



**HAL**  
open science

## Reinforced PerfluoroSulfonic Acid membrane degradation in defective anode PEMFC

Corine Bas, Marie Crouillere, Florence Dubelley, Marian Chatenet, Laetitia Dubau, Y Bultel, Salah Touhami, Olivier Lottin, Assma El Kaddouri, Julia Mainka, et al.

► **To cite this version:**

Corine Bas, Marie Crouillere, Florence Dubelley, Marian Chatenet, Laetitia Dubau, et al.. Reinforced PerfluoroSulfonic Acid membrane degradation in defective anode PEMFC. 2ème REUNION PLENIERES de la Fédération HYDROGENE (FRH2) du CNRS, May 2022, Aussois, France. hal-03710637

**HAL Id: hal-03710637**

**<https://hal.science/hal-03710637v1>**

Submitted on 30 Jun 2022

**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.

# Dégradation de la membrane perfluorée renforcée en présence d'un défaut de la couche anodique dans une pile à combustible PEMFC



**C. Bas**, M. Crouillère, F. Dubelley, M. Chatenet, L. Dubau, Y. Bultel



S. Touhami, O. Lottin, A. El-Kaddouri, J. Mainka, J. Dillet



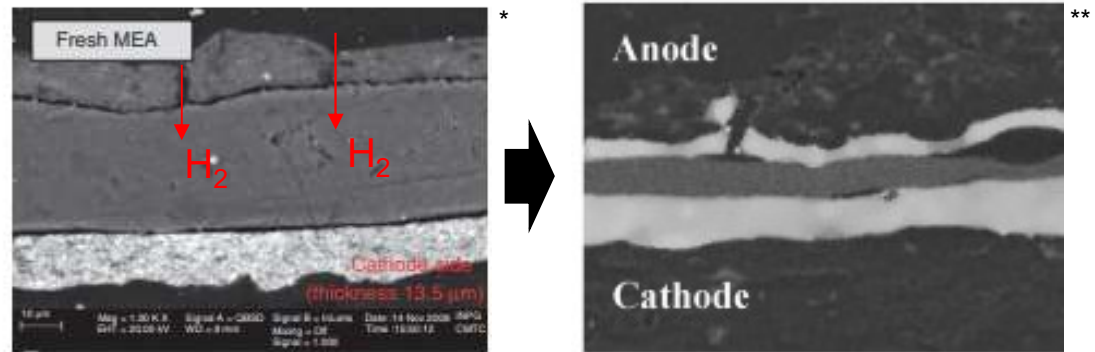
O. Chadebec, G. Cauffet



C. Nayoze-Coyne, F. Micoud, S. Rosini

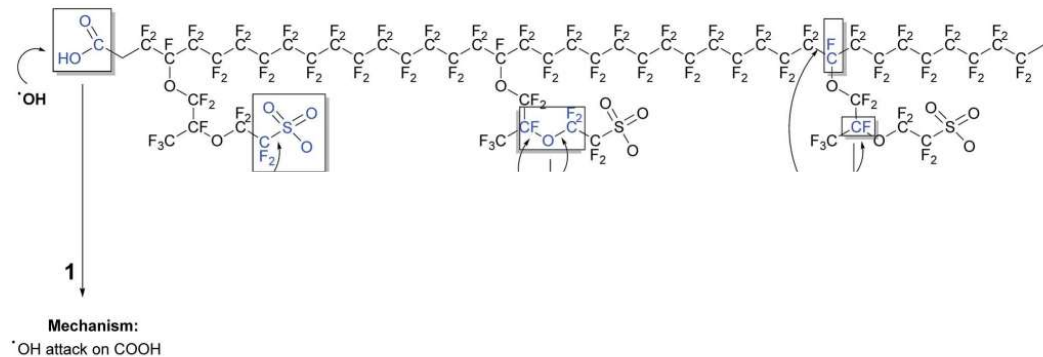
## ➤ Défaut dans les couches catalytiques à l'origine de la faible durabilité des piles\*

- Cross-over des gaz ( $H_2/O_2$ )
- Formation radicaux peroxyde
- Amincissement localisée de la membrane\*\*



## ➤ Dégradation membrane\*\*\*

- Formation radicaux peroxyde
  - ✓ « Unzipping »
  - ✓ Dégradation chaine latérale



➤ **Objectif du projet : Etude de la propagation de ce défaut**

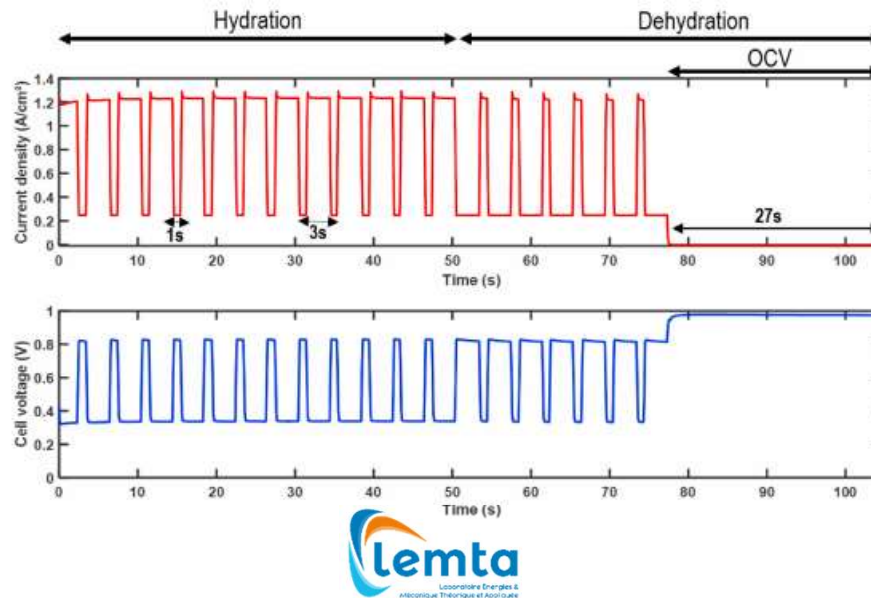
\*L. Dubau, et al. *WIREs Energy and Environ.* **2014**, 3, 540

\*\*Tavassoli, A, et al. *Journal of Power Sources*, **2016**, 322

\*\*\*M.Zaton, et al. *Sustainable Energy Fuels*. **2017**, 1, 409



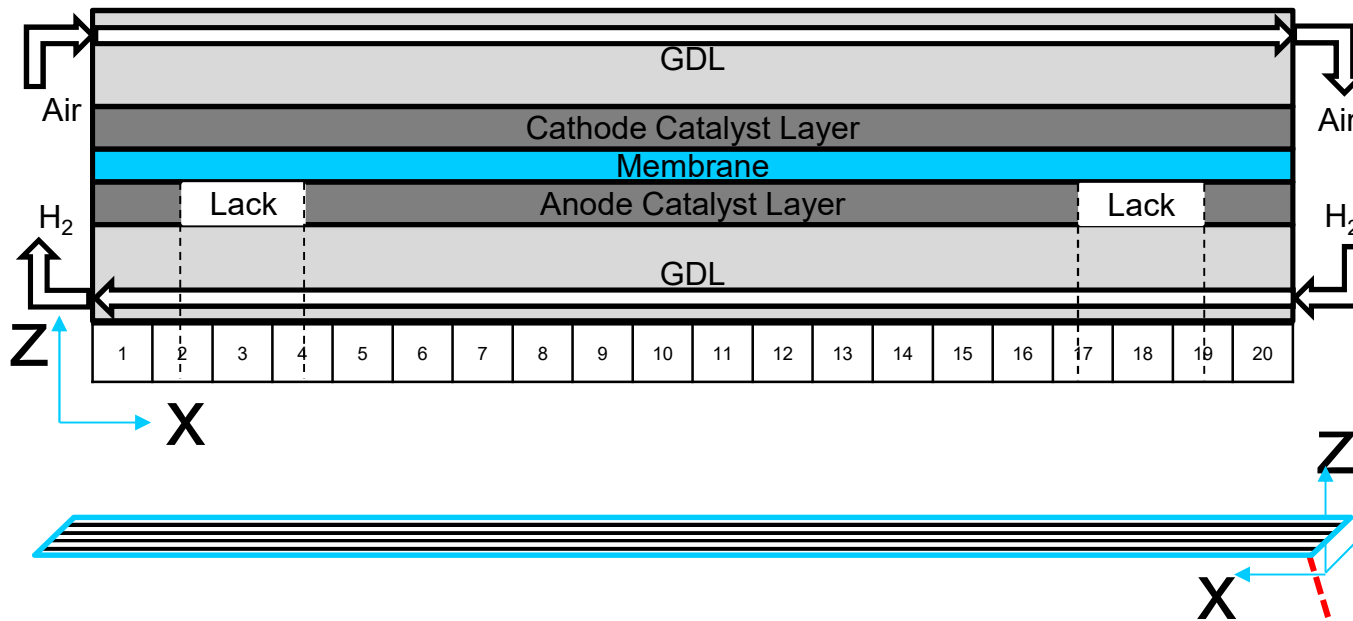
- Manque de couche anodique
- Etude de 2 défauts
  - sortie  $H_2$
  - entrée  $H_2$



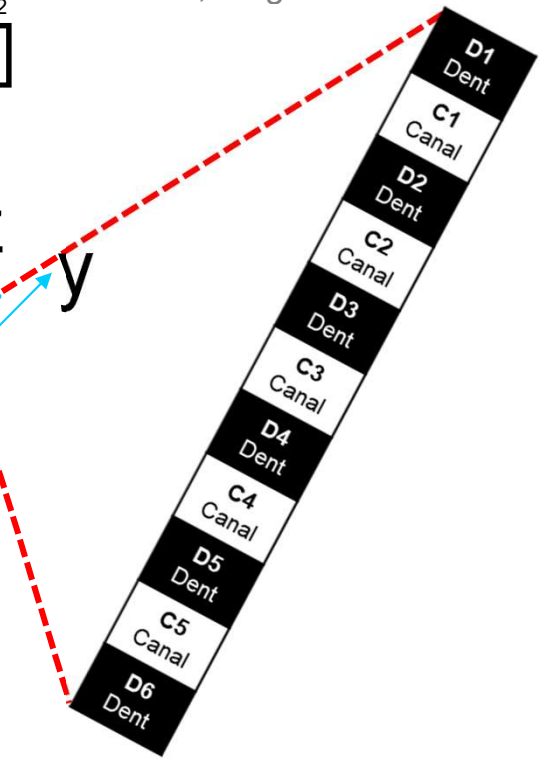
- Electrochimique
- Morphologique
- Chimique

➤ **Objectif du projet : Etude de la dégradation de la membrane (et de la propagation) induite par un manque de couche anodique**

# Echantillon | Cellule modèle

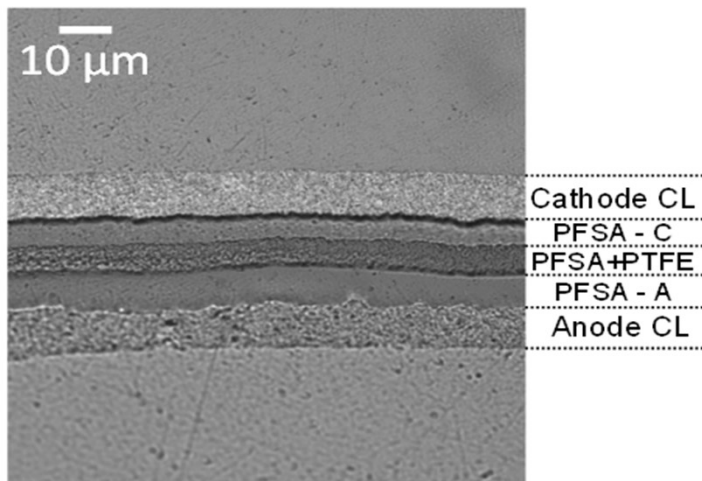


GDL : Fibres de carbone  
 Cathode : 0,3 mg Pt/cm<sup>2</sup>  
 Membrane : Tri-couche renforcée  
 Anode : 0,1 mg Pt/cm<sup>2</sup>



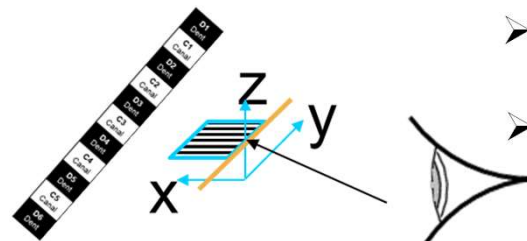
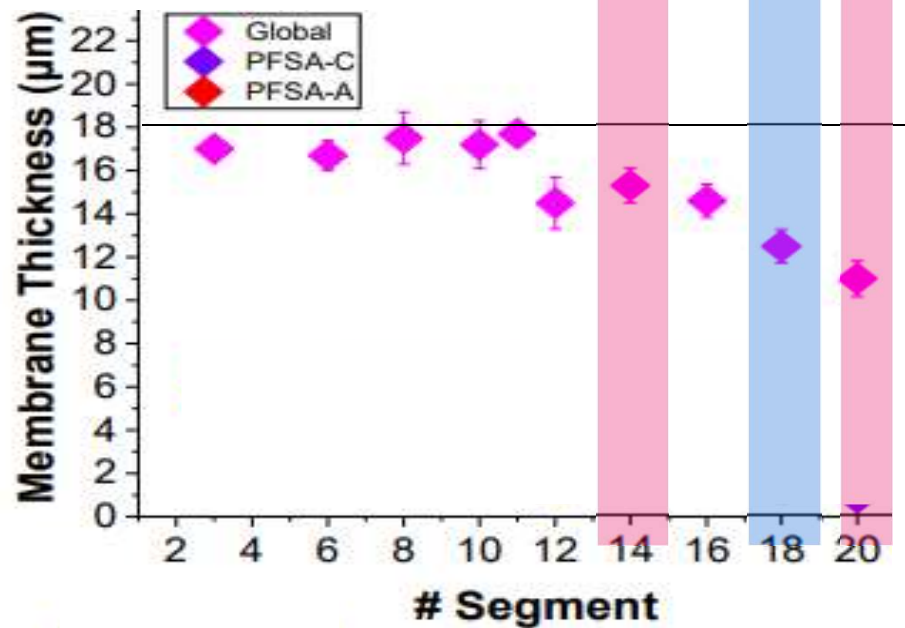
- Défaut 2 cm sur longueur totale AME 30 cm
- Vieillessement accéléré AME \* (240h)

Anode - before transfer on the membrane



Hydrogen outlet

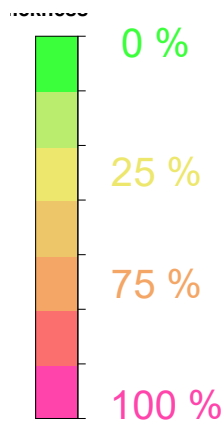
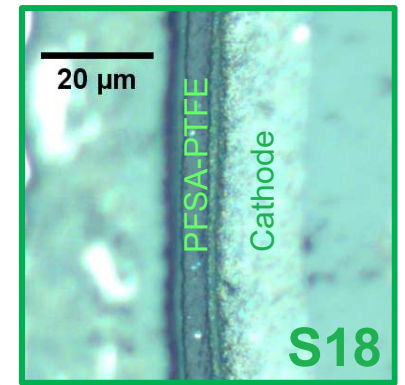
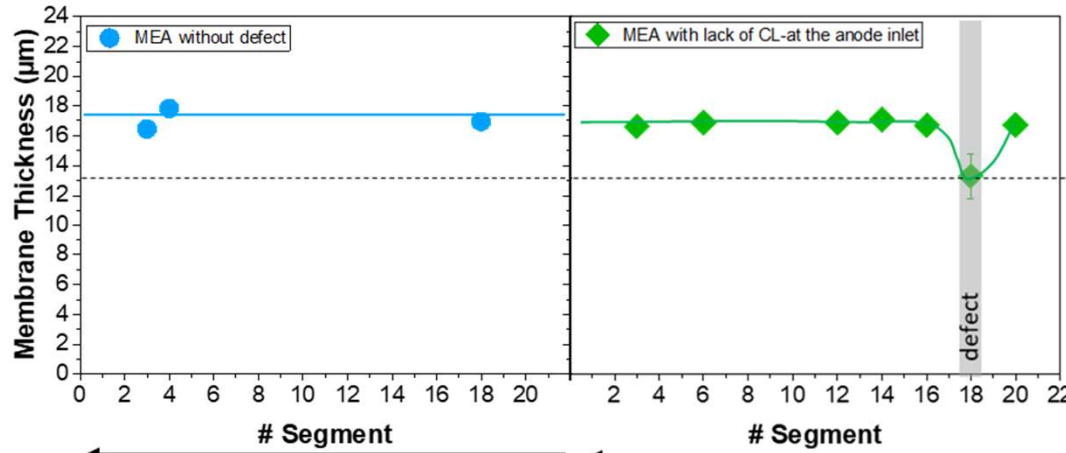
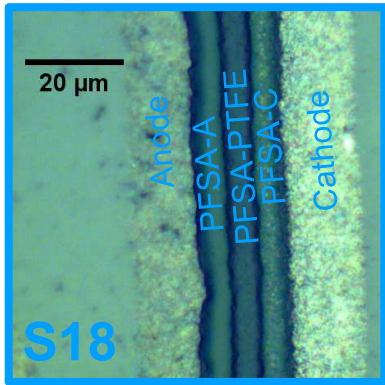
Hydrogen inlet



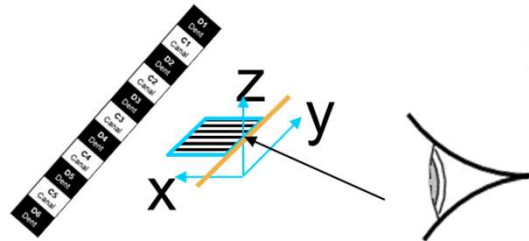
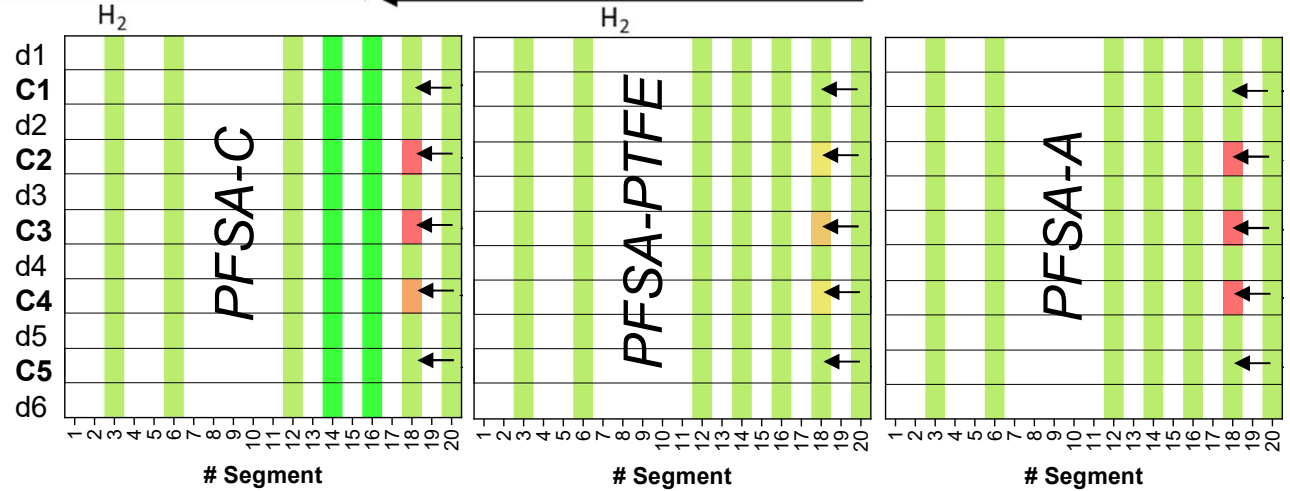
- Amincissement localisée
- Côté cathode
- Propagation des défauts



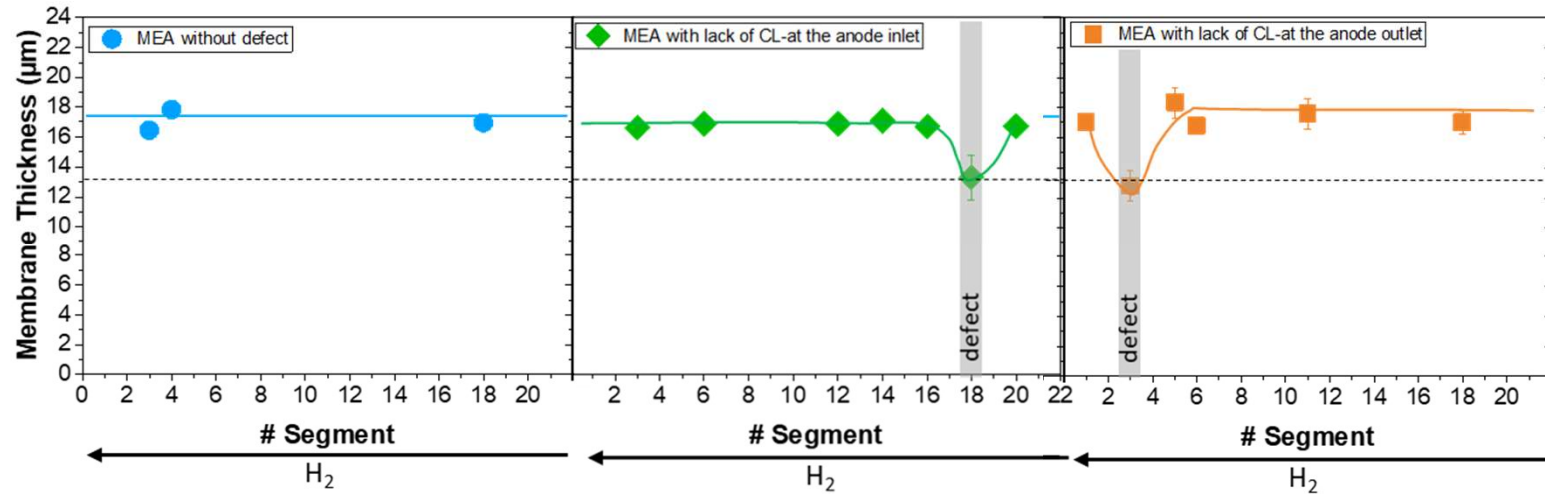
# Etude microscopique | mesure localisée de la dégradation



% de dégradation



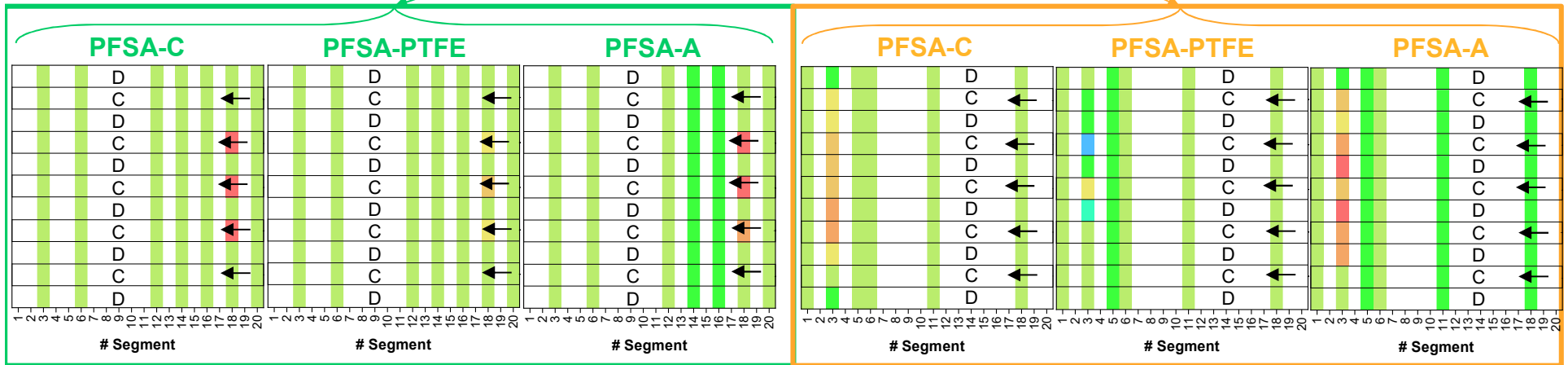
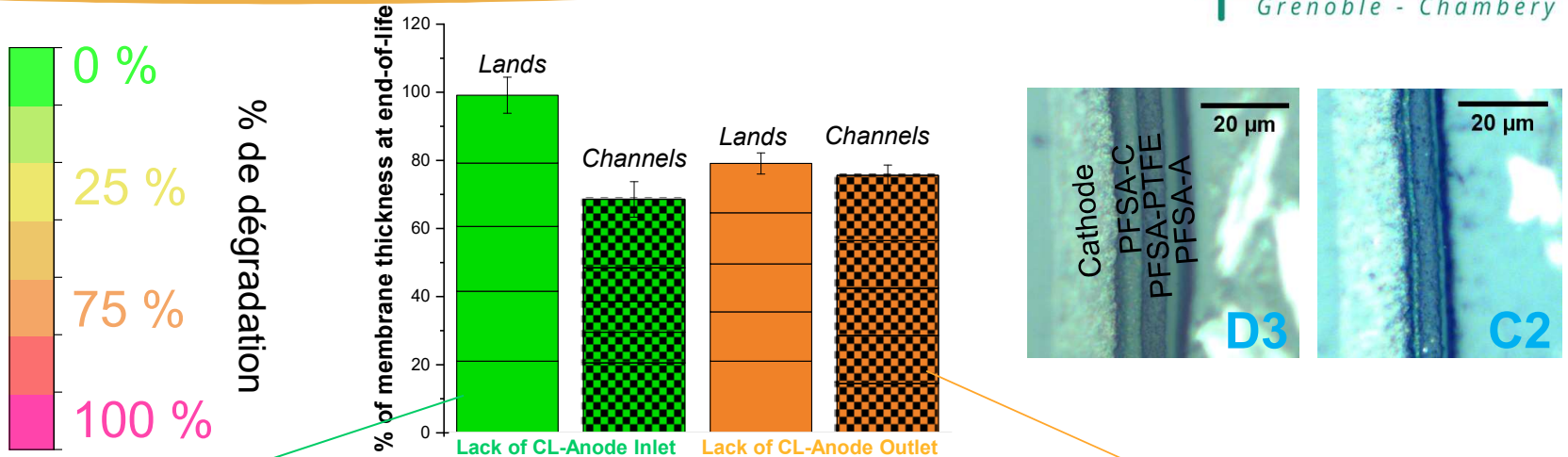
Amincissement localisée  
Côté Anode et cathode



- Diminution épaisseur ( $\approx 25\%$ ) au niveau du défaut
- Pas de diminution d'épaisseur sur les autres segments → Pas de propagation



# Etude microscopique | Epaisseurs couches PFSA

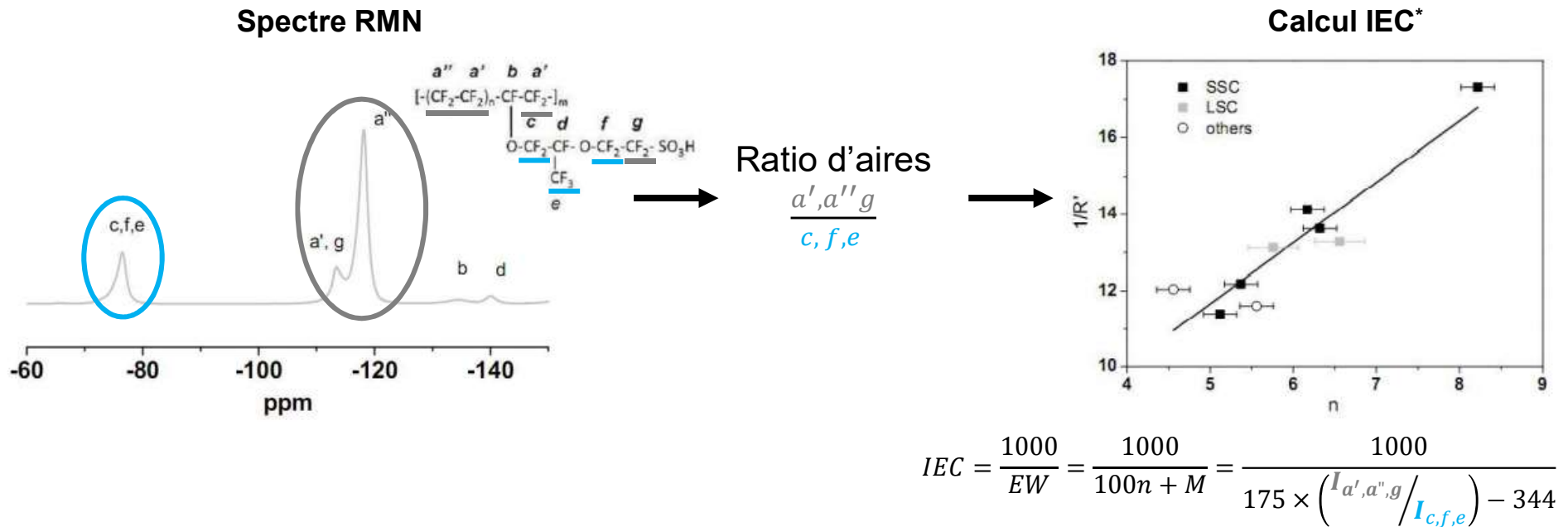


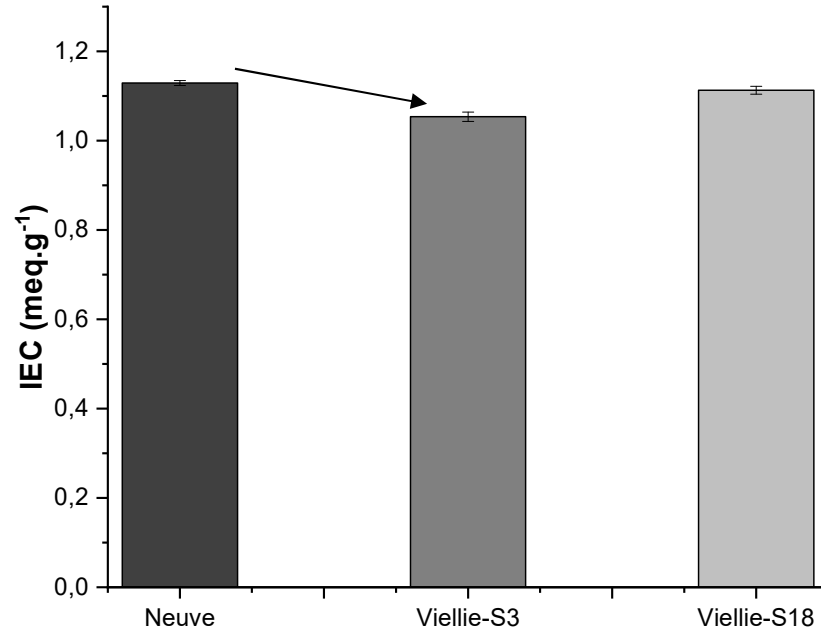
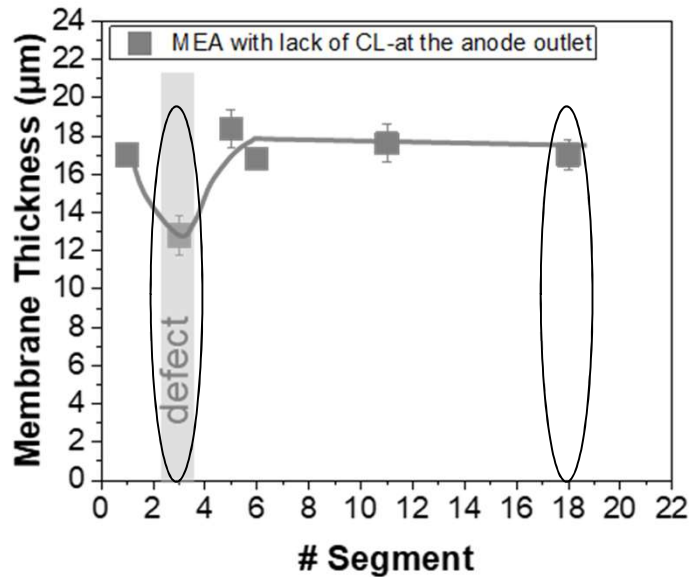
→ Dégradation quasiment totale PFSA-C et PFSA-A dans 3 canaux (localisée) avec défaut en entrée H<sub>2</sub>

→ Dégradation plus diffuse PFSA-C et PFSA-A dans dents/canaux (homogène) avec défaut en sortie H<sub>2</sub>

## ➤ RMN solide – $^{19}\text{F}$

- Spectre des pics de résonance
- Ratio d'aire de pics des atomes de fluor des chaines latérale/centrale
- Détermination  $\text{IEC}_{\text{globale}}$  (incluant la couche PFSA-PTFE)





- Diminution IEC global sur segment avec défaut de couche catalytique anodique en sortie H<sub>2</sub> (≈ 8%)
  - *Dégradation chaîne latérale ou disparition PFSA ?*

## ➤ Microscopie IR – ATR Germanium

Réalisation de mapping

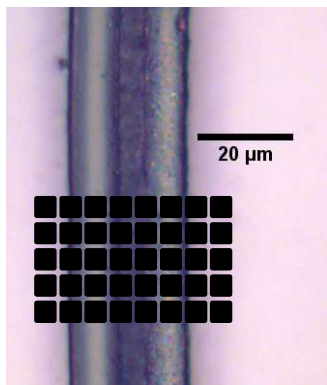
- Résolution : 1,56  $\mu\text{m}$
- Chaque pixel = un spectre IR
- Cartographie en absorbance pour un nb d'onde donné

## ➤ Microscopie Raman

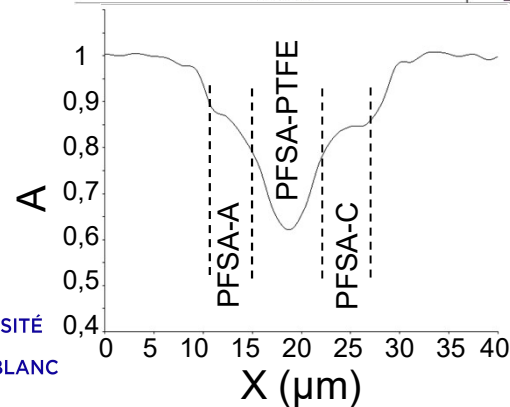
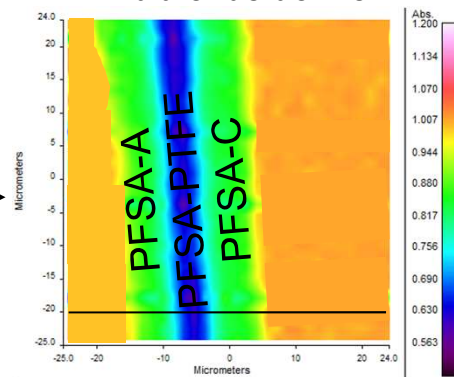
Réalisation de pointés

- Résolution : 1  $\mu\text{m}$
- Spectre en nombre d'onde
- Pas de spectre PFSA-C car présence Pt

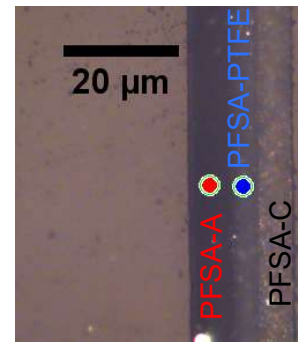
Membrane Tri-couche



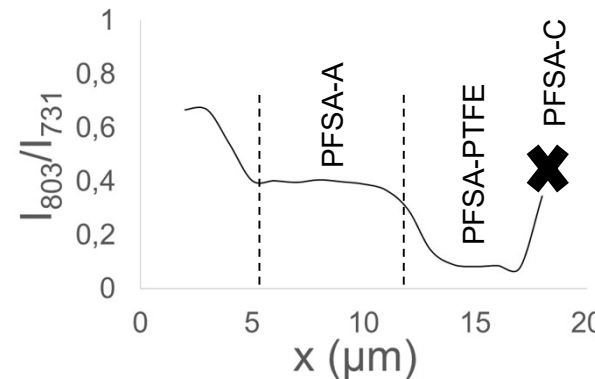
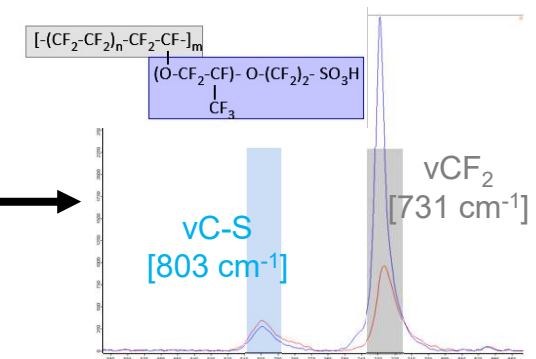
Cartographie Abs. Nb d'onde donné



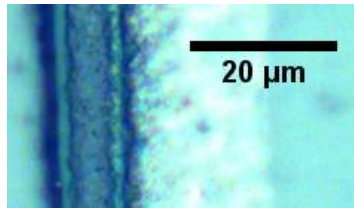
Membrane Tri-couche



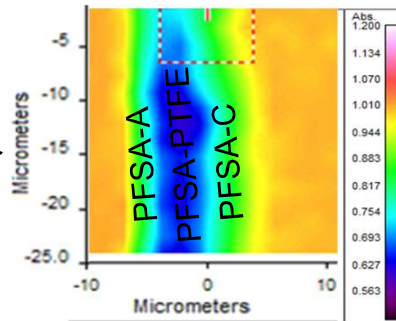
Spectres Raman



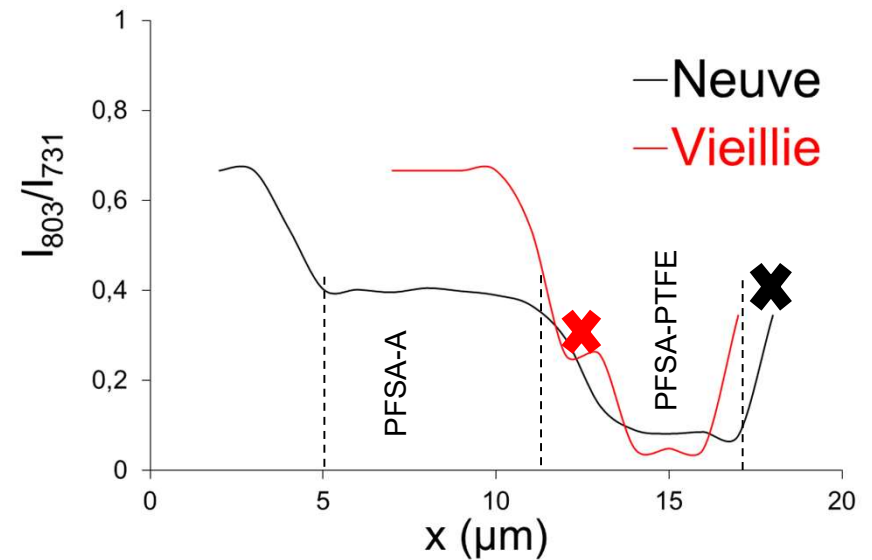
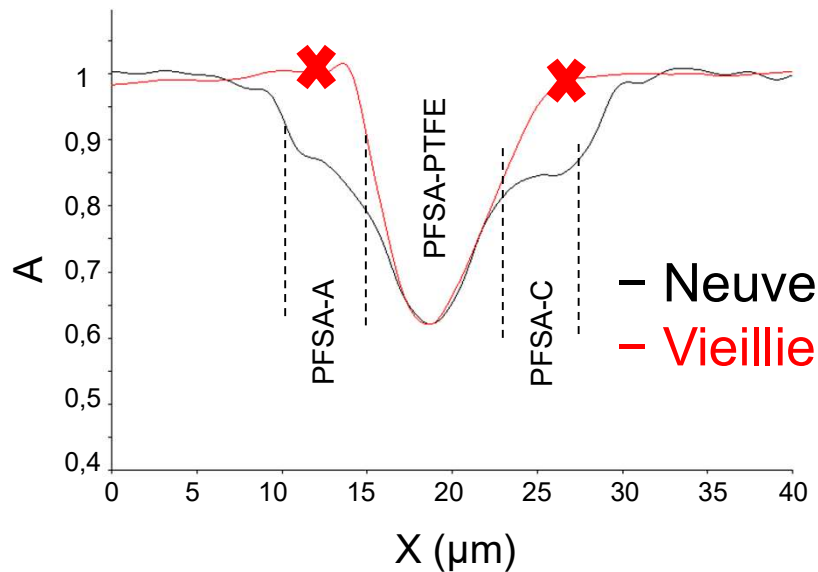
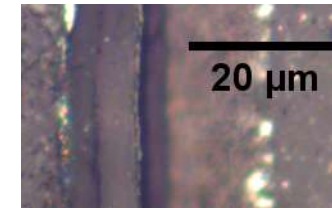
Membrane Tri-couche « dégradée »



Cartographie Abs. Nb d'onde donné

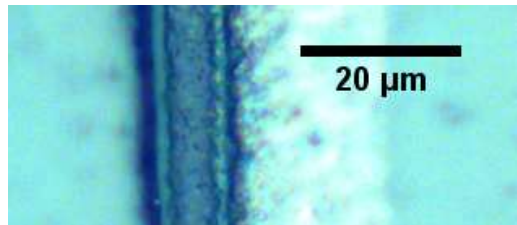


Membrane Tri-couche « dégradée »

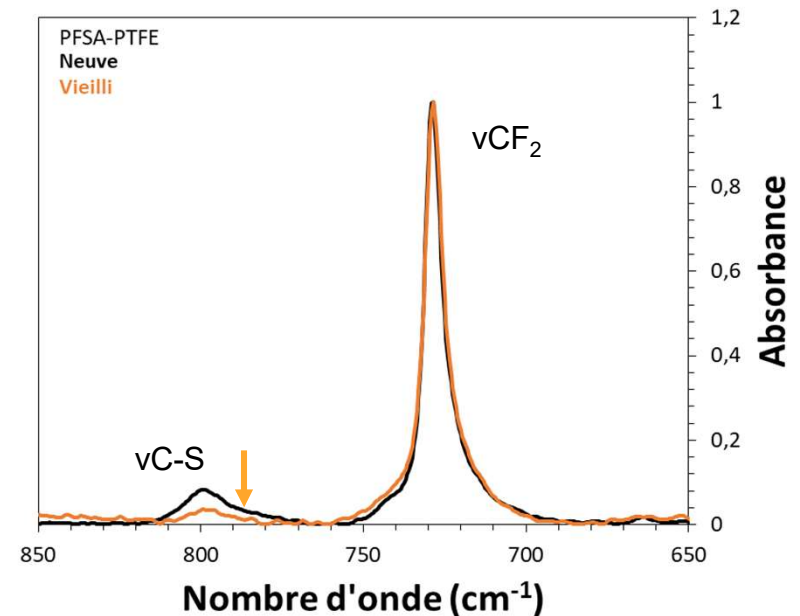
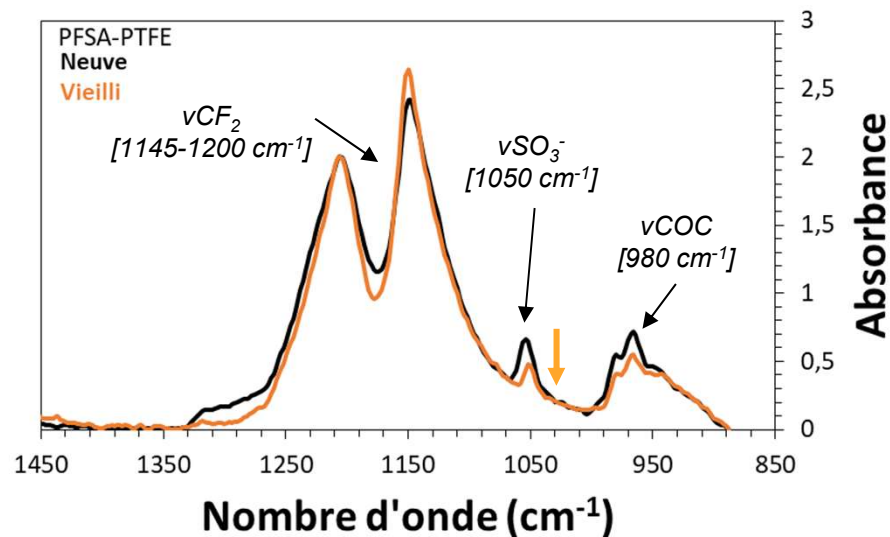
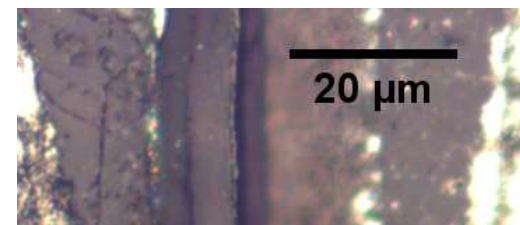


→ Limite de résolution spatiale pour couches externes  
 → Etude zone centrale PFSA-PTFE

**Membrane dans AME « dégradée »**



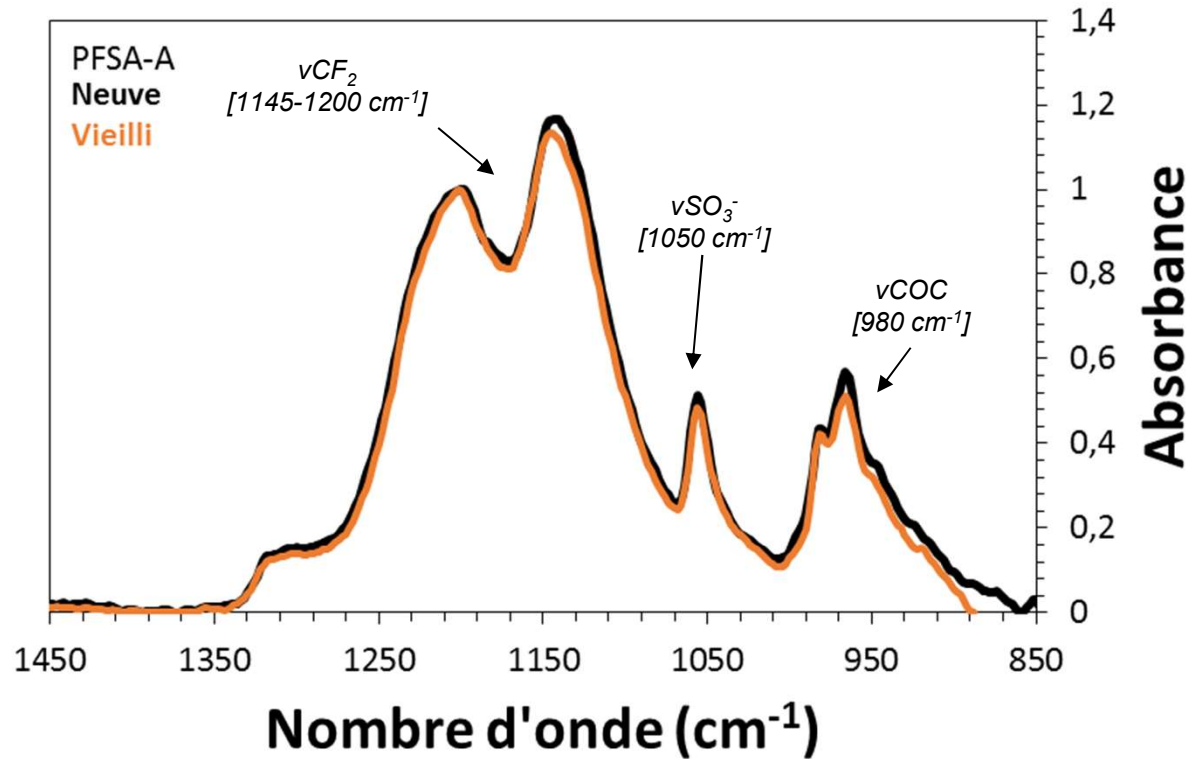
**Membrane dans AME « dégradée »**



→ Peu de diminution d'épaisseur dans la zone centrale  
 → Diminution des signaux associés aux chaînes latérales

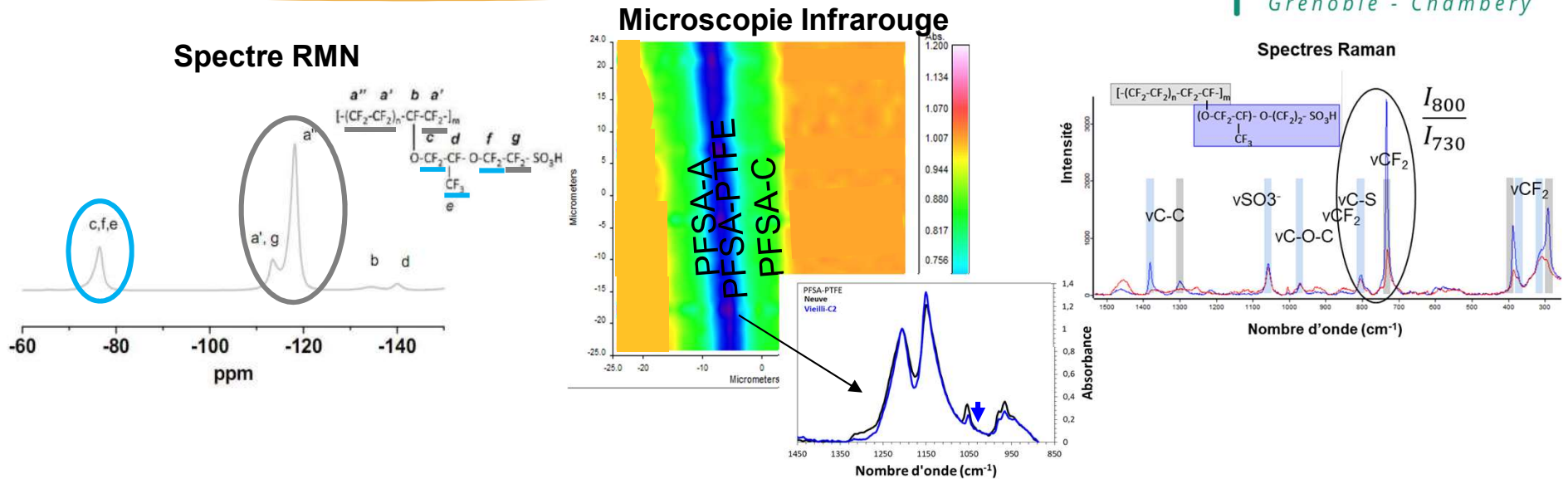
- Dégradation chaîne latérale ?
- Perte PFSA ?





- Aucune différence
- Pas de modification chimique du PFSA

**Conclusion : Dégradation globale du PFSA → phénomène d'Unzipping**



Mise en relation des données IEC localisée, IEC globale, épaisseur des couches

=> Non consistant avec dégradation de la chaîne latérale

Défaut de couche catalytique anodique:

- Dégradation PFSA
  - Phénomène d'Unzipping
    - Couches externes très dégradées (estimée entre 60 et 80 %)
    - Couche centrale moins dégradée (estimée entre 30 et 40 %)

### Défaut de couche catalytique anodique:

- Diminution épaisseur membrane : phénomène localisé
  - Entrée H<sub>2</sub> : localisé dans canaux
  - Sortie H<sub>2</sub> : plus diffus dans canaux et dents
  - Phénomène de propagation observé
  
- Dégradation PFSA
  - Phénomène d'Unzipping
    - Couches externes très dégradées
    - Couche centrale moins dégradée (taux /2)
  
- Dégradation localisée → faible diminution de l'IEC<sub>global</sub> par RMN <sup>19</sup>F

## Remerciements |



**Merci pour votre  
attention**

Remerciement : Marie-Eva Gallacio, stagiaire de DUT SGM