulcan XC72R) in a tube. A 10 wt% NafionTM solution was used as the proton conductive agent and binder for the catalyst layer. The ratio of Nafion solution in carbon powder was controlled to 1:2.5 at the cathode. The mixture was magnetically stirred with a magnetic stir bar for at least 24hr. The ink was coated on 5 cm^2 of a teflonised carbon paper (SGL, Sigracet) using broaching method and dried for about 2hr to achieve a total carbon loading of $0.5\text{ mg}/\text{cm}^2$. After drying, a multiple layer sputtering was applied on the substrate surface to reach a Pt loading of $0.05\text{ mg}/\text{cm}^2$. The multilayer sputtering consisted of multi short sputtered Pt on carbon-Nafion (Table 1). The loading of CN between each layer of a multilayer electrode is $0.7\text{ mg}/\text{cm}^2$ divided by the number of CN layers. The obtained electrode was used as a cathode. Other electrodes with a Pt loading of $0.05\text{ mg}/\text{cm}^2$ sputtered on carbon paper were used as the anode for the entire sample. Nafion 212 (DuPont) was used as the membrane. The membrane electrodes assemblies (MEA) obtained are placed between two Furon gaskets. A hydraulic hot press was used to stick the MEA and the Furon under 1000 psi pressure at $130\text{ }^\circ\text{C}$ during 2mn after pre-heated during 1mn at atmospheric pressure. Each assembly was inserted between two graphite plates with serpentine grooves, and then placed in a single cell test

fixture from Fuel Cell Technologies. Humidified hydrogen (80%) and air (80%) are fed into the cell at 360 sccm for both. The experiment was carried out at a cell temperature of 80 °C. The total Pt loading of the electrodes (Anode + cathode) is 0.1 mg/cm². In table 2, the prefix E (ID in table 2) is putted for each electrode prepared, the first number following depict the number of Pt layers in the cathode of this electrode and the second number is for the numerical order of the electrode prepared in its series.

Table 1: Summary of studied configurations loading

Pt Layers	One Layer	Two Layers	Three Layers
Layer 1 Pt loading (mg/cm ²)	0.05	0.025	0.015
Layer 2 Pt loading (mg/cm ²)	-	0.025	0.015
Layer 3 Pt loading (mg/cm ²)	-	-	0.02
Total Pt loading (mg/cm ²)	0.05	0.05	0.05

Table 2: Summary of all studied configurations

Layers	MEA Configurations		Sample ID	
	Anode	Membrane		Cathode
One layer	GDL+Pt	M	Pt+GDL	E11
	GDL+Pt	M	Pt+CN+GDL	E12
Two layer	GDL+Pt	M	2Pt+GDL	E21
	GDL+Pt	M	2Pt+CN+GDL	E22
	GDL+Pt	M	Pt+CN+Pt+GDL	E23
	GDL+Pt	M	Pt+CN+Pt+CN+GDL	E24
Three layer	GDL+Pt	M	3Pt+GDL	E31
	GDL+Pt	M	3Pt+CN+GDL	E32
	GDL+Pt	M	Pt+CN+Pt+CN+Pt+GDL	E33
	GDL+Pt	M	Pt+CN+Pt+CN+Pt+CN+GDL	E34

Sputtering technique

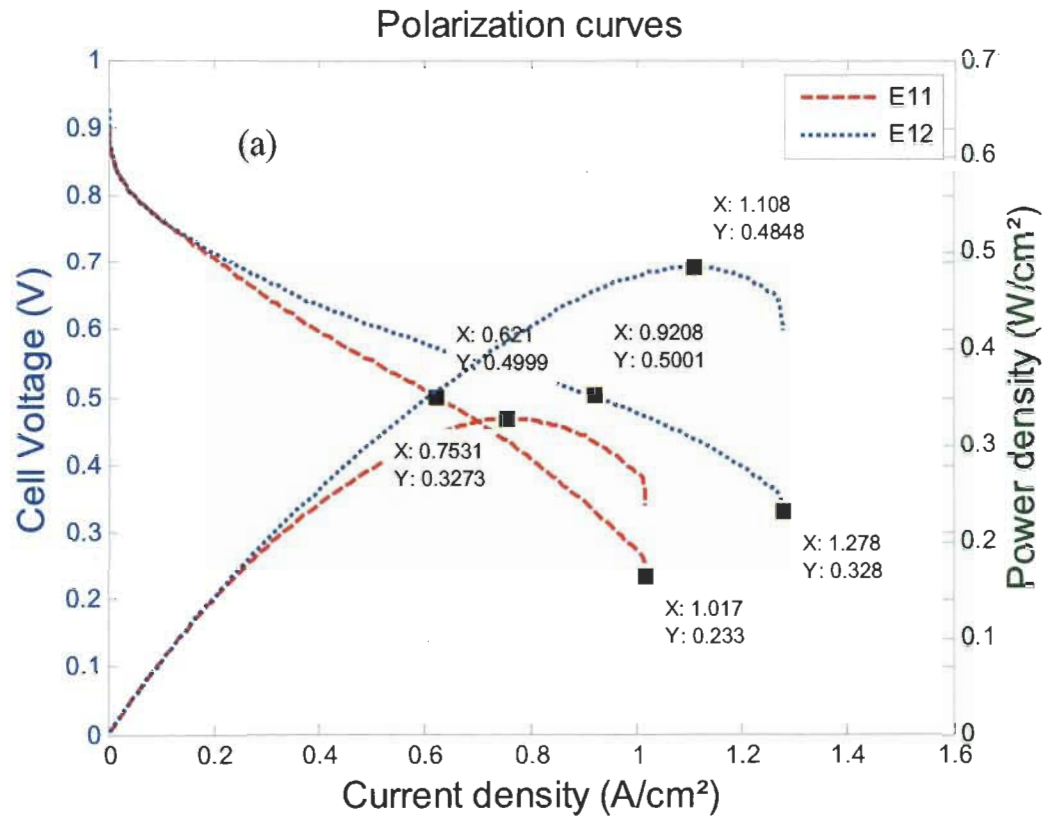
The Pt were sputtered on the surface of the substrates using Automatic Sputter Coater NSC-3000 . Argon is first introduced into the chamber in order to provide an environment in which plasma could be ignited and maintained. When the plasma is ignited, positive ions strike the target cathode, which then released Pt atoms by means of momentum transfer. These Pt atoms form a vapor that condenses into a thin film on the substrate surface (located on the platen). This procedure is repeated one, two or three times to get one, two, or three layers respectively separated or not by carbon-Nafion layers until a total amount of Pt (0.05 mg/cm^2) is reached for each sample. Sputtering takes place at 10^{-4} Torr where a better uniformity is achieved.

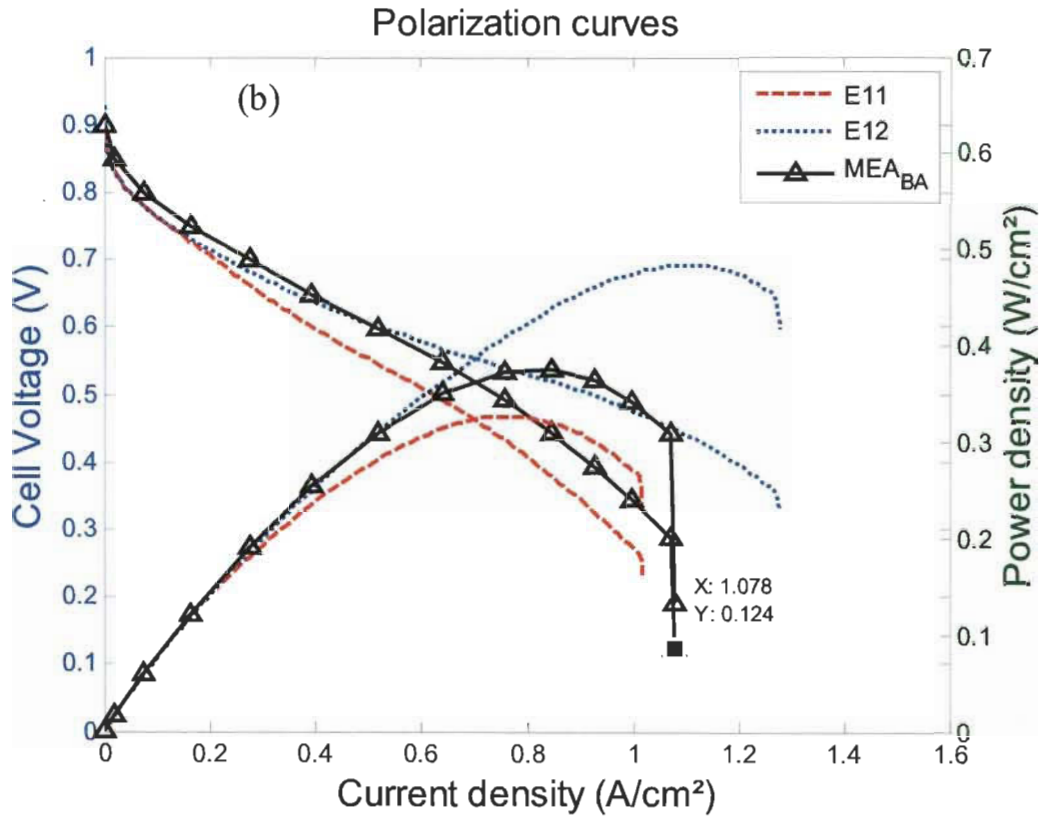
3. Results and analysis

3.1 Polarization curves analysis

The polarization curves and powers curves characteristics of the one layer samples are presented in Fig.2a. Comparing E11 and E12, the CN coated in the cathode reduces the voltage and the ohmic losses. This suggested that the presence of CN between the MPL and the Pt sputtered in E12 has enhanced the proton conductivity leading to a low ohmic resistance. The improvement of the performance can be also explained by the fact that the presence of the MPL and the low Pt loading sputtered in CN make the liquid water not significantly accumulates in the reaction sides and does not impose severe mass transport limitations by blocking the gas pores and by covering up the reactive surfaces areas. The diffusion of oxygen to reaction sides is improved. The gain in performance of E12 compared to E11 configuration at 0.5 V is 48.4% whereas the maximum power density reached is 1.5 time higher than that of E11.

Comparison of the performance of E1 series with standard MEA_{BA} and MEA_{BC} is presented in Fig.2b and 2c. It can be seen from Fig.2b that cell E12 (0.05 mg/cm^2 of Pt at the Cathode) has better performance than standard MEA_{BA} (0.2 mg/cm^2 of Pt at the Cathode). Higher limiting current density and maximum power density are achieved by E12 compared to MEA_{BA} performance. The main difference between their electrodes was the amount of used Pt and the use MPL in the cell E12. The comparison of the performance with standard MEA_{BC} (Fig.2c) shows that its performance is higher than that of E1 series due to the presence of MPL in this standard MEA. It can be seen that the dominant loss is the activation loss at a very low current density. This can be due to the small difference in oxygen reduction kinetics since the platinum was lower in the catalyst layer of E1 series. However, their presented the similar decreasing slopes in the ohmic region.





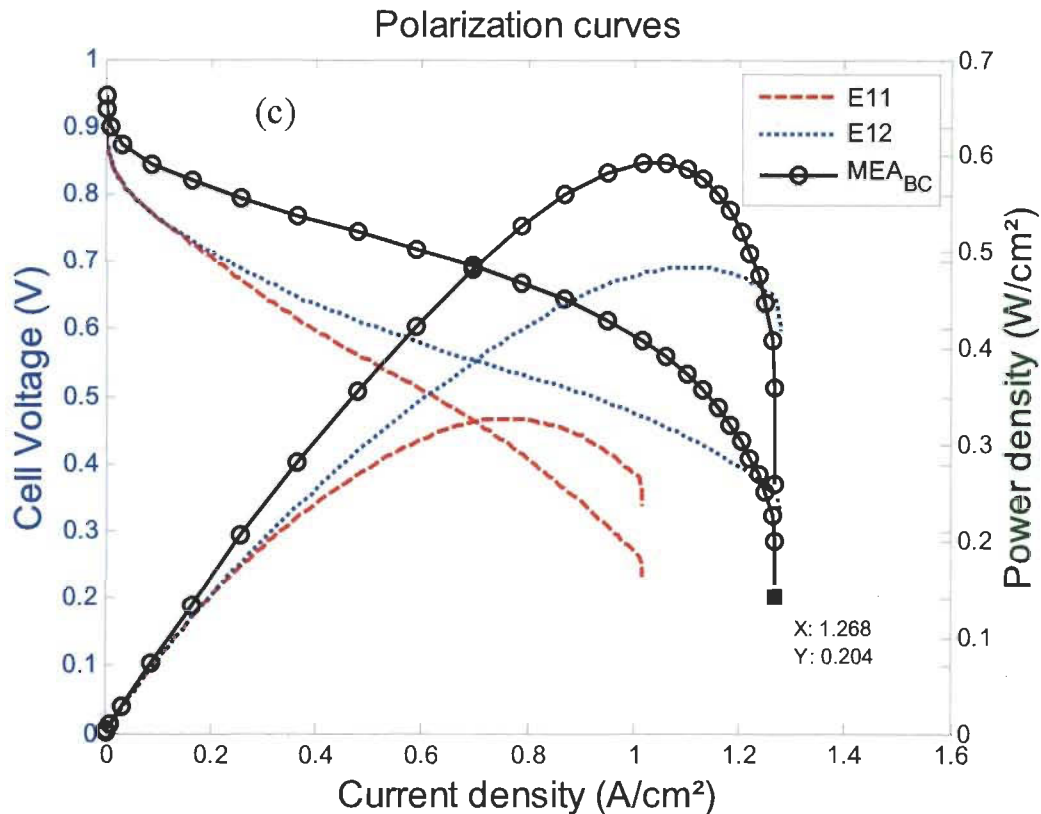
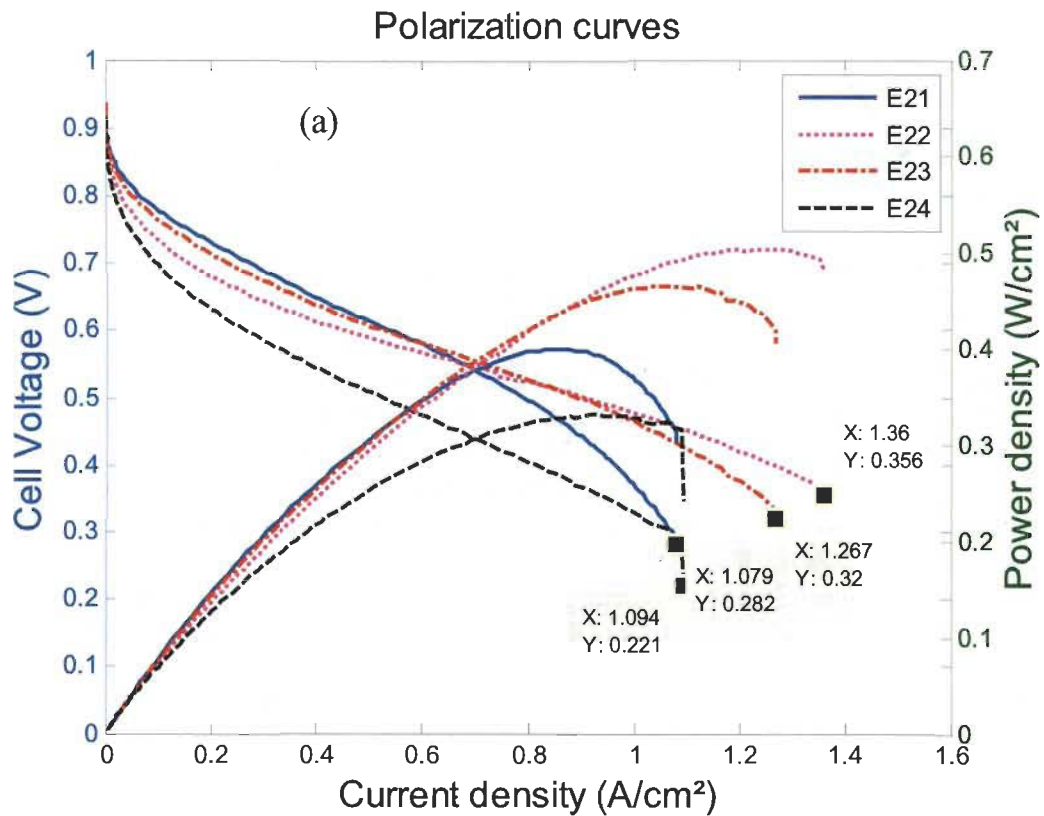


Fig.2. Comparison of polarization and power curves of E1 series: a) (E11 and E12), b) with standard MEA_{BA} and c) with standard MEA_{BC}

Fig. 3a shows the current-voltage and current-power characteristics measured for all E2 series. In these E2 series electrodes, reasonable performances are obtained. However, the performances of E21, E22 and E23 are better than the performance of E24. This difference may be explained by different mechanisms such as the proton conductivity and the electron and oxygen accessibilities. Comparing the polarization curves of electrode E24 relative to those of the electrodes E21, E22 and E23, its activation loss seems to be the main contribution in this case. Since the activation loss is a strong function of reactant concentrations and exchange current density, the catalyst design does not seem to provide a sufficient accessibility of oxygen to some reaction sites. This is due to the two layers of CN coated in the cathode in this configuration. In this case (E24), the configuration seems to provide the worst performance for E2 series with 0.35mg/cm² of CN loading between each layer of Pt sputtered. An increase in the number of CN layers increases the activation loss. The electrodes E21, E22 and E23 configurations give different limiting current densities. Comparing the limiting current density of those three electrodes, that of E22 (1.36 A/cm²) is larger than those of E23 (1.267 A/cm²) and E21 (1.079 A/cm²). The electrode E22 configuration ensures low barrier for oxygen diffusivity leading to high limiting current density. The coating of one CN layer loading of 0.7 mg/cm² on top of MPL before the sputtering of two layers of Pt (E22) is preferred to that of CN between the two layers of Pt (E23). The current density at a cell voltage of 0.5V was found to increase significantly throughout the E2 configuration series (Fig.5.). The gain in current density at a cell voltage of 0.5 V from the worst electrode performance of this E2 series

(E24) to the best one (E22) is 52 %. Comparing the maximum power densities versus current densities, notable difference can be seen using the same low loading Pt (0.05 mg/cm^2) in these E2 series electrodes configurations (Fig.6). The maximum power densities measured for each of the electrodes E21, E22, E23 and E24 are 400.2 mW/cm^2 , 504.1 mW/cm^2 , 466.4 mW/cm^2 and 331.9 mW/cm^2 , respectively. This suggested that the configuration E22 is better than the other configurations at high current density.

Fig.3b and 3c compares the performances of E2 series with standard MEA_{BA} and MEA_{BC} . Higher limiting current densities and maximum power densities are achieved by E21, E22, E23 and E24 than standard MEA_{BA} . This gain in performance of E2 series (E21, E22 and E23) must be due to the good distribution of low platinum by the sputtering technique coupled with alternate layers and the use of MPL. Fig.3c shows that the performance of standard MEA_{BC} was higher than that of E2 series due to the presence of MPL. Thus, it can be seen that the dominant loss was activation loss at a very low current density whereas, the ohmic region presents a similar decreasing slopes.



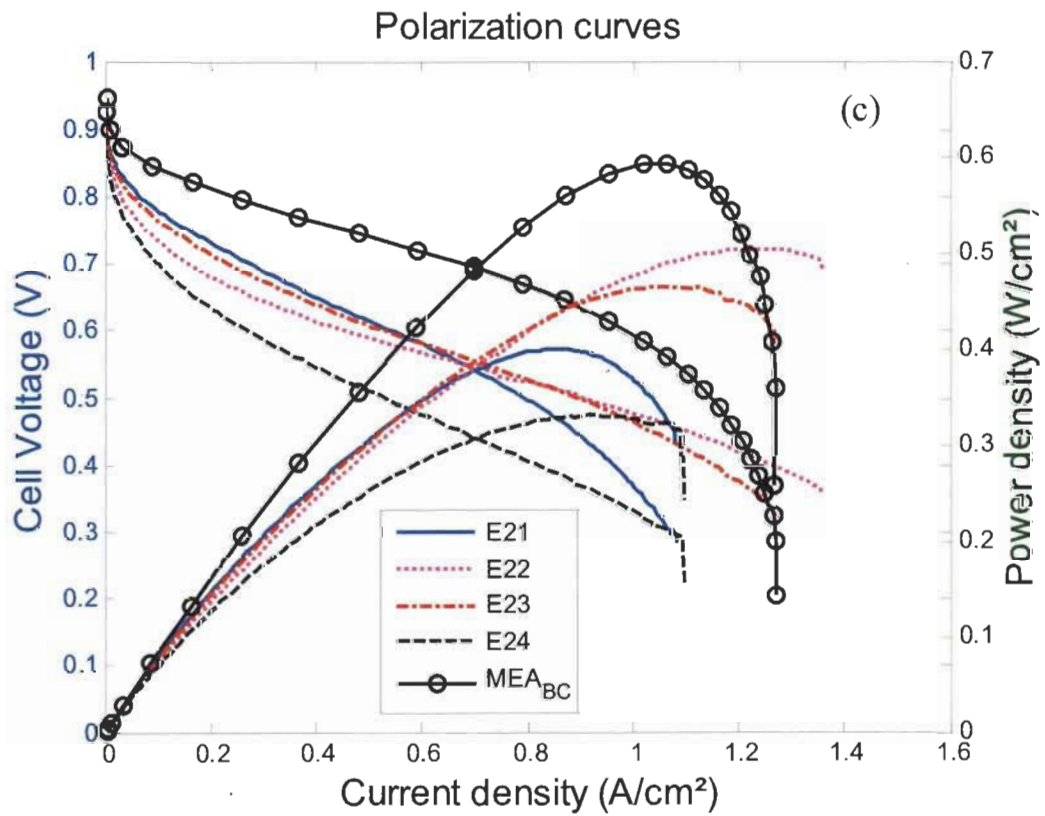
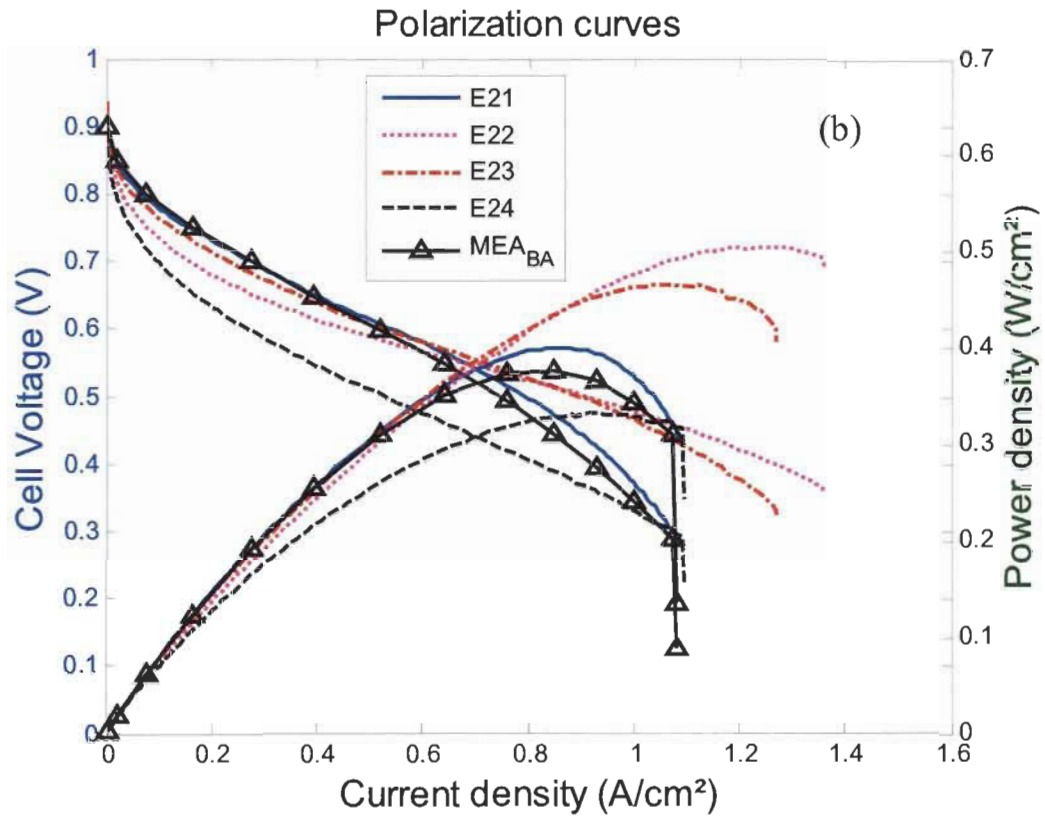
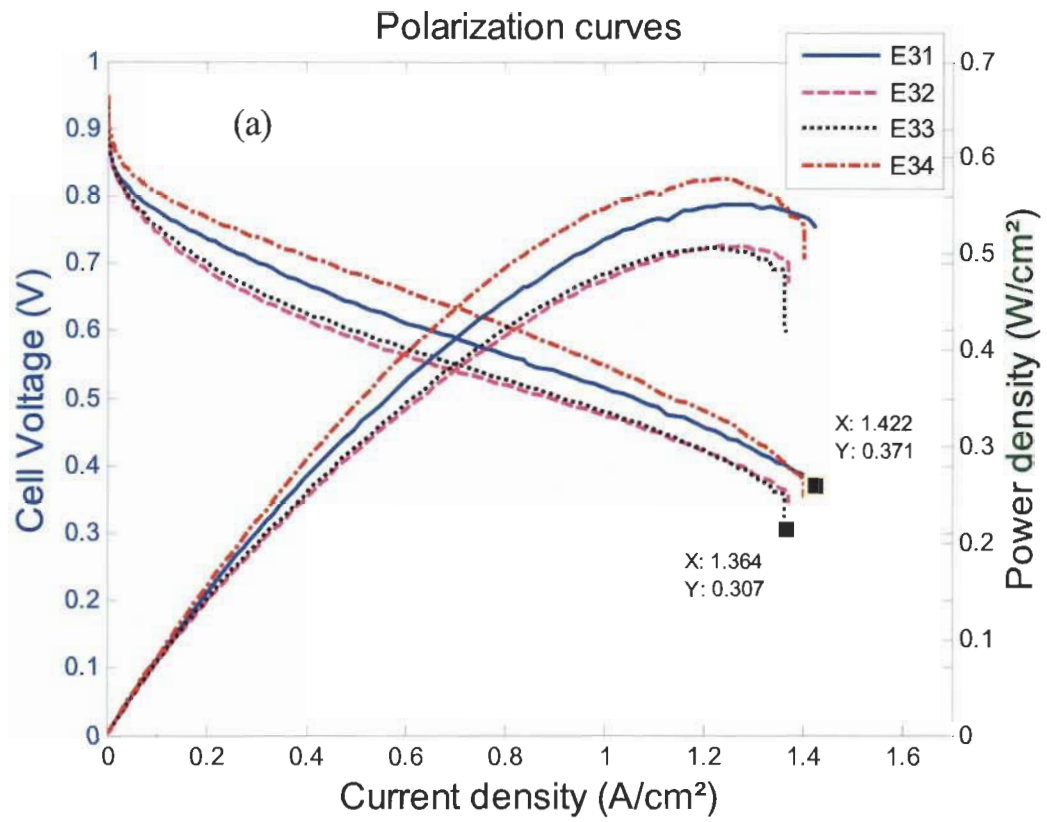
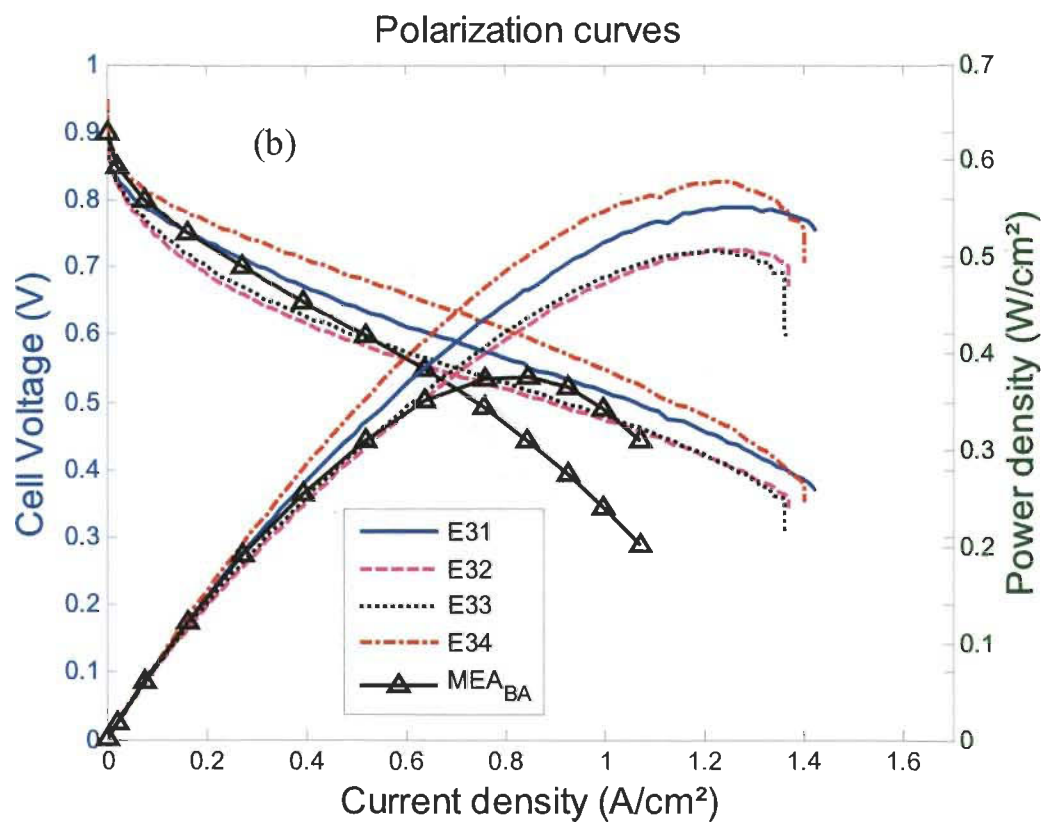


Fig.3. Comparison of polarization and power curves of E2 series: a) (E21, E22, E23 and E24), b) with standard MEA_{BA} and c) with standard MEA_{BC}

Fig.4a compares cell voltage and power density versus current density for the E3 series configurations. All of the three layers configurations have better performance than the two layers ones, regarding their polarization curves. The notable difference which can be singled out from these results is the activation loss contribution. This activation is more pronounced for E32 and E33 configurations. However, no more difference can be seen in their ohmic losses and limiting current densities. It is important to mention that the limiting current density reached for electrodes E31 and E34 configurations is around 1.4 A/cm² which is a notable improvement using low loading of 0.05mg/cm² Pt comparing to the results presented in literature. The good performance reached by configuration E34 seems to be done by the reduction of CN loading (0.23mg/cm²) in each layer of Pt which tends to approach an agglomerate configuration. Each layer of CN has around 0.23 mg loading separated by low loading Pt layer of 0.15mg/cm², 0.15mg/cm² and 0.2 mg/cm² from the MPL toward the membrane (Tables 1 and 2). Comparing the polarization curves of E24 and E34 configurations which have 0.35 mg/cm² and 0.23 mg/cm² of CN loading on each layer, it is clear that the CN loading and the quantity of Pt sputtered has to be balanced to achieve a good performance. This fact highlights the importance of carefully balancing the catalyst layer properties such as reactant diffusivity, ionic and electrical conductivity, and the level of hydrophobicity as it is explained very well in the work of Djilali and Sui [31]. The gain in performance for E34 configuration at 0.5V is 116 % relative to the E24 configuration. A total loading of around 0.23 mg/cm² should be preferred in order to achieve optimal performance in the cathode multilayer electrode. The current densities at cell voltage of 0.5 V for E3 series are 1.057 A/cm², 0.8856 A/cm², 0.8913 A/cm² and 1.137 A/cm² for E31, E32, E33 and E34 respectively. Regarding the maximum power produced by E3 series, it is interesting to note that E34 configuration has the maximum power density for the E3 series and also for all the E prepared series (Fig.6.).

The comparison of the performances of E3 series with standard MEA_{BA} and MEA_{BC} is presented in Fig.4b and 4c. It can be seen from Fig.4b that cell E3 series have better performance than standard MEA_{BA}. Higher limiting current density and maximum power density are achieved by E3 series compared to standard MEA_{BA}. Furthermore, there is a subsequent difference between the standard MEA_{BC} performance and E3 series due to the presence of MPL (Fig.4c). It can be seen that the dominant loss is the activation loss at a very low current density. Since the platinum is lower in the catalyst layer of E3 series, the limiting current densities achieved are higher than that of the standard MEA_{BC}.





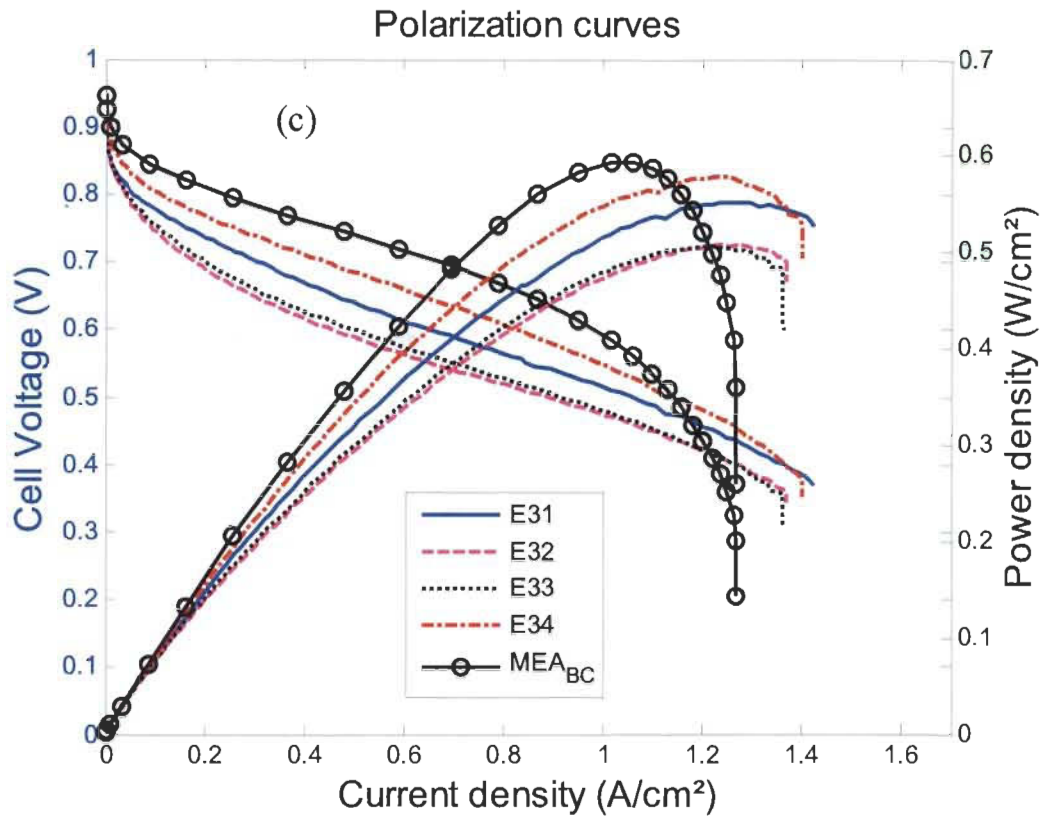


Fig.4. Comparison of polarization and power curves of E3 series: a) (E31, E32, E33 and E34), b) with standard MEA_{BA} and c) with standard MEA_{BC}

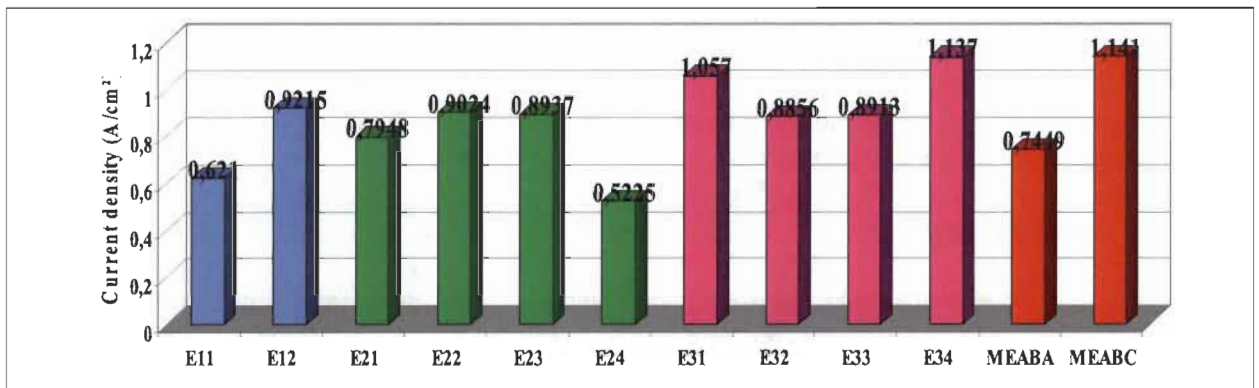


Fig.5. Histogram comparing current density versus E series configuration , standard MEA BA and BC at the same voltage of 0.5V.

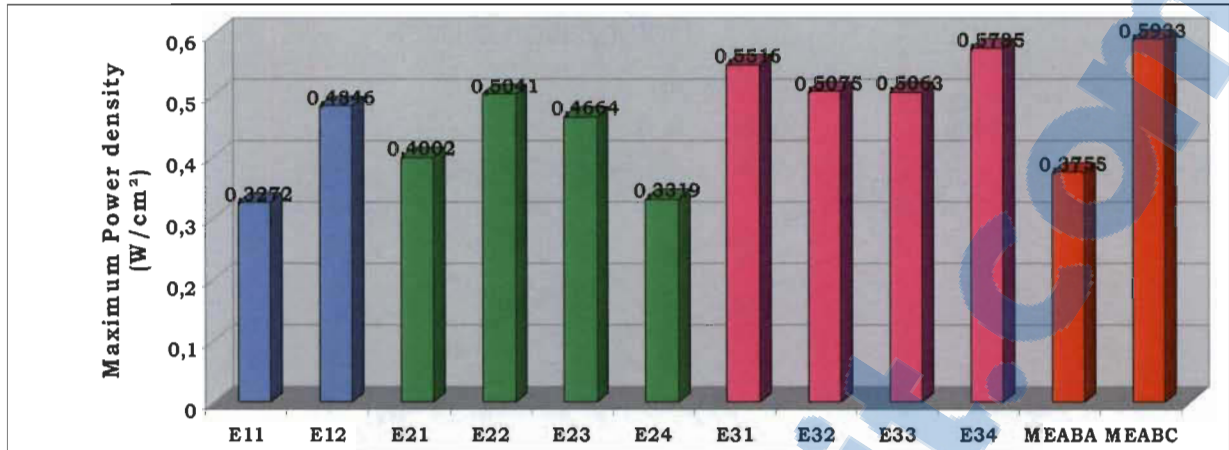


Fig.6. Histogram comparing electrodes E series configuration, standard MEA BA and BC maximum power density.

4. Conclusion

Lower Pt loadings and high performances for PEM fuel cell have been subsequently accomplished using a series of multilayer electrodes configurations. The use of multilayer of CN as Pt supported introduces certain structural advantage over conventional electrodes. A further conclusion that can be deduced from the change in catalyst structure is that alternative coating of CN layers and sputtering of Pt ensure better performances distinctions for PEMFC based only on these structures. The fact of segregating the Pt from the carbon-Nafion mixture enables to balance efficiently the active layer properties with low constraint to achieve best performance. In this study, a CN loading of 0.25mg/cm² with ratio of 1:2.5 allowed obtaining a good cathodic electrode performance. However, sensitive study should be performed to determine its optimum value. Besides, the use of carbon-PTFE (polytetrafluoroethylene) layer in the presence of multilayer sputtering of Pt in cathode must be fully investigated since the MPL permitted an interesting gain of performance.

Acknowledgments

We would like to thank the National Resources and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the *Laboratoire des Technologies de l'Énergie* (LTÉ, Hydro-Québec) for financially supporting this work.

References

- [1] Chueh C.C, Secanell M, Bangerth W, Djilali N. Multi-level adaptive simulation of transient two-phase flow in heterogeneous porous media. *Computers & Fluids* 2010; 39:1585-1596.
- [2] Jiao K, Li X. Water transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science* 2011; 37:221-291.
- [3] Secanell M, Wishart J, Dobson P. Computational design and optimization of fuel cells and fuel cell systems: A review. *J Power Sources* 2011; 196:3690-3704.
- [4] Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. *Transport phenomena*. New York, NY: John Wiley & Sons; 1960.
- [5] Berning T, Lu DM, Djilali N. Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell. *J Power Sources* 2002; 106: 284-294.
- [6] Mezedur MM, Kaviani M, Moore W. Effect of pore structure, randomness and size on effective mass diffusivity. *AIChE J* 2002; 48:15-24.
- [7] Berning T, Djilali N. A 3D, multiphase, multicomponent model of the cathode and anode of a PEM fuel cell. *J The Electrochemical Society* 2003; 150: A1589-A1598.
- [8] Biyikoglu A. Review of proton exchange membrane fuel cell models. *Int J Hydrogen Energy* 2005; 30:1181-1212.
- [9] Yan W-M, Hsueh Ch-Y, Soong Ch-Y, Chen F, Cheng Ch-H, Mei S-Ch. Effects of fabrication processes and material parameters of GDL on cell performance of PEM fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2007; 32:4452-4458.
- [10] Rajalakshmi N, Dhathathreyan KS. Catalyst layer in PEMFC electrodes-Fabrication, characterisation and analysis. *Chemical Engineering J* 2007; 129:31-40.
- [11] Prasanna M, Cho EA, Lim TH, Oh IH. Effects of MEA fabrication method on durability of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* 2008; 53:5434-5441.
- [12] Bayrakçeken A, Erkan S, Turker L, Eroglu I. Effects of membrane electrode assembly components on proton exchange membrane fuel cell performance. *Int J Hydrogen Energy* 2008; 33:165-170.
- [13] Mehta V, Cooper JS. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *J Power Sources* 2003; 114:32-53.
- [14] Abaoud HA, Ghouse M, Lovell KV, Al-Motairy GN. A hybrid technique for fabricating PEMFC's low platinum loading electrodes. *Int J Hydrogen Energy* 2005; 30:385-391.
- [15] Song D, Wang Q, Liu Z, Navessin T, Eikerling M, Holdcroft S. Numerical optimization study of the catalyst layer of PEM fuel cell cathode. *J Power Sources* 2004; 126:104-111.
- [16] Secanell M, Carnes B, Suleman A, Djilali N. Numerical optimization of proton exchange membrane fuel cell cathodes. *Electrochimica Acta* 2007; 52:2668-2682.
- [17] Yu X, Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *J Power Sources* 2007; 172:133-144.

- [18] Z Qi, Kaufman A. Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells. *J Power Sources* 2003; 113:37-43.
- [19] Mukerjee S, Srinivasan S, Appleby AJ. Effect of sputtered film of platinum on low platinum loading electrodes on electrode kinetics of oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta* 1993; 38:1661-1669.
- [20] Hirano S, Kim J, Srinivasan S. High performance proton exchange membrane fuel cells with sputter-deposited Pt layer electrodes. *Electrochimica Acta* 1997; 42:1587-1593.
- [21] Huang K-L, Lai Y-Ch, Tsai Ch-H. Effects of sputtering parameters on the performance of electrodes fabricated for proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2006; 156:224-231.
- [22] Antolini E, Passos RR, Ticianelli EA. Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources* 2002; 109:477-482.
- [23] Park S, Lee JW, Popov BN. Effect of carbon loading in microporous layer on PEM fuel cell performance. *J Power Sources* 2006; 163:357-363.
- [24] Lee SJ, Mukerjee S, McBreen J, Rho YW, Kho YT, Lee TH. Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes. *Electrochimica Acta* 1998; 43:3693-3701.
- [25] Giorgi L, Antolini E, Pozio A, Passalacqua E. Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 1998; 43:3675-3680.
- [26] Jayasayee K, Rob Van Veen JA, Manivasagam TG, Celebi S, Hensen EJM, de Bruijn FA. Oxygen reduction reaction (ORR) activity and durability of carbon supported PtM (Co, Ni, Cu) alloys: Influence of particle size and non-noble metals. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012; 111-112:515-526.
- [27] Bezerra CWB, Zhang L, Lee K, Liu H, Marques ALB, Marques EP, Wang H, Zhang J. A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta* 2008; 53:4937-4951.
- [28] Shin SJ, Lee JK, Ha YH, Hong SA, Chun HS, Oh IH. Effect of the catalytic ink preparation method on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *J Power Sources* 2002; 106:146-152.
- [29] Ramasamy RP. FUEL CELLS – PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS | Membrane-Electrode Assemblies. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* 2009; 787-805.
- [30] Djilali N, Sui PC. Transport phenomena in fuel cells: from microscale to macroscale. *Int J Computational Fluid Dynamics* 2008; 22:115-133.

Présentation du quatrième article

Au cours de cet article, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de variation des teneurs de PTFE et de Nafion sur la performance de la cathode de la pile PEM.

En premier lieu, la teneur de PTFE a été variée dans un intervalle de 5 % à 30 % pds. Les courbes de polarisation et les densités de courant limite correspondant à chacune des teneurs de PTFE ont été déterminées. Leur comparaison a prouvé que la valeur optimale de PTFE pour une meilleure performance de la cathode est égale à 5 % pds.

Le même travail a été répété mais dans ce cas, en variant la teneur de Nafion dans un intervalle de 17 % à 51 % pds. La comparaison des courbes de polarisation résultantes de ces différentes configurations a révélé que la teneur en Nafion a peu d'influence sur les distributions de tension et de puissance à faible densité de courant alors que de faible teneur en Nafion sont nécessaires à haute densité de courant afin d'éviter la perte de performance de la cathode.

Dans une dernière partie, les courbes de polarisations de différentes configurations étudiées en variant les teneurs de PTFE et de Nafion au niveau de la cathode ont été comparées à celles de MEAs standard de type AB, BC et CC et les raisons de la différence au niveau de leurs performances de fonctionnement ont été discutées.

Effect of Nafion and PTFE contents at the cathode on the performance of PEM fuel cell using low Pt based on cluster formation on carbon-Nafion (CN) and carbon-PTFE (CPTFE) layers

Daouda Fofana, Sadesh Kumar Natarajan, Pierre Bénard, Jean Hamelin

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 boul. Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières (QC), Canada, G9A 5H7

Abstract:

In this study, the performance of the PEM fuel cell cathode is optimised through the design of three different electrode configurations based on the platinum sputtering technique. The comparison of their measured polarisation curves has shown that good performance can be obtained by sputtering three layers of a total loading of 0.05 mg/cm^2 of Pt at the cathode. High limiting current density (up to 1.1 A/cm^2) can be achieved compared to a standard membrane-electrode-assembly (MEA) containing 0.2 mg/cm^2 of Pt at the cathode. Based on the cyclic voltammetry measurements, the electrochemical surface area (ESA) of the different studied configurations are determined, proving that this gain of performance is due to the formation of Pt clusters. From these results, the configuration with three layers of platinum was selected to study the effect of Nafion and PTFE contents on the performance of the PEM fuel cell cathode. A thin layers of carbon-polytetrafluoroethylene (CPTFE) and carbon-Nafion (CN) with different contents was painted carefully on the gas diffusion layer (GDL, SEGRACET BC). The comparison of the measured polarization curves has showed that the combination effect of PTFE or Nafion content and the Pt clusters formation IS responsible of the improvement on the fuel cell cathode performance. A 5wt% of PTFE content is found to be optimal in the cathode. The performance of the cathode is more sensitive to the PTFE content than the Nafion one.

Keyword: PTFE, Nafion, CPTFE, CN, PEM, ESA

1. Introduction

The importance of reducing the amount of Pt and the amount of water at the cathodic side of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) have received a lot of attention in the latest decade[1-6]. The purpose is to achieve high power density so that PEM fuel cell system can compete cost-effectively with traditionally used energy conversion devices to insure its commercialization. The oxygen reduction reaction (ORR) occurring at the cathode of the PEM fuel cell is catalyzed by high loadings of Pt to reduce significantly the overpotential loss. The ORR is central to this promising technology. The kinetic of the cathode ORR is relatively slow compared to that of the anode, leading to a large overpotential which contributes more in the total cell voltage reduction. The accumulation of the liquid water produced at the cathode is the major cause of the oxygen mass transport limitation in PEM fuel cells. The challenge is to reduce the cathode platinum loading, carefully balance reactant diffusivity, ionic and electrical

conductivities, as well as the level of hydrophobicity to ensure good performance using low loading Pt in the cathode. Extensive works reported in the literature have been done to improve PEM fuel cell performance by reducing the amount of Pt. The importance and the effect of the Nafion, PTFE, and carbon loadings on the cathode performance have been also examined [7-11]. Advantages and disadvantages related to the amounts and the technics of applying Pt, Nafion and PTFE in the cathode catalyst layer have been determined. Results have shown that optimum contents of these materials are required to reach high performance.

The sputtering is one of technics used to distribute platinum on the cathode. For such Pt structure, the polytetrafluoroethylene (PTFE) and the Nafion contained respectively on carbon-polytetrafluoroethylene (CPTFE) and carbon-Nafion (CN) layers are used as Pt supports.

As a first step, we seek to determine the effect of the number of sputtered platinum layers on the operating performance of the cathode. Three membrane-electrode-assemblies (MEAs) with different Pt sputtered layers at cathode side are fabricated. The MEA performance is analysed by determining the current voltage characteristics. Microscopic examinations of the electrodes as well as cyclic voltammetry on glass carbon are carried out to get the structural relationship, the clusters formation and the distribution of Pt.

Once the optimised configuration is identified, it will be used to study the effect of the presence of Nafion and CPTFE with different contents on the operating performance of the PEM fuel cell cathode. Two types of cathode electrodes are then designed. In the first configuration, one layer of CPTFE is painted on the top of the gas diffusion layer of Sigracet (GDL BC carbon paper). Thereafter, the total Pt loading of 0.05 mg/cm^2 is sputtered on the CPTFE layer short by short until achieving the optimised number of the Pt layers, determined from the first study. The second designed cathode is similar to the first one. However, the CPTFE layer is replaced by a CN layer.

2. MEAs Preparation and characterization

Table 1 summarises the three different configurations of the PEM fuel cell cathode designed in order to compare their operating performances, without considering the effects of carbon-CPTFE and carbon-Nafion contents on the MPL. Once the optimum configuration is identified, we focus on the study of the effects of the carbon-PTFE and carbon-Nafion contents on the performance of this electrode. To this end, carbon-PTFE and carbon-Nafion mixtures are prepared by adding carbon powder Vulcan XC72R loading of 0.5 mg/cm^2 to a PTFE and Nafion solution. Different contents of PTFE (5, 10, 15, 20 and 30 wt %) and Nafion (17, 30, 40 and 50 wt %) solution (Dupont Inc.) are used as proton conductive agent and binder for the catalyst layer. Each mixture is magnetically stirred for at least 24 hr. The ink is then applied on a 5 cm^2 teflonised carbon paper (SGL BC, Sigracet) using the brushing method and dried for approximately 2 hr. After drying, the optimised number of Pt sputtered layers is applied onto the substrate surface to reach a total loading of 0.05 mg/cm^2 . The obtained electrodes are used as cathodes.

Table 1. : Summary of the studied configurations without considering the effect of the CPTFE and the CN on the MPL.

Pt Layers	One Layer	Two Layers	Three Layers
Layer 1 Pt loading (mg/cm ²)	0.05	0.025	0.015
Layer 2 Pt loading (mg/cm ²)	-	0.025	0.015
Layer 3 Pt loading (mg/cm ²)	-	-	0.02
Total Pt loading (mg/cm ²)	0.05	0.05	0.05

Anode electrodes with a Pt loading of 0.05 mg/cm² sputtered directly on MPL of carbon papers are used for all samples as a reference. The used membrane is Nafion 212 (DuPont). Each obtained membrane electrode assembly (MEA) is placed between two Furon gaskets. A hydraulic hot press is used to stick each MEA under a 1000 psi pressure at 130 °C during 2 min after pre-heated during 1 min under atmospheric pressure. Each MEA is inserted between two graphite plates with serpentine flow fields, and then placed in a single cell test fixture from Fuel Cell Technologies. Humidified hydrogen (80%) and air (80%) are fed into the cell at 200 sccm at the anode and 360 sccm at the cathode. The experiments are carried out at a cell temperature of 80 °C. A standard MEA done with carbon papers AB and BC of SEGRACET (Table 2) and carbon cloth (CC) of FUEL CELL STORE with a Pt loading of 0.2 mg /cm² for both the anode and the cathode are also prepared for performances comparison.

Table2: Properties of SEGRACET GDL

Properties of SIGRACET® GDL 34/35					
Property	Unit	GDL 34 BA	GDL 34 BC	GDL 35 BA	GDL 35 BC
Thickness ▲	mil	11.0	12.4	11.8	12.7
	µm	280	315	300	325
Areal Weight	oz/ft ²	0.28	0.46	0.18	0.36
	g/m ²	86	140	54	110
Porosity	%	83	75	90	80
Air Permeability ■	cm ³ /(cm ² · s)	45	0.35	170	1.5
Electrical Resistance (through plane) ●	mΩcm ²	< 11	< 14	< 12	< 15

▲ Under 0.25 N/cm², sample diameter 13 mm
 ■ Gurley model 4114, 300 cc, 0.1 sq in orifice
 ● 2-point measurement, circular (2.5 mm diam.) gold-plated contacts under pressure of 10 bar

Y	A	B	C	D	E
% PTFE	0	5	10	20	30

GDL "AA" is our plain substrate with no value-added post-processing.
GDL "BA" is our hydrophobized substrate with a 5 wt% PTFE loading.
GDL "BC" is our hydrophobized substrate (5 wt% PTFE) with our standard Microporous Layer (MPL) on one side.

3. Results and discussion

3.1. Identification of the Optimum configuration of the cathode

3.1.1. Polarization curves

To determine the best configuration of the designed cathode, the comparison of the polarization and power density curves of the three MEAs described in table 1 has been performed. The amount of Pt both at the cathode and the anode sides is 0.05 mg/cm^2 . At the cathode, the amount of Pt is sputtered once time for MEA1, twice times with an equal amount of 0.025 mg/cm^2 /sputtering for MEA2, and three times for MEA3 with 0.015 mg/cm^2 for the two first sputtering and 0.02 mg/cm^2 for the last one.

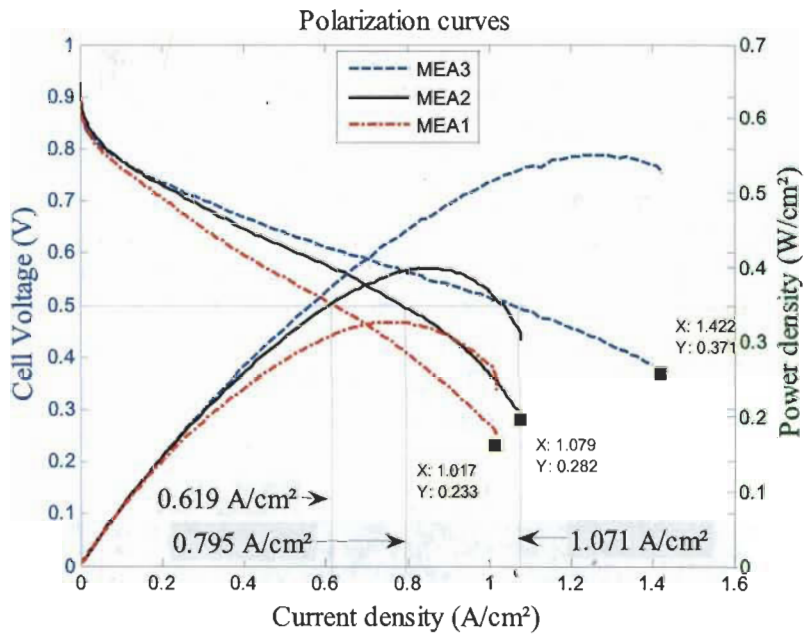


Fig.1. Comparison of the polarization and the power density curves of one layer (0.05 mg/cm^2), two layers ($2 \times 0.025 \text{ mg/cm}^2$), and three layers ($2 \times 0.015 + 0.02 \text{ mg/cm}^2$) of Pt sputtered on the gas diffusion layer BC used as a cathode.

By comparing the polarization curves of these three designs (MEA1, MEA2 and MEA3) with the same low Pt loading of 0.05 mg/cm^2 , two zones can be distinguished in function of the current density. Indeed, for the low current density where the activation loss is more dominant, a little difference can be seen between the cell voltages of the three MEAs. However, for the ohmic region, a large difference is observed between the three designs. The ohmic resistance decreases with the increase of the sputtering number proving that the distribution of Pt has an influence on the performance of the PEM fuel cell. A lower ohmic resistance is reached by using three or two sputtered layers instead of one. By comparing the polarization curves at high current density, it is easy to see that the one with three sputtered layers has higher limiting current density (1.422 A/cm^2) than one layer (1.017 A/cm^2) and two layers (1.079 A/cm^2). The maximum power reached for

MEA3 (0.5517 W/cm^2) is around twice times higher than that of the MEA1 (0.3272 W/cm^2). This improvement must be due to the high surface reaction rates introduced by the formation of clusters as proved by the high limiting current density observed for MEA3. The number of isolated Pt particles is reduced due to the stacking of Pt before linking. The thicker active layer related to the uniform dispersion of Pt inside justifies also the better distribution of the polarization curve obtained with the three layers configuration. The presence of micro porous layer (MPL) on the GDL BC and the low Pt loading prevents significant accumulation of liquid water on the reaction side and does not impose severe mass transport limitations, either by blocking the gas pores or by covering up the reactive surface area. The diffusion of reactant to the reaction sides is noticeably improved with this electrode.

3.1.2. Cyclic voltammetry

To clarify the improvement of the cathode performance through these three configurations design, cyclic voltammetry measurements were performed on glass carbon. The CV results reveal that three layers configuration has higher ESA than two layers and one layers configurations (Table 3). These results reflect very well the difference of performance observed between the different configurations presented in figure 1. The high limiting current density given by the polarization curve of three layers configuration is due to its high ESA comparing to the other studied cases. Thus, the effective areas for the ORR are influenced by the manner the Pt is distributed in the electrode.

Table 3. ESA and hydrogen adsorption charge results for the three studied configurations.

Pt loading configurations	Electrochemical surface area	Hydrogen adsorption charge		Glass carbon area
	ESA (cm^2/g)	Q _{hm} (mC/cm^2)	Q _{hm1} (mC)	S (cm^2)
0,05 mg/cm^2	52,3176	0,5493	0,0388	0,0707
(0,25+0,025) mg/cm^2	82,7137	0,8685	0,0614	0,0707
(0,015+0,015+0,02) mg/cm^2	142,8164	1,4996	0,1059	0,0707

3.1.3. SEM characterization

A SEM characterization has been also performed for the different configurations. A Pt cluster is observed in the entire SEM figures (2a, 2b, 2c, 2d, 2e, and 2f), but the largest one is observed on figures 2e and 2f which correspond to the three Pt layers sputtered on the cathode of MEA3 configuration. The gain in performance seems to be to the result of the large Pt cluster formation.

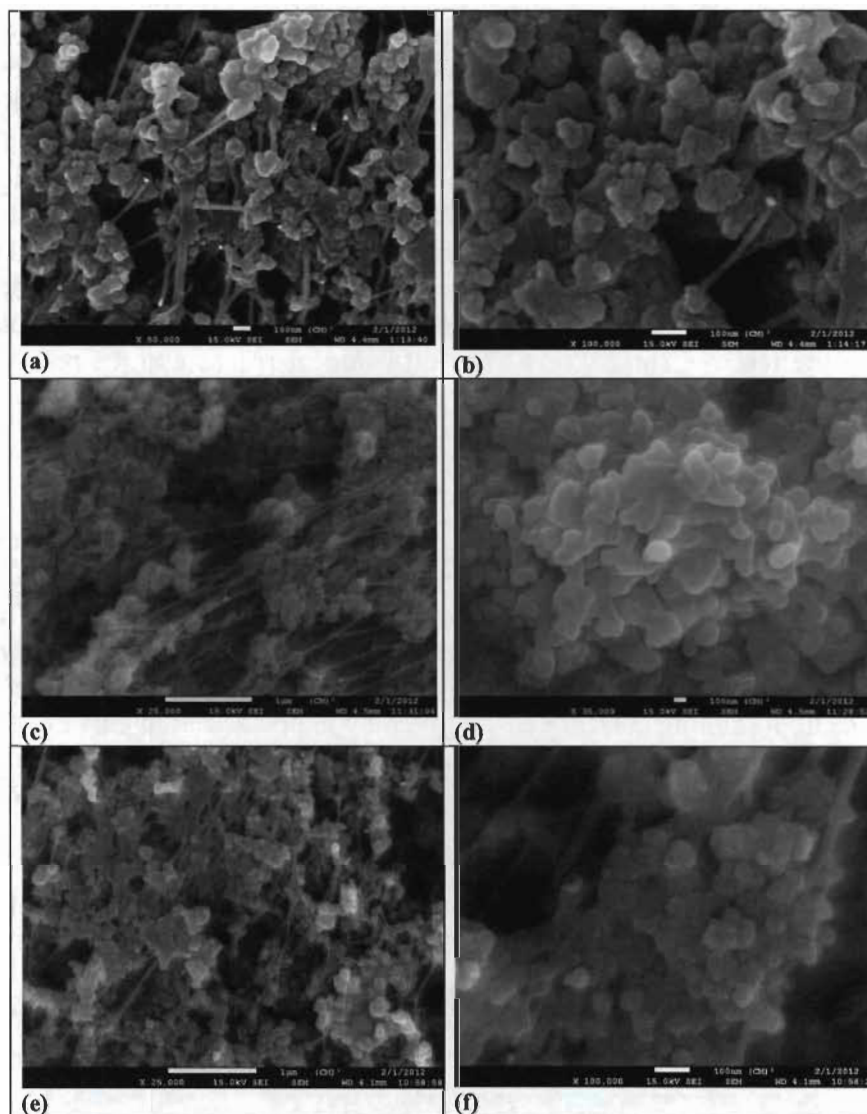


Fig.2. SEM images of the Pt sputtered on gas diffusion electrode (GDE): a) with 0.05 mg/cm², c) with twice 0.025 A/cm², e) with twice 0.015 and 0.02 mg/cm² and their corresponding magnification b), d) and f).

From these results, we can conclude that the third configuration with three sputtered Pt layers is the optimal design resulting in the best performance of the cathode. This is attributed to the formation of clusters of platinum which promotes the reaction of oxygen reduction at the cathode. Thus, it is this configuration that is selected for the study of the effects of CPTFE and Nafion contents on the performance of the cathode.

3.2. Effect of PTFE content in CPTFE layer on MEA performance

Fig.3. shows the polarization and power density behaviours of MEAs with various concentration of PTFE content at the cathode. In the active region of polarization curves corresponding to the low current density zone, significant variation in cell voltage

evolution is observed with the increase of PTFE content to 20% and 30 %. In the ohmic region, the difference in performance is more pronounced. The MEAs prepared with 5 wt%, 10 wt%, 16 wt% and 20 wt% of PTFE results on better performance compared to the one with 30 wt%. The gains in performance compared to the case of 30wt % at 0.5 V are 104.61 % for 5 wt%, 98.89 % for 10 wt%, 91.71 % for 16 wt% and 71.82% for 20 wt% (Fig.4.). An increase in PTFE content at the cathode results in decrease of MEA performance (Figs1&2). At high current density ($>1.1\text{A}/\text{cm}^2$), there is a drop in voltage for MEA with 5 wt % of PTFE content. This is probably due to the fact that the amount of PTFE is not enough to remove the production of water at high current leading to a drop of performance.

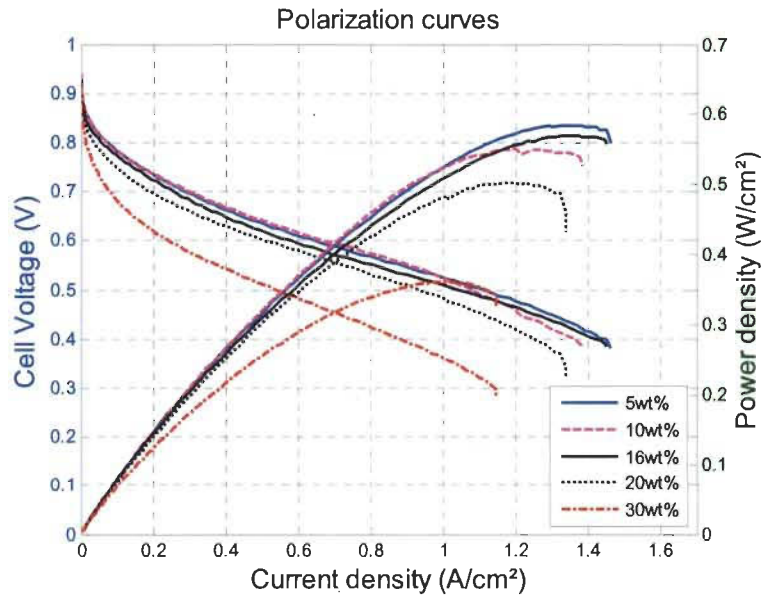


Fig.3. Polarization and power density behaviours of MEAs with various concentration of PTFE content at the cathode CPTFE layer.

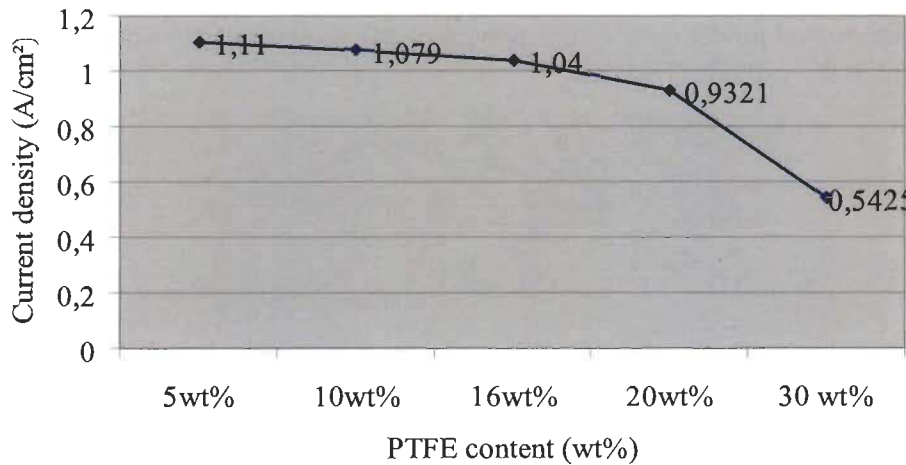


Fig.4. Current density at fixed potentials of 0.5 V vs. PTFE content in cathode CPTFE layer.

3.3. Effect of Nafion content in CN layer on MEA performance

Fig.5. shows the polarization and power density curves of MEAs with various concentration of Nafion content in CN layer at the cathode. The performance of PEM fuel cell electrodes are not much affected by the variation of Nafion content. All the cells give approximately the same performance. The variation in performance is only 10-40 mV up to 1 A/cm². The most common catalyst in PEM fuel cells for oxygen reductions needs optimal Nafion content for best performance [12]. In our MEA with CN layer, there is no need of optimal results since all content in the range of 17 and 50 wt % give the same performance from active region to ohmic region. This is an advantage facilitating the conception of the MEA using Pt cluster formation on CN structure. The main difference is at high current density where low content of Nafion is preferred regarding the polarization and power curves (Fig.5 & 6).

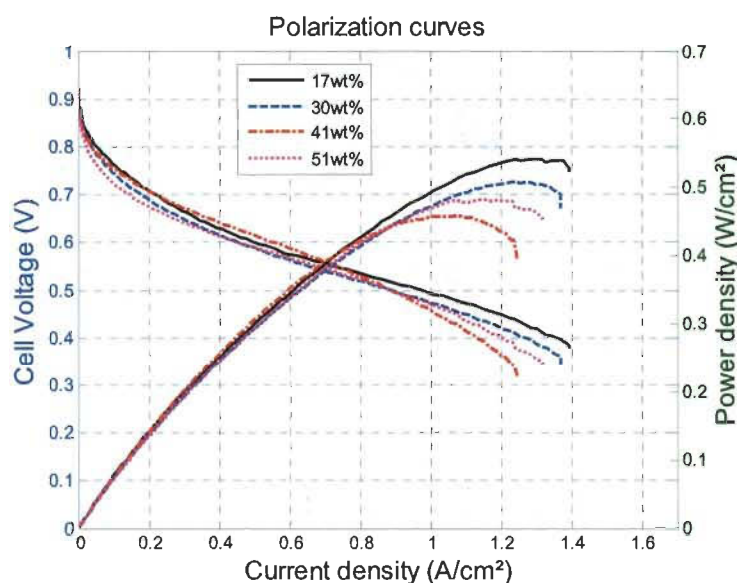


Fig.5. Polarization and power density behaviours of MEAs with various concentration of Nafion content at the cathode CN layer.

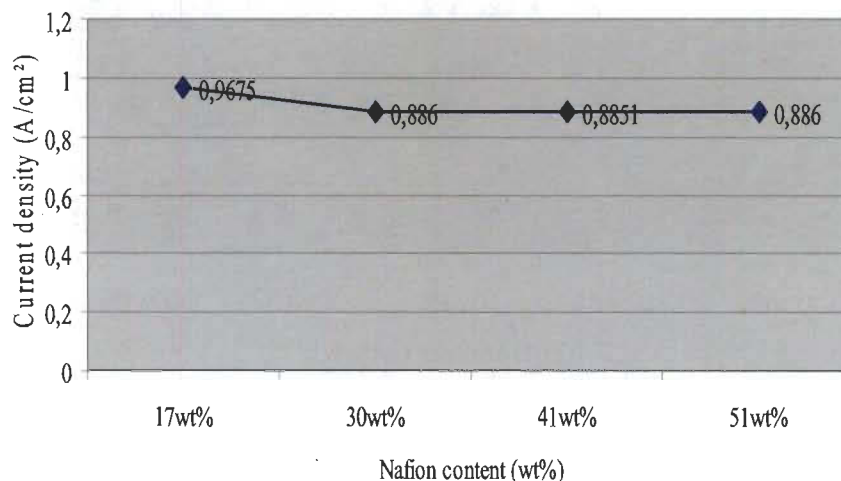
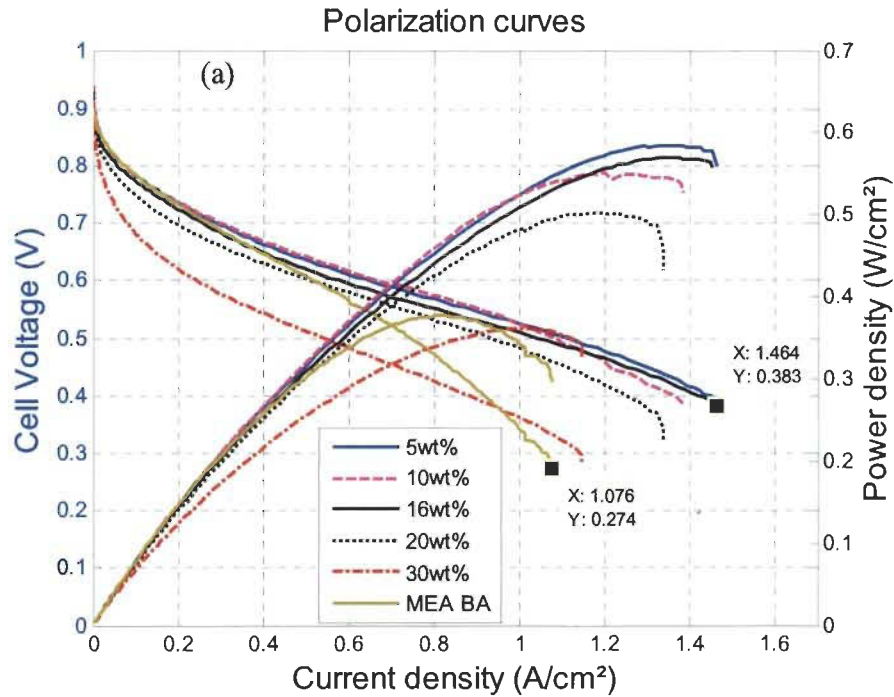


Fig.6. Current density at fixed potentials of 0.5 V vs. Nafion content in cathode CN layer.

3.4. Comparison of the MEAs performance with different PTFE contents in CPTFE layer with standard MEA AB, BC and CC

Fig.7. shows that a high limiting current density can be achieved using PTFE (up to 30 wt%) compared to standards MEA AB, BC and CC. By comparing the performance of the MEA with variable PTFE content (up to 30wt %) with the standard MEA AB, it can be seen that their performances are close at the active region, ie at low current density. At the ohmic region, there is a voltage drop of 0.6 V for the standard MEA AB whereas the MEAs with variable PTFE content always have good performances. Regarding the performance of standard MEAs BC and CC, they are higher than the one of the MEAs with different PTFE content from active region to ohmic region. But, at high limiting current density (up to 1.15A/cm²), the performance of MEAs with different PTFE content are higher than the standard MEAs BC and CC. It important at this point to highlight that the reduction of Pt amount using cluster formation both at the cathode and the anode and the use of PTFE have permitted to obtain high limiting current density. Compared to standard MEA BC and CC, some parts of active performance and ohmic performance have been sacrificed leading to high limiting current density. The peak of power density of the MEA containing 5 wt% of PTFE is similar to that of the standard MEA BC and CC (Fig.7.).



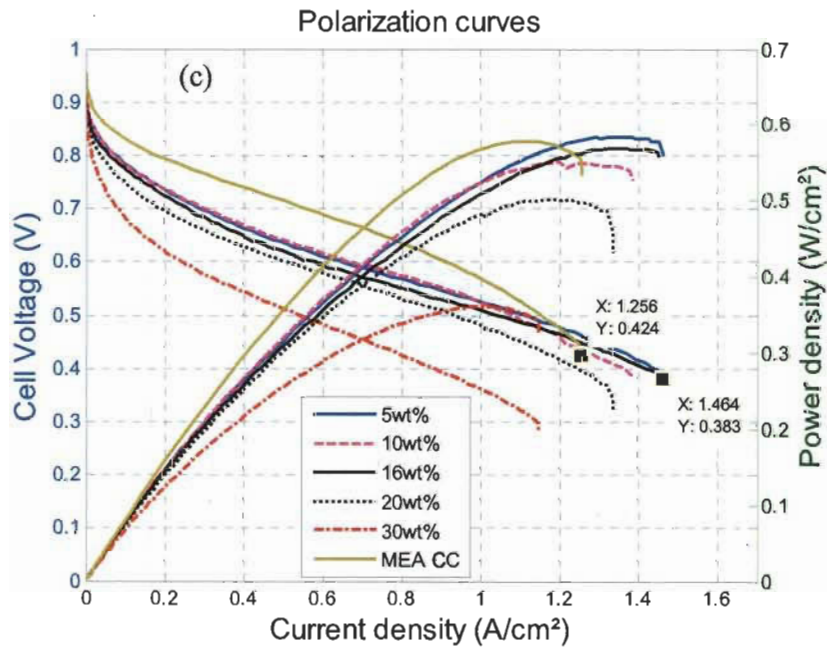
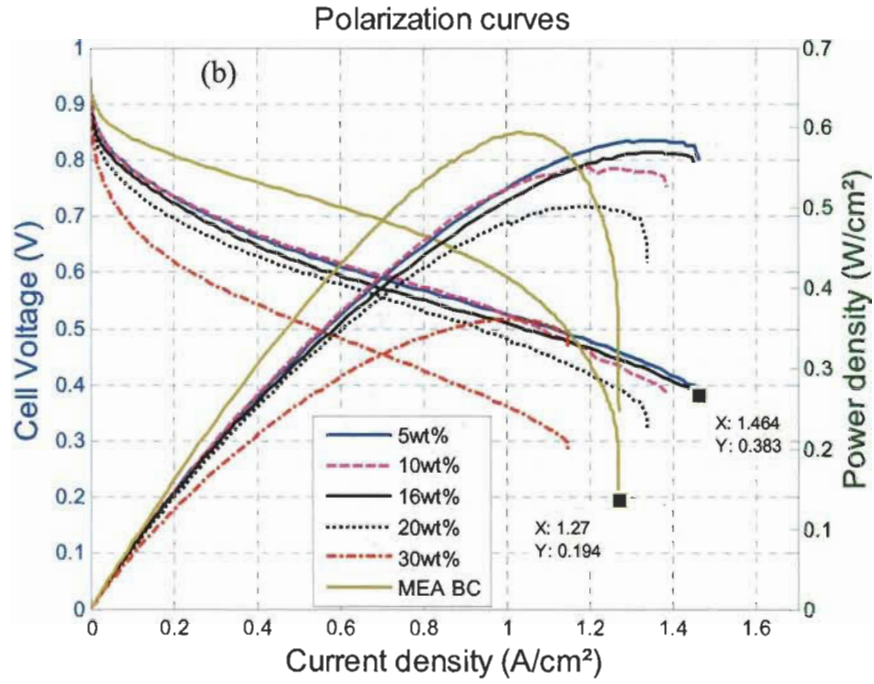
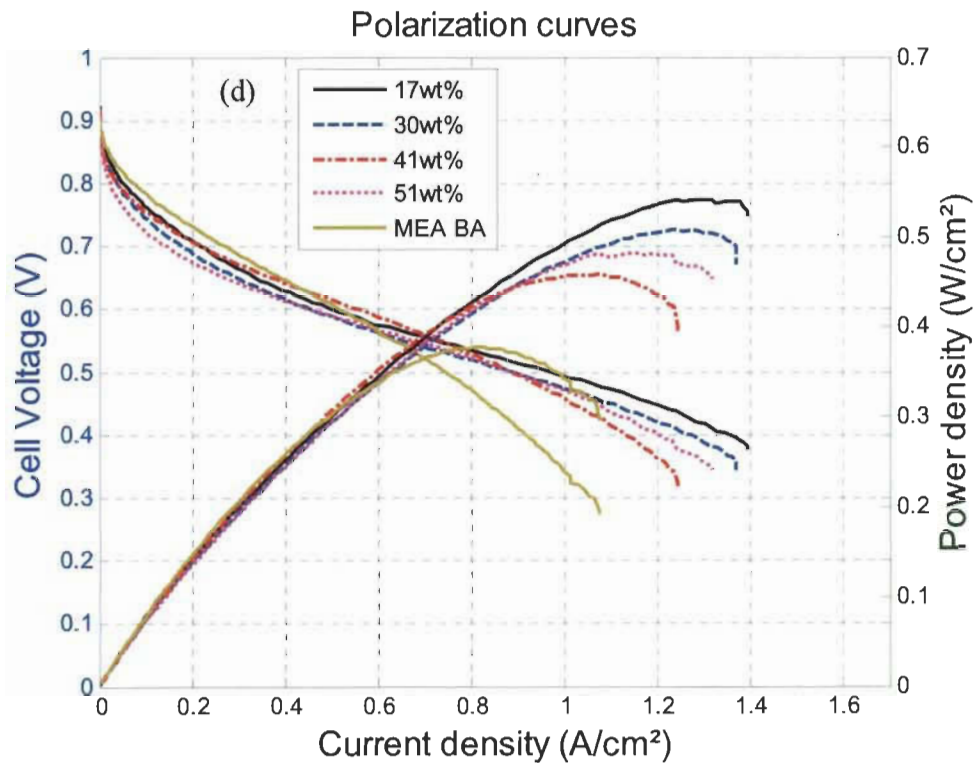


Fig.7. Comparison of the MEAs performance with different PTFE content on CPTFE layer with standards MEA AB (a), BC (b) and CC (c).

3.5. Comparison performance of the MEAs with different Nafion content in CN layer with standard MEA AB, BC and CC

The performance of PEM fuel cell with different Nafion content in CNL and standard MEAs (AB, BC, and CC) are evaluated by comparing the polarization and power density curves in Fig. 8. It can be seen that the MEA with all the Nafion content reaches higher performance compared to the standard MEA AB in active region. The variation in performance is only 25-50 mV. However, the performance in ohmic region for all cells with different Nafion content in CNL remains better than the standard MEA AB from 0.6 A/cm². The limiting current density reached with different Nafion content is higher than that of the standard MEA AB. Regarding the standard MEAs BC and CC, it can be seen that their performance are better than that of MEAs with different Nafion content from active region to ohmic region. However, at high limiting current density, the MEAs with different Nafion content show better performance.



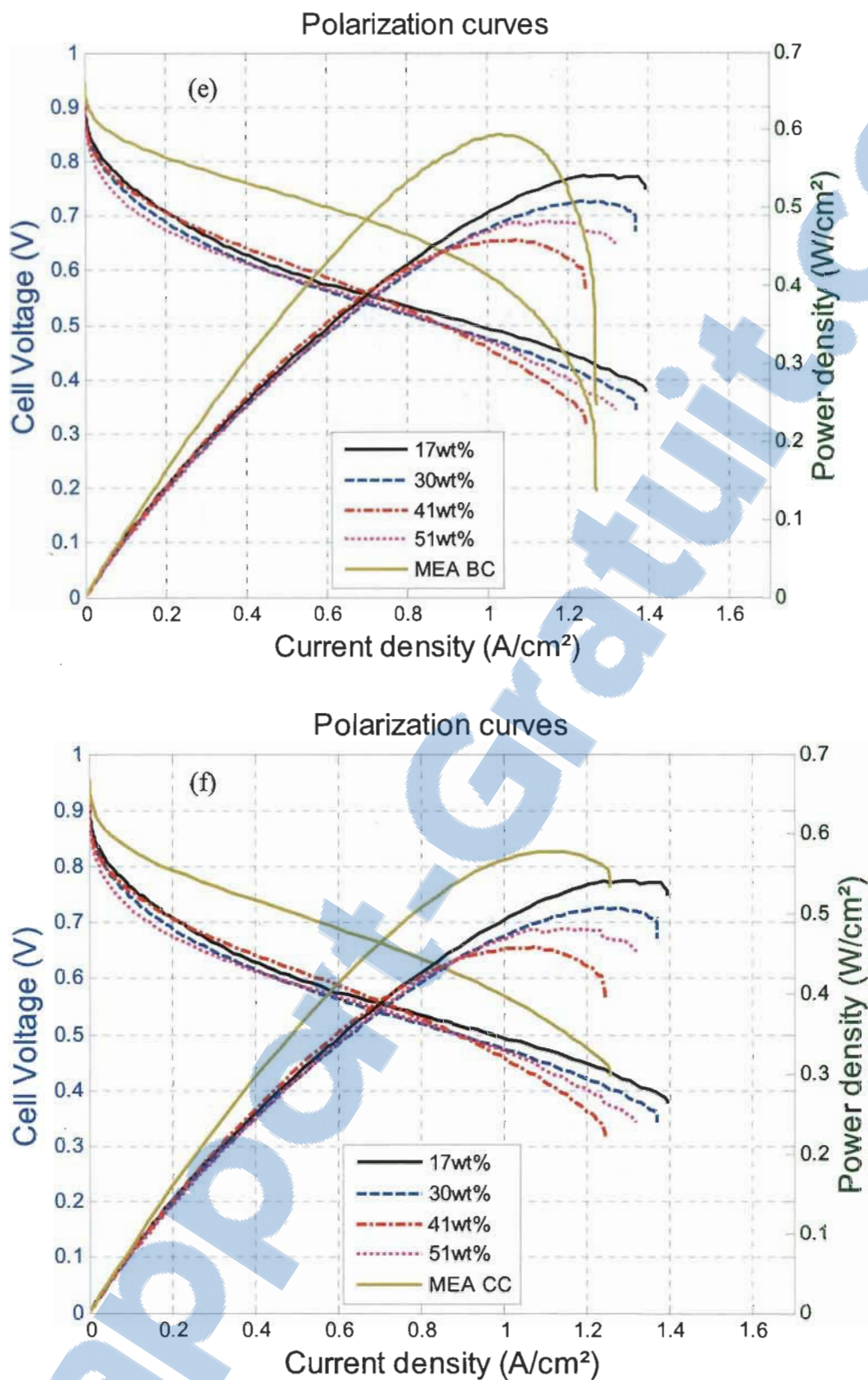


Fig.8. Comparison performance of MEA with different Nafion content on CN layer with standards MEA AB (d), BC (e) and CC (f).

4. Conclusion

From the present investigation, it can be concluded that the effect of PTFE and Nafion on Pt 0.05mg/cm² cluster formation at the cathode have permitted to improve the cell performance. High limiting current density have been achieved using on CPTFE and CN layer as a carbon Pt support compared to the standard MEAs (AB,BC,CC) containing 0.2 mg/cm² . The amount of Pt was reduced by a factor of four at the cathode while keeping best performance. Optimal amount of Nafion is not required for good PEM fuel cell performance using CNL at the cathode side. The cathode was sensitive to PTFE content. Low amount of PTFE was required to reach best performance.

Acknowledgements

We would like to thank the National Resources and Engineering Research Council of Canada (NSERC) for financially support.

Reference

1. Biylkoglu, A., *Review of proton exchange membrane fuel cell models*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(11): p. 1181-1212.
2. Mehta, V. and J.S. Cooper, *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*. Journal of Power Sources, 2003. **114**(1): p. 32-53.
3. Qi, Z. and A. Kaufman, *Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2003. **113**(1): p. 37-43.
4. Wilson, M.S., J.A. Valerio, and S. Gottesfeld, *Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(3): p. 355-363.
5. Park, S. and B.N. Popov, *Effect of cathode GDL characteristics on mass transport in PEM fuel cells*, in *Fuel2009*. p. 2068-2073.
6. Cho, Y.-H., et al., *Effect of platinum amount in carbon supported platinum catalyst on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell*. Journal of Power Sources, 2007. **172**(1): p. 89-93.
7. Antolini, E., R.R. Passos, and E.A. Ticianelli, *Effects of the carbon powder characteristics in the cathode gas diffusion layer on the performance of polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Power Sources, 2002. **109**(2): p. 477-482.
8. Koper, M.T.M., ed. *FUEL CELL CATALYSIS*. Wiley ed. A Surface Science Approach2009.
9. Kim, M., et al., *The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC*. Journal of Power Sources, 2006. **163**(1): p. 93-97.
10. Lee, S.J., et al., *Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(24): p. 3693-3701.
11. Giorgi, L., et al., *Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(24): p. 3675-3680.
12. Song, D., et al., *Numerical optimization study of the catalyst layer of PEM fuel cell cathode*. Journal of Power Sources, 2004. **126**(1-2): p. 104-111.

5. Conclusion et perspectives

Ce travail a consisté à l'optimisation du fonctionnement de l'électrode cathodique d'une pile à combustible de type PEM par voies numérique et expérimentale. Il s'agissait tout d'abord de décrire les différents mécanismes ayant lieu au niveau de la cathode pour passer en second lieu à leur optimisation par la conception de nouveaux types d'électrodes cathodiques à structure multicouche en se basant sur la technique de pulvérisation cathodique d'une faible quantité de platine.

Au cours de ce travail, les phénomènes de transport et les réactions électrochimiques ayant lieu au niveau de l'électrode cathodique ont été décrits par un modèle mathématique diphasique et bidirectionnel, incluant les équations caractéristiques de transport des espèces réactives, de l'eau liquide et des charges. Ce modèle mathématique a été appliqué pour trois configurations de l'électrode cathodique à structure multicouche et résolue avec le logiciel de calcul commercial, Comsol Multiphysics 3.5a. Les trois configurations sont différentes par le nombre et l'alternance de leurs couches de carbone-Nafion et de platine. À partir de la comparaison des résultats de simulation de ces trois configurations à une, deux et trois couches actives, nous avons observé que la dernière configuration résulte en une densité de courant limite ($\sim 1.4 \text{ A/cm}^2$) plus élevée que celle des électrodes à une ($\sim 1.2 \text{ A/cm}^2$) et deux couches ($\sim 1.1 \text{ A/cm}^2$). En effet, l'épaisseur de la couche active et leur porosité sont les deux paramètres les plus importants à tenir en compte lors de la conception d'une telle structure. En outre, la détermination de la distribution surfacique de l'eau au niveau de la cathode a montré que sa quantité condensée pour la structure à trois couches est nettement inférieure à celles des deux autres configurations, réduisant ainsi le problème du phénomène de noyage généralement rencontré dans les cathodes des piles standards. Cette même configuration résulte aussi en une fraction massique d'oxygène dans la couche active beaucoup plus importantes que celles des deux autres configurations.

Face à ces résultats numériques encourageants, nous avons procédé à la partie d'expérimentation afin de valider notre modèle mathématique et mettre en œuvre le procédé de fabrication de ces configurations d'électrode cathodique en se basant sur la technique de pulvérisation sous vide. Une bonne corrélation a été obtenue entre les courbes de polarisation et les courbes de puissances de chacune des trois configurations

mesurées et calculées numériquement. D'autre part, la comparaison de ces courbes caractéristiques mesurées a confirmé que c'est bien la structure à trois couches qui résulte en une performance supérieure aux deux autres configurations. Les densités de courant limite mesurées sont mêmes supérieures aux densités de courant limite des MEA standard, traduisant ainsi une augmentation de performance de nos électrodes.

Cette amélioration de performance peut s'expliquer par l'augmentation de la surface active en utilisant la technique de pulvérisation de platine sur du carbone-polytétrafluoroéthylène (C-PTFE) et ceci pour une faible quantité de Pt de 0.05 mg/cm^2 . L'effet des quantités du PTFE et de Nafion sur la performance du fonctionnement de la cathode a été également testé. Alors qu'une cathode à structure multicouche nécessite l'utilisation de faibles quantités de PTFE pour aboutir à des densités de courant limite optimisées, il existe une plage tolérable du pourcentage de Nafion à introduire dans la cathode sans pour autant perdre en fonctionnement optimal. Ceci présente un avantage considérable par comparaison à la quantité de Nafion à introduire dans la couche active de la cathode d'une pile standard où nous notons la présence d'un maximum optimal de quantité de Nafion à respecter lors de la conception.

En perspective, cette étude pourrait être complétée par une étude du vieillissement de nos électrodes cathodiques à structure multicouche et à faible quantité de platine. L'utilisation de faibles quantités d'alliages de platine pourrait s'avérer une voie intéressante à aborder pour ces structures multicouches. Enfin, un test de fonctionnement de la pile PEM avec des électrodes à structure multicouche telles que nous les avons conçues, dans des microsystèmes embarqués pourrait permettre l'élaboration d'un test de fonctionnement à échelle réelle.