HAL
open science

Etude expérimentale de l'influence de la compression mécanique d'une couche de diffusion de gaz sur la résistance électrique de contact dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Khadidja Bouziane, El Mahdi Khetabi, Rémy Lachat, Yann Meyer, Denis Candusso, Xavier Francois

To cite this version:

Khadidja Bouziane, El Mahdi Khetabi, Rémy Lachat, Yann Meyer, Denis Candusso, et al.. Etude expérimentale de l'influence de la compression mécanique d'une couche de diffusion de gaz sur la résistance électrique de contact dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons. 3ème Symposium de Génie Electrique (SGE 2018), Jul 2018, Nancy, France. 7 p. hal-02065145v3

HAL Id: hal-02065145

https://hal.science/hal-02065145v3

Submitted on 9 Apr 2021

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

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

Etude expérimentale de l'influence de la compression mécanique d'une couche de diffusion de gaz sur la résistance électrique de contact dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Khadidja BOUZIANE[1,2,3,4,*], El Mahdi KHETABI[1,2,3,4], Rémy LACHAT[3,5],
Yann MEYER[2,3], Denis CANDUSSO[1,4], Xavier FRANÇOIS[3,4].

[1] Laboratoire SATIE (UMR 8029), ENS Paris Saclay, IFSTTAR, Université Paris Saclay, Université Paris-Sud, 25 allée des marronniers, 78000 Versailles Satory, France.

[2] Sorbonne Universités, Université de Technologie de Compiègne, CNRS, FRE 2012 Roberval, Centre de recherche Royallieu, CS 60 319, 60203 Compiègne cedex, France.

[3] Univ. Bourgogne Franche-Comté, UTBM, Rue Thierry Mieg, 90010 Belfort Cedex, France.

[4] FR FCLAB, Plateforme pile à combustible, UTBM bât. F, Rue Thierry Mieg, 90010 Belfort Cedex, France.

[5] ICB UMR 6303, CNRS Univ. Bourgogne Franche-Comté, UTBM, Belfort, France.

[*] Contact: khadidja.bouziane@utbm.fr ; tél. : +33 (0)3 84 58 37 88 ; autres adresses courriels : el-mahdi.khetabi@ifsttar.fr, remy.lachat@utbm.fr, yann.meyer@utc.fr, denis.candusso@ifsttar.fr, xavier.francois@utbm.fr

RESUME - Cette étude vise à mieux appréhender l'influence des contraintes mécaniques subies par la couche de diffusion des gaz (GDL) sur les performances électriques d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC). Pour cela, la résistance électrique de contact entre cette GDL et les plaques bipolaires (source de pertes ohmiques importantes dans la pile) a été mesurée par la méthode dite des lignes de transmission (TLM). La mesure a été faite ex-situ, sur six références de GDL commerciales, et sous contrainte mécanique cyclique. Les caractérisations ont donné lieu aux observations suivantes. La compression diminue la résistance de contact de manière non-linéaire. Les cycles de compression ont un effet sur la déformation et la résistance de contact, en particulier aux faibles pressions mécaniques. L'agent hydrophobe augmente la résistance de contact et la résistance mécanique. La couche microporeuse diminue la résistance de contact.

Mots-clés— Pile à combustible, GDL, résistance de contact, compression mécanique, chargement cyclique.

1. INTRODUCTION

Les Piles à Combustibles à membrane échangeuse de protons basse-température (PEMFCs) produisent une énergie électrique propre capable d'alimenter des applications stationnaires, nomades ou mobiles. Ces piles réputées pour leur grande densité de puissance et leurs phases de démarrage rapides ne sont néanmoins encore pas diffusées à très grande échelle à cause de leur prix élevé et de leur durée de vie pas toujours suffisante en conditions d'usage réelles. L'optimisation de la conception des assemblages doit permettre de diminuer les coûts de production de cette pile, d'assurer des niveaux de fiabilité et de durée de vie plus conséquents.

La PEMFC est composée d'une membrane en polymère, échangeuse de protons, qui joue le rôle d'électrolyte. Les deux côtés de la membrane sont couverts de deux couches catalytiques (à base de carbone poreux et enrichies en platine [1], [2]) formant la cathode et l'anode de la pile. Cet assemblage est placé entre deux couches de diffusion de gaz (Gas Diffusion Layer - GDL) généralement fabriquées à base d'un matériau composite poreux de fibre de carbone. Les deux couches de diffusion de gaz sont serrées par deux plaques bipolaires (BPP), à canaux le plus souvent.

L'hydrogène H_2 est admis via les canaux de la plaque bipolaire (BPP) à l'anode. Il est ensuite réparti de façon homogène grâce aux pores de la GDL sur toute la surface active de la couche catalytique où il s'oxyde (perte d'électrons). Les protons $2H^+$ résultants traversent la membrane tandis que les électrons se dirigent via la GDL et la BPP anodique vers le circuit extérieur, créant ainsi un courant électrique. Ils parcourent le circuit avant d'atteindre la cathode où l'oxygène O_2 est admis par les canaux de la BPP cathodique, puis réparti de façon homogène via la GDL sur la couche catalytique (Catalyst Layer - CL). Il se réduit puis se combine avec les protons pour former de l'eau / vapeur qui sera évacuée, comme la chaleur produite, par la GDL puis par la BPP. Ce système forme une seule cellule produisant une tension de moins d'1 V en circuit ouvert et 0.6 - 0.7 V en régime nominal du fait des différentes surtensions (pertes d'activation prépondérantes à de faibles courants, pertes ohmiques à des courants moyens et pertes dues au transport de matière à des courants élevés). Pour produire des puissances exploitables, une pile est généralement constituée de plusieurs cellules associées en série d'un point de vue électrique et en parallèle d'un point de vue fluidique (stack).

La PEMFC est confrontée à de nombreuses sources de contraintes mécaniques liées, d'une part, à son environnement

de travail (les vibrations, les chocs dans les véhicules) et, d'autre part, aux phénomènes physiques internes à la pile (le maintien par compression de l'assemblage, la variation de la charge en eau déformant la membrane, la dilatation thermique des composants de la pile) [3]. La GDL est l'élément de la pile le plus sensible à ces sollicitations mécaniques, du fait de sa forte porosité [4]. Les compressions mécaniques que subit la GDL vont influencer les performances électriques de la PEMFC, notamment les pertes ohmiques liées à la résistance de contact.

Les pertes ohmiques qui représentent une part importante des pertes de tensions sont engendrées par la résistance ionique de la membrane et par les différentes résistances électroniques (volumiques) des composants de la pile (GDL, BPP, couche catalytique) et de contacts entre ces composants (entre GDL et BPP d'une part, entre GDL et couche catalytique d'autre part). Ces résistances de contact sont estimées représenter plus de 50% des résistances électroniques [5]. Celle entre la GDL et la BPP a été estimée à 10% de toutes les pertes ohmiques par D. Ye et al. [6]. La réduction de cette résistance est donc primordiale pour l'optimisation de ces piles PEMFC.

Différentes études ont abordé l'effet des contraintes mécaniques sur la GDL. Cette couche doit avoir une porosité suffisante pour assurer un débit homogène de gaz réactifs pour une utilisation optimale de toute la surface active de l'électrode. Elle doit présenter de bonnes conductivités électrique et thermique pour assurer le transfert des électrons et l'évacuation de la chaleur produite. Elle doit pouvoir évacuer l'eau produite sans dessécher la membrane dont la conductivité ionique est directement liée à sa charge en eau. La GDL doit aussi résister à la corrosion de son milieu et être capable de maintenir mécaniquement l'assemblage membrane - couche catalytique. De nombreuses structures de GDLs permettent de remplir ces fonctions: une structure en carbone-tissé ou en papier-carbone (de forme rectiligne ou de type « Spaghetti »). Pour une bonne gestion de l'eau, une quantité d'agent hydrophobe est souvent ajoutée (généralement du PTFE), avec parfois une couche microporeuse (MPL) du côté de la CL.

Toutes ces fonctions de la GDL sont affectées par le changement de la structure de la GDL dû à la compression.

La GDL a un comportement mécanique atypique. La relation contrainte - déformation est non-linéaire [7] et, sur ce type de courbe, une forme d'hystérésis peut être remarquée avec les cycles de charges - décharges en compression. Elle commence à se stabiliser après 5 cycles de compression [8]. Cette compression et cette réponse mécanique de la GDL ont un impact direct sur ses propriétés électriques ainsi que sur la performance globale de la pile. Des études ont été faites sur l'effet de la compression sur les performances globales de la pile. M. Ahmad et al. [9] ont prédit, avec leur modèle numérique, une performance optimale à une compression de la GDL de 1.67 MPa, tandis que N. Ul Hassan et al. [10] ont observé une meilleure performance à 1.5 N.m de couple de serrage pour leur pile, une valeur qui coïncidait avec la répartition de pression la plus homogène entre la BPP et la GDL suivant l'intervalle d'étude retenu (0.5 - 2.5 N.m). T. J. Mason et al. [11] ont comprimé une pile entre 0.5 et 2.5 MPa. Ils ont trouvé que la plus petite pression (0.5 MPa) aboutissait à une meilleure performance, expliquant que le taux de pertes dû à l'augmentation de la résistance de transport de matière, engendrée par la compression, était beaucoup plus important que le gain dû à la diminution de la résistance de contact. Cette étude a été menée avec des gaz humidifiés à 100%, ce qui pourrait expliquer la valeur significative de la résistance de transport matière due à l'accumulation d'eau. D'autres études se sont intéressées à l'effet de la compression sur la résistance de la GDL. C. H. Chien et al. [12] ont trouvé que la conductivité de la GDL augmentait avec la compression mais que sa porosité diminuait. M. Zhiani et al. [13] ont étudié le comportement des GDLs sous compression en vue de déterminer les meilleurs modes de fabrication de la MPL. Ils ont observé la diminution de la résistivité de la GDL à travers le plan ainsi que la baisse de la perméabilité aux gaz (dans le plan) avec la compression. Les modes de fabrication sélectionnés permettent le meilleur compromis entre une faible résistivité et une perméabilité suffisante. La conductivité dans le plan augmente aussi avec la compression. M. Hamour et al. [14] ont trouvé que cette conductivité augmentait de 45% à 4 MPa et jusqu'à 50% à 8 MPa de compression. La résistance de contact est aussi largement affectée par la compression. Plusieurs études [7,15,16] ont indiqué que cette résistance diminue avec la compression.

La résistance de contact peut être déterminée soit en utilisant une méthode par soustraction consistant à mesurer la résistance de deux empilements différents de sorte que la soustraction des deux mesures permet d'obtenir la résistance de contact recherchée en connaissant les résistances de certains composants constitutifs des deux empilements. Cependant, la majorité des études basées sur cette méthode néglige souvent soit une résistance, soit sa variation avec la compression. Une des contraintes liées à cette méthode est que la GDL doit être symétrique. Il est donc difficile de l'utiliser sur des GDLs dotées d'une MPL. La deuxième méthode est l'estimation numérique ou expérimentale, parfois basée sur la méthode par soustraction. On peut par exemple mesurer la résistance globale d'un système composé d'une GDL placée entre deux plaques bipolaires (ou plaques de graphite) et considérer que la résistance globale est égale à la résistance de contact. On peut aussi estimer la variation de la résistance de la GDL à travers le plan avec la compression à partir de sa porosité. Une méthode numérique peut également être mise en œuvre pour obtenir la résistance de contact globale entre la plaque bipolaire et la GDL, à partir des résultats expérimentaux d'une méthode par soustraction (utilisant une plaque de graphite plate à la place de la BPP) [17-20]. La troisième voie est l'utilisation de la méthode TLM (méthode des lignes de transmissions) qui permet d'obtenir directement la résistance de contact sur chaque face de la GDL.

T. J. Mason et al. [17] ont estimé la résistance de contact entre la GDL et la BPP, en plaçant une GDL entre 2 BPPs comprimées et en mesurant la résistance suivant plusieurs cycles de compression, mais en négligeant les résistances de la GDL et de la BPP. Or la résistance de la GDL varie avec la compression. A. Miyazawa et al. [21] ont mesuré la résistance de contact entre la GDL et la BPP en utilisant une méthode de soustraction sous une contrainte mécanique statique. A. El-Kharouf [22] a aussi utilisé une méthode de soustraction sous une contrainte statique après avoir conditionné les GDLs par 5 cycles de compression, mais en négligeant la résistance de la GDL. D. Ye et al. [6] ont utilisé la méthode TLM pour mesurer cette résistance sous une contrainte mécanique statique. S. El Oualid et al. [7] ont mis en œuvre la méthode TLM pour mesurer cette résistance de contact sous une contrainte statique après avoir conditionné la GDL avec 7 cycles de compression.

Dans cette étude, nous allons utiliser la méthode TLM pour mesurer la résistance de contact de 6 types de GDL sous une sollicitation de compression, avec 5 cycles de compression sur plusieurs paliers de pression mécanique allant de 0 à 8 MPa. L'expérience et ses résultats sont présentés dans la suite de cet article.

2. Experiences

Nous avons mesuré la résistance de contact de 6 échantillons différents de GDL sous compression mécanique. Le Tableau 1 présente les caractéristiques des 6 références de GDLs étudiées.

Tableau 1. Caractéristiques des GDLs utilisées dans l'étude.

Type de GDL	Epaisseur (µm)	Structure et composition
Sigracet SGL 24 AA	190+/-30	Papier carbone
Sigracet SGL 24 BA	190+/-30	Papier carbone avec 5% de PTFE (agent hydrophobe)
Sigracet SGL 24 BC (2 faces differentes : PTL : Couche fibreuse et MPL : Couche Microporeuse)	235 +/-30	Papier carbone avec 5% de PTFE + couche microporeuse
Toray H-90	280 [23]	Papier carbone
Toray H-120	370 [23]	Papier carbone
Freudenberg H2315 I3	210 [24]	Fibre de carbone en feutre + agent hydrophobe

Pour cela, nous avons utilisé une machine d'analyse mécanique dynamique (DMA) de type Metravib VA2000 pour exercer une sollicitation en compression cyclique entre 0 et 8 MPa (Fig. 1), un porte-échantillon fabriqué dans le laboratoire qui permet de comprimer les GDLs avec deux indenteurs dont l'écartement est modifiable, ainsi qu'un générateur de tension continue.

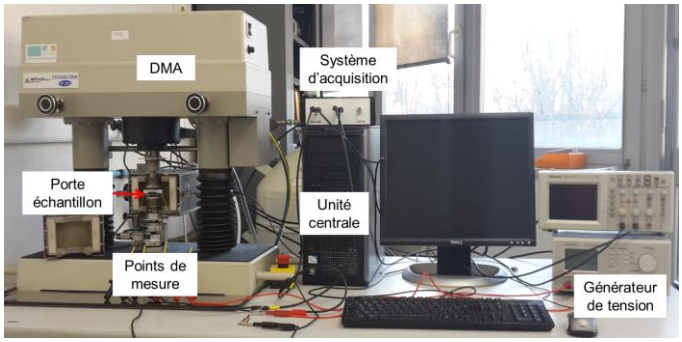

Fig. 1: Montage expérimental.

Chaque échantillon de GDL est formé de 2 rectangles pour garantir la stabilité mécanique du système. Chaque rectangle a une largeur (W / 2) de 2 mm et une longueur de 40 mm. La largeur L de chacun des deux indenteurs de compression est de 1 mm. Cette dimension correspond à l'ordre de grandeur des largeurs de contact entre une GDL et une plaque bipolaire. Il y a donc 4 surfaces comprimées, chacune de (2 x 1 mm^2). La surface totale comprimée et en contact avec les indenteurs est de 8 mm^2.

2.1. *La méthode TLM*

La méthode TLM, utilisée pour mesurer la résistance de contact, repose sur le principe que la résistance totale R_t (Ω) du système indenteurs - GDL varie linéairement avec la distance d (cm) séparant les deux indenteurs, comme l'indique l'équation (1) [25][26] :

$$R_t = R_s \frac{d}{W} + 2R_c = a.d + b \qquad (1)$$

Avec :

R_s : la résistance carrée (Ω / □),

W : la largeur des deux GDLs (cm),

R_c : la résistance de contact (Ω).

Nous mesurons donc la résistance totale pour 4 valeurs de distance et obtenons la résistance de contact R_c à l'aide de la méthode des moindres carrés qui permet de retrouver les paramètres « a » et « b » de la droite, pour chaque valeur de pression mécanique appliquée (Fig. 2).

La résistivité de contact est obtenue en multipliant cette résistance de contact par la surface de contact 'W.L = 4 mm^2'.

2.2. *La Solicitation mécanique*

La Figure 2 montre la force mécanique appliquée durant chaque essai.

La compression mécanique appliquée varie sur la gamme [0, - 65] N ce qui correspond à [0 - 8.125] MPa. Nous avons appliqué 5 cycles de compression mécanique avec 200 s en charge de compression et 200 s en décharge, le long de 4 paliers de force entre 0 et 65 N ([0 ; -10 N], [-20 ; -30 N], [-40 ; -50 N], [-60 ; -65 N]). Cette sollicitation a été répétée pour chacune des 4 valeurs d'espacement des indenteurs.

Les informations sont enregistrées durant les expériences par un système d'acquisition de données qui enregistre en temps normal une séquence d'information chaque 0.1 s. Cependant, si en moins de 0.1 s, une variation de déplacement de plus 3 µm ou une variation de force de plus de 0.2 N apparait, le système enregistre une séquence d'information. Celle-ci comporte : le temps, la force à atteindre, la force mesurée, le déplacement mesuré, l'intensité du courant, la tension électrique et d'autres paramètres non-utilisés pour cette étude. Le nombre de séquences d'information est donc différent d'un essai à un autre. Pour pouvoir combiner les différents fichiers, une moyenne glissante par rapport à la force mesurée a été calculée avec un pas de 1 N (soit 0.125 MPa).

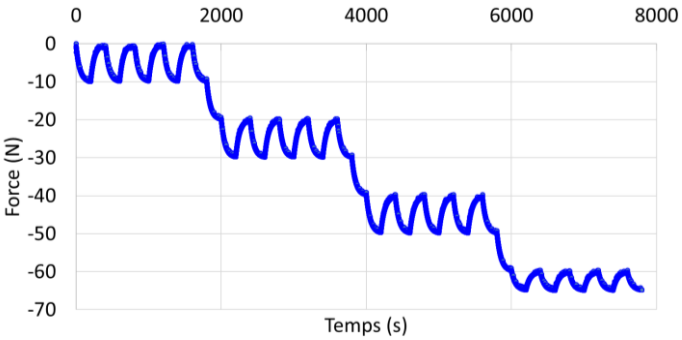

Fig. 2: Contrainte mécanique appliquée en fonction du temps.

Egalement, pour chaque 1 N, les valeurs des résistance Rt correspondant à chaque distance d, (obtenues en divisant la tension sur l'intensité du courant) sont combinées par la méthode des moindres carrés pour trouver la résistance de contact à cette pression.

La Figure 3 schématise le processus d'obtention de la résistance de contact Rc.

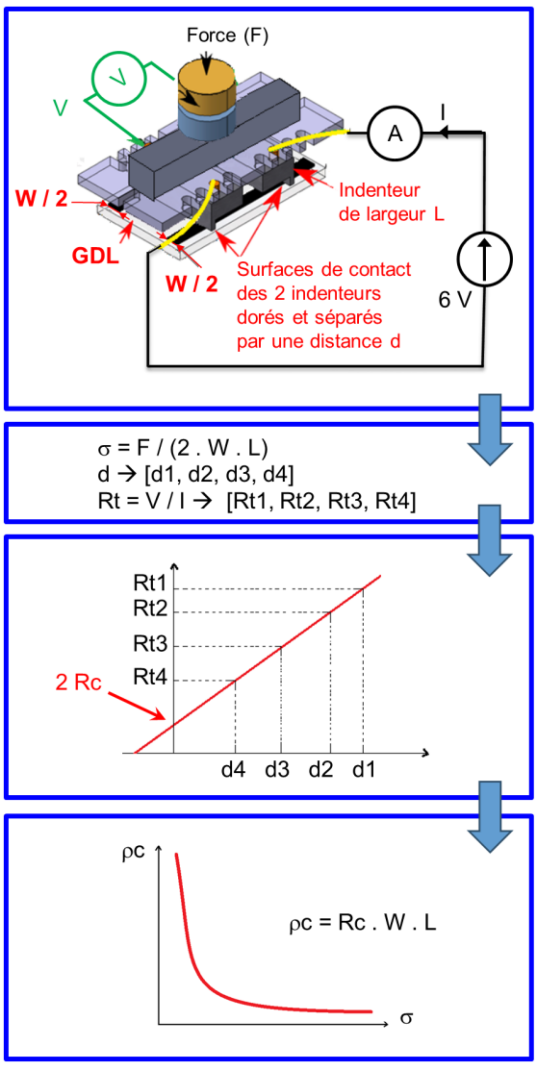

Fig. 3: Processus de mesure de la résistance de contact.

Les distances de l'espacement entre indenteurs, de d1 jusqu'à d4, sont de 31.1, 18.1, 9.9 et 2.1 mm respectivement. Les indenteurs sont couverts d'une couche d'or pour minimiser la résistance de contact et pour obtenir une mesure de référence.

3. Resultats et Discussion

Afin d'évaluer la répétabilité des résultats, trois tests ont été effectués sur chacune des 7 références d'échantillons de GDL. La compression mécanique réduit la résistance électrique de contact entre la GDL et la BPP, pour les 7 types d'échantillons (la référence SGL 24 BC ayant un échantillon pour les mesures faites côté PTL et un autre pour celles réalisées du côté MPL).

La diminution de cette résistance s'effectue de façon non-linéaire, comme l'avaient remarqué S. El Oualid et al. [7]. On observe une diminution rapide jusqu'à 3 MPa, puis une diminution plus lente jusqu'à 8 MPa.

Il apparait que la résistance de contact est affectée par le nombre de cycles de compression ; cela avait déjà été observé pour la résistance globale par T.J. Mason et al. [17] et pour les résistivités dans et à travers le plan par D. Todd et al. [27]. Par ailleurs, l'effet de l'hystérésis dû aux cycles de compression est beaucoup plus important pour les faibles pressions (de 0 à 4 MPa). Il devient ensuite beaucoup plus bas pour les pressions de 4 à 8 MPa. (Fig .4).

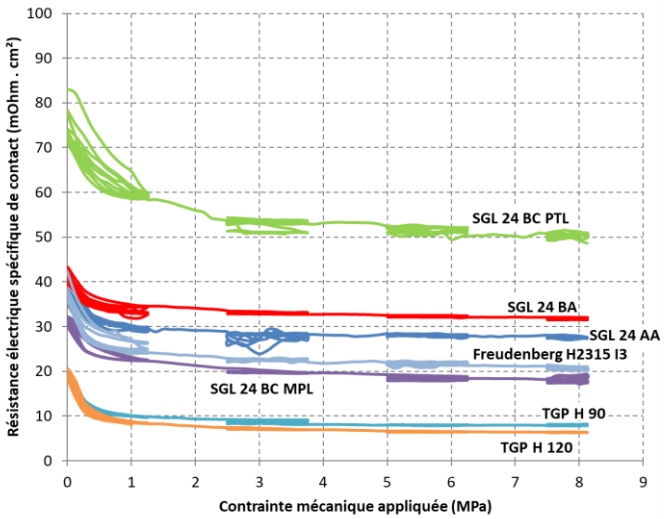

Fig. 4. Résistances électriques de contact entre la GDL et la plaque bipolaire en fonction de la contrainte mécanique pour les sept références de GDLs étudiées (cas de l'essai 3).

Globalement, les GDLs de type SGL ont la plus grande résistance de contact (Fig .5). Viennent ensuite l'échantillon de Freudenberg, puis les GDLs de type TORAY. Il n'y a pas de différence notable par rapport aux trois tests, hormis le fait que l'hystérésis diminue avec les tests.

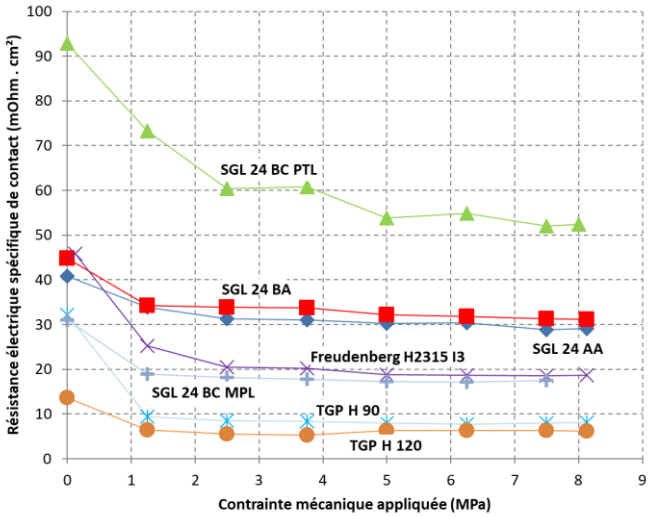

Fig. 5. Résistances électriques de contact entre la GDL et la plaque bipolaire en fonction de la contrainte mécanique pour les sept références de GDLs étudiées (mesure réalisée après 5 cycles de compression).

Pour les GDLs de type SGL, il apparait que le côté fibreux de la SGL 24 BC (PTL) donne lieu à la plus grande résistance de contact. Vient ensuite la GDL 24 BA (qui possède un agent hydrophobe de plus que la SGL 24 AA), puis la 24 AA, puis la SGL 24 BC avec son côté MPL. A l'exception de la SGL 24 BC côté PTL, les mêmes observations ont été enregistrées par S. El Oualid et al. [7], qui ont utilisé la même méthode de mesure (TLM) mais avec une sollicitation mécanique différente. Dans leurs travaux, les GDLs ont d'abord été pré-conditionnées avec 7 cycles de compression avant que ne soit appliquée une sollicitation statique allant jusqu'à 10 MPa. La valeur de la

résistance de la GDL 24 BC PTL se trouve entre celle de la 24 BC MPL et celle de la 24 AA.

La compression mécanique permet d'améliorer le contact entre la GDL et la plaque bipolaire, représentée ici par les indenteurs. Elle diminue la porosité de la GDL en faisant se rapprocher les fibres de carbone responsables de la conduction électronique. Elle permet aussi d'avoir plus de fibres en contact avec les indenteurs [21]. La référence SGL 24 BA présente une plus grande résistance de contact par rapport à la 24 AA à cause de l'agent hydrophobe isolant (le PTFE) qui couvre une partie des fibres en contact avec les indenteurs et augmente la rigidité de la GDL, empêchant les fibres de carbone de se réorganiser de manière libre. La MPL est une couche microporeuse avec un état de surface beaucoup plus lisse que le côté fibreux de la GDL, ce qui diminue sa résistance de contact.

La résistance de contact de la MPL est très proche de la résistance de l'échantillon de Freudenberg H2315 I3. Leur comportement mécanique est aussi similaire.

On observe que le coté de la couche microporeuse a une résistance de contact largement plus faible que le coté fibreux de la GDL de type SGL 24 BC (Fig. 5).

Concernant les GDLs de Toray : la référence TGP H-90 a une plus grande résistance électrique de contact par rapport à la TGP H-120. Cela peut être dû au fait que cette dernière possède une résistivité dans le plan plus faible (4.7 mΩ.cm comparée à 5.6 mΩ.cm pour la TGP H-90). Ces GDLs sont moins sensibles aux cycles de compression et ont une structure plus rigide et plane comparée aux SGL, du fait de leur méthode de fabrication qui comporte une phase de graphitisation. Elles sont néanmoins moins ductiles que les références SGL.

3.1. Comparaison des résultats avec les résultats issus de la littérature

Le Tableau 2 représente une synthèse de quelques études de résistance de contact qui ont investigué des références d'échantillons identiques aux nôtres. Pour pouvoir comparer les différentes résistances, les résultats ont été considérés pour des pressions de l'ordre de 1.5 et 2.5 MPa.

Différentes méthodes ont été utilisées, notamment : la TLM ([6], [7] et notre étude), des méthodes par soustraction ([21], [22]), et une estimation négligeant les résistances volumiques ([17]). Quelques études ont pré-conditionné les GDLs ou ont utilisé une sollicitation cyclique ([22], [7] et [17]). D'autres études ont utilisé un revêtement d'or ([21], [22], [7] et cette étude).

Dans nos travaux, nous avons retenu les valeurs issues du 1er cycle du 3ème essai afin de pouvoir les comparer aux valeurs issues des travaux de la littérature.

Pour la Toray TGP H-120, la résistance de contact diminue de 8.18 mΩ.cm^2 pour 1.5 MPa, jusqu'à 7.10 mΩ.cm^2 pour 2.5 MPa. T. J. Mason et al. [17] ont estimé cette diminution de la manière suivante : de 14 mΩ.cm^2 pour 1.5 MPa à 9.9 mΩ.cm^2 pour 2.5 MPa. La différence observée peut être due au fait que cette résistance correspond à une estimation qui inclut aussi la résistance volumique de la GDL, au fait également que leur GDL de type TGP H-120 contenait 5% de PTFE et que leur plaque bipolaire n'était pas revêtue d'or. En utilisant une méthode de soustraction, A. El-kharouf [22] a trouvé une résistance de l'ordre de 4.6 mΩ.cm^2 à 1.5 MPa et de 3.23 mΩ.cm^2 à 2.5 MPa. D. Ye et al. [6] ont trouvé une résistance de 12 - 13 mΩ.cm^2 sans variation visible liée à la compression. Ils ont utilisé la méthode TLM avec plusieurs indenteurs en cuivre et une GDL de type TGP H-120 avec 20% de PTFE. Cette valeur de résistance un peu élevée peut être expliquée par le cuivre non couvert d'or ; la présence de PTFE peut expliquer le fait que les résultats obtenus ne varient pas avec la compression. A noter que la compression a été appliquée au moyen de 4 boulons / tirants placés aux quatre coins des blocks de compression. Cette méthode ne permet pas de garantir l'homogénéité de la compression sur l'ensemble de la GDL.

Pour la GDL de référence Toray H-90, nous avons trouvé une résistance de 9.61 mΩ.cm^2 à 1.5 MPa qui diminue jusqu'à 8.31 mΩ.cm^2 à 2.5 MPa. A. El-kharouf [22] a trouvé que cette résistance était de 3.64 mΩ.cm^2 à 1.5 MPa et de 2.77 mΩ.cm^2 à 2.5 MPa (soit une valeur plus faible que celle obtenue pour la référence TGP H-120, contrairement à ce que nous avons trouvé). A. Miyazawa et al. [21] ont utilisé une autre méthode par soustraction avec différentes épaisseurs de revêtement en or. Ils ont trouvé pour un revêtement en or de 1nm une résistance de contact de 1.7 mΩ.cm^2 à 1.5 MPa et de 1.4 mΩ.cm^2 à 2.5 MPa. Quand aucun revêtement n'est posé sur les BPPs en acier inoxydable, cette même résistance décroit de 100 mΩ.cm^2 (à 1.5 MPa) à 50 mΩ.cm^2 (à 2.5 MPa). Cette résistance de contact très faible est donc due au revêtement en or.

Pour la SGL 24 BA, les résultats de notre étude indiquent une résistance qui diminue avec la compression de 34.54 mΩ.cm2 à 1.5 MPa jusqu'à 32.85 mΩ.cm2 à 2.5 MPa. S. El Oualid et al. [7] ont trouvé une diminution de 32.5 mΩ.cm^2 pour 1.5 MPa à 29 mΩ.cm^2 pour 2.5 MPa. A. El-kharouf [22] a trouvé pour cette GDL des valeurs de 2.69 mΩ.cm^2 à 1.5 MPa et de 1.79 mΩ.cm^2 à 2.5 MPa.

Tableau 2. Résistances de contact (Rc) dans la littérature scientifique.

Ref.	Type de GDL investiguée	***Compression (MPa)***	Rc (mΩ.cm^2)	Méthode expérimentale
[17] ***(valeur approximée + compression cyclique)***	Toray H-120 (5% PTFE)	***1.5*** ***2.5***	14 9.9	Une GDL a été placée entre deux plaques bipolaires comprimées (plaques en graphite). La résistance de contact a été estimée à partir de la mesure de résistance entre ces deux plaques (les résistances de la GDL et des plaques ont été négligées). L'effet du nombre de cycle de compression a été étudié en déchargeant jusqu'à 0.2 MPa pour chaque palier de pression (14 cycles de 0.2 - 2.5 MPa). Surface active : 6.2 cm^2. Surface comprimée : 3.3 cm^2.
	SGL 24 BA	***1.5*** ***2.5***	11.2 7.9	
[21] ***(méthode par soustraction + revêtement en or)***	Toray TGP H-90	***1.5*** ***2.5***	1.7 1.4	Une GDL a été placée en compression entre 2 électrodes en cuivre pour mesurer la résistance de la GDL (RGDL). Une BPP (en acier inox SS316L) a également été placée entre 2 GDLs, elles-mêmes comprimées entre 2 électrodes en cuivre ; cela a permis de mesurer la résistance totale (Rall). La résistance spécifique de contact (Rcr) entre la GDL et la plaque bipolaire a alors été calculée : Rcr = S1 . (Rall-2RGDL) / 2 La plaque bipolaire a été couverte d'or avec différentes épaisseurs. Du nickel a parfois été ajouté en couche intermédiaire. Pas de pré-conditionnement de GDL. Surface active S1 de l'électrode: 3.14 cm^2. (diamètre de l'électrode d = 2 cm).
[22] ***(méthode par soustraction + revêtement en or + pré-conditionnement des GDLs)***	Toray H-120 (avec du PTFE)	***1.5*** ***2.5***	4.6 3.23	Une GDL a été placée entre deux BPPs (en graphite), elles-mêmes comprimées entre deux électrodes en acier inoxydable et couvertes d'or pour mesurer la résistance Rmeasured. Une BPP a également été comprimée entre deux électrodes en acier inoxydable couvertes d'or pour mesurer RBPP. Les résistances à travers le plan de la GDL et de la BPP ont été négligées pour déterminer la résistance de contact GDL – BPP (Rc) : Rc = (Rmeasured - RBPP) / 2 Les GDLs ont été pré-conditionnées en appliquant 5 cycles d'une pression de 3 MPa. Surface des échantillons : 4 cm^2.
	Toray H-90 (avec du PTFE)	***1.5*** ***2.5***	3.64 2.77	
	SGL 24 BA	***1.5*** ***2.5***	2.69 1.79	
[6] ***(TLM)***	Toray H-120 (20wt% PTFE)	***0.8***: ***0.27-2.16***:	12 13	La méthode TLM a été utilisée. La résistance totale entre plusieurs indenteurs en cuivre séparés par différentes distances a été mesurée. Des blocks de canaux de différentes tailles ont été utilisés pour reproduire la compression inhomogène exercée par les BPPs sur les GDLs. Pression de compression (déduite à partir de l'épaisseur des GDLs) : 0.27MPa - 2.16 MPa.
[7] ***(TLM + revêtement en or + pré-conditionnement des GDLs)***	SGL 24 AA	***1.5*** ***2.5***	28 25	La méthode TLM a été mise en œuvre (avec des indenteurs couverts d'une couche d'or). Une machine de type DMA a été utilisée pour une compression statique (de 0 à -60 N, par paliers de 10 N) sur une surface de 6 mm^2. Les GDLs ont été pré-conditionnées en appliquant 7 cycles de compression. Surface comprimée : 6mm^2.
	SGL 24 BA	***1.5*** ***2.5***	32.5 29	
	SGL 24 BC PTL	***1.5*** ***2.5***	27.5 26	
	SGL 24 BC coté MPL	***1.5*** ***2.5***	15 14	
Notre étude: ***(TLM + revêtement en or + compression cyclique)***	SGL 24 AA	***1.5*** ***2.5***	29.44 28.12	Notre étude. La méthode TLM a été retenue (avec des indenteurs couverts d'une couche d'or). Une machine de type DMA a été utilisée pour la compression cyclique (5 cycles de compression sur des paliers entre 0 et -65 N, sur une surface de 8mm^2.) Chaque échantillon a été testé trois fois. Surface comprimée : 8 mm^2.
	SGL 24 BA	***1.5*** ***2.5***	34.54 32.85	
	SGL 24 BC PTL	***1.5*** ***2.5***	58.16 52.77	
	SGL 24 BC côté MPL	***1.5*** ***2.5***	22.07 19.9	
	TGP H-90	***1.5*** ***2.5***	9.61 8.31	
	TGP H-120	***1.5*** ***2.5***	8.18 7.10	

4. CONCLUSIONS

Notre étude a été faite sur des échantillons de GDL possédant une surface de l'ordre de 8 mm^2. L'objectif est de mieux connaitre la relation entre la résistance de contact et la pression de contact entre une GDL et une BPP. Les principales observations réalisées sont les suivantes :

- La compression mécanique fait diminuer la résistance de contact de façon non-linéaire, rapidement jusqu'à 3 MPa puis lentement jusqu'à 8 MPa.

- La compression cyclique a un effet important jusqu'à 4 MPa puis l'hystérésis devient insignifiante.

- L'agent hydrophobe de la GDL augmente la résistance de contact.

- Le contact est amélioré par la couche microporeuse.

- Les GDLs Toray ont une faible résistance de contact et sont moins sensibles aux cycles de compression.

Les travaux réalisés contribuent à développer une meilleure compréhension de l'influence des caractéristiques des composants d'une pile à combustible PEMFC mono-cellule sur ses performances globales, déterminées sous contrainte mécanique. Afin de connaitre la contribution de la résistance de contact aux pertes ohmiques globales d'une pile mono-cellule, il est nécessaire de connaitre l'état de contrainte de toute l'interface GDL-BPP. Cet état de contrainte dépend principalement de la méthode d'assemblage des éléments de la cellule et de la géométrie de la BPP. Une intégration de la relation résistance de contact vs. pression de contact sur toute la surface pourrait nous donner une estimation de ces pertes. Dans un stack de pile à combustible, la position de la cellule joue également un rôle important dans l'état de contrainte de l'interface, comme le montre l'étude de A. Bates et al. [28]. Une étude numérique pour prendre en compte tous ces paramètres pourrait nous aider à prédire la perte ohmique engendrée selon les conditions de fonctionnement. L'étude réalisée pourrait par la suite être complétée par l'influence des facteurs température et humidité de la cellule, avec des valeurs correspondant aux conditions d'usage d'une PEMFC.

5. Remerciements

Les auteurs remercient la Région Bourgogne Franche-Comté qui a financé ce travail via les projets ELICOP et MIREPOix (ref. CRFC 2015C-4944 et CRFC 2015C-4948).

6. References

[1] B. Blunier, et al., « Piles à combustible : Principes, modélisation, applications avec exercices et problèmes corrigés. » Éd. Ellipse, 2007.

[2] J. Larminie, et al., « Fuel Cell Systems Explained. » Éd. John Wiley & Sons. 2013.

[3] K. Bouziane, D. Candusso, Y. Meyer, « Effects of mechanical stresses on GDL physical properties – A review. » in 6th Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries HYCELTEC 2017, Porto, Portugal, 2017.

[4] Y. Zhou, K. Jiao, Q. Du, Y. Yin, X. Li, « Gas diffusion layer deformation and its effect on the transport characteristics and performance of proton exchange membrane fuel cell », Int. J. Hydrogen Energy, vol. 38, p. 12891-12903, 2013.

[5] C. Netwall, B. Gould, J. Rodgers, N. Nasello, K. Swider-Lyons, « Decreasing contact resistance in proton-exchange membrane fuel cells with metal bipolar plates », J. Power Sources, vol. 227, p. 137-144, 2013.

[6] D. Ye, E. Gauthier, J. B. Benziger, M. Pan, « Bulk and contact resistances of gas diffusion layers in proton exchange membrane fuel cells. », J. of Power Sources, vol. 256, p. 449-456, 2014.

[7] S. El Oualid, R. Lachat, D. Candusso, Meyer Y, « Characterization process to measure the electrical contact resistance of Gas Diffusion Layers under mechanical static compressive loads. », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 42, p. 23920-23931, 2017.

[8] P.A. Gigos, Y. Faydi, Y. Meyer, « Mechanical characterization and analytical modeling of gas diffusion layers under cyclic compression », Int. J. Hydrogen Energy, vol. 40, p. 5958-5965 , 2015.

[9] M. Ahmad, R. Harrison, J. Meredithet, A. Bindel, « Validation of a fuel cell compression spring equivalent model using polarisation data », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 42, p. 8109-8118. 2017.

[10] N. Ul Hassan, M. Kilic, E. Okumus, B. Tunaboylu, A.M. Soydan, « Experimental determination of optimal clamping torque for AB-PEM fuel cell. », J. Electrochem. Sci. Eng, vol 6, p. 9-16, 2016.

[11] T.J. Mason, J. Millichamp, P.R. Shearing, D.J.L. Brett, « A study of the effect of compression on the performance of polymer electrolyte fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy and dimensional change analysis. », Int. J. Hydrog. Energy, vol 38, p. 7414-7422, 2013.

[12] C.H. Chien, Y.L. Hu, T.H. Su, H.T. Liu, C.T. Wang, PF. Yang et al., « Effects of bolt pre-loading variations on performance of GDL in a bolted PEMFC by 3-D FEM analysis. », Energy, vol 113, p. 1174-1187, 2016.

[13] M. Zhiani, S. Kamali, S. Majidi, « In-plane gas permeability and throught-plane resistivity of the gas diffusion layer influenced by homogenization technique and its effect on the proton exchange membrane fuel cell cathode performance. », Int. J. Hydrog. Energy, vol 41, p. 1112-1119, 2016.

[14] M. Hamour, J.C. Grandidier, A. Ouibrahim, S. Martemianov, « Electrical conductivity of PEMFC under loading. », J. Power Sources, vol 289, p. 160-167, 2015.

[15] D. Singdeo, T. Dey, P.C. Ghosh, «Contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in high temperature polymer electrolyte fuel cells. », Int. J. Hydrog. Energy, vol 39, p. 987-995, 2014.

[16] M.S. Ismail, D.B. Ingham, L. Ma, M. Pourkashanian, « The contact resistance between gas diffusion layers and bipolar plates as they are assembled in proton exchange membrane fuel cells. », Renew. Energy, vol 52, p. 40-45, 2013.

[17] T.J. Mason, J. Millichamp, T.P. Neville, A. El-kharouf, BG. Pollet, DJL. Brett, « Effect of clamping pressure on ohmic resistance and compression of gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells », J. Power Sources, vol 219, p. 52-59, 2012.

[18] X. Lai, D. Liu, L. Peng, J. Ni, « A mechanical-electrical finite element method model for predicting contact resistance between bipolar plate end gas diffusion layers in PEM fuel cells. », J. of Power Sources, vol 182, p. 153-159, 2008.

[19] P. Zhou, Lin, CW. Wu et Z. Li. «Effect on non-uniformity of contact pressure distribution on the electrical contact resistance in proton exchange membrane fuel cells. », Int. J. of Hydrog. Energy, vol 36, p. 6039-6044, 2011.

[20] L. Zhang, Y. Liu, H. Song, S. Wang, Y. Zhou, SJ. Hu, «Estimation of contact resistance in proton exchange membrane fuel cells. », J. of Power Sources, vol 162, p. 1165-1171, 2016.

[21] A. Miyazawa, T. Himeno, A. Nishikata, «Electrical properties of bipolar plate and gas diffusion layer in PEFC. », J. Power Sources, vol 220, p. 199-204, 2012.

[22] Ahmed El-kharouf, « Understanding GDL properties and performance in polymer electrolyte fuel cells. », thèse de doctorat, University of Birmingham, 10 Mars 2014.

[23] Fuel Cell Store, Toray Carbon Fiber Paper "TGP-H", disponible sur : <http://www.fuelcellsetc.com/store/DS/Toray-Paper-TGP-H-Datasheet.pdf>, (consulté le 03/09/2017).

[24] Fuel Cell Store, FREUDENBERG Gas Diffusion Layers for PEMFC and DMFC, disponible sur : <http://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/freudenberg-gdl-technical-data.pdf> (consulté le 03/09/2017).

[25] W. Shockley, « Research and investigation of inverse epitaxial UHF power transistors. », Air Force Atomic Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, USA A1-TOR-64-20, 1964.

[26] Gary Tuttle, « Contact resistance and TLM measurements. Dept. of Electrical and Computer Engineering », Iowa State Univ. Site internet : http://tuttle.merc.iastate.edu/ee432/topics/metals/tlm_measurements.pdf (consulté le 23/08/2017).

[27] D. Todd, S. Bennett, W.Mérida, « Anisotropic electrical resistance of proton exchange membrane fuel cell transport layers as a function of cyclic strain. », Int. J. Hydrog. Energy, vol 41, p. 6029-6035, 2016.

[28] A. Bates, S. Mukherjee, S. Hwang, SC. Lee, O.Kwon, GH. Choi et al., « Simulation and experimental analysis of the clamping pressure distribution in a PEM fuel cell. », Int. J. Hydrog. Energy, vol 38, p. 6481-6493, 2013.