

Développement de protocoles de test accélérés dédiés aux électrolyseurs à membrane échangeuse de protons

Edwin URBANO^{1,2}, Elodie PAHON¹, Nadia YOUSFI STEINER¹, Melaine GUILLOU²

¹Université Marie et Louis Pasteur, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, FCLAB, F-90000 Belfort, France

²Direction Opérationnelle Recherche et Développement, Michelin Ladoux, Cébazat, France

Juillet, 2025

RÉSUMÉ – La technologie d'électrolyse PEM est l'une des technologies les plus prometteuses pour la production d'hydrogène vert. L'étude détaillée de sa dégradation est donc un domaine d'étude fondamentale pour réduire les coûts et fiabiliser les dispositifs. Contrairement aux piles à combustible PEM, les études sur la dégradation des électrolyseurs sont moins nombreuses, c'est pourquoi ce travail propose des protocoles expérimentaux qui visent à observer et étudier la dégradation dans des conditions de stress qui peuvent accélérer ces mécanismes. Avec un taux de dégradation de 36.5 uV/h pour une mono-cellule et de 18 uV/h/cell pour un short-stack, les expériences prouvent dans les deux cas que : la température peu avoir effet très important sur la dégradation du catalyseur cathodique et la membrane, le cyclage du courant à très basse fréquence régénère les conditions électrochimiques, les densités de courant élevées sont les plus pénalisantes et une grande partie des pertes peut être récupérée avec une période de repos adaptée. Une étude approfondie des spectres d'impédance est également proposé dans ce papier pour aider à valider la procédure accélérée.

Mots-clés – *Électrolyse PEM, dégradation accélérée, hydrogène vert, facteurs de stress.*

1. INTRODUCTION

Les électrolyseurs à membrane échangeuse de protons (PEM) sont idéaux pour le couplage avec les énergies renouvelables, car ils offrent des temps de réponse rapides avec une efficacité élevée et peuvent produire de l'hydrogène de grande pureté et sous pression [1]. La durabilité de la technologie est l'une des clés de la montée en capacité de la production d'hydrogène vert. Les mécanismes de dégradation peuvent influencer de manière significative l'efficacité et la durée de vie de la technologie [2]. Comprendre et diagnostiquer ces mécanismes est donc le moyen d'améliorer la durabilité et de réduire les coûts globaux.

Les protocoles de vieillissement accéléré visent à étudier la dégradation naturelle en des périodes de temps considérablement réduites [3]. Développer des protocoles de test accéléré (AST) devraient permettre d'identifier et d'analyser les phénomènes de dégradation tels que la dissolution du catalyseur, l'oxydation des métaux, l'amincissement de la membrane et l'augmentation de la résistance interfaciale. Pour la validation de ces protocoles, il est essentiel de corréliser les phénomènes observés avec les conditions réelles de fonctionnement et d'évaluer leur impact sur les indicateurs de performance tels que l'évolution du sur-potentiel, les changements d'impédance et la qualité des gaz [4].

La conception d'AST pour les électrolyseurs permet de combler une lacune importante. Il n'existe à ce jour, aucune procédure de test accéléré normalisé à l'échelle de la mono-cellule et encore moins à l'échelle du stack. Les principales études bibliographiques sur la dégradation des électrolyseurs PEM réalisées par Feng et al. [5] et Khatib et al. [6] se concentrent sur les matériaux ; les relations avec les conditions de fonctionnement sont moins explorées. Les études expérimentales et la disponibilité de données permettant d'analyser les phénomènes de

dégradation et de diagnostiquer l'état de santé de la technologie sont également assez rares. D'après la revue de la littérature effectuée par Urbano et al. [7], on peut affirmer que les phénomènes de dégradation sont intrinsèquement liés aux composants de l'électrolyseur et à leurs matériaux ou à l'interaction entre plusieurs d'entre eux. Dans une classification générale, la dégradation peut être attribuée à des facteurs chimiques, mécaniques et environnementaux. Le tableau ?? résume, sur la base des travaux d'Urbano et al. [7] les phénomènes de dégradation associés à chacun des composants de la cellule et les facteurs de stress identifiés.

TABLEAU 1. Résumé des phénomènes de dégradation affectant les électrolyseurs PEM.

Composant	Catégorie	Phénomènes	Facteurs de stress
Membrane polymère	Chimique	Attaques des radicaux	Courant Température
		Inhibition par impuretés	Qualité de l'eau
	Mécanique	Stress mécanique	Force de serrage
		Pression hydraulique	Débit d'eau
	Hygrothermique	Gonflement	Débit d'eau
		Amincissement	Température
Catalyseur	Chimique	Dissolution	Courant Température
		Agglomération et migration	Courant Température
		Contamination ionique	Qualité de l'eau
	Passivation du support	Courant Température	
Plaques bipolaires	Chimique	Passivation (Ti/Acier inoxydable)	Courant Température
Couches de diffusion		Fragilisation par l'hydrogène	Courant Température
	Mécanique	Stress mécaniques	Force de serrage

Cette étude présente un cadre expérimental pour l'évaluation de la dégradation accélérée d'un électrolyseur PEM, basé sur les hypothèses avancées dans la littérature. Les protocoles expérimentaux sont appliqués à deux configurations différentes : cellule individuelle et stack composé de 10 cellules. Des tests de caractérisation électrochimique in situ, tels que l'analyse de la courbe de polarisation (I/V) et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), sont réalisés en tant qu'outils de suivi de performance. Ces protocoles sont le résultat de l'analyse des études de dégradation accélérée présentées dans la revue d'Urbano et al. [7]. L'analyse systématique des tendances de dégra-

dation devrait permettre d'établir une méthodologie pour la prévision de la durée de vie et la conception de protocoles d'essais sous contrainte accélérés (AST) adaptés aux conditions de fonctionnement.

Suite à l'analyse des phénomènes de dégradation, il report que : la densité de courant, la tension, la température, la pression, le débit et la qualité de l'eau ont un impact direct sur un ou plusieurs phénomènes (Tableau 1). Afin d'analyser ces relations et de comprendre comment accélérer les phénomènes de dégradation, les sections suivantes présentent un protocole expérimental axé sur les effets du courant/tension et de la température en tant que facteurs de stress. La pression de réactif et un débit d'eau sont définis constants. En tant que facteurs de performance clés : les évolutions du sur-potentiel, par l'analyse I/V, et l'évolution des résistances internes à partir des mesures EIS sont retenues pour cette étude.

Cet article est organisé en 4 sections en plus de l'introduction. La section II présente la base physique de l'analyse des spectres d'impédance par l'analyse du temps de relaxation (DRT) et les modèles de circuits électriques (ECM). La section III présente le protocole expérimental et l'électrolyseur utilisé. La section IV présente l'analyse des résultats des courbes de polarisation et des spectres d'impédance. La section V est la conclusion.

2. LES BASES DE L'ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est un outil fondamental pour le diagnostic des systèmes, tels que les batteries, les piles à combustible et les électrolyseurs PEM. Cette méthode non intrusive et non destructive permet d'identifier différents processus électrochimiques dépendant de la fréquence, tels que le transfert d'ions/de charges, les réactions catalytiques, l'effet de double couche et le transport de masse [8, 9]. Cette section présente les principes de la distribution du temps de relaxation (DRT) et la modélisation des circuits électriques (ECM).

Pour éviter les interférences dues à des données non stables et non linéaires, la validation est une étape fondamentale. Une bonne qualité des données et un rapport signal/bruit élevé sont essentiels, en particulier pour la méthode DRT, où même de petites déviations ou imprécisions de points de mesure peuvent conduire à une mauvaise interprétation [10]. La transformation de Kramers-Kronig (KK) garantit, pour l'ensemble des données d'impédance, que si les parties réelles et imaginaires satisfont aux contraintes données (voir [9]), les données d'impédance analysées satisfont aux conditions de linéarité et d'invariance temporelle. Comme la résolution de l'intégrale semi-infinie de la transformée n'est pas possible analytiquement, dans la pratique, le test de validité est modifié de manière à ce qu'un modèle de mesure satisfaisant à la transformée (KK) soit ajusté aux données expérimentales et que les résidus soient analysés. Pour ce travail, le test de linéarité proposé dans [11] est appliqué et on considère que si les résidus relatifs sont inférieurs à $\pm 2\%$ sur l'ensemble de la fenêtre de fréquence de mesure, les données satisfont à la condition de linéarité et d'invariance temporelle.

2.1. Distribution des temps de relaxation

Les données d'impédance sont généralement analysées à l'aide d'un ECM, développé à partir d'informations préalables sur le système. D'autre part, la méthode DRT permet l'identification et la déconvolution des phénomènes de polarisation sur la base des constantes de temps caractéristiques, sans qu'il soit nécessaire d'avoir une connaissance préalable du système.

Un système capacitif peut être approximé par une mise en série d'éléments RC et d'une résistance. Sur la base de ce principe, la méthode DRT répartit les valeurs de résistance des éléments RC sur leurs constantes de temps associées. La déconvolution du spectre d'impédance dans une DRT montre les processus avec des constantes de temps proches en ayant une ré-

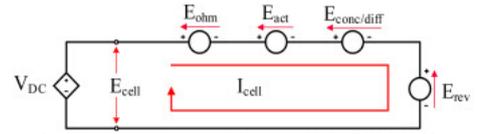


FIG. 1. Circuit électrique représentatif d'une cellule PEM [15].

solution plus élevée dans le domaine fréquentiel [11]. La relation entre l'impédance $Z(\omega)$ et la fonction de distribution $g(\tau)$ satisfait à l'Eq. 1, qui satisfait également à la condition limite exprimée dans l'Eq. 2 [12].

$$Z(\omega) = R_0 + R_{pol} \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (1)$$

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1 \quad (2)$$

Où R_0 est la résistance ohmique et R_{pol} est la résistance de polarisation de l'impédance. Le calcul de la DRT utilise généralement une approche numérique basée sur l'ajustement, stabilisée par la régularisation de Tikhonov. Le choix de la bonne valeur de régularisation pour le calcul de la DRT est difficile, car des paramètres très faibles peuvent conduire à une surestimation du nombre de processus et des valeurs élevées peuvent ne pas séparer les processus dont les constantes de temps sont proches. Dans les études consultées, la valeur est généralement de 0,01, 0,001 ou 0,005 pour les électrolyseurs PEM [10, 11, 12]. Notre étude est basée sur les travaux développés par [13] pour la résolution de la méthode DRT. On a donc appliqué une méthode de discrétisation gaussienne avec un lambda de 0,001 où le compromis entre lissage et sensibilité aux mesures est le meilleur. Chacun des pics obtenus par l'analyse des pics peut alors être associé à un phénomène électrochimique et soutenu par la résolution du modèle de circuit électrique correspondant [14].

2.2. Modèle électrique équivalent

Pour extraire des paramètres significatifs des données EIS, l'ECM est utilisé à travers une combinaison d'éléments résistifs, capacitifs et inductifs qui simulent le comportement électrique du système. L'ECM doit alors être capable d'émuler les différentes chutes de tension produites lorsque l'électrolyseur est en fonctionnement [15]. L'équation générale de la tension de la cellule est donnée par l'Eq. 3 à partir de laquelle une représentation du circuit électrique telle que présentée dans le travail de [15] (figure 1) pourrait être construite.

$$E_{cell} = E_{rev} + E_{ohm} + E_{act} + E_{diff} \quad (3)$$

À partir du circuit général donné en figure 1, différents modèles de circuit peuvent être établis en fonction des hypothèses formulées. Cela donne une bonne estimation du processus causé par les chutes de tension à travers un ensemble d'éléments de circuit électrique. Outre les effets de chute de tension réversible et ohmique, généralement identifiables dans les courbes de polarisation (examinées dans les résultats), l'effet de capacité à double couche doit également être pris en compte. Cet effet est dû à l'accumulation de charges dans les surfaces de la membrane et fonde son influence sur la surtension d'activation et de concentration.

L'accumulation de charges dans la surface de la membrane et le type de charge opposé à la surface des électrodes génèrent des effets capacitifs. Dans l'ECM, cet effet peut être émulé par l'utilisation d'un élément capacitif. Il s'agit d'éléments auxquels on ajoute une résistance parallèle pour simuler la chute de tension générée par le processus. La chute de tension associée à l'effet de double couche, combiné à l'effet capacitif, sont représentés par une branche RC . Un ECM simple pour une cellule d'électrolyseur est donc généralement composé d'une résistance

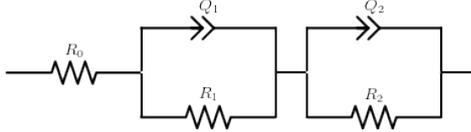


FIG. 2. Modèle de circuit électrique équivalent pour une cellule d'électrolyse PEM.

Paramètre	Valeur	Unité
Densité de courant	2	A/cm^2
Pression H_2	0-20	Bar
Pression O_2	1 (non pressurisé)	atm
Débit d'eau	3-60	l/h
Température de fonctionnement	30-70	$^{\circ}C$

TABLEAU 2. Principales plages d'utilisation du stack PEM utilisé pour l'essai.

(R_{ohm}) associée en série à plusieurs éléments RC représentant les phénomènes d'activation et de transport de charge/ion. Pour des intensités de courant élevées, un élément RC_{diff} ou un élément Warburg (W) peut être associé en série pour représenter les effets diffusifs.

Les mesures d'impédance réelles ne peuvent toutefois pas être représentées avec précision par un élément capacitif parfait. Pour les hautes fréquences, les effets inductif dans les câbles sont également présents dans nos résultats. Par conséquent, l'ECM utilisé dans ce travail emploie des éléments à étape constante (CPE) pour émuler des condensateurs imparfaits. L'ECM utilisé est présenté dans la figure 2. La quantification des éléments est réalisée par l'ajustement de la courbe d'impédance qui est reconstruite par l'équation 4.

$$Z(j\omega) = R_{ohm} + Z_1 + Z_2 \quad (4)$$

Où Z est l'impédance complexe, R_{ohm} , la résistance ohmique, Z_1 et Z_2 , les impédances de polarisation, calculés à partir de l'équation 5.

$$Z_{elec} = \left(\frac{1}{R_{ct,elec}} + Q_{elec}(j\omega)^{\alpha_{elec}} \right)^{-1} \quad (5)$$

3. EXPÉRIMENTATIONS

3.1. Electrolyseur

Le protocole proposé est appliqué à un électrolyseur commercial pour deux configurations différentes. Une mono-cellule et une short-stack composé de 10 cellules dont les plages d'utilisation sont présentés dans le tableau 2. Les expériences ont été réalisées sur des bancs de test commerciales de type GreenLight E-60.

On considère ici, une cellule d'électrolyse de type PEM traditionnelle, c'est à dire constituée d'une membrane en polymère PFSA (acide perfluorosulfonique), un catalyseur $Ir/IrO_2/Ru/RuO_2$ avec un support en titane à l'anode et du platine avec un support en carbone pour la couche catalytique cathodique. La cellule est finalement composé de couches de transport poreuse (GDL/PTL) et de plaques bipolaires en Ti ou acier inoxydable.

3.2. Protocoles d'expérimentation

Chacun des protocoles pour les deux configurations est organisé en cycles répétés n fois jusqu'à ce que la limite de temps d'essai ou le critère de fin d'essai (fixé à une variation moyenne de tension de $\pm 10\%$ par rapport aux courbes I/V de début de vie) soit atteint. Un cycle de base se compose de 6 étapes, chacune à conditions opératoires constantes, avec une période de caractérisation (courbe de polarisation et EIS) au début et à

la fin de chaque étape. A la fin du cycle de base (6 étapes), une période de repos permet à l'électrolyseur de récupérer la plupart de ses pertes réversibles. A chaque étape, on cherche à activer un ou plusieurs mécanismes spécifiques définies préalablement :

- Etape 1 (A) : conditions nominales, dégradation normale.
- Etape 2 (B) : effet de la température, dégradation des chaînes latérales de la membrane et formation de TiH_2 .
- Etape 3 (C) : start-stop, dégradation du catalyseur cathodique et courant inverse.
- Etape 4 (D) : courant proche de l'OCV, formation de HO° dégradant la membrane.
- Etape 5 (E) : densité de courant supérieure à $1.5 A/cm^2$ pour la formation d' Ir_3^+ , puis dissolution du catalyseur.
- Etape 6 (F) : courant proche de $2 A/cm^2$, oxydation du Ti y formation de TiH_2 .
- Etape 7 (R) : période de repos pour les pertes réversibles (catalyseur et élimination des contaminants).

4. RÉSULTATS ET ANALYSES

L'évolution du surpotentiel moyen (à partir de la courbe I/V) et les résistances ohmique et de polarisation (à partir de l'EIS) sont établis comme indicateurs de performance pour l'analyse de la dégradation accélérée de l'électrolyseur.

4.1. Analyse de la dégradation accélérée par la courbe I/V

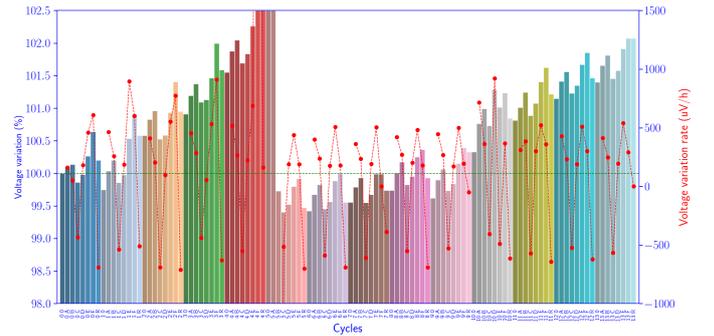


FIG. 3. Variation en pour cent du surpotentiel (axe de gauche, barres colorées) et du taux de dégradation (axe de droite, ligne pointillée rouge) pour la mono-cellule.

Les figures 1 et 2 montrent la variation du surpotentiel pour la cellule unitaire et stack respectivement. Sur l'axe gauche, la variation du surpotentiel pour une densité de courant comprise entre 0 et $2 A/cm^2$. Représentée par les barres colorées, où chaque couleur correspond à un cycle différent et chaque barre à l'étape correspondante : A,B,C,D,E,F,R. Sur l'axe de droite la taux de dégradation relatif en $uV/h/cell$, représenté par la ligne pointillée rouge.

L'analyse des résultats obtenus révèle un certain nombre de points importants pour les deux configurations :

- Les pertes réversibles sont assez importantes dans les deux configurations, avec un taux de dégradation moyen de $-520 uV/h$ pour la monocellule et de $-769 uV/h/cellule$ pour le stack. Les pertes réversibles représentent en moyenne 40% et 60% de la dégradation moyenne par cycle pour chaque configuration respectivement. Leur récupération est fortement liée à la température de repos : les températures modérées ont un effet positif plus important sur le vieillissement de l'électrolyseur. Cependant, le taux de dégradation après récupération ne semble pas s'accélérer.
- La étape B montre que la dégradation augmente avec la température de fonctionnement. Au cours de cette étape, la mesure de la conductivité de l'eau de recirculation de

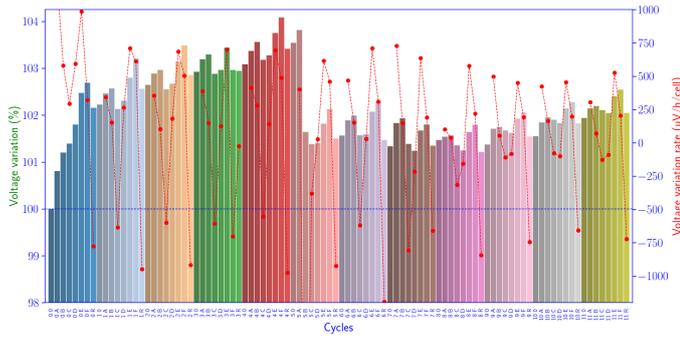


FIG. 4. Variation en pour cent du surpotentiel (axe de gauche, barres colorées) et du taux de dégradation (axe de droite, ligne pointillée rouge) pour la short-stack.

la cathode est fortement affectée, de sorte qu'une relation directe entre la dégradation de la cathode (catalyseur) et les températures élevées a été établie, mais devra être étudiée plus en détail dans d'autres tests.

- Pour les deux configurations (étape C) : la étape start-stop permet de réduire le stress des cellules et est donc régénératrice, contrairement à ce qui était attendu d'après la littérature [7]. Cela peut être attribué à des fréquences de démarrages/arrêts trop faibles.
- L'étape R montre une relation entre la durée de l'arrêt et la récupération des pertes réversibles. Pour la mono-cellule le taux de recouvrement est similaire que ce soit pour les star/stop ou les périodes de repos long. En revanche ce n'est pas le cas pour le stack. Ce qui suppose une période de régénération plus longue associée au nombre de cellules qui le compose.
- L'étape de OCV, ne semblent pas avoir d'effet supplémentaire à celui déjà généré par la température. Les taux de dégradation trouvés dans les étapes B et D sont similaires pour la monocellule. Pour le stack, le taux de la étape D est inférieur à celui de la étape B et semble diminuer avec le temps. Ce dernier point est peut-être expliqué par la diminution du courant dans le stack en raison de la sur-tension générée par la dégradation.
- Les densités de courant plus élevées sont celles qui dégradent le plus l'électrolyseur, avec un crossover plus important. Le taux de dégradation de la étape F est le plus élevé pour chaque cycle, avec une moyenne de 460 uV/h pour la monocellule et 649 uV/h/cellule pour le stack. Cependant, le taux de dégradation ne semble pas augmenter proportionnellement à des densités de courant élevées ($> 1.5 \text{ A/cm}^2$) et très élevées ($> 1.8 \text{ A/cm}^2$). Le taux de dégradation moyen pour la étape R (densité de courant la plus élevée) est de 397 uV/h pour la monocellule et de 231 uV/h/cellule pour le stack. Ainsi, le comportement du taux de dégradation pour les deux configurations en fonction de la densité de courant semble présenter une pente raide à des densités de courant faibles et modérées et se stabiliser à des courants élevés.

4.2. Analyse de la dégradation accélérée via les mesures EIS

Les analyses présentées ci-dessous correspondent à des EIS effectuées à 4 points de mesure : 20, 40, 400 et 800 mA/cm^2 pour chacune des étapes. Les EIS ont été réalisées en mode galvanostatique dans des conditions de fonctionnement nominales. Avec des fréquences de mesure comprises entre 500 Hz et 0.05 Hz pour la mono-cellule.

Afin de garantir la qualité des données et d'éviter toute erreur d'interprétation, le test de Kramers-Kronig a été appliqué à chacun des ensembles de données. Pour les points de mesure de 20 et 40 mA/cm^2 , l'analyse des résidus de la solution analy-

tique appliquée montre que sur toute la gamme des fréquences de mesure, les résidus n'occupent pas une région plus grande que $\pm 2\%$. Pour 400 et 800 mA/cm^2 , les mesures à haute fréquence peuvent aller jusqu'à $\pm 4\%$. Idéalement, la littérature indique une tolérance de $\pm 2\%$ pour une interprétation correcte des données, cependant, des analyses avec des résidus plus élevés peuvent être appliquées si une connaissance préalable du système est disponible, afin d'éviter une interprétation erronée, en particulier dans l'analyse DRT.

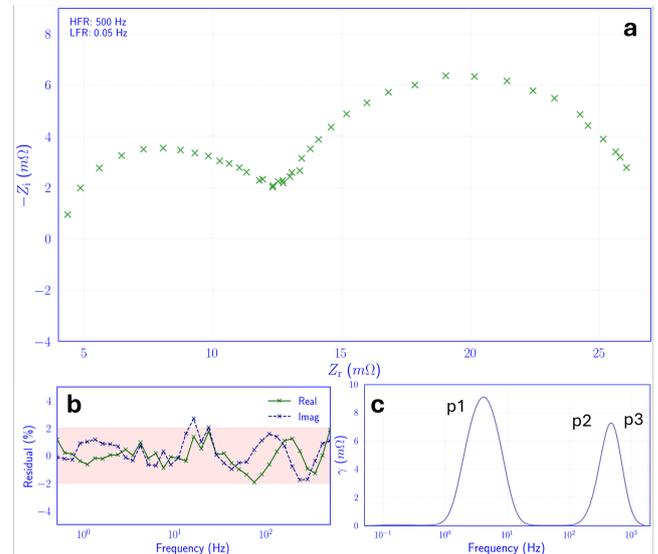


FIG. 5. Analyse des temps de relaxation : monocellule BoL à 40 mA/cm^2 : Tracé de Nyquist (a), résultats du test Lin-KK (b) et courbe DRT décomposée avec pics identifiés (c).

L'analyse de la distribution des temps de relaxation (DRT) appliquée au début des essais pour la mono-cellule permet de séparer les différents phénomènes électrochimiques en fonction des temps caractéristiques. Les courbes DRT décomposées permettent d'identifier trois pics. La figure 5, présente le diagramme de Nyquist et les résultats de la DRT pour 40 mA/cm^2 . $P1$ est associé au premier demi-cercle à basse fréquence et $P2+P3$ au second demi-cercle à haute fréquence. D'après l'analyse de Chan et al. [14] et Zuo et al. [16], $P1$ à des basse fréquences peut être associé à la cinétique des phénomènes de transport de masse, $P2$ et $P3$ à des fréquences élevées avec les phénomènes de transport de charge et activation aux électrodes et de transport ionique dans la membrane, respectivement. Les résistances de polarisation identifiées sont $P1 = 14.6 \text{ m}\Omega$ et $P2 + P3 = 6.9 \text{ m}\Omega$ et la résistance HF, $R_{HF} = 5.7 \text{ m}\Omega$.

Les pics $P1$, $P2$ et $P3$ évoluent en fonction du point de mesure et du temps, comme le montre la figure 6. Dans les diagrammes de Nyquist aux différents points de mesures, on peut voir comment le demi-cercle à basse fréquence se contracte, diminuant la zone d'impédance qu'il comprend, tandis que le demi-cercle à haute fréquence semble rester constant. $P1$ se contracte avec l'augmentation de la fréquence à mesure qu'il se déplace vers la droite dans la gamme de fréquences. $P2+P3$ se contractent légèrement, sans montrer de changement significatif dans le domaine des fréquences. L'évolution des pics est également perceptible dans le temps, avec un léger déplacement dans la gamme de fréquences et une augmentation du pic maximal de γ .

Les résultats de la DRT (figures 5 et 6) permettent d'identifier trois pics, mais $P2$ et $P3$ semblent avoir des temps de relaxation similaires, de sorte qu'ils se fondent en un seul pic à haute fréquence. Cette analyse permet de confirmer qu'un $ECM R-QR-QR$, tel que celui présenté dans la 2, est pertinent. Les résultats obtenus pour le calibrage des courbes EIS présentent un comportement adéquat aux données et similaire à ceux obtenus.

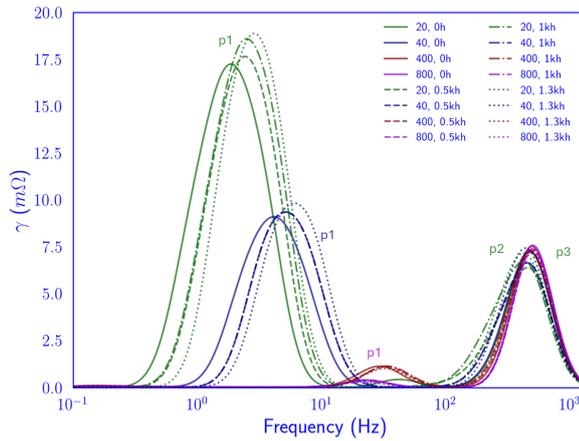


FIG. 6. Pics DRT déconvolués des spectres EIS d'une monocellule à 4 points de mesure et à différents moments des essais.

nus par l'analyse DRT. Pour les données d'EIS en début de vie à 40mA/cm^2 , par exemple, $R_{HF} = 4.8\text{m}\Omega$, $R_{act} = 7.6\text{m}\Omega$, $R_{mt} = 15.2\text{m}\Omega$, correspondant à R_{HF} , $P2 + P3$ et $P1$ pour la courbe DRT respectivement.

La figure 7 montre les résistances de polarisation et la résistance HF obtenues en ajustant les données EIS sur l'essai de $1,4\text{kh}$. Comme l'a déjà montré l'analyse DRT, les résistances de polarisation diminuent considérablement selon le point de mesure en courant, ce qui affecte également la résistance totale de la cellule (axe de droite sur la figure). La ligne de tendance pour la résistance totale montre une augmentation substantielle, principalement due à l'augmentation de R_{HF} et R_{mt} , en moyenne $+4\%$ et $+3\%$, respectivement.

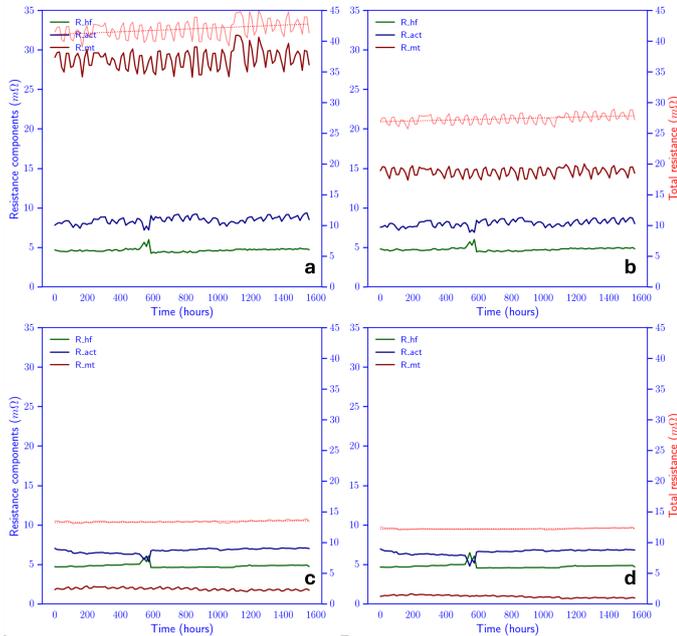


FIG. 7. Evolution des résistances de polarisation à différents points de mesure pour 1.4kh de test : 20 (a), 40 (b), 400 (c) et 800mA/cm^2 (d).

5. CONCLUSIONS

L'analyse des courbes de polarisation permet d'évaluer l'évolution de la tension comme indicateur de la dégradation générale de l'électrolyseur. Ainsi, une variation moyenne définie pourrait indiquer la fin de vie. Les conditions de fonctionnement peuvent également être évaluées en fonction de l'évolution de la surten-

sion. De cette manière, une relation méthodologique peut être établie entre les conditions de fonctionnement : température, pression ou densité de courant et le vieillissement.

D'autre part, l'analyse des données d'impédance permet un diagnostic plus précis en rendant possible la dé-combinaison des différents phénomènes électrochimiques liés au transport des protons, au transport des charges des électrodes, aux réactions OER/HER et aux phénomènes diffusifs. Cette analyse précise permet alors de relier les conditions de fonctionnement et la dégradation des composants, voire les phénomènes de dégradation si des analyses de matériaux post-mortem sont réalisées. Cette analyse peut ensuite être utilisée pour déterminer l'état de santé de la technologie en surveillant l'évolution des résistances internes qui déterminent la performance globale.

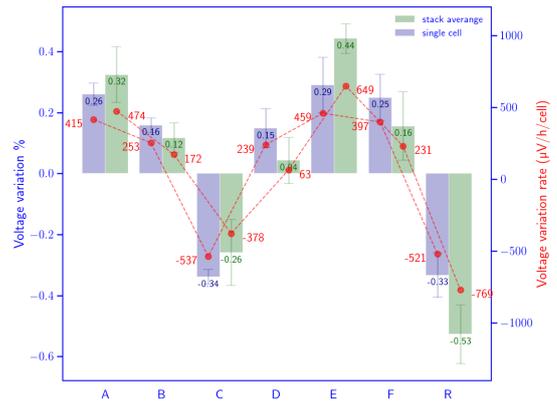


FIG. 8. Variation de tension et taux de dégradation moyen pour chacune des étapes du protocole.

L'analyse de la dégradation accélérée pour les deux configurations à travers les courbes I/V et les données EIS conduit alors aux conclusions de la figure 8. Cette figure récapitulative présente le pourcentage relatif de chute de tension (%) et le taux de variation de tension en $\mu\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$, pour chacune des étapes étudiées. Pour les deux configurations, les étapes A, B, D, E et F génèrent une augmentation de la surtension. Pour les étapes C et R, c'est l'inverse.

Ce travail a présenté une étude expérimentale de 3kh pour deux configurations différentes : mono-cellule et short stack. L'objectif est de renforcer les connaissances sur la dégradation accélérée des électrolyseurs de type PEM. Les prochaines étapes comprendront une comparaison plus étroite avec la littérature afin d'identifier notre contribution. La perspective finale sera la conception et la validation d'AST avec des applications réelles.

6. REMERCIEMENTS

Ce travail a été soutenu par l'EIPHI Graduate School (contrat ANR-17- EURE-0002) et la Région Bourgogne Franche-Comté.

Ce travail a également bénéficié du soutien de Michelin, que nous remercions sincèrement.

7. RÉFÉRENCES

- [1] P. Millet, R. Ngameni, S. Grigoriev, N. Mbemba, F. Brisset, A. Ranjbari, C. Etievant, PEM water electrolyzers: From electrocatalysis to stack development, International Journal of Hydrogen Energy 35 (10) (2010) 5043–5052. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.015. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031990901386X>
- [2] M. Chandresris, V. Médeau, N. Guillet, S. Chelghoum, D. Thoby, F. Foudana, Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density, International Journal of Hydrogen Energy 40 (3) (2015) 1353–1366. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.11.111.

URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319914032455>

- [3] A. Z. Tomić, I. Pivac, F. Barbir, **A review of testing procedures for proton exchange membrane electrolyzer degradation**, *Journal of Power Sources* 557 (2023) 232569. doi:10.1016/j.jpowsour.2022.232569. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775322015464>
- [4] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, **A comprehensive review on PEM water electrolysis**, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (12) (2013) 4901–4934. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.151. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319913002607>
- [5] Q. Feng, X. Yuan, G. Liu, B. Wei, Z. Zhang, H. Li, H. Wang, **A review of proton exchange membrane water electrolysis on degradation mechanisms and mitigation strategies**, *Journal of Power Sources* 366 (2017) 33–55. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.09.006. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775317311631>
- [6] F. Khatib, T. Wilberforce, O. Ijaodola, E. Ogunbemi, Z. El-Hassan, A. Durrant, J. Thompson, A. Olabi, **Material degradation of components in polymer electrolyte membrane (PEM) electrolytic cell and mitigation mechanisms: A review**, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 111 (2019) 1–14. doi:10.1016/j.rser.2019.05.007. URL <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032119303132>
- [7] E. Urbano, E. Pahon, N. Yousfi-Steiner, M. Guillou, **Accelerated stress testing in proton exchange membrane water electrolysis - critical review**, *Journal of Power Sources* (2024). doi:<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235451>.
- [8] S. Siracusano, S. Trocino, N. Briguglio, V. Baglio, A. S. Aricò, **Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Diagnostic Tool in Polymer Electrolyte Membrane Electrolysis** (2018).
- [9] A. Wei, **Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra**, *Electrochimica Acta* (2017).
- [10] D. Brinker, **Inductive loops in impedance spectra of PEM water electrolyzers**, *Journal of Power Sources* (2024).
- [11] Y. Li, **Application of distribution of relaxation times method in polymer electrolyte membrane water electrolyzer**, *Chemical Engineering Journal* (2023).
- [12] C. Plank, **A review on the distribution of relaxation times analysis : A powerful tool for process identification of electrochemical systems**, *Journal of Power Sources* (2024).
- [13] T. H. Wan, **Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution : Implementing Radial Basis Functions with DRTtools**, *Electrochimica Acta* (2015).
- [14] A.-L. Chan, **Identifying electrochemical processes by distribution of relaxation times in proton exchange membrane electrolyzers**, *Journal of Power Sources* (2025).
- [15] M. K. Ratib, **Electrical circuit modeling of proton exchange membrane electrolyzer : The state-of-the-art, current challenges, and recommendations**, *international journal of hydrogen energy*.
- [16] J. Zuo, **Quantitative investigation of internal polarization in a proton exchange membrane water electrolyzer stack using distribution of relaxation times**, *Applied Energy* (2025).