HAL
open science

Contribution au diagnostic d'empilements PEMFC par spectroscopie d'impédance électrochimique et méthodes acoustiques

Sylvain Tant

To cite this version:

Sylvain Tant. Contribution au diagnostic d'empilements PEMFC par spectroscopie d'impédance électrochimique et méthodes acoustiques. Autre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENI023 . tel-00934703

HAL Id: tel-00934703

https://theses.hal.science/tel-00934703v1

Submitted on 22 Jan 2014

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« Sylvain TANT »

Thèse dirigée par **« Pierre-Xavier THIVEL »** et
Co-encadrée par **« Sébastien ROSINI »**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces**
dans **l'École Doctorale Ingénierie – Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production de l'Université de Grenoble**

Contribution au diagnostic d'empilements PEMFC par spectroscopie d'impédance électrochimique et méthodes acoustiques

Thèse soutenue publiquement le **« 18 juillet 2013 »**,
devant le jury composé de :
M, Yann BULTEL
Professeur, Grenoble-INP, Grenoble (Président)
Mme, Marion FREGONESE
Professeur, INSA de Lyon, (Rapporteur)
M, Daniel HISSEL
Professeur, Université de Franche-Comté, Belfort (Rapporteur)
Mme, Nadia STEINER
Docteur, Ingénieur de recherche EIFER, Karlsruhe, Allemagne (Examinatrice)
M, Pierre-Xavier THIVEL
MCF-HDR, Université Joseph Fourrier, Grenoble (Directeur de thèse)
M, Sébastien ROSINI
Docteur, Ingénieur de recherche CEA, Grenoble (Co-Encadrant)
M, Ivan ROCHE
Docteur, Ingénieur stockage d'énergie chez PSA – Peugeot Citroën, Vélizy Villacoublay (Membre Invité)

Résumé

Les piles à combustible constituent une alternative aux moteurs thermiques utilisés dans le cadre d'applications transport ou dans le cadre d'applications stationnaires. Cependant, il existe encore aujourd'hui des verrous technologiques limitant leur développement à l'échelle industrielle. Un des verrous importants est la détermination de leur état de santé en temps réel permettant un diagnostic voire un pronostic de leurs dysfonctionnements ou de leur temps de bon fonctionnement.

Dans ce travail, deux approches différentes ont été abordées en vue de proposer des outils de diagnostic pour des empilements de taille industrielle : une approche électrochimique et une approche acoustique. Dans un premier temps, un modèle simple de spectroscopie d'impédance électrochimique et un algorithme d'identification des paramètres ont été développés dans l'optique de proposer un outil de diagnostic rapide et facile à implémenter. Dans un second temps, deux méthodes basées sur la propagation des ondes sonores (l'émission acoustique et les acousto-ultrasons) ont été testées et évaluées dans des conditions de fonctionnement optimales et dégradées.

Abstract

Fuel cells are a promising alternative to classical fossil energy based engines used in transport applications and electro-generators. However, there still exist limitations preventing it to be used at an industrial scale. In particular, the real-time determination of the cell's state of health, allowing one to establish a diagnosis or a prognosis of the malfunctions and failures

In this document, two different approaches are tested in order to propose real-diagnostic tools for industrial scale stacks. First, a simple electrochemical impedance spectroscopy model is developed in order to create a fast and easily embeddable diagnostic tool. Finally, two techniques based on ultrasound propagation (acoustic emission and acousto-ultrasound).are tested and evaluated in optimal and degraded conditions.

Table des matières

Table des Matières

Résumé **3**
Abstract **3**
Table des Matières **6**
Remerciements **10**
Introduction Générale **14**
Chapitre I: Bibliographie **18**
1/ Introduction 19
2/ Fonctionnement d'une pile à combustible 22
2.1/ Principe de fonctionnement 22
2.1.1/ Oxydation du dihydrogène 23
2.1.2/ Réduction du dioxygène 24
2.2/ Description et fonction des différents composants d'une PEMFC 25
2.2.1/ Le cœur de pile 25
2.2.2/ Plaques bipolaires 29
2.2.3/ Plaques collectrices de courant, plaque de serrage, tirants, plaques isolantes et joints 30
2.3/ Facteurs influençant les performances et la durabilité 32
2.3.1/ Exemples de défaillances 32
2.3.2/ Gestion de l'eau 36
3/ Mesures pour le diagnostic des piles à combustible 39
3.1/ Définition d'un diagnostic 39
3.2/ Méthodes de mesures 40
3.2.1/ Courbe de polarisation 40
3.2.2/ Spectroscopie d'impédance électrochimique 41
3.2.3/ Voltampérométrie cyclique 42
3.2.4/ Interruption de courant 43
3.2.5/ Pertes de Charge 43
3.2.6/ Mesures de densité de courant par voie magnétique 44
3.2.7/ Méthodes Acoustiques 44
4/ Contexte de l'étude : diagnostic appliqué à la gestion de l'eau 48
4.1/ Connaissance experte 48
4.2/ Développement de modèles physique 49
Chapitre II : Matériel, Bancs, Systèmes Etudiés et Protocoles Expérimentaux **52**
1/ Introduction 53

2/ Matériel Acoustique 53
2.1/ Introduction 53
2.2/ Les capteurs 53
2.3/ La chaine d'acquisition 55
2.4/ Paramètres de salve acoustique 56
3/ Exploitation des données 58
4/ Protocoles expérimentaux 63
4.1/ Mesure du comportement acoustique du Nafion® 63
4.1.1/ Conditionnement et stockage des membranes 63
4.1.2/ Tests et protocoles 63
4.2/ Mesure du comportement acoustique des couches de diffusion 64
4.3/ Mesure acoustique sur piles PEMFC. 64
4.3.1/ Présentation des piles 64
4.3.2/ Montages expérimentaux 65
4.3.3/ Bancs de test 69
4.4/ Mesures de Spectroscopie d'impédance Électrochimique 71
Chapitre III : Electrochimie, Impédance 74
1/ Introduction 75
2/ Modélisation d'une cellule de pile à combustible PEMFC 75
2.1/ Modèles de PEMFC DC et AC 75
2.1.1/ Modèle de la couche active 78
2.1.2/ Modèle de couche de diffusion 80
2.2/ Procédure d'identification paramétrique 83
2.3/ Domaine de validité du modèle 86
3/ Résultats et discussion. 87
3.1/ Détermination de la pente de Tafel anodique 87
3.2/ Limitation par le transport de matière dans les couches actives 90
3.3/ Diagnostic de cellules noyées 91
4/ Élargissement à un empilement H_2/air 94
5/ Conclusion 97
Chapitre IV : Acoustique 100
1/ Introduction 101
2/ Comportement acoustiques des éléments du cœur de pile 101

2.1/ Evolution de la propagation d'un signal acoustique en fonction de la quantité d'eau au sein d'une membrane de Nafion® 101
2.2/ Evolution de la propagation d'un signal acoustique dans des couches de diffusion gazeuse (GDL). 112
2.3/ Conclusions 113
3/ Comportement acoustique de stacks 114
3.1/ Comportement acoustique de stacks H_2/air 114
3.1.1/ Caractérisations électrochimiques des piles à combustibles étudiées 114
3.1.2/ Influence des conditions de fonctionnement et de la géométrie du stack sur la propagation acoustique. 115
3.1.3/ Evaluation de l'acoustique comme outils de diagnostic de gestion de l'eau 120
3.2/ Cas d'un Stack H_2/O_2 136
4/ Synthèse 140
Conclusions Générale 144
Annexe 1 : Technologies de capteurs 148
Annexe 2 : Application industrielle de l'acoustique 152
1/ Suivi d'un cycle automobile sur la technologie GENEPAC 152
2/ Suivi d'un désengorgement sur la technologie Hélion 154
Annexe 3 : saturation des gaz en sortie de pile 156
Bibliographie classée par nom de premier auteur 160
Indexe des figures 166
Indexe des tableaux 173

Remerciements

Remerciements

Une chose est relativement marquante lorsqu'on travaille sur une thèse. Il s'agit du fait d'arriver au bout de la connaissance, à la frontière entre ce qui est connu et ce qui ne l'est pas. Jusqu'à la fin de l'école d'ingénieur, nous avons des professeurs qui nous donnent des cours sur tout un tas de sujet. On a l'impression que toute la connaissance existe et que si on trouve la bonne personne alors on pourra tout apprendre. Ceci n'est qu'une illusion. Il y a une limite à la connaissance humaine.

Un des buts d'une thèse est de repousser cette frontière de la connaissance un peu plus loin.

Le contenu de ce document n'est qu'un grain de sable au milieu d'une plage. Un jour peut-être une personne viendra, prendra ce grain de sable, et bien d'autres encore, et s'en servira de béton, de fondation, pour poser dessus une nouvelle théorie particulièrement ingénieuse que lui seul aura été capable de rassembler.

La science est constituée de milliards de pièces de puzzle. Le rôle des chercheurs et des en particuliers des thésards, est de créer ces pièces de puzzle que seule une poignée de grands hommes (ou femmes) hors du commun sont capable d'assembler.

C'est pourquoi, je veux avant tout remercier les personnes dont j'ai utilisé les travaux, car sans leurs contributions, absolument rien de ce que j'ai pu faire dans ces trois ans n'aurait été possible.

Trois années n'ont pas été suffisantes pour me permettre de tout expliquer sur le sujet que j'ai étudié et honnêtement, je doute que quelqu'un puisse un jour le faire. J'ai donc du me contenter de faire au mieux, faute de pouvoir tout faire.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de consacrer du temps à la vérification de mes travaux de thèse. Je leur suis extrêmement reconnaissant pour toutes les remarques pertinentes ayant permis une très forte amélioration du manuscrit final.

Je souhaite remercier mon directeur de thèse Pierre-Xavier et mon co-encadrant Sébastien car sans eux, l'étude faite ici n'aurait pas été aussi loin. Je les remercie pour avoir passé du temps avec moi afin de me permettre de comprendre les subtilités des piles à combustible. J'ai beaucoup apprécié tout le temps que nous avons passé ensemble, que ce soit pour travailler, lors d'un simple repas à midi ou encore autour d'un vers ou d'un barbecue d'équipe.

PX, tu es de très loin la personne sur la plus disponible que je connaisse. En plus de ton travail de recherche, tu t'es occupé de tous les aspects de gestion liés à ma thèse. Je te remercie pour avoir été toujours là lorsque j'en ai eu besoin.

Sèb, tu es la personne avec laquelle j'ai appris le plus de choses tant sur le fond scientifique que sur la manière de présenter ce sur quoi j'ai travaillé. Je te remercie pour m'avoir autant aidé à structurer ma pensé.

Je vous remercie tous les deux pour m'avoir appris bien plus que de la science pendant ces trois ans.

Je souhaite également remercier des collègues et partenaires avec qui j'ai travaillé, en particulier, Yannick du CEA et Patrick de PSA grâce à qui de nombreuses expériences ont été réalisées. Sans vous, produire des datas exploitables aurait été bien plus ardu.
Bien sûr je salue également tous mes collègues d'Y9 et du LEPMI. Grâce à vous, j'ai pu en apprendre sur beaucoup de sujets et avoir des points de vue extérieurs très différents du mien sur mon travail, merci à tous.

Je souhaite remercier tous mes amis, qui ont toujours été là pour m'épauler. Tout d'abord, je tiens à saluer les deux Mathieu du LEPMI et du G2ELAB. Également, je remercie tous mes collègues docteurs et thésards du G2ELAB avec qui j'ai passé de très bon moment. Au plaisir de se refaire des soirées Home Ciné !

Enfin, je remercie ma famille qui est toujours là pour moi. Merci de m'avoir soutenu du début à la fin. Nous sommes des citoyens du monde qui ne sera jamais assez grand pour nous.

Xue, merci d'être à mes côtés dans les meilleurs moments comme dans ceux les plus difficiles.

Introduction Générale

Introduction Générale

Les effets néfastes dus à la consommation d'énergie, plus particulièrement d'origine fossile, constituent un problème majeur donnant lieu à l'émergence de la notion de développement durable. A titre d'exemple, d'après le rapport de la CITEPA[1], les émissions de gaz à effet de serre (GES) dues au transport ont augmenté de 23% entre 1990 et 2006 tandis que celles du secteur résidentiel augmentent de 22 %. On notera néanmoins une réduction de l'ordre de 22 % dans le secteur industriel. Dans un contexte fort d'incitation à la réduction des émissions de gaz polluants (NO_x, SO_x, particules, …) et de gaz à effet de serre (CO_2) etc., le recours à de nouveaux modes de production d'énergie et/ou à des vecteurs énergétiques dont la production n'émet pas ou peu de GES apparaît de plus en plus comme une solution incontournable. Il s'agit entre autres de recourir, d'une part, à des énergies renouvelables pour satisfaire les besoins de chaleur et de mobilité et, d'autre part, à des vecteurs énergétiques tel que l'hydrogène produit à partir de sources n'émettant pas de GES.

Dans le domaine de l'automobile et du transport on trouve respectivement le développement des biocarburants, le développement des véhicules thermiques hybrides (moteur thermique / électricité), des véhicules électriques purs (à batterie), et enfin le développement des véhicules à pile à combustible (hybridation, ou pas, de la pile à combustible avec un système de stockage électrochimique tel qu'une batterie). Dans le domaine des applications stationnaires, le marché s'articule autour de deux axes principaux qui sont les groupes de secours et l'électrification par couplage aux énergies renouvelables. Dans ce secteur également le recours aux nouvelles technologies de pile à combustible constitue une voie fiable et prometteuse.

Les travaux engagés à travers le monde dans le domaine de la pile à combustible et des systèmes pile à combustible ont démontré l'efficacité énergétique de cette technologie, qui peut atteindre jusqu'à 60 % de rendement, et qui permet de concevoir des systèmes de production d'énergie dont la seule émission est de l'eau. Cependant, le développement et le déploiement de la technologie pile à combustible passe de manière incontournable par le respect des contraintes de durée de vie, de fiabilité, de disponibilité et de coût, chacune d'elles devant être déclinée pour l'application envisagée. Pour parvenir à respecter ces différentes contraintes et atteindre les cibles fixées, il est nécessaire de chercher à optimiser le fonctionnement et la conception des systèmes pile, afin d'augmenter notamment la fiabilité et

1 CITEPA/Inventaire SECTEN/Format PNLCC, février 2006.

la durée de vie des composants de pile, et en particulier de l'Assemblage Membrane Electrode (AME). Cette nécessaire optimisation des systèmes pile à combustible ne peut passer que par la détection et l'identification préventive des éventuelles défaillances susceptibles de se produire. Il est donc nécessaire de développer, d'expérimenter et de valider des outils et méthodes innovants et non invasifs qui permettront d'estimer l'état de santé d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton (technologie PEMFC) dans un environnement système.

L'objectif de cette thèse, s'inscrit dans le programme ANR HPAC lancé en 2009. Plus précisément, il s'inscrit dans le projet intitulé «Outils de Maintenance conditionnelle Non Invasifs pour Système pile à Combustible Industriel en ENvironnement Transport et Stationnaire » (OMNISCIENT). Ce projet consiste à développer, expérimenter et valider de nouveaux outils de diagnostic non invasif afin d'estimer l'état de santé d'une pile à combustible de type PEMFC dans un environnement système.

Pour cela, un consortium constitué de laboratoires académiques (CEA, LEPMI et G2ELAB) et d'industriels (MISTRAS, HELION et PSA), coordonné par PSA-Peugeot-Citroën a été formé afin d'évaluer sur différentes empilements industriels (piles GENEPAC dédiées à des applications transport et pile Hélion dédiée à des applications stationnaires) deux nouvelles méthodes de mesures :

- l'une magnétique développée dans le cadre de la thèse de Mathieu Le Ny,
- l'autre acoustique développée dans le présent document.

Outre les mesures acoustiques, une nouvelle approche basée sur la mesure de l'impédance électrochimique d'une pile ou d'une cellule est développée dans ce manuscrit qui est divisé en quatre chapitres distincts.

Le premier chapitre comporte une partie théorique sur les piles à combustible ainsi qu'une description des mécanismes de défaillances et des outils actuellement recensés dans la littérature dans le cadre du diagnostic des piles à combustible.

Le deuxième chapitre décrit l'ensemble des matériels et équipements utilisés au cours de ces travaux.

Le troisième chapitre est consacré aux mesures d'impédance électrochimique et à l'utilisation d'un algorithme d'identification paramétrique en vue d'établir un diagnostic des conditions fluidiques au sein de la pile à combustible.

Enfin, le quatrième (et dernier chapitre) présente les résultats de diagnostic obtenus à partir des mesures acoustiques.

Chapitre I

Chapitre I: Bibliographie

1/ Introduction 19
2/ Fonctionnement d'une pile à combustible 22
2.1/ Principe de fonctionnement 22
2.1.1/ Oxydation du dihydrogène 23
2.1.2/ Réduction du dioxygène 24
2.2/ Description et fonction des différents composants d'une PEMFC 25
2.2.1/ Le cœur de pile 25
2.2.2/ Plaques bipolaires 29
2.2.3/ Plaques collectrices de courant, plaque de serrage, tirants, plaques isolantes et joints 30
2.3/ Facteurs influençant les performances et la durabilité 32
2.3.1/ Exemples de défaillances 32
2.3.2/ Gestion de l'eau 36
3/ Mesures pour le diagnostic des piles à combustible 39
3.1/ Définition d'un diagnostic 39
3.2/ Méthodes de mesures 40
3.2.1/ Courbe de polarisation 40
3.2.2/ Spectroscopie d'impédance électrochimique 41
3.2.3/ Voltampérométrie cyclique 42
3.2.4/ Interruption de courant 43
3.2.5/ Pertes de Charge 43
3.2.6/ Mesures de densité de courant par voie magnétique 44
3.2.7/ Méthodes Acoustiques 44
4/ Contexte de l'étude : diagnostic appliqué à la gestion de l'eau 48
4.1/ Connaissance experte 48
4.2/ Développement de modèles physique 49

1/ Introduction

La tendance à la concentration des populations dans les grandes agglomérations et l'expansion inéluctable des zones périurbaines impliquent le développement des transports publics et individuels, générant une augmentation très importante du trafic au niveau mondial. Parallèlement, la consommation d'énergie par habitant, en particulier dans les pays en voie de développement, ne cesse de croître alors que les réserves d'énergies fossiles s'épuisent inexorablement. La production d'énergie nécessaire aux besoins des populations a de plus en plus d'impacts négatifs sur l'environnement et des répercutions en matière de santé publique. Des solutions alternatives aux productions classiques d'énergie doivent être développées. Elles sont, de plus, imposées par le respect des engagements internationaux. Le Protocole de Kyoto ratifié en décembre 1997 implique en effet pour ses signataires une réduction de leurs émissions de gaz à effet de serre entre 2008 et 2012 à des niveaux inférieurs de 5,2 % à ceux de 1990.

Les citoyens, les pouvoirs publics et les industriels, conscients des impacts négatifs de l'utilisation des combustibles fossiles sur notre environnement, attendent aujourd'hui des solutions permettant l'émergence d'une énergie renouvelable propre, sûre et performante. C'est dans ce contexte que s'inscrit le développement d'un système de conversion d'énergie non polluant et silencieux, pouvant se décliner dans une large gamme de puissances : la pile à combustible. Les piles à combustible (PAC) sont des convertisseurs d'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Il en existe plusieurs types classés selon la nature de l'électrolyte et les matériaux utilisés et/ou la température de fonctionnement. Le Tableau 1 propose un récapitulatif des différentes technologies actuellement développées ou en cours de développement.

Tableau 1: tableau récapitulatif des technologies de pile à combustible existantes

Type de Pile	*Électrolyte*	*Porteur de charge*	*Espèce oxydée*	*Espèce réduite*	*Température de fonctionnement*
AFC – Pile à combustible alcaline	Hydroxyde de potassium	HO^-	dihydrogène	dioxygène	60°C à 90°C
DBFC – Pile à combustible à hydrure de bore direct	Membrane polymère	H_3O^+	$NaBH_4$ liquide		20°C à 80°C
	Membrane polymère	HO^-			
PEMFC* – Pile à combustible à membrane échangeuse de protons	Membranes polymère Nafion-	H_3O^+	dihydrogène		60°C à 80°C
	Membranes Polybenzimidazole (PBI)	H^+			180°C à 200°C
DMFC – Pile à combustible à méthanol direct	Membrane polymère	H_3O^+	méthanol		90°C à 120°C
DEFC – Pile à combustible à éthanol direct			éthanol		
FAFC – Pile à combustible à acide formique			HCO_2H		
PAFC – Pile à combustible à acide phosphorique	Acide phosphorique		dihydrogène		environ 200°C
MCFC – Pile à combustible à carbonate fondu	Carbonate de métaux alcalins	CO_3^{2-}	dihydrogène, Méthane, Gaz de synthèse		environ 650°C
PCFC – Pile à combustible à céramique protonante	Céramique	H^+	alcanes		700°C
SOFC* – Pile à combustible à oxyde solide		O^{2-}	dihydrogène, Méthane, Gaz de synthèse		800°C à 1050°C

*** : Actuellement les piles les plus développées sont les SOFC et les PEMFC.**

Parmi les différents types de pile à combustible, c'est la filière dite « acide à électrolyte polymère solide » qui a notamment été retenue par presque tous les acteurs de programmes automobiles dans le monde. Appelée PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell ou Proton Exchange Membrane Fuel Cell), elle intéresse également les industriels pour des applications stationnaires. Ces différentes applications correspondent à des niveaux de puissance variés : stationnaires (jusqu'à quelques mégawatts), portables (jusqu'à 100 W), transportables (moins de 5 kW) et transport (10 à 400 kW).

Cet engouement des industriels pour les piles à combustible se traduit par le déploiement de la technologie à grande échelle. Ainsi fin 2009, 75 000 piles à combustible ont été assemblées dans le monde alors que 15 000 nouveaux empilements sont entrés en service fin 2010. Dans le même temps, plus de 200 véhicules à pile à combustible à usage léger, plus de 20 autobus à

pile à combustible, et environ 60 stations-service étaient en test en août 2011 aux États-Unis. De plus, General Motors, Toyota, Honda, Hyundai et Daimler ont annoncé la mise en place de chaînes de fabrication afin de commencer la commercialisation de véhicules à pile à combustible d'ici 2015~2017.

Le déploiement à grande échelle de systèmes piles nécessite néanmoins la levée de verrous technologiques importants. En effet, ces systèmes restent encore excessivement chers du fait du coût de l'empilement en général et du catalyseur utilisé en particulier. A titre d'exemple, la Figure 1 issue de Carlson *et al*[2], permet de visualiser la part des différents éléments d'un empilement dans le coût d'une PEMFC. Ce coût est composé aux ¾ par le coût des électrodes.

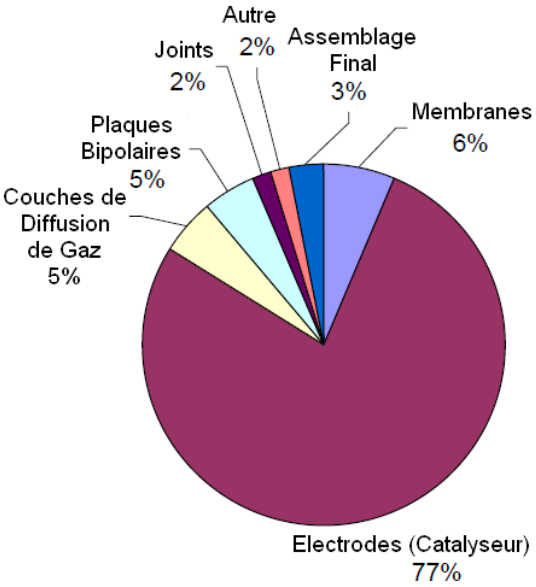


Figure 1: Répartition des coûts d'une pile à combustible 80kW, H_2/air de 5360$ d'une technologie graphite

Augmenter de manière importante la durée de vie des empilements est de plus une des conditions nécessaires au déploiement de la technologie à grandes échelles. Le Department of Energy des États-Unis (DoE) fixe ainsi un objectif de durabilité en conditions automobiles (température d'environ 80°C, faible humidité, sollicitations cycliques) de 5000 heures (correspondant à une durée de vie d'environ 15 ans pour un véhicule de transport individuel) alors que la durabilité obtenue n'était que de 2000 heures environ en 2009[3]. Dans le même temps, pour des applications transport de forte puissances (bus,…) une durée de vie d'environ 12000 heures a été atteinte en 2012 tandis qu'on en espère 25000 au-delà de 2016[4].

2 E.J. Carlson et al., « Cost Analysis of PEM Fuel Cell NREL/SR-560-39104 Systems for Transportation » (2005).
3 S. Satyapal, « Rapport Annuel DoE - Introduction » (2012).
4 J. Marcinkoski, « Rapport Annuel DoE - Validation technologique » (2012).

De même la durée de vie demandée aux empilements dans des applications stationnaires est de l'ordre de 40000 heures alors qu'elle n'atteint que 12000 heures en conditions réelles[5].

Pour augmenter la durée de vie des piles à combustible, il est nécessaire :

- d'une part de comprendre et de maitriser les phénomènes qui se déroulent dans la pile,
- d'autre part de détecter et d'identifier en temps réel les défaillances d'une pile en fonctionnement et d'y remédier : c'est l'objectif du diagnostic.

Il est donc important de développer des techniques de mesure et de détection des défaillances efficaces et, dans l'optique de ne pas perturber le fonctionnement de la pile, le moins invasives possibles. Le diagnostic est organisé en plusieurs phases. La première est naturellement la définition claire de l'objet étudié, dans notre cas, une pile à combustible à membrane échangeuse de protons. La deuxième est la caractérisation des phénomènes survenant lors du fonctionnement de la pile au moyen d'outils ou de capteurs plus ou moins complexes (mesures de température, de tension, de courant, d'impédance électrochimique…). Le diagnostic, à proprement parlé, intervient après les mesures et consiste à analyser les différentes observations réalisées en vue d'établir des actions de contrôle préventives ou correctives.

2/ Fonctionnement d'une pile à combustible

2.1/ Principe de fonctionnement

Une pile est constituée d'une ou de plusieurs cellules, de deux collecteurs de courant et de deux plaques de serrages (ou plaques terminales). Si la pile contient plusieurs cellules, on parle d'empilement ou de stack.

Chaque cellule est constituée de deux plaques conductrices électroniques ayant pour rôle de collecter le courant ainsi que de distribuer les gaz réactifs (les plaques bipolaires), et d'un cœur de pile, aussi appelé assemblage membrane-électrode (AME). Ce dernier est constitué d'une membrane, faisant à la fois office d'électrolyte et de séparateur étanche aux espèces réactives, et de deux électrodes, siège des deux demi-réactions électrochimiques. S'agissant de PEMFC basse température, celles-ci sont dans notre cas :

- la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) à l'anode,
- la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) à la cathode.

La Figure 2 représente un schéma simplifié d'une monocellule. Chaque gaz passe à travers une couche de diffusion de gaz (GDL) pour rejoindre une couche catalytique où se déroule la

5 J. Kurtz et al., « Rapport annuel DoE - applications stationnaires » (2012).

HOR côté anodique et l'ORR côté cathodique. Les deux couches catalytiques sont séparées par la membrane.

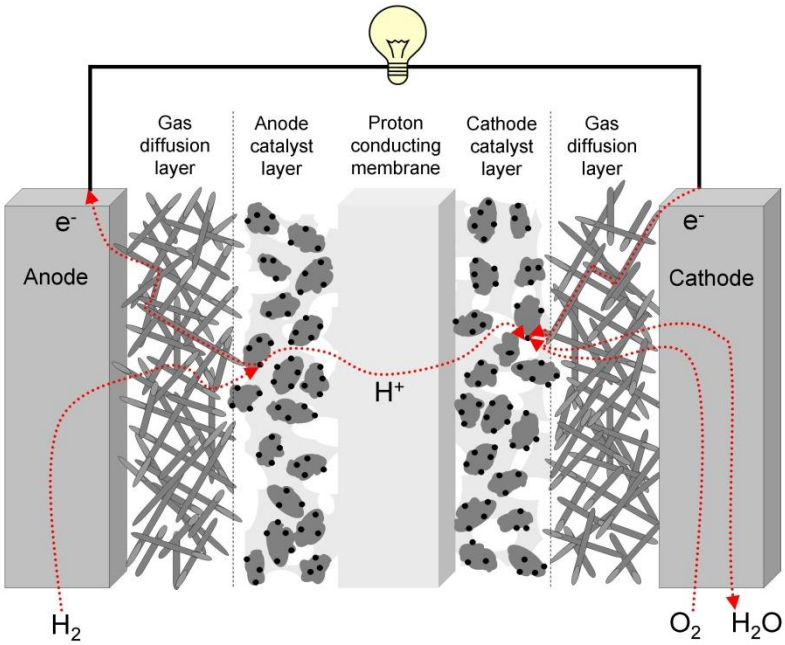


Figure 2: Schéma simplifié d'une pile à combustible PEMFC[6]

2.1.1/ Oxydation du dihydrogène

La réaction se déroulant à l'anode est la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) dont la demi-équation électrochimique est:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^0_{H+/H2}=0\ V_{/ESH} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

Le mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'hydrogène sur le platine fait l'objet de nombreuses études[7,8]. Il existe deux propositions de chemin réactionnel chacun constitué de deux étapes fondamentales. Le premier chemin réactionnel est le mécanisme d'Heyrovsky-Volmer. Le second chemin réactionnel est le mécanisme de Tafel-Volmer. Les étapes de ces chemins sont présentées dans le Tableau 2.

6 A. Pfrang, « Fuel cell testing – Degradation of fuel cells and its impact on fuel cell applications », GIT Laboratory Journal Europe 13, no 3‑4 (2009): 42‑44.
7 O. Antoine et al., « Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC: Particle size and spatial discrete distribution effects », Electrochimica acta 43, no 24 (1998): 3681–3691.
8 J. Vermeijlen, L.J.J. Janssen, et G.J. Visser, « Mechanism of hydrogen oxidation on a platinum-loaded gas diffusion electrode », Journal of applied electrochemistry 27, no 5 (1997): 497–506.

Tableau 2: Etapes des chemins réactionnels proposés pour l'oxydation de l'hydrogène sur le platine

Etape de Tafel :	Etape d'Heyrovsky :
$H_2 + 2Pt \rightarrow 2Pt\text{-}H_{adsorbé}$	$H_2 + Pt \rightarrow Pt\text{-}H_{adsorbé} + H^+ + e^-$
Etape de Volmer :	
$Pt\text{-}H_{adsorbé} \rightarrow Pt + H^+ + e^-$	

La réaction est extrêmement rapide et par conséquent la surtension à l'anode est considérée comme étant négligeable devant celle de la cathode. Une pente de Tafel de 35 mV par décade a été proposée pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur le platine[9].

2.1.2/ Réduction du dioxygène

La réaction se déroulant à la cathode est la réaction d'oxydation de l'oxygène (ORR) dont la demi-équation électrochimique est:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^0_{O2/H2O}=1{,}23\ V_{/ESH} \qquad \textbf{Eq. 2}$$

Le mécanisme réactionnel communément admis est le mécanisme de Damjanovic[10,11,12]. Les étapes fondamentales de ce chemin réactionnel sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3: Chemin réactionnel de la réduction de l'oxygène sur le platine proposé par Damjanovic

Etape d'adsorption :
$O_2 + Pt \rightarrow Pt\text{-}O_{2adsorbé}$
Première étape de transfert de charge* :
$Pt\text{-}O_{2adsorbé} + H^+ + e^- \rightarrow Pt\text{-}O_2H_{adsorbé}$
Etape de dissociation :
$Pt\text{-}O_2H_{adsorbé} + H_2O + 2Pt \rightarrow 3Pt\text{-}OH_{adsorbé}$
Seconde étape de transfert de charge :
$Pt\text{-}OH_{adsorbé} + H^+ + e^- \rightarrow Pt + H_2O$

*** : La première étape de transfert de charge est toujours l'étape limitant la réaction.**

9 K.C. Neyerlin et al., « Study of the exchange current density for the hydrogen oxidation and evolution reactions », Journal of The Electrochemical Society 154, no 7 (2007): B631-B635.
10 A. Damjanovic et V. Brusic, « Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes », Electrochimica Acta 12, no 6 (1967): 615-628.
11 E. Yeager, « Electrocatalysts for O2 reduction », Electrochimica Acta 29, no 11 (1984): 1527-1537.
12 O. Antoine, Y. Bultel, et R. Durand, « Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion® », Journal of Electroanalytical Chemistry 499, no 1 (2001): 85–94.

A haut potentiel d'électrode (U_{cell}>0,8 V), la pente de Tafel est de 60 mV par décade tandis qu'à faible potentiel d'électrode (U_{cell}<0,8 V) la pente de Tafel est de 120 mV par décade[12].

2.2/ Description et fonction des différents composants d'une PEMFC

2.2.1/ Le cœur de pile

L'Assemblage Membrane-Electrode (AME) contient une membrane polymère à la fois conducteur ionique et isolant électronique et sur laquelle sont déposées les électrodes. On y place ensuite les couches de diffusion de gaz pouvant inclure une couche de diffusion microporeuse.

2.2.1.1/ La membrane

Les performances d'une pile à combustible de type PEM dépendent très fortement des propriétés de la membrane. En premier lieu, la membrane doit être un bon conducteur ionique et donc présenter une faible « chute ohmique ». En second lieu, la membrane doit assurer la séparation des réactifs. En effet, il est nécessaire d'empêcher les réactifs de réagir sur la même électrode afin d'assurer l'établissement d'une différence de potentiel aux bornes de chaque cellule. La tenue mécanique doit être suffisamment importante pour que cette séparation reste assurée au cours du temps.

Le polymère le plus utilisé aujourd'hui est le Nafion® qui présente des propriétés particulièrement avantageuses pour l'élaboration de membranes de pile à combustible. Le Nafion® est un ionomère anisotrope qui a la particularité de posséder un squelette hydrophobe à base de polytétrafluroéthylène (PTFE) sur lequel sont greffées des chaines possédant une fonction sulfonâte fortement hydrophile et conférant au polymère de bonnes propriétés de conduction ionique.

Le Nafion® est généralement caractérisé par plusieurs paramètres physicochimiques :

- sa masse équivalente, définie par :

$$m_{eq} = \frac{m_{NAFION}}{n_{SO_3^-}} \qquad \textbf{Eq. 3}$$

  avec m_{eq}, la masse équivalente exprimée en g/eq,

  m_{NAFION}, la masse de Nafion® pesée

  et n_{SO3-}, le nombre de site SO_3^- présent dans la masse pesée.

- son taux d'hydratation défini par :

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{n_{SO_3^-}} \qquad \textbf{Eq. 4}$$

avec n_{H2O} le nombre de molécules d'eau contenues dans la masse de Nafion®. λ s'exprime en nombre de molécules d'eau par site ionique.

- et son épaisseur.

Il existe une nomenclature dans la dénomination des différents types de Nafion® : les deux premiers chiffres XX d'un Nafion® NXXY correspondent à m_{eq}, la masse équivalente, divisé par 100 ; le dernier chiffre Y correspond à l'épaisseur de la membrane sèche exprimée en millionième de pouce (environ 25µm). Ainsi une membrane de Nafion® N212 a une masse équivalente de 2100 g/eq et une épaisseur de 50µm.

Lorsque le polymère est hydraté[13], sa conduction ionique est assurée par des ions oxoniums (H_3O^+). L'ion oxonium a une conductivité importante liée aux propriétés de l'eau et des protons H^+. Un ion oxonium peut transférer rapidement un proton à une molécule d'eau voisine par une réaction acido-basique. Cette propriété lui confère une conductivité particulièrement importante dans les milieux fortement hydratés. Typiquement, le Nafion® en équilibre avec du gaz à 50% d'humidité relative a une conductivité comprise entre 10 et 30 $mS.cm^{-1}$ selon son type.

Lorsqu'il n'est pas hydraté, la conduction ionique est assurée par des protons qui « sautent » d'un site ionique à un autre grâce à des phonons. Cependant, une PEMFC ne peut pas fonctionner avec une membrane dans cette condition car la chute ohmique est trop importante. Les propriétés mécaniques et électriques du Nafion® sont particulièrement influencées par la teneur en eau. Certains phénomènes sont encore mal connus et donc encore particulièrement étudiés.

Sa structure est très complexe et encore sujette à discussion dans un grand nombre de travaux scientifiques. Il est possible de distinguer deux types de modélisation :

- une modélisation lamellaire[14] très peu répandue et qui ne sera donc pas présentée ici,
- une modélisation particulaire bien plus répandue et présentée ici.

Le modèle particulaire a été développé dans les années 80 par Gierke *et al*[15,16,17]. Ce modèle a ensuite été repris et amélioré notamment par Gébel *et al*[18,19,20,21], par Mologin *et al*[22] ainsi que

13 J. Chabe, « Etude des interactions moléculaires polymère-eau lors de l'hydratation de la membrane Nafion, électrolyte de référence de la pile à combustible » (Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008).

14 M.H. Litt, « A Reevaluation of Nafion Morphology », American Chemical. Society Polymer Preprints 38 (1997): 80-81.

par Rubatat *et al*[21,23,24]. Eisenberg *et al*[25,26] ont montré que la structure du Nafion® dépend très fortement de sa masse équivalente. En dessous d'une « concentration critique » en site ionique, il présente une répartition homogène et structurée de ses fonctions hydrophiles regroupées en multiplets de quelques sites ioniques. Au-delà de cette concentration critique en site ionique, c'est-à-dire lorsque la masse équivalente diminue, une partie des sites ioniques se regroupe en clusters tandis que l'autre partie forme des ponts ioniques entre clusters.

Dans les PEMFC, la concentration en sites ioniques est élevée. C'est donc le second cas qui y est généralement rencontré. Cette structure a été fortement étudiée par Gébel *et al*[18~21]. L'eau, qui est un solvant polaire, se place aux environs des sites sulfonâtes du polymère. A mesure que la teneur en eau augmente des petits clusters se développent jusqu'à un seuil critique d'hydratation. Au-delà de ce seuil, une percolation du Nafion® se produit, c'est-à-dire que l'eau, qui se plaçait jusqu'alors dans les clusters, se place également sur les ponts ioniques. Ceci permet de relier les clusters entre eux par des ponts d'eau. Lorsque l'hydratation est poursuivie et que la fraction volumique d'eau dépasse celle du Nafion®, une inversion de structure se produit. Des clusters de Nafion® se forment dans une matrice d'eau liquide. De telles fractions volumiques ne sont obtenues qu'en utilisant un autoclave (outils semblable à une petite enceinte climatique permettant de travailler à des pressions et températures très élevées). Si l'hydratation continue encore, de nouveaux changements de structure

---

15 T.D. Gierke, G.E. Munn, et F.C. Wilson, « The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies », Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition 19, no 11 (1981): 1687‑1704.

16 W.Y. Hsu et T.D. Gierke, « Elastic theory for ionic clustering in perfluorinated ionomers », Macromolecules 15, no 1 (1982): 101‑105.

17 W.Y. Hsu et T.D. Gierke, « Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes », Journal of Membrane Science 13, no 3 (1983): 307-326.

18 B. Loppinet, G. Gebel, et C.E. Williams, « Small-Angle Scattering Study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions », Journal of Physical Chemistry B 101, no 10 (1997): 1884-1892.

19 G. Gebel, « Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution », Polymer 41, no 15 (2000): 5829-5838.

20 G. Gebel et R.B. Moore, « Small-Angle Scattering Study of Short Pendant Chain Perfuorosulfonated Ionomer Membranes », Macromolecules 33, no 13 (2000): 4850-4855.

21 L. Rubatat et al., « Caractérisation de la structure des membranes ionomères (NAFION) par diffusion de rayons X aux petits angles », Journal de Physique IV (Proceedings) 12, no 6 (2002): 9.

22 D.A. Mologin, P.G. Khalatur, et A.R. Khokhlov, « Structural Organization of Water-Containing Nafion: A Cellular-Automaton-Based Simulation », Macromolecular Theory and Simulations 11, no 5 (2002): 587-607.

23 J.-F. Blachot et al., « Anisotropy of structure and transport properties in sulfonated polyimide membranes », Journal of Membrane Science 214, no 1 (2003): 31-42.

24 L. Rubatat et O. Diat, « Stretching Effect on Nafion Fibrillar Nanostructure », Macromolecules 40, no 26 (2007): 9455-9462.

25 A. Eisenberg, « Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach », Macromolecules 3, no 2 (1 mars 1970): 147-154.

26 A. Eisenberg, B. Hird, et R.B. Moore, « A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers », Macromolecules 23, no 18 (1990): 4098-4107.

apparaissent. Il y a tout d'abord, un réseau de bâtonnets de Nafion® reliés entre eux, puis un ensemble de bâtonnets colloïdaux dispersés dans de l'eau liquide.

Les différentes structures sont récapitulées dans la Figure 3 issue des travaux de Gébel[19].

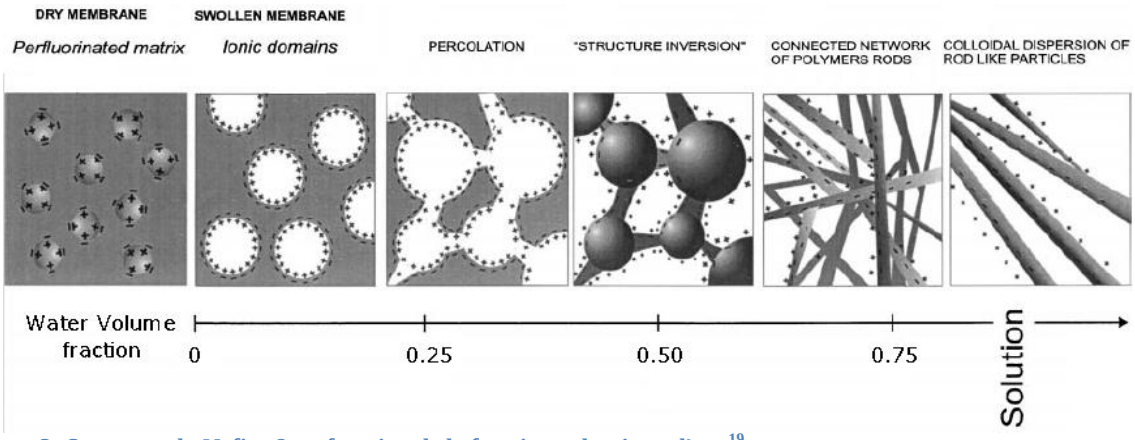


Figure 3: Structure du Nafion® en fonction de la fraction volumique d'eau[19]

2.2.1.2/ Les électrodes

Les électrodes utilisées sont des électrodes volumiques constituées :

- d'électrolyte : le Nafion® qui contient les réactifs,
- de carbone graphite : conducteur électronique,
- de platine : le catalyseur permettant de baisser l'énergie d'activation et d'accélérer les réactions électrochimiques,
- de PTFE : agent hydrophobe[27,28,29] également liant amorphe.

2.2.1.3/ Les couches de diffusion

Les couches de diffusions ont pour rôle d'amener les gaz aux électrodes de manière plus efficace. Elles sont poreuses et constituent généralement un réseau de pores de plus en plus fin reliant les canaux des plaques bipolaires aux couches catalytiques. Ces couches sont réalisées à l'aide de tissus ou de papier de carbone[30,31].

27 G.-G. Park et al., « Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC », Journal of Power Sources 131, no 1-2 (2004): 182-187.
28 S. Park, J.-W. Lee, et B.N. Popov, « Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells », Journal of Power Sources 177, no 2 (2008): 457-463.
29 G. Velayutham et al., « Effect of PTFE Content in Gas Diffusion Media and Microlayer on the Performance of PEMFC Tested under Ambient Pressure », Fuel Cells 7, no 4 (2007): 314–318.
30 J. Ge, A. Higier, et H. Liu, « Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance », Journal of Power Sources 159, no 2 (2006): 922-927.
31 J. Ramousse et al., « Estimation of the effective thermal conductivity of carbon felts used as PEMFC Gas Diffusion Layers », International Journal of Thermal Sciences 47, no 1 (2008): 1-6.

2.2.2/ Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires ont plusieurs fonctions :

- elles assurent la connexion électrique entre deux AME,
- elles assurent l'étanchéité entre les compartiments cathodique et anodique en contact électrique,
- elles permettent de distribuer les gaz sur l'ensemble de la surface active,
- elles permettent la circulation de fluides caloporteurs au sein de la pile et conditionnent la bonne régulation thermique de l'assemblage.

Deux familles de matériaux peuvent être utilisées pour la réalisation des plaques bipolaires[32].

Les matériaux à base de carbone possèdent une valeur de conductivité ($5{,}9.10^6$ S/m) importante ainsi qu'une très bonne stabilité chimique dans le milieu PAC. Ce type de plaque est soit composé de graphite pur soit de composite (mélange de carbone et de polymère). Les canaux servant à convoyer les gaz réactifs ou les canaux dédiés aux échanges de chaleur sont directement gravés sur les plaques de graphite. Les plaques peuvent également être fabriquées par thermocompression, ou par injection dans le cas des composites.

Les plaques bipolaires peuvent également être fabriquées à partir de feuillard métalliques. Bien que moins bon conducteur ($1{,}3 \sim 1{,}4.10^6$ S/m) et moins résistant chimiquement, ces matériaux ont des propriétés mécaniques permettant de réaliser des plaques bipolaires légères par emboutissage à des coûts de fabrication relativement peu élevées.

Le design des plaques est important car il conditionne la distribution des gaz sur les surfaces des électrodes[33], notamment, la forme et le chemin des canaux joue un rôle important en particulier lorsque la pile fonctionne avec des écoulements de gaz diphasiques.

32 A. Hermann, T. Chaudhuri, et P. Spagnol, « Bipolar plates for PEM fuel cells: A review », International Journal of Hydrogen Energy 30, no 12 (2005): 1297-1302.

33 X. Li et I. Sabir, « Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs », International Journal of Hydrogen Energy 30, no 4 (2005): 359-371.

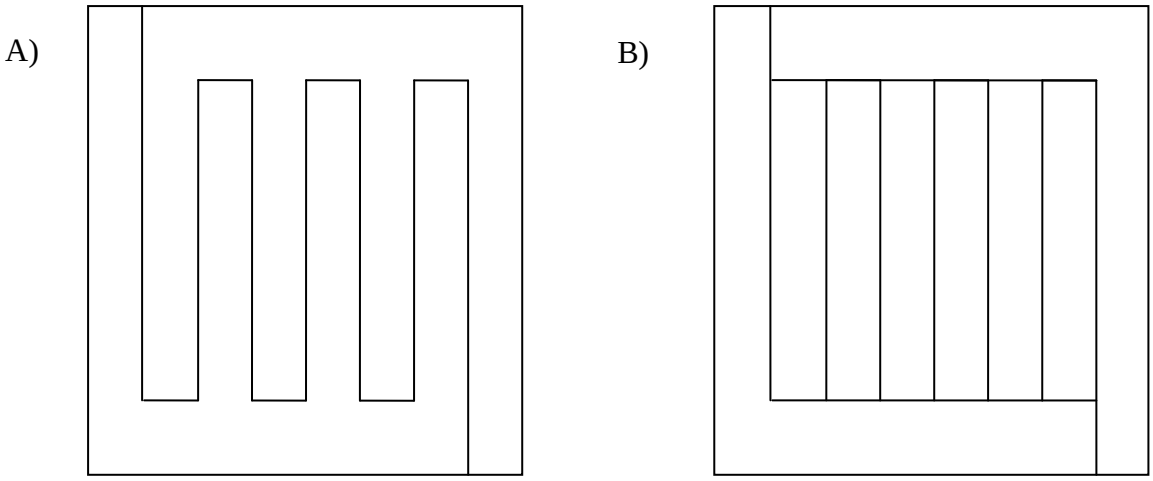


Figure 4: Schéma de plaque bipolaire avec un design de canaux en serpentin (A) et en parallèle (B)

La Figure 4 représente deux designs de canaux différents. Les plaques bipolaires B permettent une distribution plus homogène que les plaques bipolaires A. Dans le cas des plaques bipolaires de type A, le gaz circule dans un unique canal, ce qui est un avantage lorsqu'il faut désengorger une cellule. Il existe une multitude d'autres designs[33], chacun ayant des avantages et des inconvénients différents et permettant une gestion différente de la pile.

2.2.3/ Plaques collectrices de courant, plaque de serrage, tirants, plaques isolantes et joints

Les plaques collectrices de courant servent à collecter le courant aux extrémités de la pile. Il s'agit dans la plupart des cas d'une plaque métallique faite en cuivre pour sa bonne conductivité.

Les autres éléments (joints, tirants, plaques de serrage…) sont essentiels car ils assurent la tenue mécanique et l'étanchéité de la pile. Généralement les tirants sont en acier et sont isolés électriquement afin d'éviter tout court-circuit entre plaques bipolaires.

Lors du serrage, la membrane peut servir de joint et assurer l'étanchéité de la pile. Cependant ce n'est pas toujours le cas. Des joints sont alors ajoutés entre chaque plaque bipolaire afin d'assurer cette fonction primordiale à la sécurité et à l'efficacité du système. Une pile à combustible montée est schématisée avec tous ses composants sur la Figure 5.

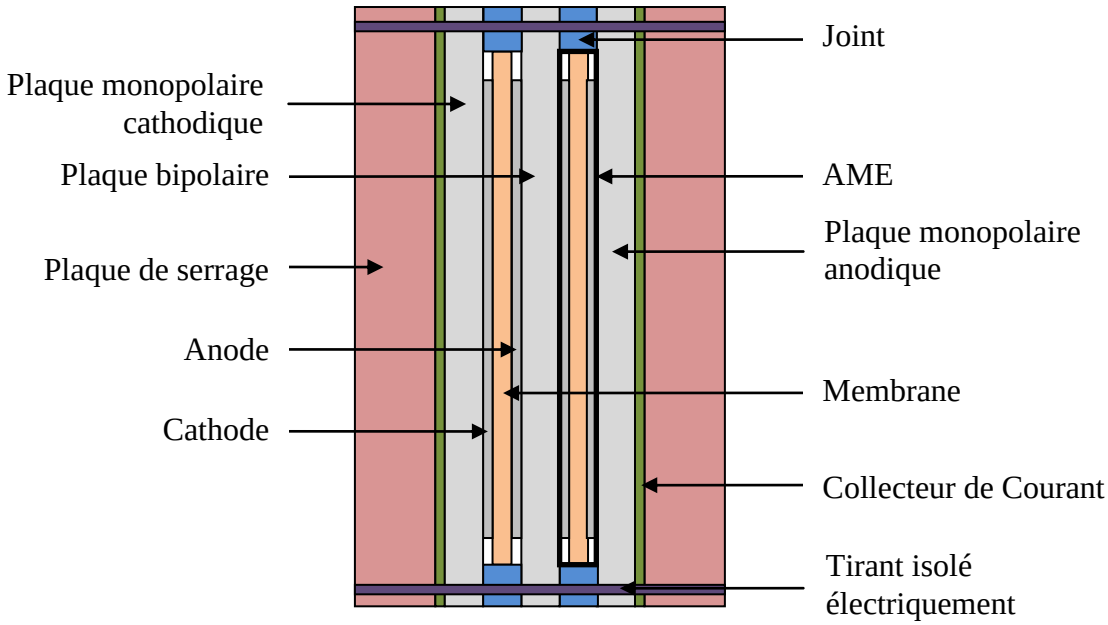


Figure 5: Exemple de montage de PEMFC

La forme et les propriétés mécaniques des plaques de serrage sont essentielles à un bon fonctionnement de la pile. En effet une flèche au niveau des plaques de serrages induit généralement de mauvais contacts électriques qui nuisent aux performances de la pile[34,35,36,37]. La Figure 6 représente un schéma de monocellule avec ce défaut.

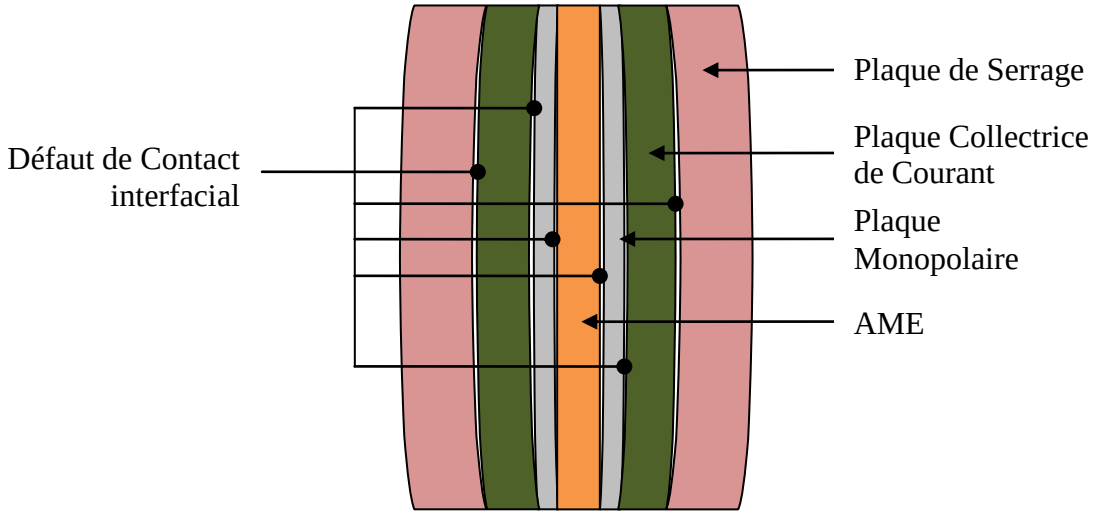


Figure 6: Schéma d'une monocellule dont les plaques de serrages ont une flèche importante

34 C.-Y. Wen, Y.-S. Lin, et C.-H. Lu, « Experimental study of clamping effects on the performances of a single proton exchange membrane fuel cell and a 10-cell stack », Journal of Power Sources 192, no 2 (2009): 475-485.
35 X. Wang, Y. Song, et B. Zhang, « Experimental study on clamping pressure distribution in PEM fuel cells », Journal of Power Sources 179, no 1 (2008): 305-309.
36 R. Montanini, G. Squadrito, et G. Giacoppo, « Measurement of the clamping pressure distribution in polymer electrolyte fuel cells using piezoresistive sensor arrays and digital image correlation techniques », Journal of Power Sources 196, no 20 (2011): 8484-8493.
37 M. Mikkola, T. Tingelof, et J.K. Ihonen, « Modelling compression pressure distribution in fuel cell stacks », Journal of Power Sources 193, no 1 (2009): 269-275.

2.3/ Facteurs influençant les performances et la durabilité

La complexité intrinsèque des piles à combustible les rend sensibles à beaucoup de facteurs. Ces facteurs, tels que la température de fonctionnement, l'hygrométrie des gaz, les stœchiométries ou encore les gaz utilisés (oxygène ou air par exemple) ont une influence directe sur les performances de la pile. Naturellement, les différents constituants vieillissent au cours des différents cycles d'utilisation. La façon dont est utilisée la pile (conditions stationnaires ou de transport) a également un impact sur la durée de vie. À terme, les PEMFC subissent des défaillances. Certaines de ces défaillances seront développées ci-après. Cependant, dans le cas des piles à combustibles à membranes échangeuses de protons basse température, l'eau est un facteur clé conditionnant le bon fonctionnement du système et ses performances.

2.3.1/ Exemples de défaillances

Une défaillance est définie comme suit par la norme NF X 60 – 011[38]:

- « altération ou cessation d'un bien à accomplir sa fonction requise »

En pratique, une défaillance de PEMFC se manifeste par une diminution des performances attendues avec dans certains cas, une impossibilité à fournir la puissance requise, voire, une perte totale de sa fonction. Les dégradations de performances peuvent avoir un caractère réversible ou irréversible. Par exemple, une pile peut se noyer. Il s'agit d'une défaillance réversible. En effet, si la pile est dégorgée, elle est alors de nouveau fonctionnelle. En revanche, lorsqu'une membrane se perce, le fonctionnement de la pile n'est plus possible. Il s'agit donc d'une défaillance extrêmement dangereuse et irréversible pouvant conduire à une explosion du système.

2.3.1.1/ Sous-alimentation en gaz réactifs

Au cours du fonctionnement d'une pile à combustible, un défaut d'approvisionnement ou un incident technique peuvent conduire à une sous-alimentation en gaz réactifs. Dans ces conditions, outre un possible noyage dû aux faibles débits dans ces conditions, une distribution hétérogène des densités de courant est observée. Les zones proches de l'entrée des gaz fonctionneront normalement tandis que celles en sortie, privées de réactifs, verront

38 « norme NF X 60 - 011: Les défaillances » (s. d.).

leurs performances amoindries. Un défaut de réactif peut survenir aussi bien à l'anode qu'à la cathode.

Lorsque le défaut survient à l'anode, le manque d'électrons nécessaires à la réduction de l'oxygène est comblé par une oxydation du support carboné, ce qui se traduit par une corrosion accrue de ce support. Cette corrosion se produit aussi bien à l'anode qu'à la cathode, mais de manière préférentielle à la cathode dont le potentiel est plus élevé que celui de l'anode[39].

Si le défaut de réactif devient trop important, et en particulier si le coefficient stœchiométrique de l'espèce subissant le défaut devient plus petit que 1, alors la cellule est mise en situation de « fuel starvation » ou affamement. Dans ce cas, certaines cellules peuvent subir des inversions locales de courant liées à une force électromotrice inexistante aux endroits où il n'y a pas de gaz réactifs. Ces zones sont alors poussées en « fonctionnement électrolyseur ».

Les dégâts provoqués par cela sont généralement très importants et irréversibles. Les dégâts provoqués par ce type de défaut sont localisés lorsque la défaillance est anodique. En revanche, ils sont plus étendus et globaux lorsqu'elle est cathodique.

Les dégâts sont d'autant plus importants que les défauts de réactifs sont asymétriques.

En outre, le support carboné des électrodes subit une corrosion très rapide et importante qui nuit aux performances de la cellule et réduit considérablement la surface développée de l'électrode ainsi que la surface électro-active de platine disponible

2.3.1.2/ Corrosion du support

La corrosion du support (carbone graphite) est un phénomène lent qui se produit en présence d'eau et d'oxygène. La demi-réaction électrochimique d'oxydation du carbone est la suivante :

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E^0_{CO2/C} = 0{,}21\ V_{/ESH} \qquad \textbf{Eq. 5}$$

Dès que le potentiel d'une électrode se situe entre 0,21 $V_{/ESH}$ et 1,23 $V_{/ESH}$ (demi-réaction de réduction de l'oxygène), la corrosion du support se produit selon l'équation bilan suivante :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \textbf{Eq. 6}$$

La corrosion du support provoque une perte de surface développée. C'est un phénomène beaucoup étudié mais dont les mécanismes sont encore méconnus[40,41,42,43]. La corrosion du

39 J.H. Ohs et al., « Modeling hydrogen starvation conditions in proton-exchange membrane fuel cells », Journal of Power Sources 196, no 1 (2011): 255-263.

40 F. Micoud, « Influence d'un support MOx (M = W, Ti) sur les propriétés électrocatalytiques de nanoparticules de platine » (Institut polythechnique de Grenoble, 2009).

carbone est en partie catalysée par la présence de platine. Elle consomme le carbone du support du catalyseur et produit du CO_2 et, en beaucoup plus faible quantité, du CO qui est un « poison » pour le catalyseur. La consommation de matière facilite le détachement du catalyseur ainsi que la migration du platine.

2.3.1.3/ Dissolution et migration du platine

La migration du platine est un phénomène lent qui survient aux surfaces de chaque électrode et qui existe tant qu'il y a de l'eau. Initialement les particules de platine ont un diamètre de quelques nanomètres afin de développer une importante surface spécifique. En effet, en supposant les particules sphériques, la surface spécifique est donnée par :

$$S_{Pt} = \frac{6}{\rho_{Pt} d} \qquad \textbf{Eq. 7}$$

avec S_{Pt} la surface spécifique exprimée en $cm^2.g^{-1}$ de platine, ρ_{Pt}, la masse volumique du platine en $g.cm^{-3}$, et d, le diamètre des particules en cm. Cette surface spécifique est donc inversement proportionnelle au diamètre des particules.

Au cours du temps, les particules plus importantes absorbent les plus petites. Ce phénomène, représenté sur la Figure 7, est connu sous le nom de maturation d'Ostwald[42] et provoque une forte diminution de la surface réactionnelle de platine.

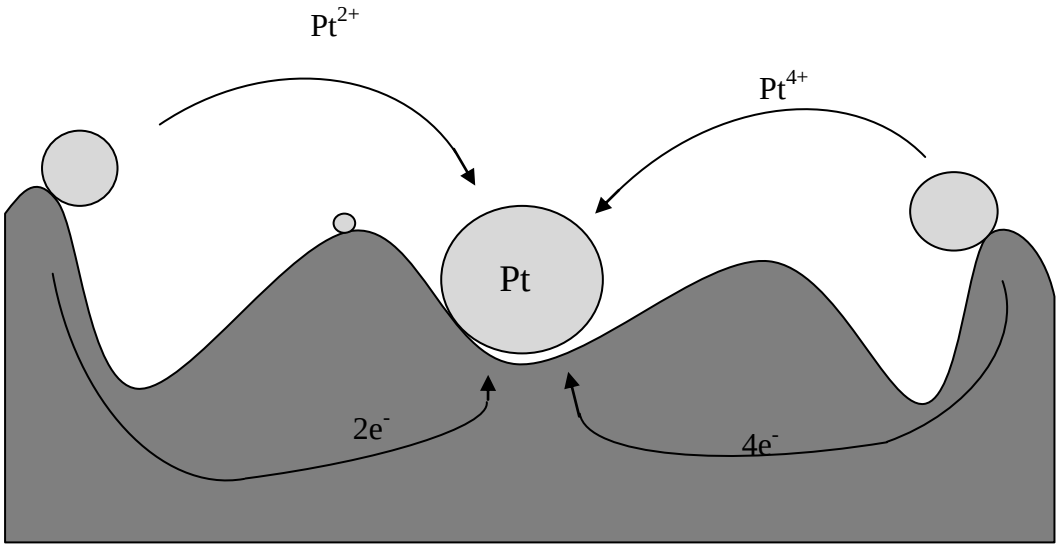


Figure 7: Schéma représentant la maturation d'Ostwald

41 L.M. Roen, C.H. Paik, et T.D. Jarvi, « Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes », Electrochemical and Solid-State Letters 7, no 1 (2004): A19-A22.
42 A.V. Virkar et Y. Zhou, « Mechanism of Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells », Journal of The Electrochemical Society 154, no 6 (2007): B540-B547.
43 E. Guilminot et al., « Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation I. Platinum Dissolution and Redistribution within the MEA », Journal of The Electrochemical Society 154, no 11 (2007): B1106-B1114.

Si S_{Pt} diminue, les performances électriques s'en trouvent amoindries. Si la migration du platine s'effectue de manière hétérogène, le fonctionnement de la pile le devient également. De fortes hétérogénéités des densités de courant, d'hydratation et de température apparaissent alors et accélèrent le vieillissement du cœur de pile.

2.3.1.4/ Amincissement et perçage de l'AME

L'amincissement de la membrane est un phénomène de vieillissement mécanique (lié au gonflement et dégonflement du Nafion® par modification de sa teneur en eau) et chimique (attaques chimiques par le dioxygène très réactif) qui conduit à l'augmentation de la perméabilité de la membrane et donc contribue à la diminution de la différence de potentiel entre les deux électrodes du fait de l'établissement de potentiels mixtes à l'anode et à la cathode. Dans cet état mécaniquement affaibli, si une différence de pression entre les deux compartiments gaz est trop importante, la membrane peut se percer, ce qui rend la pile totalement inutilisable.

2.3.1.5/ Empoisonnement

Suivant les gaz réactifs utilisés des traces d'impuretés ou de polluants peuvent être présents. L'empoisonnement est surtout lié à la présence d'oxydes de carbone[44,45,46,47] (particulièrement du CO, mais aussi du CO_2) au-delà de 10 ppm[48], de sulfure d'hydrogène[49] (H_2S) au-delà de 0,01 ppm ainsi qu'à la présence d'oxydes d'azote[50] (NO_x) et de dioxyde de soufre[50] (SO_2) nocifs à moins de 1 ppm. En présence de ces polluants, il y a une adsorption compétitive avec les réactifs ce qui induit une diminution des performances de la pile ayant pour origine l'occupation des sites réactionnels par des réactifs concurrents (les poisons). Ceci conduit généralement à un potentiel mixte cathodique plus bas et à un potentiel mixte anodique plus haut et donc à une tension de cellule beaucoup moins importante.

---

44 J.J. Baschuk et X. Li, « Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells », International Journal of Energy Research 25, no 8 (2001): 695–713.
45 G.A. Camara et al., « The CO Poisoning Mechanism of the Hydrogen Oxidation Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells », Journal of The Electrochemical Society 149, no 6 (2002): A748-A753.
46 G.J.M. Janssen, « Modelling study of CO2 poisoning on PEMFC anodes », Journal of Power Sources 136, no 1 (2004): 45-54.
47 C.G. Farrell, C.L. Gardner, et M. Ternan, « Experimental and modelling studies of CO poisoning in PEM fuel cells », Journal of Power Sources 171, no 2 (2007): 282-293.
48 « Mémento de l'Hydrogène : FICHE 5.2.2: La pile PEMFC » (2012).
49 I. Urdampilleta et al., « PEMFC Poisoning with H2S: Dependence on Operating Conditions », ECS Transactions 11, no 1 (2007): 831-842.
50 F. Jing et al., « The effect of ambient contamination on PEMFC performance », Journal of Power Sources 166, no 1 (2007): 172-176.

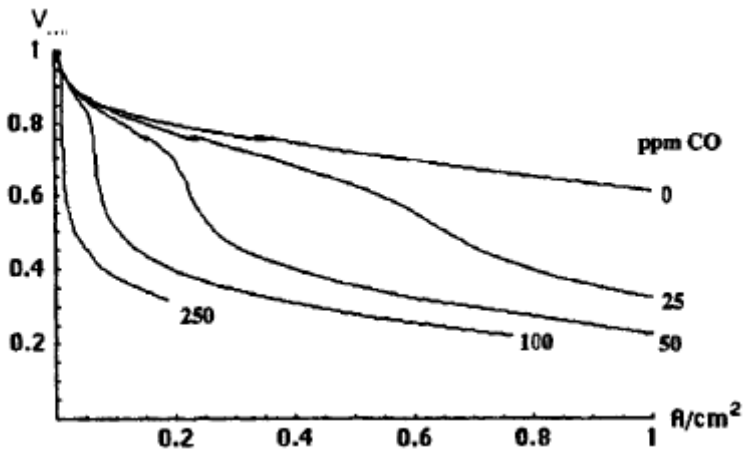


Figure 8: Effet du monoxyde de carbone sur les performances d'une PEMFC issue de la source [44]

L'électrode la plus sensible est l'anode. En effet, l'adsorption des polluants commence à des potentiels plus faibles que celle de l'hydrogène. Il faut donc qu'un polluant soit oxydé pour libérer un site réactionnel avant que l'adsorption dissociative de l'hydrogène puisse s'effectuer. La cathode ayant un potentiel plus élevé, les polluants sont oxydés rapidement. L'empoisonnement est réversible (notamment l'empoisonnement au CO) lorsqu'il n'y a pas de peroxydes radicaux libres très corrosifs. Cependant en pratique, appliquer les conditions permettant le nettoyage des surfaces actives sur un système n'est pas toujours facile.

2.3.1.6/ Perte d'hydrophobicité

Les couches de diffusion de gaz contiennent un agent hydrophobe, généralement du PTFE[27,28,29] pour faciliter l'évacuation de l'eau produite par la réaction. Au cours du fonctionnement de la pile et en particulier en présence d'eau qui emporte avec elle l'agent hydrophobe, ce caractère hydrophobe diminue. Lorsque cette perte d'hydrophobicité devient importante, l'eau qui est moins bien évacuée va avoir tendance à s'accumuler ce qui provoque l'apparition de noyage.

2.3.2/ Gestion de l'eau

Les piles étudiées dans ces travaux sont des PEMFC fonctionnant à basse température. Dans ces conditions, l'eau présente dans la pile a un impact particulièrement important. En effet, l'eau, produite par la réaction, doit être évacuée. Cependant, elle est nécessaire au bon fonctionnement de l'empilement. En particulier, les membranes nécessitent d'être hydratées afin d'avoir une conductivité ionique suffisante pour permettre la migration des protons de l'anode vers la cathode. La gestion de l'eau au sein d'une pile est donc rendue particulièrement difficile du fait de la nécessité d'évacuer un produit de réaction tout en en

laissant suffisamment pour conserver des performances optimales. La Figure 9 représente un schéma des différents mouvements d'eau au sein d'une cellule de pile à combustible de type PEMFC.

L'eau est créée au sein de la couche active cathodique proportionnellement au courant demandé selon l'équation de Faraday :

$$F_{H_2O}(mol/s) = \frac{I}{n_e.96500} \qquad \textbf{Eq. 8}$$

Le gradient de concentration de part et d'autre de la membrane engendre un transport d'eau par diffusion au travers de celle-ci généralement de la cathode vers l'anode. Par ailleurs, les protons produits lors de la réaction d'oxydation de l'hydrogène et se déplaçant de l'anode vers la cathode pour y être consommé lors de la réaction de réduction de l'oxygène, entraînent avec eux une sphère de solvatation. Ce phénomène, appelé électro-osmose, entraine lui aussi un transport d'eau de l'anode vers la cathode. De plus, un flux d'eau peut être injecté en entrée de pile avec les gaz afin d'hydrater les membranes, en particulier dans le cas où on utilise de l'air comme gaz réactif à la cathode. Enfin, l'eau est évacuée, sous forme vapeur et/ou sous forme liquide, en sortie de pile.

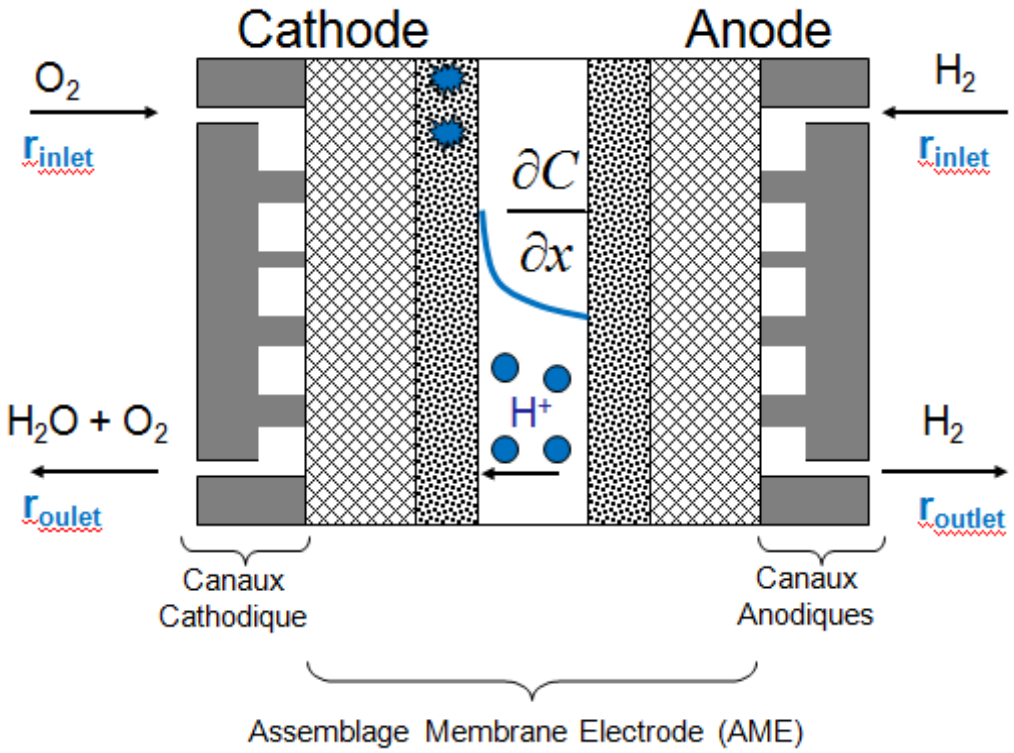


Figure 9: Schéma représentant les différents mouvements d'eau au sein d'une cellule de pile à combustible

Une mauvaise gestion de l'eau peut conduire à une accumulation d'eau à plusieurs niveaux :

- dans les couches actives,

- dans la porosité des couches de diffusion,
- dans les canaux.

Cette accumulation provoque à la longue, un noyage de la pile. En revanche, une mauvaise gestion de l'eau peut également conduire à une insuffisance d'eau dans les membranes. Il s'agit alors d'un assèchement.

2.3.2.1/ Noyage

Un noyage se produit dans une pile lorsqu'une quantité importante d'eau s'accumule au sein d'une ou de plusieurs cellules. L'eau peut s'accumuler à différents niveaux :

- dans les canaux d'amenée des gaz entrainant ainsi des problèmes d'écoulement et l'augmentation des pertes de charge provoquée par le déplacement d'importants bouchons d'eau liquide,
- dans la porosité des couches de diffusion ou des couches actives. La présence d'eau liquide dans ces couches limite l'accessibilité des gaz réactifs et provoque une chute de la tension de pile.

Afin de prévenir un noyage, différentes actions sont possibles :

- augmenter le débit de balayage des gaz,
- diminuer le courant demandé à la pile,
- diminuer l'hygrométrie des gaz en entrée de pile.

Lorsqu'un empilement est fortement noyé, il est nécessaire de purger le système. Il n'est cependant pas toujours aisé de purger correctement une pile à combustible, en particulier lorsqu'il s'agit d'un stack contenant un grand nombre de cellules. Il est d'autant plus difficile de purger un stack que le nombre de cellules impactées par le noyage est faible. Durant la purge, des effets indésirables peuvent survenir localement (présence de forte pertes de charge, assèchement de cellules non noyées).

Le noyage survient surtout dans les systèmes H_2/O_2. En effet, la forte réactivité du dioxygène pur permet souvent de réduire les coefficients de sur-stœchiométries. Dans ces systèmes, il est très courant d'avoir un écoulement diphasique en sortie des canaux de gaz avec une phase d'eau liquide et une phase gazeuse contenant l'excédent de réactifs et de la vapeur d'eau.

2.3.2.2/ Assèchement

Un assèchement se produit lorsque l'hydratation des membranes devient insuffisante pour assurer une bonne conductivité ionique. Elle s'accompagne d'une très forte augmentation de

la chute ohmique et donc d'une diminution de la différence de potentiel aux bornes des cellules.

Pour réduire un assèchement, les actions possibles afin de réhydrater la membrane sont :

- diminuer le débit de balayage des gaz,
- augmenter (si possible) le courant sans descendre trop bas en tension (ce qui conduirait à d'autres dégradations liées à l'activation de réactions électrochimiques parasites),
- augmenter l'hygrométrie des gaz en entrée de pile.

L'assèchement survient plus généralement dans les systèmes H_2/air. En effet, les débits de gaz de ces systèmes sont plus importants du fait de la présence d'azote dans le gaz cathodique. Si les gaz ne sont pas hydratés en entrée de pile, celle-ci va s'assécher très rapidement. Couplé à une température élevée, un assèchement peut, dans ces conditions, survenir en quelques secondes seulement et provoquer un arrêt de la pile.

3/ Mesures pour le diagnostic des piles à combustible

3.1/ Définition d'un diagnostic

Le diagnostic consiste à identifier précisément la nature ainsi que la ou les sources de défauts affectant un système[51]. Dans le cadre d'une utilisation industrielle d'une pile à combustible, il est nécessaire de diagnostiquer le plus rapidement possible ces dysfonctionnements et d'y remédier afin de garantir l'usage et l'intégrité de l'objet pour l'utilisateur.

D'une manière générale, l'identification des défaillances se fait par rapport à un fonctionnement « normal » défini au préalable par un ensemble de critères de fonctionnement. La connaissance de ces critères permet d'établir des indicateurs qui nous renseignent sur la « normalité » du fonctionnement.

Les outils de diagnostic permettent d'observer le comportement d'un système sous différents points de vue. Concernant les piles à combustible, plusieurs types d'outils de diagnostic peuvent être distingués :

- des outils de diagnostic basés sur des méthodes électrochimiques :
    - Courbe de polarisation
    - Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE)
    - Voltampérométrie cyclique

51 D. Hissel, A. Hernandez, et R. Outib, « Techniques de l'Ingénieur : Méthodes de diagnostic de systèmes multiphysiques (S7219) » (2008).

- Interruption de courant
- Bruit Électrochimique
- …

- des outils diagnostic basés sur des méthodes non électrochimiques :
  - Perte de charge,
  - Résonnance Magnétique Nucléaire (RMN)
  - Microscope Electronique à Balayage (MEB)
  - Mesures Magnétiques
  - Carte d'Acquisition de Densités de Courant (S++)
  - Émission Acoustique (EA)
  - …

Certains de ces outils sont utilisés au cours du fonctionnement du système (SIE, EA…) tandis que d'autres sont utilisés dans le cadre d'études *post mortem* (MEB, RMN…). Par rapport à un fonctionnement donné, certains outils peuvent être considérés comme étant intrusif ou perturbants (S++) tandis que d'autres ne le sont pas (EA).

3.2/ Méthodes de mesures

Le diagnostic d'un système passe impérativement par un système de mesure permettant d'obtenir des informations sur le fonctionnement de ce système. Il est nécessaire de caractériser le fonctionnement « normal » de l'objet étudié par un ensemble de critères puis, de comparer ces critères de fonctionnement à ceux d'un fonctionnement inhabituel ou en conditions de fonctionnement dégradées telles qu'un noyage, un assèchement, un empoisonnement etc. Il existe de nombreux moyens de mesures dont une partie est présentée ci-après. Il convient cependant de préciser que les outils de mesure présentés ici ne conviennent pas nécessairement à l'étude de la gestion de l'eau dans les PEMFC.

3.2.1/ Courbe de polarisation

La courbe de polarisation est la courbe représentant l'évolution de la tension aux bornes du générateur en fonction du courant le traversant et permet donc d'évaluer les performances globales de l'empilement. La tension de la cellule obéit à l'équation :

$$U_{cell} = E^{+} - E^{-} + \eta_c(I) - \eta_a(I) - R_{\text{int}} I \qquad \textbf{Eq. 9}$$

avec E^{+} le potentiel thermodynamique de la réaction se déroulant à l'électrode positive, E^{-} le potentiel thermodynamique de la réaction de l'électrode négative, η_c (négative) la surtension

cathodique, η_a (positive) la surtension anodique, R_{int} la résistance interne et I et U_{cell}, le courant et la tension de la cellule.

Ces courbes sont utilisées dans la littérature pour quantifier l'impact de différents paramètres (température, pression,..) sur les performances de la pile[52] ainsi que l'évolution des ces performances au cours du temps[53,54].

3.2.2/ Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été inventé par Oliver Heaviside alors qu'il travaillait sur le développement de la télégraphie dans les années 1880 à 1900[55]. En électrochimie linéaire ainsi qu'en électricité linéaire, la réponse en tension d'une excitation sinusoïdale en courant est une sinusoïde. Il est alors possible de déterminer une impédance complexe définie par :

$$U(\omega) = Z(\omega).I(\omega) \qquad \textbf{Eq. 10}$$

où $U(\omega)$ est une fonction sinusoïdale de la tension et $I(\omega)$ est une fonction sinusoïdale du courant, dépendant de la pulsation ω. La détermination de $Z(\omega)$ pour un ensemble de fréquence est appelée spectre d'impédance dont une des représentations classiques est le diagramme de Nyquist (Figure 10).

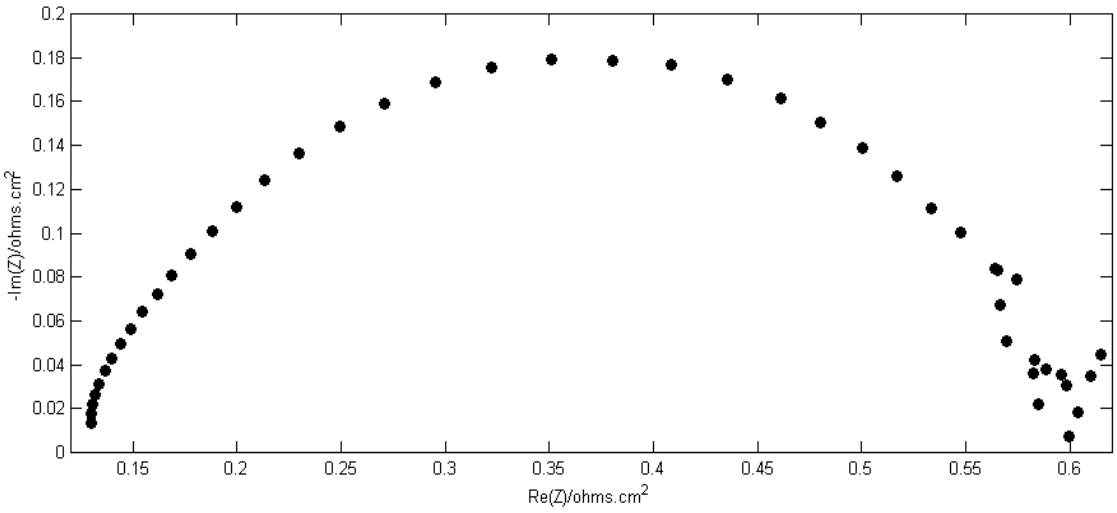


Figure 10: Exemple de diagramme de Nyquist

52 M.G. Santarelli, M.F. Torchio, et P. Cochis, « Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature », Journal of Power Sources 159, no 2 (2006): 824-835.

53 F. Harel et al., « PEMFC Durability Test under Specific Dynamic Current Solicitation, Linked to a Vehicle Road Cycle », Fuel Cells 7, no 2 (2007): 142–152.

54 F.-B. Weng, C.-Y. Hsu, et C.-W. Li, « Experimental investigation of PEM fuel cell aging under current cycling using segmented fuel cell », International Journal of Hydrogen Energy 35, no 8 (2010): 3664-3675.

55 D.D. Macdonald, « Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy », Electrochimica Acta 51, no 8-9 (2006): 1376-1388.

La spectroscopie d'impédance est largement utilisée pour comprendre le comportement global des piles à combustible[56] d'un point de vue purement cinétique, que ce soit pour étudier l'un des composants de la pile, ou encore l'influence d'un empoisonnement, du vieillissement, d'un noyage ou d'un assèchement ou autre défaut. Il a été montré que la SIE est un puissant outil de diagnostic expérimental *in situ* permettant d'étudier des processus complexes se produisant au sein des PEMFC[57]. La SIE a également été utilisée pour étudier des processus intra-électrodes (électrodes poreuses, électrodes à diffusion de gaz) dans des demi-piles[58] comme dans des piles à combustible[59] complètes. Des modèles physiques[60] et empiriques[61] ont été développés pour interpréter les résultats expérimentaux. Globalement, les spectres d'impédance expérimentaux présentent un ou deux demi-cercles biaisés liés au transport de matière et au transfert de charges des réactions électrochimiques se produisant dans l'empilement. Pour le diagnostic de pile à combustible, ce sont les mesures d'impédance AC qui ont plutôt été utilisées pour déterminer la résistance interne des systèmes.

3.2.3/ Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une technique consistant à imposer un balayage linéaire et cyclique en potentiel et à mesurer le courant résultant. Elle permet de caractériser des paramètres comme la perméation[62] ou les surfaces actives de platine développées au sein des électrodes[63,64,65,66]. Cette technique permet également de mesurer les capacités de double couche des électrodes.

---

56 X. Yuan et al., « AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review », International Journal of Hydrogen Energy 32, no 17 (2007): 4365-4380.
57 Y. Bultel et al., « Investigation of mass transport in gas diffusion layer at the air cathode of a PEMFC », Electrochimica Acta 51, no 3 (2005): 474-488.
58 V.A Paganin et al., « Modelisticinterpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell », Electrochimica Acta 43, no 24 (1998): 3761-3766.
59 N. Fouquet et al., « Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements », Journal of Power Sources 159, no 2 (2006): 905-913.
60 M. Eikerling et A.A. Kornyshev, « Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells », Journal of Electroanalytical Chemistry 475, no 2 (1999): 107-123.
61 N. Wagner, « Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy », Journal of Applied Electrochemistry 32, no 8 (2002): 859-863.
62 P. Costamagna et al., « Nafion® 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100 °C », Electrochimica Acta 47, no 7 (2002): 1023-1033.
63 A. Taniguchi et al., « Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation », Journal of Power Sources 130, no 1-2 (2004): 42-49.
64 V. Ramani, H.R. Kunz, et J.M. Fenton, « Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation », Journal of Membrane Science 232, no 1-2 (2004): 31-44.
65 R. Mohtadi, W.-K. Lee, et J.W. Van Zee, « The effect of temperature on the adsorption rate of hydrogen sulfide on Pt anodes in a PEMFC », Applied Catalysis B: Environmental 56, no 1-2 (2005): 37-42.
66 P. Mani, R. Srivastava, et P. Strasser, « Dealloyed Pt–Cu Core–Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes », The Journal of Physical Chemistry C 112, no 7 (2008): 2770-2778.

3.2.4/ Interruption de courant

L'interruption de courant est une technique qui consiste à interrompre brusquement le courant demandé à une pile et à enregistrer la réponse en tension de la pile. Elle est moins lourde en équipement que la spectroscopie d'impédance et facile à mettre en place. En revanche elle est moins précise[67]. Elle sert principalement à déterminer des conductivités[68,69] (ou des résistances de membranes) en mesurant la chute ohmique.

3.2.5/ Pertes de Charge

Un fluide circulant dans un réseau de distribution subit une perte de charge qui dépend des singularités auxquelles il est confronté. Dans une PEMFC, les pertes de charges pour un débit donné de gaz sont reliées :

- A la forme des canaux (longueur des canaux, présence de singularités) et à la structure des électrodes (couches de diffusion plus couche active),
- à la présence d'eau liquide pouvant soit boucher une partie des canaux soit engorger la couche de diffusion.

L'étude des pertes de charge permet d'obtenir des informations sur les conditions de circulation des gaz dans la pile[70,71,72]. L'évolution des pertes de charges est liée majoritairement à la présence d'eau liquide dans les canaux. Cependant la présence d'eau liquide dans les canaux a un impact sur les couches de diffusion de gaz (GDL) et la membrane[73].

En théorie, cette technique de diagnostic permet de déterminer si une pile est noyée ou non. Cependant, si c'est possible dans le cas d'une monocellule, le cas d'un stack est plus problématique. En effet, les gaz réactifs sont distribués en parallèle dans les cellules. La perte de charge observée est donc nécessairement globale. Si une seule cellule est engorgée, les gaz

67 M.A. Rubio, A. Urquia, et S. Dormido, « Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption », Journal of Power Sources 171, no 2 (2007): 670-677.
68 A. Fischer, J. Jindra, et H. Wendt, « Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells », Journal of applied electrochemistry 28, no 3 (1998): 277–282.
69 T. Mennola et al., « Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack », Journal of Power Sources 112, no 1 (2002): 261-272.
70 F. Barbir, PEM fuel cells: theory and practice (Academic Press, 2005).
71 P. Rodatz et al., « Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions », Journal of Power Sources 128, no 2 (2004): 208-217.
72 N.Y. Steiner et al., « A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization », Journal of Power Sources 183, no 1 (2008): 260-274.
73 F. Barbir, H. Gorgun, et X. Wang, « Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells », Journal of Power Sources 141, no 1 (2005): 96-101.

réactifs n'y circuleront plus mais ne seront pas bloqués pour autant et continueront à alimenter les autres cellules.

Un noyage localisé n'est donc pas toujours observable par cette méthode. Ceci est d'autant plus vrai que le nombre de cellules de l'empilement est grand. La technique sert donc principalement à déterminer l'état global d'un stack et à en valider les performances.

3.2.6/ Mesures de densité de courant par voie magnétique

Comme tout système électrique, une pile à combustible en fonctionnement génère des ondes électromagnétiques autour d'elle. Ces ondes peuvent être mesurées et quantifiées dans le but d'obtenir des densités de courant au sein d'une pile à combustible. Cette technique expérimentale a été particulièrement étudiée dans le cadre des travaux de thèse de Mathieu Le Ny[74], et permettent de cartographier précisément des densités de courant au cours du fonctionnement d'un stack PEMFC.

3.2.7/ Méthodes Acoustiques

Les méthodes de diagnostics acoustiques existent depuis longtemps. Elles se sont surtout développées dans le domaine médical (échographie, stéthoscope…) et dans le domaine militaire (Radars). L'acoustique est largement utilisée en ingénierie civile (amphithéâtres, cinémas…) et en conception de matériaux acoustiques (revêtements isolants, design absorbant les ondes sonores…).

Les équations générales de l'acoustique[75,76] permettent de décrire précisément les phénomènes de propagation acoustique dans les fluides[77] et les solides[78]. Elles permettent également de développer des techniques de mesures de propriétés acoustiques[79]. Cependant, les travaux présentés dans cette thèse sur la propagation acoustique correspondent à une première approche et seuls les éléments nécessaires à la compréhension des résultats préliminaires obtenus seront présentés ici.

Chaque matériau est défini par une impédance acoustique spécifique qui est locale. Elle lie en un point au sein d'un matériau, la pression exercée sur la matière et le déplacement de la

74 M. Le Ny, « Diagnostic non invasif de pile à combustible par mesure du champ magnétique proche » (Université de Grenoble, 2012).
75 E. Dieulesaint et D. Royer, « Techniques de l'Ingénieur : Acoustique - Équations générales (AF3810) » (2000).
76 J. Jouhaneau, « Techniques de l'Ingénieur : Propagation des ondes acoustiques (TE5130) » (2001).
77 E. Dieulesaint et D. Royer, « Techniques de l'Ingénieur : Acoustique - Propagation dans un fluide (AF3812) » (2001).
78 E. Dieulesaint et D. Royer, « Techniques de l'Ingénieur : Acoustique - Propagation dans un solide (AF3814) » (2001).
79 M. Henry et al., « Techniques de l'Ingénieur : Mesure des propriétés acoustiques des matériaux poreux (R6120) » (2003).

matière. Cette impédance, exprimée en kg.s^{-1}.m^{-2}, est égale au produit de la masse volumique du matériau et de la vitesse du son en son sein[80].

$$Z_{acoustique} = \rho c_{son} \qquad \textbf{Eq. 11}$$

La célérité du son dans un fluide, exprimée en m.s^{-1}, peut être approximée par la relation suivante :

$$c_{son} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \qquad \textbf{Eq. 12}$$

Un changement important d'impédance acoustique entre deux milieux, qui peuvent ou non avoir la même phase, va provoquer une réflexion d'onde et une réfraction d'onde. C'est-à-dire que lorsqu'une onde arrive à une interface, une partie de l'onde incidente est réfractée et une autre partie est réfléchie. Les parts d'énergies contenues dans chacune des ondes résultantes dépendent du type d'onde incidente et des impédances des deux milieux de part et d'autre de l'interface : si les impédances acoustiques sont très différentes alors la plupart de l'énergie sera réfléchie. Dans le cas contraire, la plupart de l'énergie sera réfractée.

Dans la plupart des applications usuelles des coefficients de transmission *T* et de réflexion *R* peuvent être définis grâce aux impédances caractéristiques des milieux de propagation de part et d'autre de l'interface[77] tels que :

$$R = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2 \qquad \textbf{Eq. 13}$$

et

$$T = \frac{4 Z_1 Z_2}{(Z_1 + Z_2)^2} \qquad \textbf{Eq. 14}$$

Le Tableau 4 récapitule des données physiques (masses volumiques, masses molaires, célérité du son et coefficient isentropique pour les fluides) ainsi que l'impédance acoustique pour différents matériaux constituant les piles à combustible.

Les impédances acoustiques sont dites adaptées (à la transmission des ondes) lorsque le rapport des impédances est proche de 1. A l'inverse, lorsqu'il est proche de 0 ou de l'infini, les ondes mécaniques ne se transmettent pas et sont réfléchies.

Les données du Tableau 4 montrent clairement que les différentes interfaces qui seront rencontrées au sein d'une pile à combustible seront particulièrement réfléchissantes et que par

80 C. Petrier, N. Gondrexon, et P. Boldo, « Techniques de l'Ingénieur : Ultrasons et sonochimie (AF6310) » (2008).

conséquent l'ensemble sera particulièrement absorbant. Ceci reste cependant une généralité en ce qui concerne les matériaux poreux comme les GDL.

Tableau 4: caractéristiques physiques et acoustiques des matériaux

Matériau	m_V (kg/m^3)	M (kg/mol)	célérité du son (m/s)	T (°C)	γ	Z_c (kg.s^{-1}.m^{-2})
H_2O liquide	1000	0,018	1500	20	N/A	150*10^4
H_2	0,1022	0,002	1433	80	1,4	147
N_2	1,4311	0,028	383	80	1,4	548
O_2	1,6355	0,032	358	80	1,4	586
air	1,4720	0,0288	378	80	1,4	556
H_2O gaz	0,9200	0,018	466	80	1,33	428
Carbone	3150	0,012	18350	20	N/A	578*10^5
Acier*	7800	0,0556	5800	20	N/A	452*10^5

*** : La masse volumique de l'acier dépend grandement de son type. Par soucis de simplification, les données du fer ont été utilisées.**

Basés sur ces mécanismes de propagation, différentes méthodes acoustiques de diagnostic ont été développées dont trois (l'émission acoustique, les acousto-ultrasons et les ultrasons) seront décrites dans les paragraphes suivants.

3.2.7.1/ L'émission acoustique

Cette technique est présentée en premier lieu car sa compréhension est indispensable à la compréhension des autres méthodes de diagnostic par voie acoustique. D'autre part, c'est la première méthode acoustique à avoir été testée sur les piles à combustible. Elle a principalement servi lors d'études des SOFC pour l'étude de phénomènes électrochimiques[81] (réduction et réoxydation d'anodes) et thermo mécaniques[82,83,84].

81 J. Malzbender, E. Wessel, et R.W. Steinbrech, « Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells », Solid State Ionics 176, no 29-30 (2005): 2201-2203.
82 S. Loopez et al., « Mechanical Performance of 3Y-TZP/Ni Composites: Tensile, Bending, and Uniaxial Fatigue Tests », Journal of Materials Research 17, no 07 (2002): 1592-1600.
83 K. Fukui et al., « Combining Burst Extraction Method and Sequence-Based SOM for Evaluation of Fracture Dynamics in Solid Oxide Fuel Cell », in 19th IEEE International Conference on Tools with Artificial Intelligence, 2007. ICTAI 2007, vol. 2, 2007, 193 -196.
84 J. Malzbender et R.W. Steinbrech, « Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells », Journal of Power Sources 173, no 1 (2007): 60-67.

Cependant elle a aussi fait l'objet d'études sur les PEMFC, notamment lors de la thèse de Benoit LEGROS[85,86,87].

Des matériaux qui se transforment émettent spontanément de l'énergie sous forme d'une onde élastique. Cette transformation peut être mécanique (déformation, écrouissage, compression, flexion etc.) ou chimique (corrosion, dépôt, attaque chimique etc.). En se libérant, l'énergie émise fait vibrer des atomes à proximité de la source de l'émission. De cela, nait une onde qui se propage depuis le cœur du matériau jusqu'à la surface. L'onde élastique peut alors être mesurée par un capteur piézoélectrique dont la particularité est de transformer une ondulation mécanique en ondulation électrique. Ces ondes sont appelées « événement d'émission acoustique » ou plus simplement « émission acoustique » (EA). Plus tard, la technique de diagnostic en elle-même a été nommée ainsi.

Les EA mesurées peuvent être analysées par informatique. Des sources d'émission acoustique différentes vont émettre des ondes particulières qui vont être caractérisées par des paramètres différents qui seront précisés dans le chapitre II.

L'émission acoustique est donc une technique passive d'écoute de l'activité acoustique d'un matériau ou d'un système. Elle permet de suivre des altérations physico-chimiques comme la corrosion mais aussi des altérations mécaniques comme la propagation de fissures, des ruptures.

3.2.7.2/ Acousto-ultrason

Les acousto-ultrasons sont également des ondes élastiques qui se propagent dans les matériaux. La différence entre l'émission acoustique et les acousto-ultrasons est que ces derniers ne sont pas émis spontanément par le matériau ou le système étudié. Ce sont des ondes envoyées par un émetteur piézoélectrique. Elles constituent donc une méthode active d'observation et de diagnostic de système. En effet, le principe de la technique est d'émettre un signal et d'observer l'évolution de la transformation de ce signal au cours du temps ou par rapport à un changement de conditions de fonctionnement du système.

L'émission acoustique et les acousto-ultrasons se situent dans le même domaine de fréquences ultrasoniques (de 20kHz à 2MHz). Par conséquent, le système d'acquisition permettant d'acquérir l'émission acoustique permet également d'acquérir les acousto-ultrasons.

---

85 B. Legros, « Contribution à la gestion de l'eau dans les piles à combustible basse température par émission acoustique et bruit électrochimique » (Université de Grenoble, s. d.).

86 B. Legros et al., « Electrochemical Impedance and Acoustic Emission Survey of Water Desorption in Nafion Membranes », Electrochemical and Solid State Letters 12, no 7 (2009): B116-B118.

87 B. Legros et al., « Acoustic emission - Towards a real-time diagnosis technique for Proton Exchange Membrane Fuel Cell operation », Journal of Power Sources 195, no 24 (2010): 8124-8133.

3.2.7.3/ Ultrasons

La technique de diagnostic par ultrasons est également une technique active. Elle utilise des ondes élastiques dont la fréquence dépasse 2MHz. La technique par ultrason est surtout axée sur la cartographie des défauts. Elle permet de calculer des temps de vol (temps de parcours entre l'émission et la réception du signal envoyé). Elle peut être utilisée soit avec un émetteur et un récepteur séparés soit avec un seul capteur en mode écho servant à la fois d'émetteur et de récepteur. Cette technique ne sera pas traitée dans cette thèse. L'exemple le plus courant de cette technique peut néanmoins être cité car il s'agit de l'échographie médicale.

4/ Contexte de l'étude : diagnostic appliqué à la gestion de l'eau

Les méthodes de diagnostic peuvent être séparées en deux familles distinctes. Il y a tout d'abord le diagnostic basé sur la connaissance experte de l'objet étudié et de la méthode de mesure. C'est le cas notamment des méthodes acoustiques utilisées dans le cadre du projet OMNISCIENTS. Il y a ensuite les méthodes basées sur le développement d'un modèle physique basé sur la connaissance précise des phénomènes physiques ayant lieu au sein de l'objet étudié.

Dans le cas de la gestion de l'eau dans les PEMFC, on cherche à savoir si la quantité d'eau présente dans l'empilement est optimale ou non. En effet, nous avons vu que l'eau, bien qu'étant un produit de réaction, est nécessaire au bon fonctionnement de la pile. Il faut donc veiller à ne pas assécher les membranes et éviter les pertes de conduction ionique des membranes, tout en veillant à ne pas accumuler d'eau dans les couches de diffusion et les canaux, ce qui conduit à un noyage. Il est cependant nécessaire de garder en tête le caractère industriel du développement des piles à combustible. Ces systèmes sont très sensibles et il est donc nécessaire de développer des outils et méthodes de diagnostic non invasives pour conserver les performances.

4.1/ Connaissance experte

Le diagnostic basé sur une connaissance experte consiste à développer une boite noire. En y injectant des données, on peut remonter à des phénomènes se déroulant au sein de la pile. Le développement peut être basé sur différentes approches : une approche statistique, une approche basé sur des réseaux de neurones ou une approche basé sur le traitement du signal[88]. Dans le cas de la gestion de l'eau et des études dont l'objectif est d'augmenter la durée de vie

88 Z. Zheng et al., « A review on non-model based diagnosis methodologies for PEM fuel cell stacks and systems », International Journal of Hydrogen Energy 38, no 21 (2013): 8914-8926.

des PEMFC, Steiner *et al* ont montrés que l'étude d'arbres de défaillances[89] et de transformées en ondelette des signaux de courant et de tension[90] permet au cours du fonctionnement de détecter le noyage ou l'assèchement d'un empilement.

Le diagnostic basé sur les boites noires est fondé sur l'étude statistique de nombreuses expériences permettant par la suite de reconnaitre des schémas typique de certains défauts ou phénomènes. Parmi ces études statistiques, on retrouve en acoustique des analyses en composantes principales permettant de classifier les évènements d'émission en plusieurs familles. Ainsi Legros[85] a pu séparer les évènements d'EA générés par une monocellules en trois familles d'évènements : l'écoulement diphasique, l'écoulement dans les GDL et l'absorption et désorption d'eau dans la membrane.

Les études d'acousto-ultrason et d'émissions acoustiques réalisées durant le projet OMNISCIENTS et présentées dans le chapitre 4 relèvent de cette catégorie de méthodologie de diagnostic.

4.2/ Développement de modèles physique

Le diagnostic basé sur le développement de modèle physique est en règle générale, très précis. Cependant, cette méthode a l'inconvénient d'être complexe et nécessite des moyens informatiques important (temps de calculs très long). Parmi les méthodes de diagnostic développées dans cette famille, il y a notamment le diagnostic par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Merida *et al*[91] ainsi que Le Canut *et al*[92] ont utilisé la SIE pour discriminer le noyage ou l'assèchement d'assemblages membrane-électrodes (AME). Comparée au fonctionnement optimal, une augmentation de la taille du spectre d'impédance représenté dans le plan de Nyquist a été observée dans des conditions de noyage. Fouquet *et al*[59] ont proposé un modèle de mesures d'impédance AC pour contrôler l'état de santé des PEMFC en étudiant les variations des paramètres de circuits équivalent de type Randles comme étant fonction des

89 N.Y. Steiner et al., « Application of Fault Tree Analysis to Fuel Cell Diagnosis », Fuel Cells 12, no 2 (2012): 302–309.

90 N.Y. Steiner et al., « Non intrusive diagnosis of polymer electrolyte fuel cells by wavelet packet transform », International Journal of Hydrogen Energy 36, no 1 (2011): 740-746.

91 W. Merida et al., « Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy », Journal of Power Sources 161, no 1 (2006): 264-274.

92 J.M. Le Canut, R.M. Abouatallah, et D.A. Harrington, « Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy », Journal of The Electrochemical Society 153, no 5 (2006): A857.

conditions de noyage ou d'assèchement. Rodat *et al*[93] ont proposé différents circuits en considérant les deux électrodes pour diagnostiquer des PEMFC.

Les travaux réalisés sur la spectroscopie d'impédance dont les résultats seront présentés dans le chapitre 3 relèvent de cette catégorie de méthodologie de diagnostic.

93 S. Rodat et al., « EIS measurements in the diagnosis of the environment within a PEMFC stack », Journal of Applied Electrochemistry 40, no 5 (2009): 911-920.

Chapitre II

Chapitre II : Matériel, Bancs, Systèmes Etudiés et Protocoles Expérimentaux

1/ Introduction 53
2/ Matériel Acoustique 53
2.1/ Introduction 53
2.2/ Les capteurs 53
2.3/ La chaine d'acquisition 55
2.4/ Paramètres de salve acoustique 56
3/ Exploitation des données 58
4/ Protocoles expérimentaux 63
4.1/ Mesure du comportement acoustique du Nafion®. 63
4.1.1/ Conditionnement et stockage des membranes 63
4.1.2/ Tests et protocoles 63
4.2/ Mesure du comportement acoustique des couches de diffusion 64
4.3/ Mesure acoustique sur piles PEMFC. 64
4.3.1/ Présentation des piles 64
4.3.2/ Montages expérimentaux 65
4.3.3/ Bancs de test 69
4.4/ Mesures de Spectroscopie d'impédance Électrochimique 71

1/ Introduction

Deux méthodes de diagnostic ont été mises en œuvre dans ce travail : les méthodes acoustiques et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Des expériences ont été réalisées à différentes échelles : de la membrane aux stacks industriels développés par le CEA et PSA Peugeot Citroën (H_2/air) et par la société HELION (H_2/O_2). Ce chapitre présente les matériels, bancs et systèmes utilisés au cours de ces travaux.

Dans un premier temps, le matériel acoustique sera décrit. Ce matériel est constitué à la fois de capteurs et d'émetteurs piézo-électriques et de toute la chaine d'acquisition et de traitement des informations. Dans un second temps, les bancs et les systèmes étudiés seront présentés brièvement ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser les mesures en conditions de fonctionnement. Enfin, les mesures électrochimiques effectuées seront décrites.

2/ Matériel Acoustique

2.1/ Introduction

Les méthodes acoustiques, qu'elles soient passives (émission acoustique) ou actives (acousto-ultrasons), reposent sur trois points clés :

- les capteurs piézo-électriques, couplés acoustiquement à l'objet à étudier et transformant un signal mécanique en signal électrique (et inversement),
- la chaine d'acquisition et de traitement du signal électrique (amplification, filtrage),
- l'analyse des réponses acoustiques (Matlab, AEWin, Noesis).

2.2/ Les capteurs

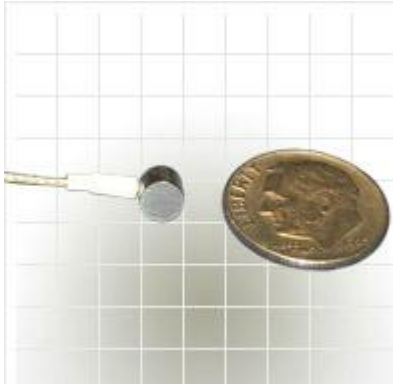
Les capteurs acoustiques sont constitués d'une céramique piézoélectrique permettant de convertir un signal électrique en déformation mécanique ou inversement, une déformation mécanique en signal électrique. Ces capteurs peuvent donc être utilisés soit comme émetteurs soit comme récepteurs.

Le choix des capteurs utilisés dans le cadre de cette étude a été fait lors de mesures préliminaires et lors de discussions avec la société MISTRAS-group. Ce choix a été basé sur la sensibilité des capteurs et sur leur bande passante (définies par la calibration du groupe MISTRAS-group : voir Annexe 1). Quatre types de capteurs ont été utilisés (Figure 11). Les capteurs R15α (ou R15 : céramique identique dans une coque plus petite) et WD ont respectivement été choisis pour leur sensibilité et leurs larges bandes passantes. Les capteurs µ80 et pico ont, quant à eux, été choisis pour leur petite dimension permettant une intégration

aisée sur les membranes et sur la tranche des plaques bipolaires, tout en ayant une bande passante suffisamment large et une bonne sensibilité.

(a)

(b)



(c)

(d)

Figure 11: Photo d'un capteur R15 (a), d'un capteur WD (b), d'un capteur PICO (c) et d'un capteur µ80 (d)[94].

Le Tableau 5 récapitule les principales caractéristiques des capteurs. Des informations supplémentaires sont disponibles dans l'annexe 2.

94 http://www.mistrasgroup.com/

Tableau 5: Récapitulatif des caractéristiques des capteurs

capteur	Sensibilité ($dB_{acoustique}$) Référence : 1V/µbar	Bande passante (kHz)	F_{max} (kHz)
R15	-64	50-600 800-1300	147
WD	-63	50-1400	645
PICO	-65	60-1000	450
µ80	-65	100-1000	325

2.3/ La chaine d'acquisition

La Figure 12 représente la chaine d'acquisition utilisée dans cette étude et permettant à la fois l'enregistrement des mesures d'émission acoustique et d'acousto-ultrasons (AU).

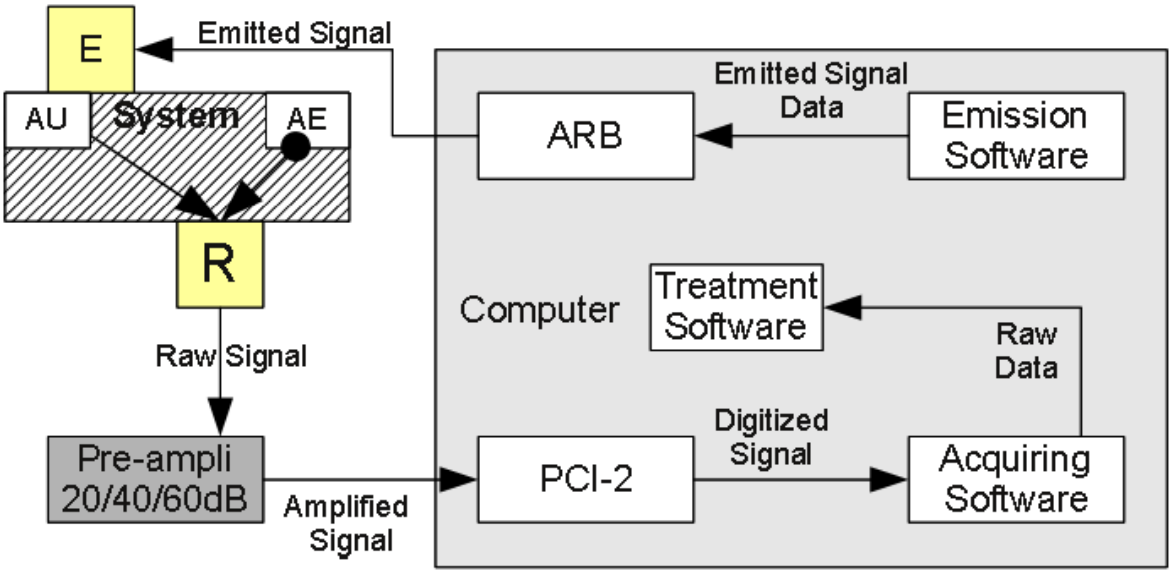


Figure 12: Schéma du montage acoustique

Dans le cas des AU, il est nécessaire de configurer un signal qui sera émis à travers l'objet à étudier, à l'aide du logiciel WaveGen. Le signal ainsi défini est envoyé *via* la carte informatique ARB à un émetteur piézoélectrique. Ce capteur est positionné sur le système à étudier (membrane, pile à combustible, matériau…). Le capteur transforme ensuite le signal électrique en une vibration mécanique. Le signal émis se propage alors dans le système avant de rejoindre un ou plusieurs récepteurs piézoélectriques.

Dans le même temps, le système étudié peut subir des sollicitations (modification du taux d'hydratation, compression, flexion etc.) provoquant une activité spontanée d'émission acoustique (EA). Les ondes émises spontanément dans le matériau se propagent jusqu'aux capteurs piézoélectriques. Ces derniers convertissent alors chaque onde élastique en signal électrique indépendamment de leur origine (acousto-ultrasons ou émission acoustique).

Le signal brut reçu par chaque capteur, passe ensuite par un pré-amplificateur (20, 40 ou 60 $dB_{acoustique}$) avant d'arriver à la carte d'acquisition. Chaque signal est numérisé par la carte d'acquisition (PCI-2 ou DISP selon le système d'acquisition utilisé) puis envoyé au logiciel d'acquisition (AEWin) pour être enregistré. Une fois la mesure terminée, les données brutes sont traitées par informatique (Matlab, Noesis).

L'activité acoustique peut être enregistrée soit en mode streaming (enregistrement permanent de la tension aux bornes du capteur) soit lorsque le signal dépasse un seuil défini comme étant le niveau de séparation entre le bruit ambiant et le bruit provenant d'un évènement se produisant au sein du matériau. L'enregistrement n'est alors pas permanent mais intermittent et ne s'effectue que lorsque le seuil prédéfini est dépassé. On parle alors de salve acoustique ou d'évènement acoustique. Le choix du seuil dépend fortement de l'environnement et du système étudié et est réalisé au début de chaque expérience. Une valeur comprise entre 30dB et 45dB est choisie en fonction du bruit ambiant.

2.4/ Paramètres de salve acoustique

Lors de l'acquisition, différents paramètres caractérisant les évènements acoustiques sont calculés par la carte d'acquisition puis enregistrés. Pour que cette caractérisation soit pertinente il est nécessaire de régler au préalable quatre paramètres temporels. Ces quatre paramètres sont le pré-trigger, le HDT (Hit Definition Time), le HLT (Hit Lockout Time) et le PDT (Peak Definition Time) :

- le pré-trigger est le temps pendant lequel sont conservés les derniers points numérisés. Lorsque le seuil d'acquisition est dépassé, la forme d'onde à enregistrer est concaténée à ces données de sorte que le début de la forme d'onde ne soit pas perdu,
- le HDT est la durée maximale entre deux dépassements de seuil dans une salve. Lorsque le HDT est dépassé sans qu'il n'y ait de dépassement de seuil, alors la salve est considérée comme terminée,
- le HLT est le temps pendant lequel la tension aux bornes du récepteur n'est pas lue après la fin d'une salve afin de ne pas enregistrer d'écho,

- le PDT quant à lui, est un temps inférieur au HDT servant à caractériser le temps de montée.

Le Tableau 6 récapitule les différentes valeurs de ces paramètres. Ces valeurs sont configurées dans le logiciel d'acquisition AEWin.

Tableau 6: Configuration des paramètres d'acquisition AEWin

Pré-trigger	HDT	PDT	HLT
~100 µs*	400 µs	50 µs	500 µs

*** : Dans le logiciel, ce paramètre est réglé sous la forme d'une taille de fichier**

Un exemple de forme d'onde est représenté sur la Figure 13 avec les quatre paramètres précédemment décrits. Quelques paramètres de caractérisation de forme d'onde sont également représentés, notamment, l'amplitude, la durée, le temps de montée et le nombre de coups :

- L'amplitude, exprimée en $dB_{acoustique}$, est l'amplitude maximum dans l'intervalle du PDT,
- Le temps de montée est la durée exprimée en µs entre ce pic d'amplitude maximale et le premier dépassement de seuil,
- La fréquence maximale est la fréquence qui a la plus forte amplitude dans la transformée de fourrier,
- L'énergie absolue exprimée en attojoules ($aJ=10^{-18}J$), est l'énergie totale contenue dans la salve,
- La durée d'une salve est calculée par la différence temporelle entre le premier et le dernier dépassement de seuil,
- Enfin, le nombre de coups qui correspond à un nombre d'alternance de la tension aux bornes du capteur enregistrant la salve.

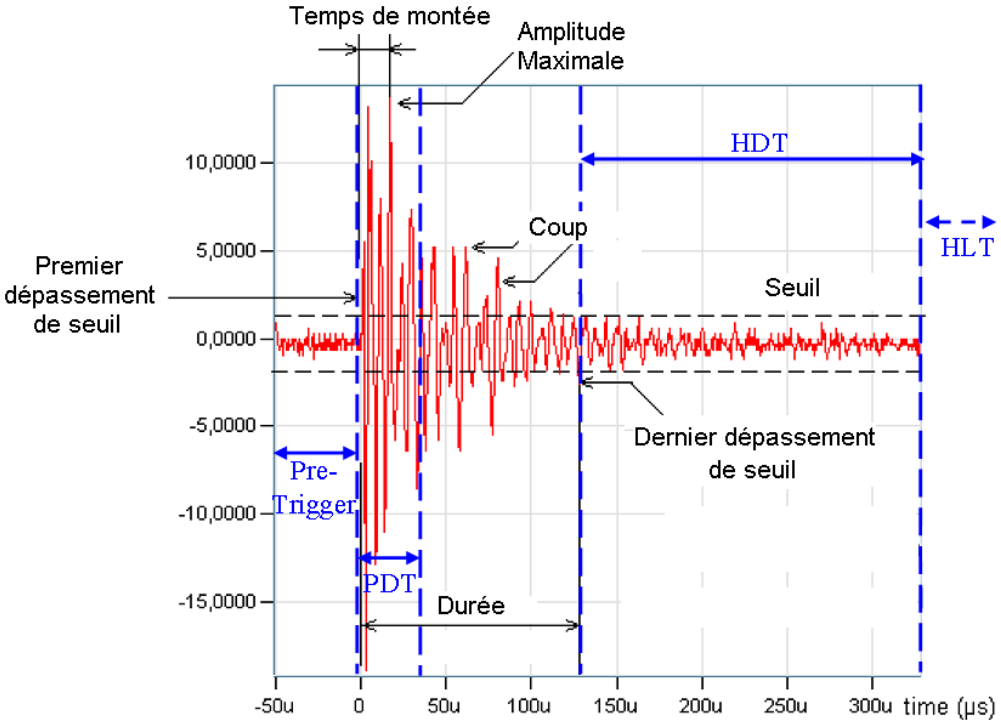


Figure 13: Caractérisation d'une forme d'onde

Il existe cependant d'autres paramètres importants non représentés sur cette figure, telles que l'énergie absolue (intégrale de la valeur absolue de la forme d'onde de la salve) et la fréquence maximale (fréquence dont l'amplitude dans la transformée de Fourrier est la plus importante), le temps de réverbération (temps entre le pic d'amplitude maximale et le dernier dépassement de seuil), la fréquence centroïde (barycentre des fréquences : moyenne des fréquences de la transformée de Fourrier pondérées par l'amplitude de la composante), la fréquence moyenne, ainsi que des approximations de l'énergie (Energie exprimée en V.s.coup^{-1}) et du bruit (ASL, RMS) permettant d'étudier la qualité du signal enregistré. L'ensemble de tous ces paramètres permet de décrire avec précision une salve acoustique.

3/ Exploitation des données

L'exploitation des données brutes se fait en plusieurs étapes :

- une étape de filtrage permettant de supprimer les salves aberrantes. Ce sont les salves ne présentant par exemple qu'un seul coup ou bien présentant une énergie démesurée,
- une étape de séparation des données d'émission acoustique (EA) et des données d'acousto-ultrasons (AU). Pour cela, le logiciel Noesis 3.3, adapté au traitement des données acoustiques, a été utilisé. En général, les acousto-ultrasons ont une énergie beaucoup plus importante que l'émission acoustique. En effet, le signal AU est envoyé et géré par l'expérimentateur qui peut adapter l'amplitude du signal d'excitation. Par

conséquent la séparation se fait facilement sur un critère d'énergie. Dans certains cas particuliers où les AU sont très atténués et où l'activité des EA est très intense, il peut être nécessaire de jongler entre plusieurs paramètres. Généralement le nombre de coups par salve et la fréquence centroïde des salves permettent de séparer AU et EA,

- une étape de traitement et d'analyse des données d'EA d'une part et des données d'AU d'autre part.

L'analyse temporelle de l'EA repose essentiellement sur deux paramètres :

- le nombre d'évènements en fonction du temps reporté sous la forme de courbes cumulées sur un pas de temps ou sur le temps total de mesure. Une augmentation de l'activité acoustique se traduit par une augmentation de la pente de la courbe d'évènements cumulés ou par une augmentation de la courbe d'activité. Une baisse de l'activité se traduira par une pente nulle au niveau de la courbe d'évènements cumulés ou par une baisse sur la courbe d'activité,
- l'énergie absolue en fonction du temps reportée également sous la forme d'une courbe d'activité ou d'une courbe cumulée. L'activité énergétique et l'activité événementielle ne sont pas nécessairement corrélées. C'est-à-dire qu'il se peut que l'activité de l'émission acoustique baisse en termes d'évènements mais augmente en termes d'énergie.

Un exemple de représentation de cette activité acoustique est présenté sur la Figure 14, cette activité provient d'une expérience d'assèchement d'une membrane de Nafion 117 qui sera présenté et discuté dans le chapitre IV

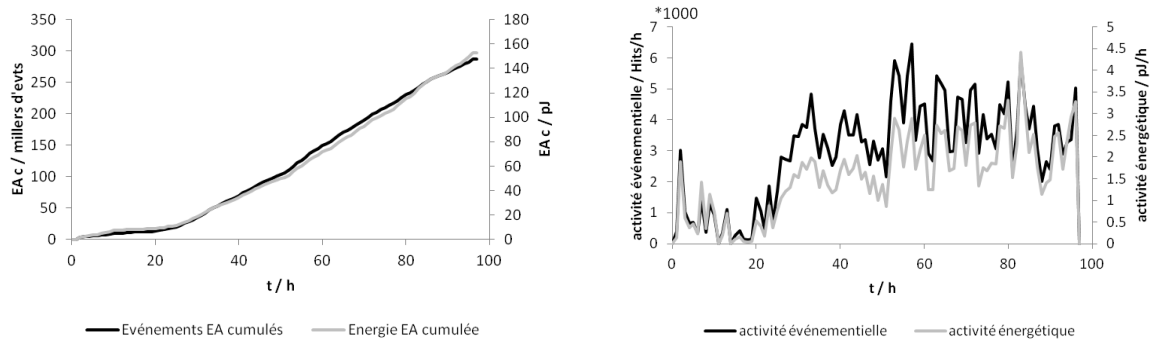


Figure 14: Evènements EA cumulés (à gauche) et activité de l'émission acoustique (à droite) lors de l'assèchement d'une membrane de Nafion® 117

L'émission acoustique a également fait l'objet d'une étude plus poussée. Les données d'émission acoustique sont en général étudiées pour pouvoir obtenir le maximum d'information sur les évènements physiques ayant généré les évènements d'EA. L'analyse

temporelle présentée ci-dessus constitue le premier niveau d'analyse, dans le sens où elle apporte un degré d'information relativement faible correspondant à une mise en œuvre en général peu complexe. Lorsque des signaux d'EA générés par plusieurs types de phénomènes différents et ayant lieu éventuellement sur les mêmes plages de temps, sont enregistrés, il est difficile de déterminer dans quelle mesure un signal est provoqué par tel mécanisme ou par tel autre. Il sera alors nécessaire d'employer des techniques de traitements avancés telles que l'analyse en composantes principales (ACP) et/ou des techniques utilisant les réseaux de neurones. Ces techniques permettent d'augmenter considérablement le niveau de compréhension des sources d'EA en s'intéressant aux corrélations linéaires qu'il existe entre les signaux d'émission acoustique.

L'analyse en composantes principales est une méthode factorielle qui permet la production de représentations graphiques (2 ou 3 dimensions) dans lesquelles les éléments étudiés ont une répartition dans l'espace maximisée. Dans l'ACP, chaque signal d'émission acoustique, est assimilé à un vecteur ayant un nombre de dimension égale au nombre de paramètres qui le caractérise. Ces vecteurs sont représentés dans un espace à p dimensions, p étant le nombre de paramètres de salve sélectionné. Dans cet espace, les données d'EA représentent un nuage de points dans lequel on cherchera à trouver des sous-ensembles isolés dans un domaine de l'espace. L'objet de l'ACP est d'exacerber la répartition du nuage de points pour en favoriser la « lecture ».

Les méthodes de classification supervisées permettent le classement ou l'affectation d'individus (ici des signaux d'EA) dans des classes préexistantes. La démarche adoptée pour réaliser cette classification se fait en deux étapes. On entraîne d'abord la méthode à reconnaître les caractéristiques d'un ensemble de points répartis en différentes classes et constituant les données d'entraînement. Puis une autre série de données est utilisée pour vérifier l'efficacité de la méthode (données de test). La méthode est enfin appliquée à de nouvelles données, et opère à la répartition des points dans les classes définies dans les données d'entraînement. La méthode de classification supervisée peut utiliser différentes stratégies de classification. Nous avons utilisé la méthode dite k-NNC, (k Nearest Neighbour Classifier) où chaque point est attribué à la classe de ses plus proches voisins. Deux paramètres permettent à l'utilisateur d'affiner les résultats de la classification : le nombre de plus proches voisins à prendre en compte et le type de distance à prendre en compte pour réaliser la classification.

L'analyse des signaux d'AU commence par un traitement supplémentaire sous Matlab afin de pouvoir représenter les salves en fréquences et en fonction du temps.

La Figure 15 représente un exemple d'analyse d'un évènement d'acousto-ultrason. Le diagramme (a) représente le signal d'excitation du capteur piézoélectrique utilisé comme émetteur : une sinusoïde de fréquence 150 kHz, d'une longueur de cinq périodes. L'amplitude du signal dépend du système étudié :

- dans le cas des membranes de Nafion®, une amplitude de 150 V a été choisie. Cette amplitude est justifiée par le fait que les membranes, non maintenues mécaniquement, se sont révélées être des matériaux très absorbant d'un point de vu acoustique,
- dans le cas des couches de diffusion de gaz, les capteurs piézoélectriques ont été positionnés en face à face. L'amplitude est donc de 1 V pour ne pas saturer le récepteur,
- dans le cas des piles, la tenue mécanique est bien plus importante, le système étant sous contrainte. Le signal est envoyé avec une amplitude comprise entre 1 V et 10 V suivant la taille de l'empilement.

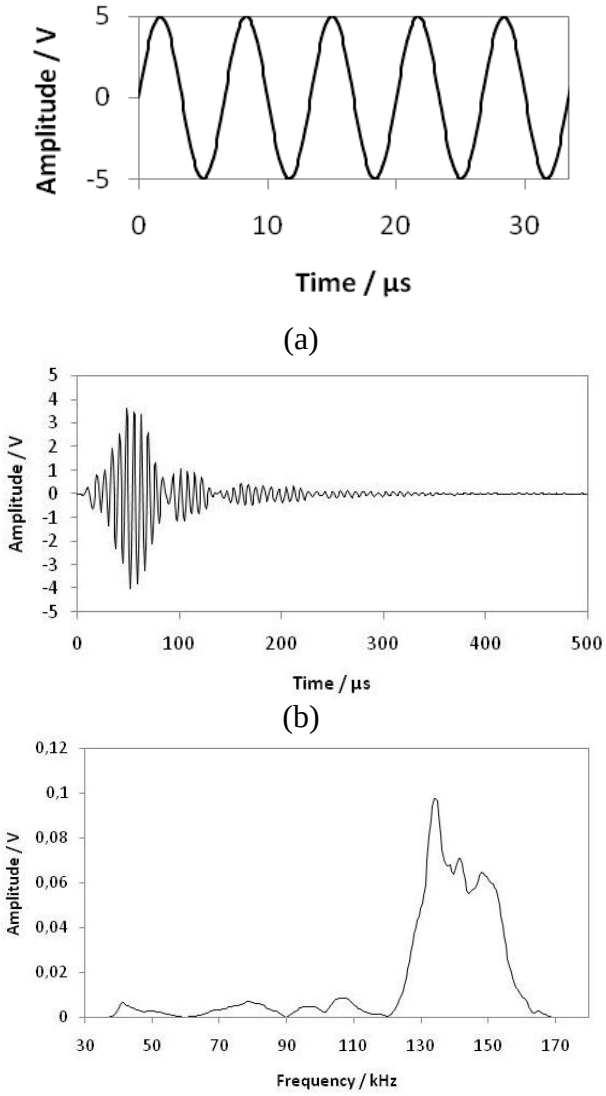
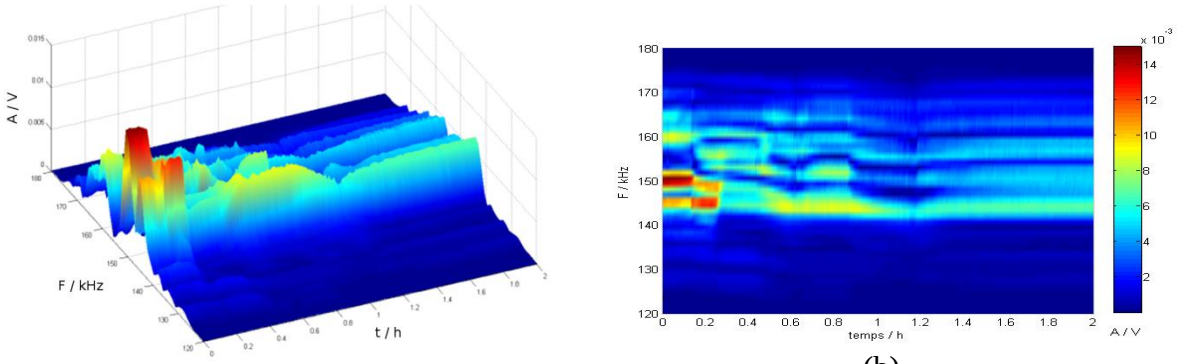


Figure 15: Analyse d'un événement d'AU: (a) signal électrique d'excitation de l'émetteur, (b) forme d'onde enregistrée (c), Transformée de Fourrier de la forme d'onde enregistrée.

Le diagramme (b) représente la forme d'onde de la salve d'AU enregistrée sur le capteur utilisé en réception. Le diagramme (c) représente sa transformée de Fourrier.

Le traitement de toutes les formes d'ondes permet alors de tracer la surface des densités spectrales dans un plan temps – fréquence dont un exemple est représenté sur la Figure 16.



(a) (b)

Figure 16: Exemple de surface des densités spectrales en 3D (a) ou en en 2D (b)

4/ Protocoles expérimentaux

4.1/ Mesure du comportement acoustique du Nafion®.

4.1.1/ Conditionnement et stockage des membranes

Les essais ont été réalisés sur des membranes de Nafion® 212 d'épaisseur 50 µm et sur des membranes de Nafion® 117 d'épaisseur 175 µm. Les échantillons d'une surface de 16 cm² environ sont découpés à la dimension voulue puis bouillies dans de l'acide sulfurique 1 M pendant une heure, rincée à l'eau distillée pendant une heure, bouillies dans de l'acide nitrique 1 M, rincée dans de l'eau distillée pendant une heure suivant un protocole de conditionnement classique.

4.1.2/ Tests et protocoles

Les échantillons sont placés dans une enceinte climatique permettant de contrôler à la fois la température et l'humidité relative.

En parallèle aux mesures acoustiques, des mesures de résistances des membranes par spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées. Le système de mesure est composé de deux électrodes d'or de 2 mm de diamètre, entre lesquelles l'échantillon de Nafion® est placé. La distance inter-électrode correspond à l'épaisseur de la membrane utilisée. Les spectres ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat HP en appliquant un signal sinusoïdal d'amplitude 20 mV dans une gamme de fréquence allant de 13 MHz à 80 Hz. La Figure 17 représente le montage expérimental.

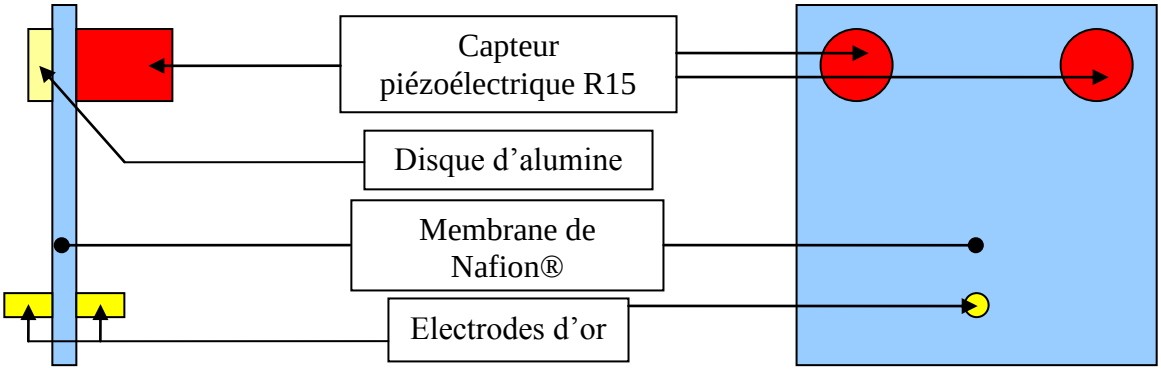


Figure 17: Schéma du couplage SIE/acoustique sur une membrane de Nafion®

4.2/ Mesure du comportement acoustique des couches de diffusion

Les couches de diffusion de gaz (GDL) ont été décollées d'un assemblage membrane électrodes (AME) fourni par Paxitech®, puis découpées en carré de 2 cm de côté. Une partie de ces échantillons a été placée dans de l'eau distillée à température ambiante pendant 48 heures tandis que l'autre a été laissée à l'air libre. Comme représenté sur la Figure 18, les échantillons ont ensuite été positionnés en face à face entre un capteur R15α (émetteur) et un capteur R15 (récepteur).

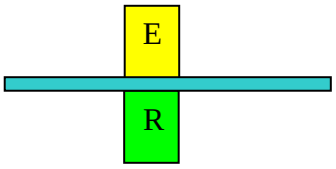


Figure 18: Disposition des capteurs sur les GDL

4.3/ Mesure acoustique sur piles PEMFC.

4.3.1/ Présentation des piles

Quatre types de pile à combustible ont été utilisés :

- une monocellule de 25 cm^2 constituée de plaques polaires en graphite et d'AME Paxitech® et de plaques de serrage en PEEK. Cette monocellule, localisée au LEPMI, a été utilisée pour faire des tests préliminaires,
- un empilement (ZSW) de 16 cellules parfaitement symétriques de 100 cm^2 de surface active chacune (AME Paxitech®). Cette pile H_2/O_2 de technologie graphite localisée au LEPMI a uniquement été utilisée pour les mesures d'impédance électrochimique,

- des piles de technologie GENEPAC développées par le CEA et PSA pour répondre à des applications « transport ». Les cellules ont une surface de 220 cm^2 et leur nombre varie de 1 à 12. Les plaques bipolaires sont faites de feuillards métalliques emboutis. La technologie fonctionne sous air,
- une pile « HELION » composée de plaques bipolaires en composites conçues pour des applications stationnaires. La surface active des cellules est de 130 cm^2. Cette pile est alimentée en oxygène pur.

La Figure 19 représente différentes courbes de polarisation de piles utilisées lors de ces travaux.

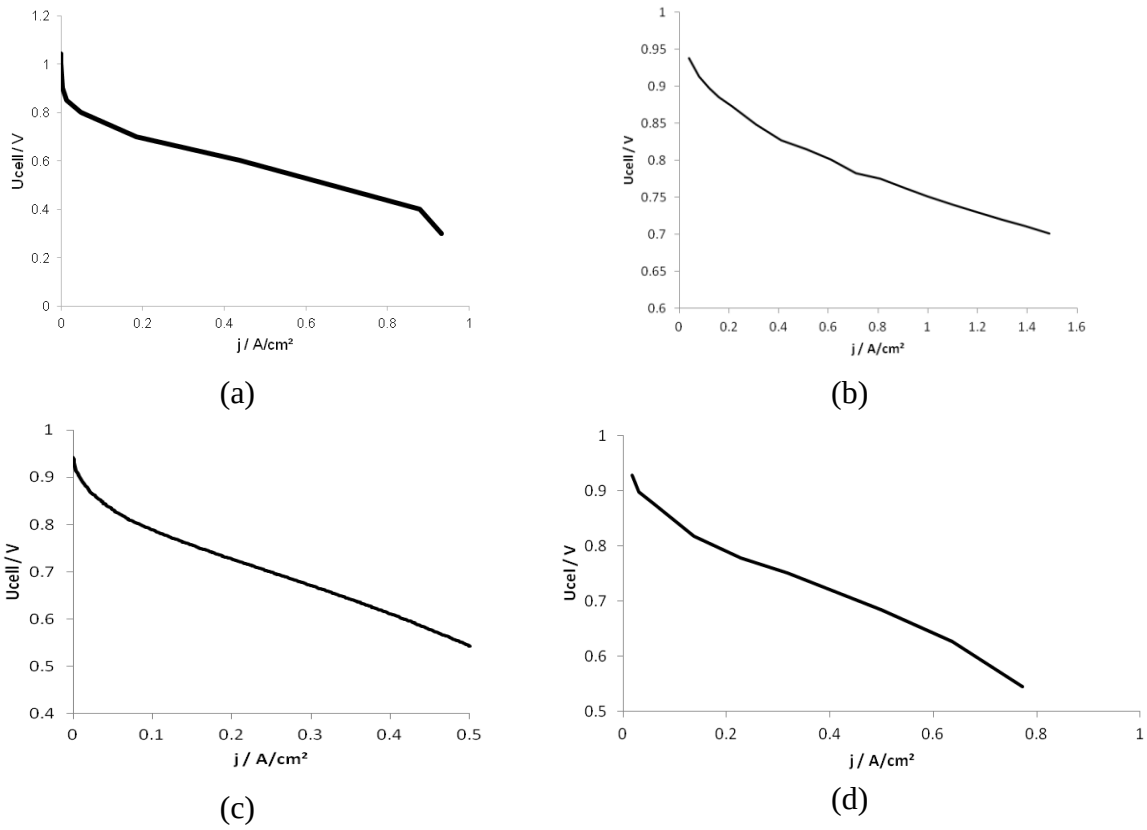


Figure 19: Courbes de polarisation des différentes technologies effectuées en conditions nominales sur le stack entier pour chaque technologie puis ramené à une cellule : monocellule LEPMI (a), stack Hélion (5 cellules) (b), stack PSA (4 cellules) (c), stacks CEA (6 cellules) (d)

4.3.2/ Montages expérimentaux

Un des points importants des montages expérimentaux est le positionnement des capteurs acoustiques. En effet, ceux-ci doivent être positionnés au plus près des sources d'émission acoustique. Dans le même temps, les ondes d'acousto-ultrasons doivent traverser les cœurs de piles tandis que la propagation par la plaque de serrage et par les tirants doit être limitée au maximum. Il est également préférable d'éviter les matériaux trop atténuants.

À la vue des différentes exigences quant au placement des capteurs piézo-électriques, il a été décidé de les placer directement sur les collecteurs de courant au plus près des AME et ce pour toutes les technologies. Pour ce faire, une modification des plaques de serrage a été réalisée tout en gardant le caractère non intrusif des mesures.

4.3.2.1/ Le montage LEPMI

Quatre capteurs ont été installés sur la monocellule LEPMI (Figure 20) :

- deux capteurs PICO (récepteurs) placés sur l'épaisseur des plaques polaires,
- un capteur R15α (émetteur) et un capteur WD (récepteurs) disposés en face à face au centre des plaques de serrage.

Les capteurs PICO ont été collés sur un adhésif isolant électrique, lui-même collé au graphite. Une colle « cyanoacrylate » faisant également office de couplant acoustique a été utilisé.

La tenue mécanique des plaques de serrage en PEEK n'est pas aussi bonne que celle des plaques de serrages en aluminium également disponibles. En effet, lors du serrage, elles ont une flèche importante dégradant les performances de la pile. Cependant elles offrent un avantage non négligeable pour l'intégration des capteurs. Les tirants de cette monocellule n'étant pas isolés électriquement, lors du montage utilisant les plaques en aluminium, un film isolant en plastique doit être positionné entre les collecteurs de courant et les plaques de serrage. Or ces plaques isolantes en plastiques absorbent généralement une partie des ondes acoustiques. Utiliser des plaques en PEEK permet de ne pas utiliser de plaques isolantes et ainsi de positionner les capteurs WD et R15 sur les collecteurs de courant. Un plot d'alumine, faisant office de guide d'onde et d'isolant électrique, est placé entre chaque capteur et le collecteur de courant. Le couplage acoustique est assuré par un film de graisse de silicone entre les collecteurs de courant et les plots ainsi qu'entre les plots et les capteurs. Les capteurs sont ensuite maintenus en place par des brides représentées sur la Figure 21.

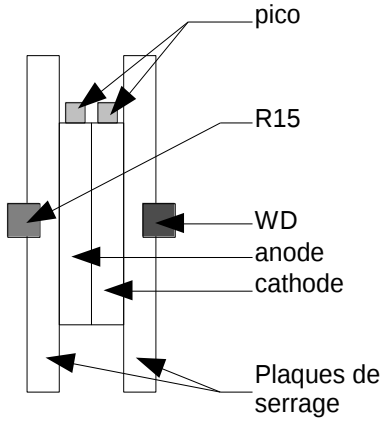


Figure 20: Schéma représentant le montage de la monocellule LEPMI

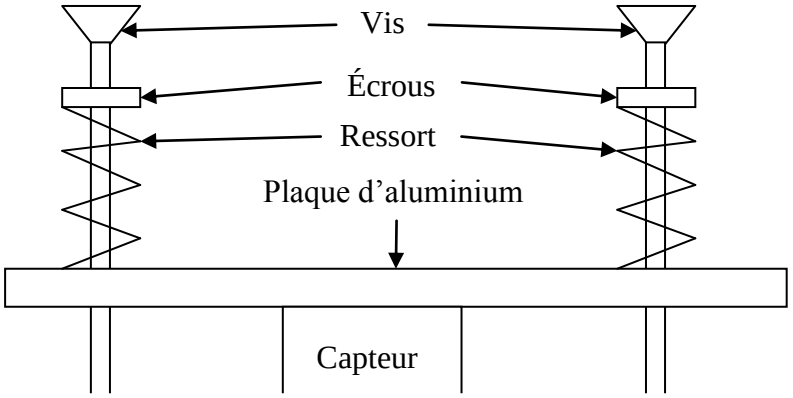


Figure 21 : Schéma représentant une bride de capteur LEPMI

Le serrage des brides est effectué au moyen d'une clé dynamométrique.

4.3.2.2/ Le montage CEA, Hélion et PSA

Les montages des capteurs acoustiques sur les piles GENEPAC et Hélion ont également nécessité l'adaptation des plaques de serrage. Chaque plaque de serrage a donc été percée (diamètre 22 mm) au plus près de l'entrée et de la sortie d'hydrogène, de manière à positionner les capteurs près des AMEs tout en limitant l'atténuation des signaux acoustiques dans les plaques de serrage. Le positionnement des capteurs est ainsi possible en entrée et en sortie hydrogène afin de pouvoir enregistrer les différences de comportement engendrées par les hétérogénéités de fonctionnement. Un exemple de plaque de serrage percée est représenté sur la Figure 22.

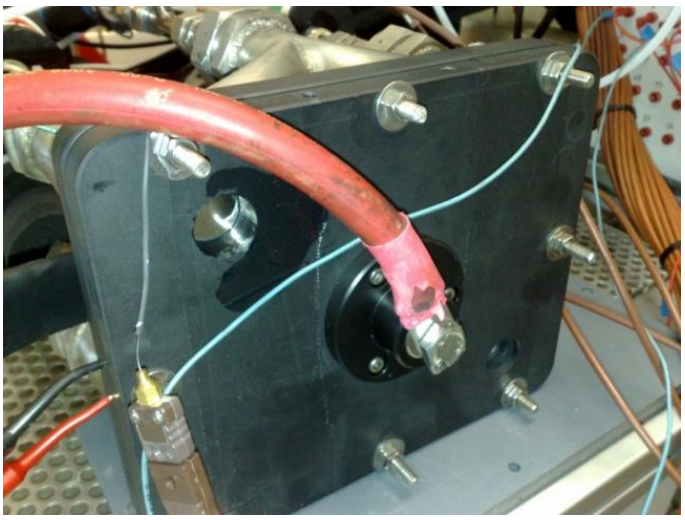


Figure 22: Exemple de plaque de serrage de technologie G percée pour les besoins des mesures acoustiques.

Afin d'éviter les courts-circuits par les capteurs dont les masses sont reliées à l'intérieur du système d'acquisition acoustique, une pièce d'alumine qui sert d'isolant électrique est

positionnée entre les piézo-électriques et la pile à combustible. Le couplage acoustique entre les différentes pièces est assuré par le dépôt de graisse silicone entre le capteur et l'alumine ainsi qu'entre l'alumine et le collecteur de courant.

Le maintien des capteurs est assuré de part et d'autre de la pile par des brides de serrage (Figure 23) adaptées à la dimension des capteurs et fixées directement sur les plaques terminales grâce à des inserts dans la plaque de serrage (Figure 24).

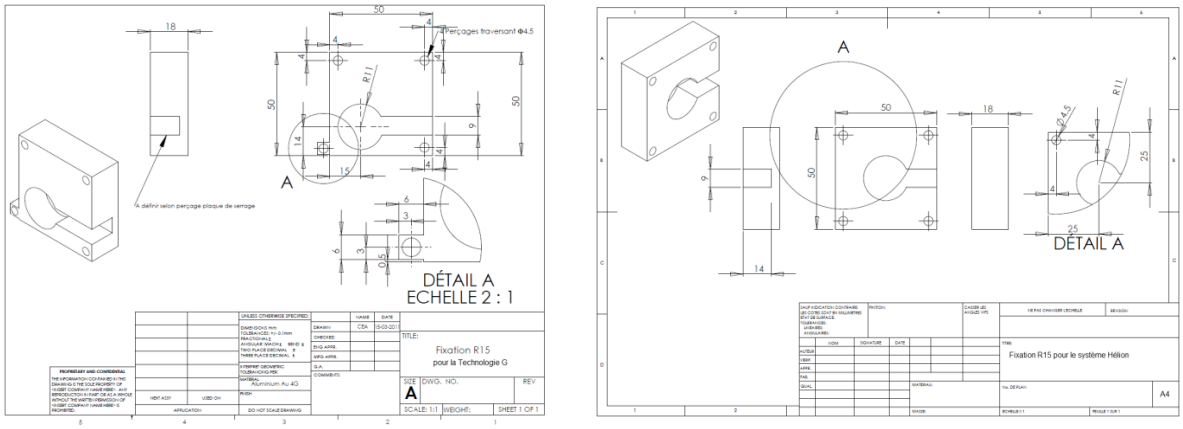


Figure 23 : Exemple de brides de maintien pour un capteur R15 adaptées pour un empilement CEA (à gauche) ou HELION (à droite).

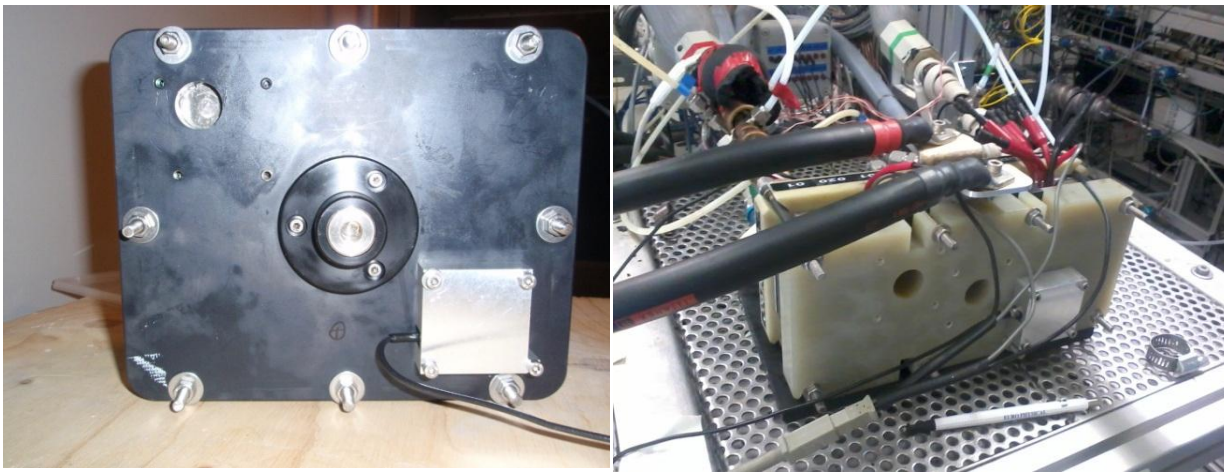


Figure 24 : Empilements PSA-CEA (à gauche) et HELION (à droite) avec les capteurs intégrés dans les plaques de serrage.

Afin d'assurer une pression constante sur le capteur piézoélectrique, un matériau ressort est utilisé entre la bride et le capteur.

4.3.3/ Bancs de test

Différents bancs de tests ont été utilisé au cours de ces travaux : le banc LEPMI, le banc PSA et des bancs CEA. Seuls les organes importants d'un banc de test capable de piloter une pile à combustible seront décrits ici.

Le banc de test est l'outil qui permet d'amener les gaz réactifs jusqu'à la pile dans les conditions souhaitées. Il permet aussi de récupérer les produits de réactions, les espèces qui n'ont pas réagi et de récupérer des données sur le fonctionnement du système.

Afin de faire fonctionner une pile de manière optimale, il est nécessaire de contrôler neuf paramètres :

- la température de la pile,
- les températures des gaz $T_{O2/air}$ et T_{H2},
- les humidités relatives des gaz, $HR_{O2/air}$ et HR_{H2},
- les pressions des gaz $P_{O2/air}$ et P_{H2},
- les débits des gaz $F_{O2/air}$ et F_{H2}.

La Figure 25 représente la régulation d'un système pile à combustible. Le circuit de l'hydrogène y est représenté en rouge. Un régulateur de débit massique est placé en premier sur la ligne et permet de contrôler la quantité d'hydrogène injectée dans la pile. Le gaz traverse ensuite un système d'humidification afin d'apporter au gaz l'eau nécessaire au bon fonctionnement de la pile. L'hydrogène est ramené à sa température d'injection puis pénètre dans la pile où une partie est consommée par la réaction électrochimique. Un déverseur permettant le contrôle de la pression est placé en fin de circuit. Des condenseurs et des purgeurs peuvent également être placés à la sortie de la pile.

Le circuit air ou oxygène, représenté en bleu, fonctionne de manière identique.

Le circuit de refroidissement, représenté en marron, permet de maintenir la pile à une température de consigne tout en évacuant la chaleur produite par la réaction.

Le point de fonctionnement est contrôlé au moyen d'une charge représentée en orange.

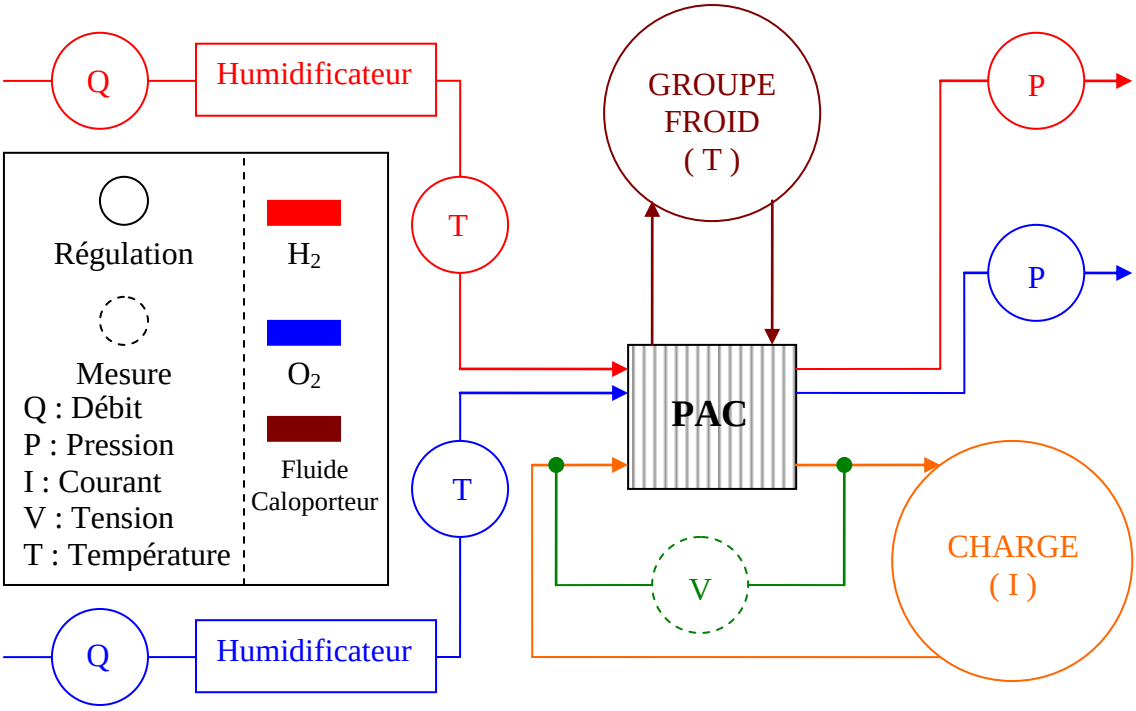
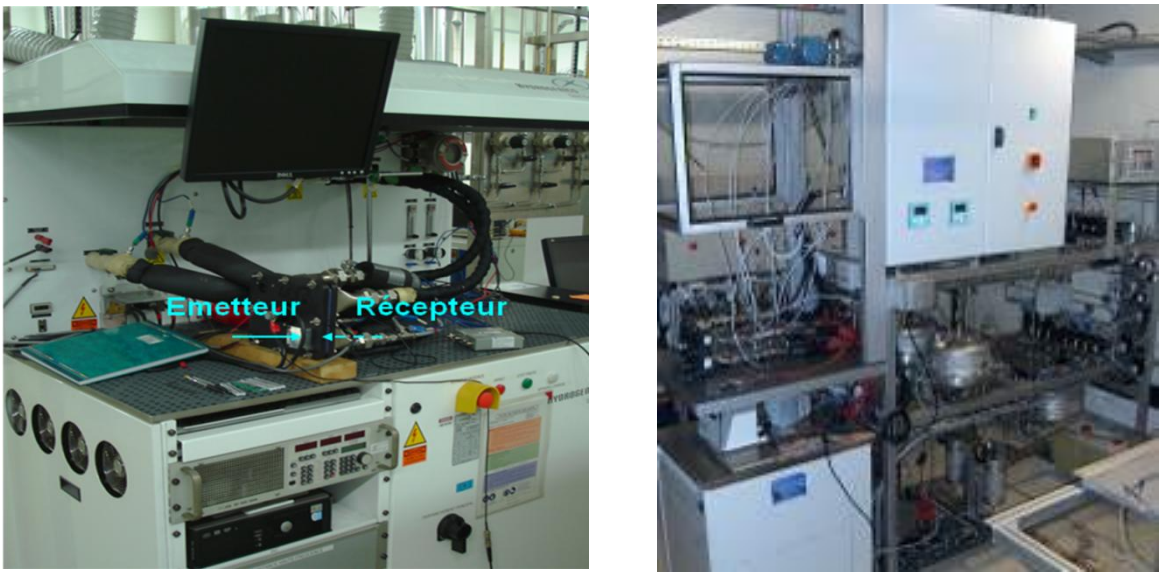


Figure 25: Schéma représentant la régulation d'une pile à combustible

La Figure 26 représente deux des principaux bancs de tests :

- un banc « greenlight » installé chez PSA,
- un banc « maison » installé au CEA-LITEN.



(a) (b)

Figure 26: Exemples de banc : PSA (a) et CEA (b)

La charge des bancs de tests utilisés peut être pilotée par un potentiostat Autolab muni d'un booster afin d'effectuer les mesures d'impédances.

4.4/ Mesures de Spectroscopie d'impédance Électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique sont réalisées sur des piles de puissance en fonctionnement. Afin de s'affranchir des limitations en courant de l'appareillage d'électrochimie disponible au laboratoire, le potentiostat AUTOLAB PG302N est couplé à une charge électronique TDI de manière à pouvoir piloter celle-ci. Grâce à ce dispositif, la charge a la possibilité de surimposer une sinusoïde en courant à un point de fonctionnement donné. La lecture du courant de consigne est réalisée sur la charge tandis que la tension des éléments étudiés est enregistrée directement sur ceux-ci. Le potentiostat est contrôlé par le logiciel NOVA 1.7. Tous les diagrammes obtenus sont réalisés dans la gamme de fréquence 10 kHz – 0,05 Hz. L'amplitude sinusoïdale appliquée vaut 10 % de la valeur du point de mesure (11 A pour un point de fonctionnement de 110 A, par exemple).

Le montage mis en place pour effectuer les mesures d'impédance électrochimique est représenté sur la Figure 27.

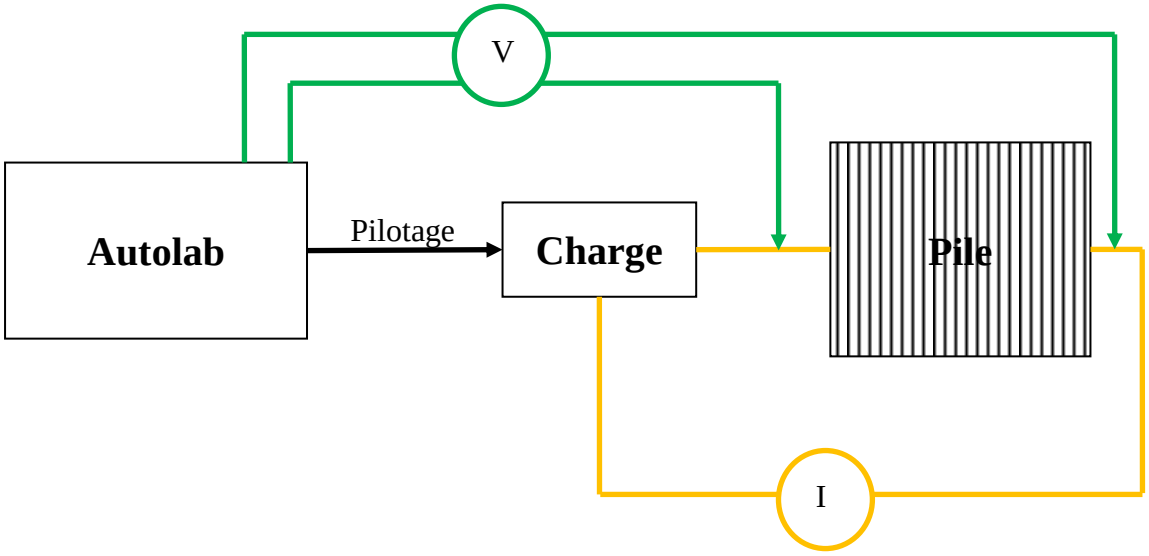


Figure 27: Schéma du montage permettant la mesure du spectre d'impédance d'une pile à combustible

La mesure est effectuée à un point de fonctionnement stabilisé sur une gamme fréquentielle allant de 0,1 à 10 000 Hz.

Durant une campagne de mesure effectuée dans les locaux de Peugeot-Citroën ainsi que sur le banc CEA des mesures de résistance haute fréquence ont été réalisées à 1 kHz à l'aide d'un impédance mètre HP.

Chapitre III

Chapitre III : Electrochimie, Impédance

1/ Introduction 75

2/ Modélisation d'une cellule de pile à combustible PEMFC 75

2.1/ Modèles de PEMFC DC et AC 75

2.1.1/ Modèle de la couche active 78

2.1.2/ Modèle de couche de diffusion 80

2.2/ Procédure d'identification paramétrique 83

2.3/ Domaine de validité du modèle 86

3/ Résultats et discussion. 87

3.1/ Détermination de la pente de Tafel anodique 87

3.2/ Limitation par le transport de matière dans les couches actives 90

3.3/ Diagnostic de cellules noyées 91

4/ Élargissement à un empilement H_2/air 94

5/ Conclusion 97

1/ Introduction

La spectroscopie d'impédance est un outil de diagnostic utilisé entre autres pour étudier le comportement hydrique des piles à combustible[19,59]. Dans ce chapitre est évaluée la pertinence d'un modèle d'impédance basé sur les phénomènes physiques ayant lieu au sein d'un AME afin de suivre au cours du temps les effets du noyage sur des empilements de différentes technologies. L'objectif de cette partie est de contribuer au développement d'un outil de diagnostic performant capable de fournir à l'utilisateur un ensemble de paramètres physiques pertinent dans le cadre de la gestion de l'eau. Parmi les enjeux du développement, le temps de calcul est important car on souhaite créer un outil de diagnostic non intrusif en temps réel. Afin de diminuer le temps de calcul et le nombre d'itération nécessaire à l'obtention des paramètres physiques, le modèle utilisé, présenté dans une première partie, est volontairement simplifié. L'algorithme utilisé pour extraire les évolutions des propriétés de transport de matières au sein d'un stack en fonctionnement est ensuite étudié dans une deuxième partie.

2/ Modélisation d'une cellule de pile à combustible PEMFC

2.1/ Modèles de PEMFC DC et AC

Un modèle de PEMFC à une dimension peut être proposé pour prédire la réponse de la pile[57]. Sur la Figure 28 est représenté un schéma d'une pile à combustible et d'une couche active. Par soucis de simplification, les compartiments anodique et cathodique d'une cellule élémentaire sont considérés comme des réacteurs parfaitement agités.

Pour chaque compartiment, sont fixés un flux d'entrée et un flux de sortie d'espèce réactive F_{H2e}, F_{O2e}, F_{H2s} et F_{O2s}. Les concentrations en espèces réactives dans les canaux, sont $c_{H2,r}$ et $c_{O2,r}$. Les espèces se déplacent selon la loi de Stefan-Maxwell dans les couches de diffusions (GDL) jusqu'à l'interface entre les couches de diffusion et leurs couches actives où les concentrations sont c_{H2}^* et c_{O2}^*.

La couche active dans laquelle les gaz réactifs pénètrent par la suite est décrite par le modèle de l'agglomérat[95]. À l'interface GDL|CA, les gaz réactifs pénètrent la couche active par des macro-pores puis se dissolvent dans un mélange homogène de Nafion (électrolyte), de carbone (conducteur électronique) et de platine (catalyseur).

95 M. Bautista, Y. Bultel, et P. Ozil, « Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Modelling: d.c. and a.c. Solutions », Chemical Engineering Research and Design 82, no 7 (2004): 907-917.

Dans ce modèle une hypothèse de faible épaisseur de la couche active permet d'une part, de considérer qu'il y a équipotentialité dans le sens de l'épaisseur et d'autre part, de négliger la diffusion dans les macro-pores. L_{MP} (la moitié de l'épaisseur du macro-pore de l'agglomérat) étant petit devant L_{CA} (l'épaisseur de la couche active), lui-même petit devant δ, la concentration en gaz réactif dans le macro-pore est considérée comme égale à c_i^* en tout point.

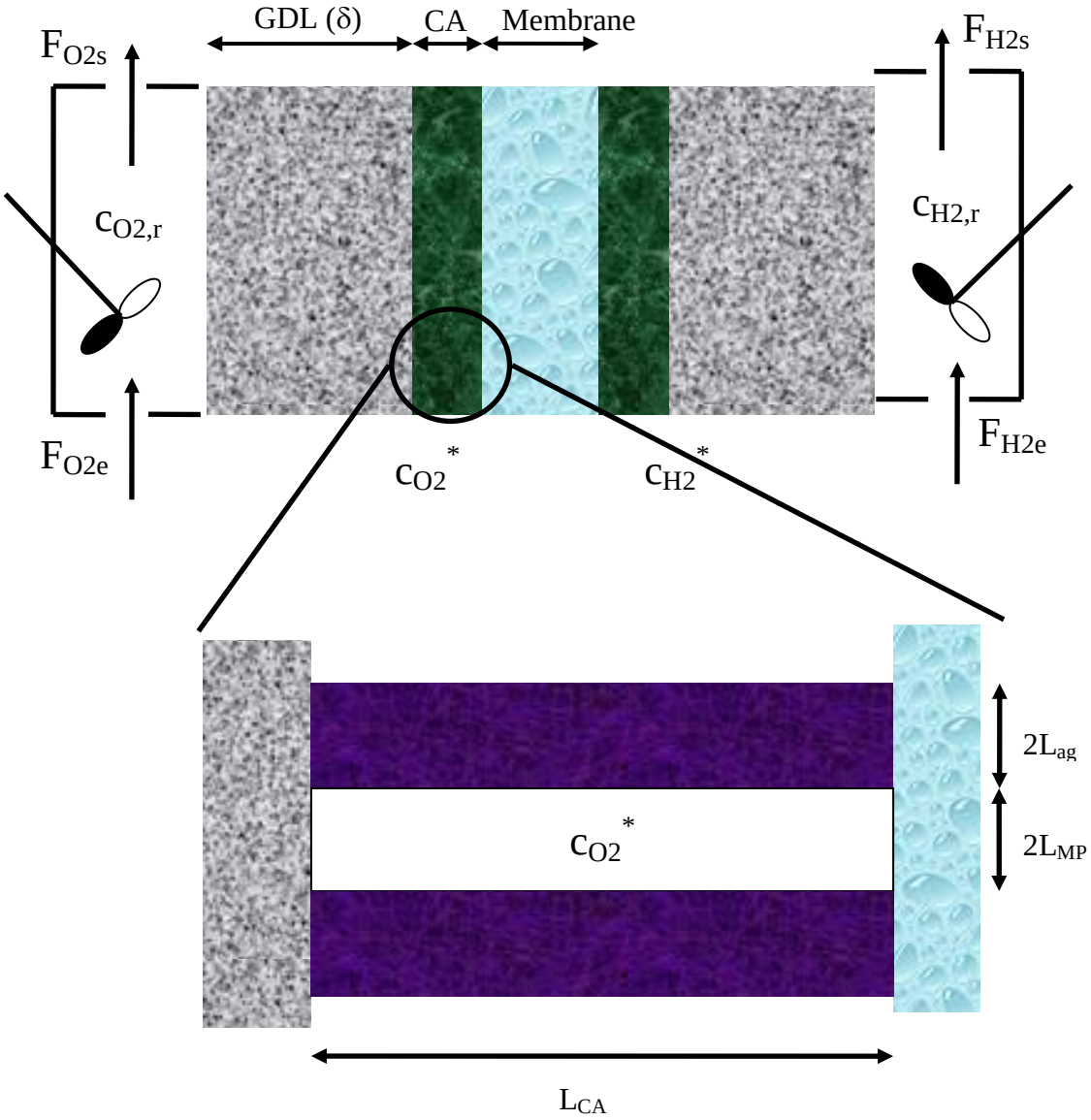


Figure 28: Représentation schématique d'une pile à combustible

L'espèce réactive est consommée sur la largeur L_{ag} (la moitié de l'épaisseur de l'agglomérat) tout le long de la longueur de la couche active L_{CA}.

A une densité de courant i_f donnée, présumée homogène sur la surface d'électrode A_e ($i=I/A_e$), la tension de cellule U_{cell} peut être calculée selon l'équation Eq. 15:

$$U_{cell}(i_f) = U_{cell}(i_f = 0) + \eta_c(i_f) - \eta_a(i_f) - R_{\text{int}} i_f \qquad \textbf{Eq. 15}$$

où les indices *a* et *c* font référence à l'anode et à la cathode et où R_{int} est la résistance interne de la cellule qui dépend en grande partie de la conductivité de la membrane.

L'impédance surfacique est donnée par :

$$Z_{cell} = \frac{dU_{cell}(i_f)}{di_t} \qquad \textbf{Eq. 16}$$

où $i_t = i_f + i_{dc}$ où i_t est le courant total parcourant l'électrode, i_f, le courant faradique et i_{dc}, le courant de double couche. L'impédance de cellule Z_{cell} est composée de la somme des impédances d'électrode et de la résistance interne assimilée à la résistance de membrane telle que :

$$Z_{cell} = R_{\text{int}} + Z_a + Z_c \qquad \textbf{Eq. 17}$$

Chaque impédance d'électrode peut être décomposée en une impédance faradique (réaction électrochimique) en parallèle avec une impédance de double couche (interface électrolyte | électrode) :

$$\frac{1}{Z_i} = \frac{1}{Z_{f,i}} + \frac{1}{Z_{dc,i}} \qquad \textbf{Eq. 18}$$

avec :

$$Z_{f,i} = \frac{d\eta_i(i_{f,i})}{di_{f,i}} \qquad \textbf{Eq. 19}$$

La description complète de l'impédance d'électrode $Z_{a(c)}$, tenant compte de la capacité de double couche $C_{dl,a(c)}$ est donc décrite par l'équation suivante :

$$Z_{a(c)} = \frac{1}{\frac{1}{Z_{fa(c)}} + j\omega\gamma C_{dl,a(c)}} \qquad \textbf{Eq. 20}$$

Le Tableau 7 récapitule les différentes notations utilisées par la suite lors du développement du modèle.

Tableau 7: Tableau des notations utilisées

b_i	Pente de Tafel de l'espèce i	s_i	Fraction volumique d'eau dans la GDL du côté de l'espèce i
ν_{ei}	Nombre d'électrons impliqués dans la réaction de l'espèce i	η_i	Surtension de l'espèce i
δ	épaisseur de la couche de diffusion	$i_{0,i}$	Densité de courant d'échange de l'espèce i
F	Constante de Faraday	$b_{app,i}$	Pente de Tafel apparente de l'espèce i
γ_i	Facteur de rugosité de l'électrode i	D^{eff}_i	Coefficient de diffusion efficace de l'espèce i dans la GDL
L_{ag}	Largeur de l'agglomérat	D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i
$c_{i,r}$	Concentration de référence de l'espèce i	D^{CA}_i	Coefficient de diffusion de l'espèce i dans la couche active
c^*_i	Concentration de l'espèce i à l'interface GDL, couche active	i	Densité de courant
ε_i	Porosité apparente côté i	L_{MP}	Demi-épaisseur d'un macro-pore de la CA
Ae	Surface géométrique des électrodes		

2.1.1/ Modèle de la couche active

L'oxygène et l'hydrogène dissous dans l'agglomérat diffusent dans le polymère et réagissent simultanément sur la surface du catalyseur. Le bilan de matière se traduit par l'équation ci-dessous :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i^{CA} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \pm \frac{\gamma_i i_{f,i}}{L_{ag}} \frac{\nu_i}{\nu_{ei} F} \qquad \text{Eq. 21}$$

La cinétique, volontairement simplifiée pour ce modèle, est décrite par la loi de Tafel ci-dessous :

$$i_f = \pm \gamma_i i_f^0 \exp\left(\pm \frac{2{,}3\eta_i}{b_i}\right) \frac{c_i(x)}{c_{i,r}} \qquad \textbf{Eq. 22}$$

La résolution en conditions stationnaires de l'équation Eq. 21 avec les conditions limites suivantes :

- la concentration à l'interface macro-pore | agglomérat est égale à c_i^*,
- le flux de matière au centre de l'agglomérat est nul,

permet de déterminer la concentration adimensionnée en espèces réactives dans l'agglomérat :

$$C(X) = \frac{\cosh\left((X-1)\sqrt{\frac{\gamma_i i_{0i} L_{ag}}{\nu_{ei} F D_i^{CA} c_{i,r}} \exp\left(\frac{2{,}3|\eta_i|}{b_i}\right)}\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{\gamma_i i_{0i} L_{ag}}{\nu_{ei} F D_i^{CA} c_{i,r}} \exp\left(\frac{2{,}3|\eta_i|}{b_i}\right)}\right)} \qquad \textbf{Eq. 23}$$

qui conduit par intégration sur l'agglomérat à l'Eq. 24 donnant la densité de courant :

$$i_f = \pm \gamma i_{0i} \exp\left(\pm \frac{2{,}3\eta_i}{b_i}\right) \frac{c_i^*}{c_{i,r}} \frac{\tanh\sqrt{U_i}}{\sqrt{U_i}} \qquad \textbf{Eq. 24}$$

Où c_i^* et U_i sont respectivement la concentration à l'interface GDL|CA et le module de Thiele :

$$U_i = \frac{\gamma i_{0i} L_{ag}}{\nu_{ei} F D_i^{CA} c_{i,r}} \exp\left(\pm \frac{2{,}3\eta_i}{b_i}\right) \qquad \textbf{Eq. 25}$$

où γ est le facteur de rugosité, ν_{ei} le nombre d'électrons impliqués dans la réaction électrochimique et D_i^{CA} le coefficient de diffusion de l'espèce i dans la couche active.

Sous contrôle cinétique à faible densité de courant, la diffusion est suffisamment rapide pour fournir les réactifs à la totalité du catalyseur présent dans l'agglomérat et la concentration est alors constante dans tout l'agglomérat. Dans ce cas le module de Thiele est proche de zéro et la résistance de transfert de charge donnée par l'équation suivante :

$$R_{CA,i} = \frac{\partial \eta_i}{i_f} \qquad \textbf{Eq. 26}$$

est égale à la résistance de transfert de charge qui peut être exprimée en fonction de la densité de courant i et de la pente de Tafel b :

$$R_{CA,i} = \frac{b_i}{2{,}3}\left(\frac{1}{i_f}\right) \qquad \textbf{Eq. 27}$$

Lorsque la cinétique et la diffusion dans la couche active limitent toutes les deux le processus électrochimique, le module de Thiele devient plus grand (>1) et la densité de courant peut être exprimée sous la forme d'une solution asymptotique, $\tanh\sqrt{U_i}$ étant proche de 1:

$$i_f = \pm\sqrt{\frac{\gamma i^0 \nu_{ei} F D_i^{CL} c_{i,r}}{L_{ag}^2}} \exp\left(\pm\frac{2{,}3\eta_i}{2b_i}\right)\frac{c_i^*}{c_{i,r}} \qquad \textbf{Eq. 28}$$

En pratique, on observe un doublement de la pente de Tafel apparente[96], sur les courbes de polarisation. Ce doublement de la pente de Tafel sur la réponse en courant se traduit par une résistance de transfert de charge doublée[97]:

$$R_{CA,i} = \frac{2*b_i}{2{,}3}\left(\frac{1}{i}\right) \qquad \textbf{Eq. 29}$$

Cette solution asymptotique n'est en revanche valable qu'à courant modéré ou fort lorsqu'il y a une limitation par la diffusion dans la couche active.

Dans les deux cas, $R_{CA,i}$ peut s'exprimer (avec ou sans limitation par la diffusion) :

$$R_{CA,i} = \frac{b_{app,i}}{2{,}3}\left(\frac{1}{i}\right) \qquad \textbf{Eq. 30}$$

Avec, lorsqu'il n'y a pas de limitation par la diffusion :

$$b_{app,i} = b_i \qquad \textbf{Eq. 31}$$

et, lorsqu'il y a une limitation par la diffusion :

$$b_{app,i} = 2*b_i \qquad \textbf{Eq. 32}$$

2.1.2/ Modèle de couche de diffusion

Le transport de matière à travers la couche de diffusion complique la description du comportement électrochimique de la pile.

96 M.L. Perry, J. Newman, et Elton J. Cairns, « Mass Transport in Gas-Diffusion Electrodes: A Diagnostic Tool for Fuel-Cell Cathodes », Journal of The Electrochemical Society 145, no 1 (1998): 5‑15.
97 M. Keddam, C. Rakotomavo, et H. Takenouti, « Impedance of a porous electrode with an axial gradient of concentration », Journal of Applied Electrochemistry 14, no 4 (1984): 437‑448.

Les équations de Stefan-Maxwell permettent de décrire la diffusion d'un gaz réactif dans une couche de diffusion. Guo et White[98] proposent ainsi un modèle d'électrode à gaz qui inclut le transport de matière dans la couche de diffusion. Cependant, ce modèle part du postulat que la pression partielle d'eau est constante dans cette couche. Bultel *et al*[99] proposent une méthode numérique permettant de calculer les solutions DC et AC. Ce modèle prend en compte l'équation de la diffusion de Stefan-Maxwell.

Par soucis de simplification, la deuxième loi de Fick (Eq. 33) permettant la description de la diffusion du gaz dans les pores de la GDL, est utilisée ici :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_i^{eff} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad \textbf{Eq. 33}$$

En effet, celle-ci permet de décrire les contributions du transport de matière au sein des pores des deux GDL dans le domaine de Laplace selon les équations suivantes :

$$Z_{\mathrm{W,i}}(p) = A_i \frac{tanh\sqrt{p\tau_i}}{\sqrt{p\tau_i}} \qquad \textbf{Eq. 34}$$

avec :

p=jω

τ_i, la constante de temps de diffusion donnée par :

$$\tau_i = \frac{\delta^2}{D_i^{eff}} \qquad \textbf{Eq. 35}$$

L'eau produite par la réaction électrochimique à la cathode se condense en partie dans la GDL cathodique et son effet peut être pris en compte comme une décroissance homogène de la porosité ε. De l'eau liquide peut également apparaitre à l'anode par diffusion ou par condensation si les gaz sont trop hydratés côté hydrogène. On a alors :

$$D_i^{eff} = D_i \varepsilon_i^{1.5} \qquad \textbf{Eq. 36}$$

avec :

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{0,i} \times (1 - s_i) \qquad \textbf{Eq. 37}$$

98 Q. Guo et R.E. White, « A Steady-State Impedance Model for a PEMFC Cathode », Journal of The Electrochemical Society 151, no 4 (2004): E133-E149.

99 Bultel et al., « Investigation of mass transport in gas diffusion layer at the air cathode of a PEMFC ».

Où ε_0 et s correspondent respectivement à la porosité de la GDL à l'état sec et la fraction volumique d'eau liquide contenue dans les pores. δ est l'épaisseur de la GDL supposée égale pour les deux GDL, ε_i, la porosité gazeuse anodique ou cathodique. D_i^{eff} et D_i sont respectivement le coefficient effectif de diffusion et le coefficient de diffusion de l'espèce i.

A_i la résistance de diffusion définie par :

$$A_i = \frac{\delta}{\frac{2,3}{b_{\mathrm{app},i}}\left(1-\frac{i}{i_{\mathrm{lim}}}\right)\left(\nu_{ei} F D_i^{eff} c_{i,r}\right)} \qquad \textbf{Eq. 38}$$

avec :

$$i_{\mathrm{lim}} = \frac{\upsilon_{ei} F D_i^{eff} c_{i,r}}{\delta} \qquad \textbf{Eq. 39}$$

Où i et i_{lim} sont la densité de courant et la densité de courant limite, $b_{app,i}$ la pente de Tafel apparente, ν_{ei} le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday et $c_{i,r}$ la concentration pour l'espèce i.

La détermination de A_i et τ_i conduit à l'établissement des paramètres permettant de comparer des états d'AME entre eux ou par rapport à un état de référence. Tout d'abord, il est possible d'estimer la fraction volumique de la porosité occupée par de l'eau à l'état liquide (s).

Soit ε_0 la porosité d'un AME ne contenant pas d'eau liquide. Alors nous avons :

$$D_{\mathrm{i,eff,0}} = D_i \varepsilon_{i,0}^{\ 1.5} \qquad \textbf{Eq. 40}$$

et

$$\tau_{i,0} = \frac{\delta^2}{D_{\mathrm{i,eff,0}}} \qquad \textbf{Eq. 41}$$

Alors nous avons :

$$\frac{\tau_i}{\tau_{i,0}} = \frac{D_{i,eff,0}}{D_{i,eff}} = \frac{\varepsilon_{i,0}^{\ 1.5}}{\varepsilon_i^{\ 1.5}} \qquad \textbf{Eq. 42}$$

La part de la porosité occupée par de l'eau liquide s peut alors être exprimée en fonction des temps caractéristiques de diffusion déterminés par la spectroscopie d'impédance :

$$\frac{\tau_i}{\tau_{i,0}} = \frac{\varepsilon_{i,0}^{\ 1.5}}{\left((1-s_i)\varepsilon_{i,0}\right)^{1.5}} = \frac{1}{(1-s_i)^{1.5}} \qquad \textbf{Eq. 43}$$

et

$$s_i = 1 - \left(\frac{\tau_{i,0}}{\tau_i} \right)^{\frac{2}{3}} \qquad \textbf{Eq. 44}$$

En outre nous avons :

$$D_{eff} = D_{eff,0} (1 - s)^{1.5} \qquad \textbf{Eq. 45}$$

2.2/ Procédure d'identification paramétrique

Basé sur ce modèle d'impédance d'AME et de stack, une procédure a été développée pour l'identification paramétrique de la partie réelle et de la partie imaginaire des spectres d'impédance mesurés sur les cellules et les stacks. En général, neuf paramètres sont à identifier à partir des spectres expérimentaux: R_{int}, $R_{CA,a}$, $R_{CA,c}$, $C_{dl,a}$, $C_{dl,c}$, τ_a, A_a, τ_c et A_c. La méthode proposée consiste à fixer une partie de ces paramètres afin de réduire leur nombre.

Dans un premier temps, les résistances des couches actives peuvent être réduites aux résistances de transfert de charge calculées à partir de l'équation Eq. 30, en considérant ou pas la limitation du transport de matière dans la couche active.

Dans le Tableau 8 sont rassemblées les différentes valeurs de pentes de Tafel utilisées.

Tableau 8: Tableau récapitulatif des différentes pentes de Tafel

	Point de fonctionnement	**Pas de limitations**	**Limitations**
pente de Tafel cathodique	U > 0,8 V	60 mV/dec	120 mV/dec
	U < 0,8 V	120 mV/dec	240 mV/dec
pente de Tafel anodique	Quelle que soit U	35 mV/dec	70 mV/dec
		70 mV/dec	140 mV/dec

La production de l'eau ayant lieu à la cathode, l'hydrophobicité des couches de diffusion étant élevée et le coefficient de diffusion de l'hydrogène étant particulièrement important, les limitations par la diffusion dans la GDL anodique peuvent être négligées : τ_a, A_a sont donc nuls.

Sur un système qui à l'origine contenait neuf paramètres, seul cinq sont à identifier (R_{int}, $C_{dl,a}$, $C_{dl,c}$, τ_c et A_c), quatre lorsque les électrodes sont symétriques ; les capacités de double couche étant alors égales.

La Figure 29 représente le schéma équivalent résultant après description et analyse du modèle.

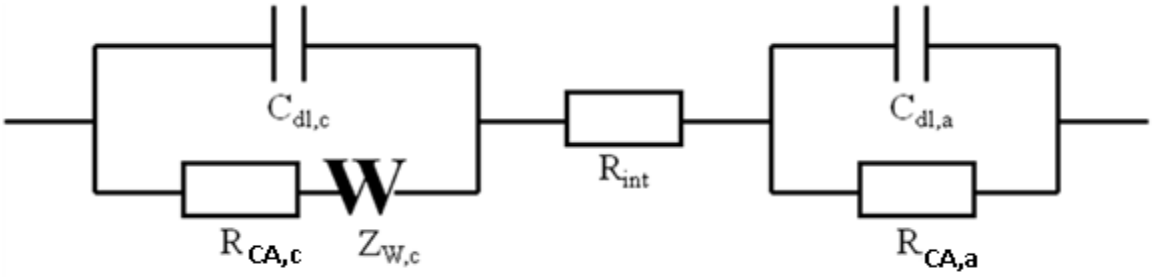


Figure 29: Schéma du circuit équivalent utilisé pour modéliser une PEMFC

L'algorithme utilisé pour identifier les paramètres est un algorithme de Gauss-Newton (« Trust Region » avec une distance moindre carré).

Afin de l'utiliser, les données expérimentales sont d'abord filtrées automatiquement afin d'éliminer les points aberrants (partie imaginaire positive, re-bouclage haute fréquence, etc.). La résistance interne (R_{int}) assimilée à la résistance de membrane est ensuite définie comme étant le minimum des parties réelles de tous les points. L'algorithme de minimisation est alors lancé afin d'identifier les paramètres restants ($C_{dl,a}$, $C_{dl,c}$, τ_c et A_c). Au cours de l'identification de ces derniers paramètres, la résistance interne est régulièrement ajustée. Cette méthode est utilisée afin de « forcer » l'algorithme de minimisation à converger rapidement vers une solution physiquement plausible.

Le modèle étant particulièrement léger, une solution est obtenue en quelques secondes seulement. Ceci permet notamment de lancer la procédure d'identification deux fois afin d'obtenir une solution en considérant l'absence de limitation de transport de matière dans les couches actives, et une solution en considérant que cette limitation existe (doublement des pentes de Tafel apparentes). A posteriori, la comparaison des résidus pour chacun des deux cas permet d'identifier si il y a ou non de la limitation dans les couches actives. En effet, le modèle identifié pour scénario le plus probable présente la distance aux points expérimentaux la plus faible.

La procédure d'identification paramétrique peut être résumée par la Figure 30.

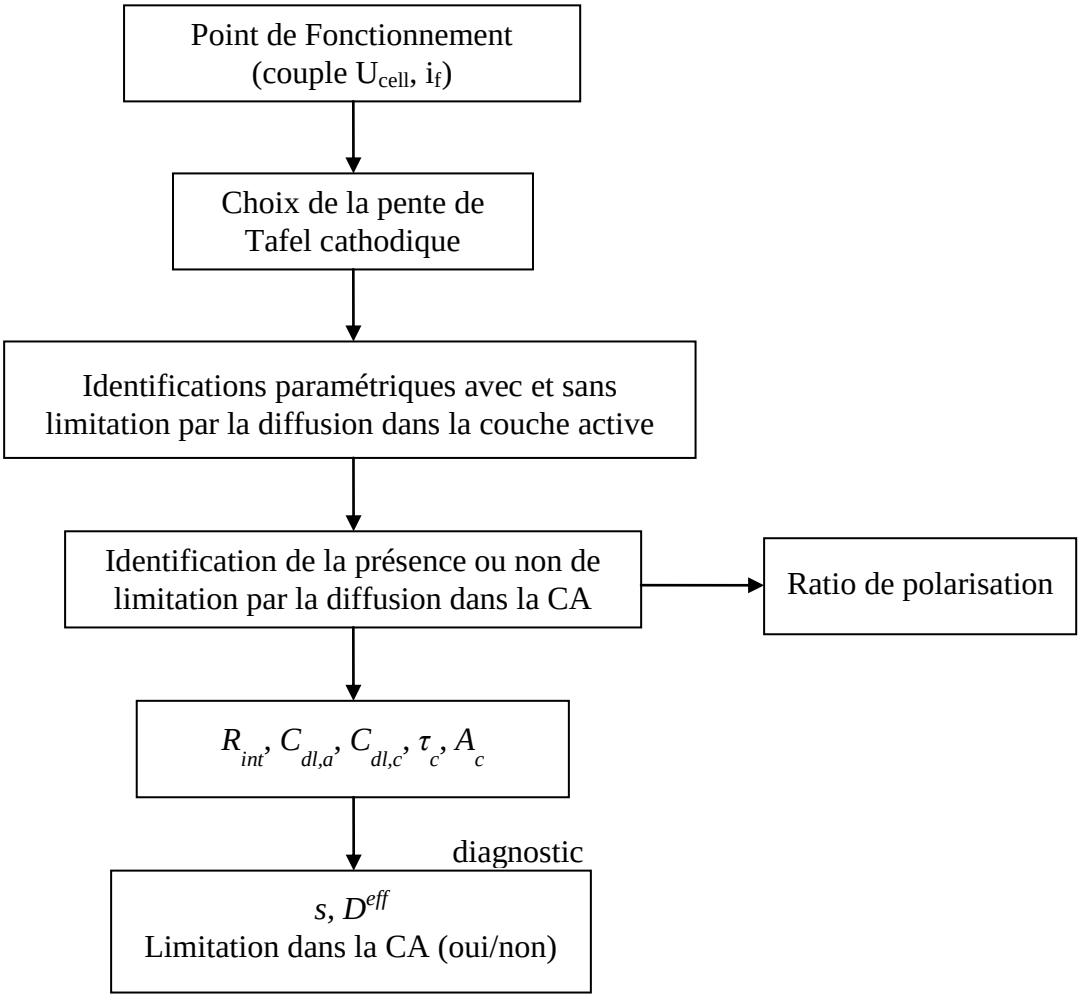


Figure 30 : Schéma représentant la procédure d'identification paramétrique.

2.3/ Domaine de validité du modèle

Le modèle décrit permet d'obtenir de bons résultats en spectroscopie d'impédance. Cependant il ne fonctionne pas dans tous les cas. Le domaine de validité du modèle est discuté à l'aide de la Figure 31 où sont représentées les courbes de polarisation anodique (rouge) et cathodique (bleue).

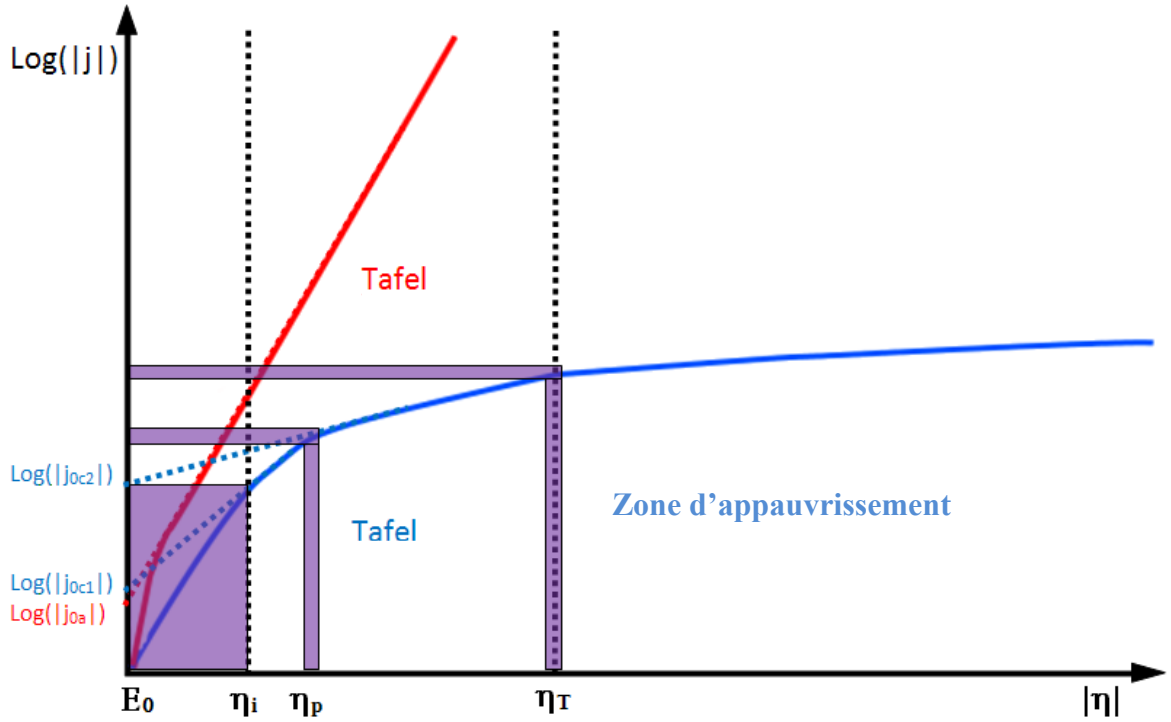


Figure 31: Représentation du domaine de validité du modèle : oxydation de l'hydrogène (rouge) et réduction de l'oxygène (bleue)

Le domaine de validité du modèle ne commence que lorsque les comportements anodiques et cathodiques sont Taféliens. C'est-à-dire lorsque la surtension cathodique dépasse η_i en valeur absolue. A ce stade, le comportement de l'anode est déjà Tafélien. Il existe ensuite une zone autour de la transition de la pente de Tafel cathodique de 60 mV.dec^{-1} de courant à 120 mV.dec^{-1} de courant où le modèle n'est pas valable. Cette transition se situe autour de η_p. Les comportements anodique et cathodique restent Tafélien jusqu'à une surtension cathodique critique η_T où l'appauvrissement à l'interface ne peut plus être négligée. Au-delà de η_T, la surtension cathodique est alors approximée comme étant la somme d'une surtension de transfert de charge (Tafel) et d'une surtension de diffusion, ce qui se traduit par l'apparition d'une impédance de Warburg en plus de la résistance de transfert de charge. Le comportement anodique, quant à lui, est Tafélien sur tout le domaine de validité du modèle. C'est en effet un des postulats de départ.

3/ Résultats et discussion.

Une analyse des diagrammes d'impédance expérimentaux pour une pile H_2/O_2 a été effectuée conformément au modèle proposé. Les effets de la cinétique et du transport de matière dans les couches actives sont imposés par les équations des lois de courant utilisées. Les spectres d'impédance expérimentaux sont donc étudiés dans le but d'élucider les phénomènes de transport de matière dans la couche de diffusion de gaz (GDL) qui donnent naissance à des caractéristiques à basse fréquence.

Le modèle a été validé sur deux types d'empilement fonctionnant sous oxygène pur et décrit dans le chapitre 2:

- Un stack ZSW de 16 cellules de 100 cm^2 parfaitement symétriques,
- Un stack Hélion de 5 cellules de 130 cm^2,

Ce modèle a servi également sur des empilements GENEPAC fonctionnant sous air.

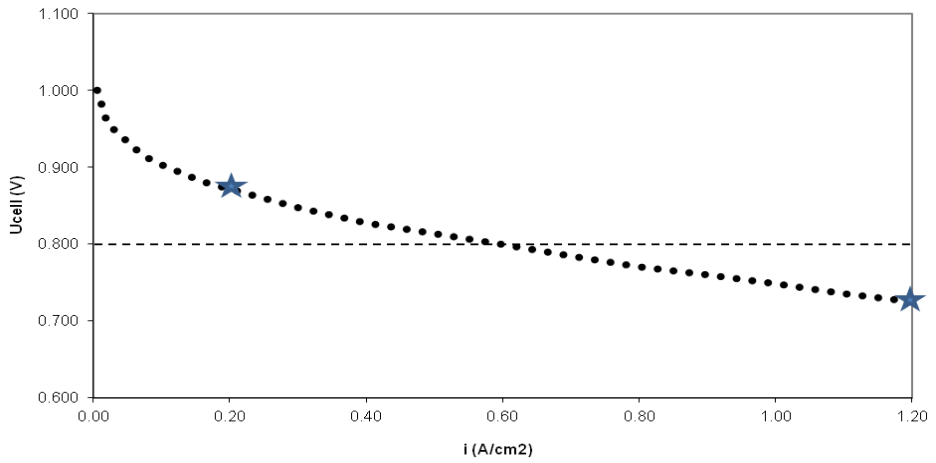
3.1/ Détermination de la pente de Tafel anodique

Afin d'estimer expérimentalement les paramètres liés aux limitations par la diffusion de matière dans la GDL cathodique, la détermination expérimentale de la pente de Tafel anodique sujette à discussion dans la littérature est nécessaire. Dans un premier temps, une identification est réalisée en prenant en compte les extrema des pentes de Tafel anodiques trouvés dans la littérature (à savoir 35 $mV.dec^{-1}$ et 70 $mV.dec^{-1}$).

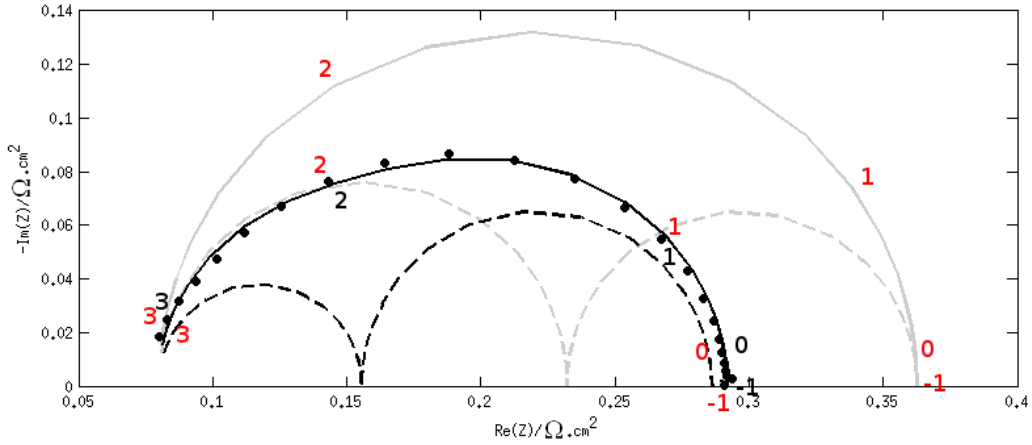
La Figure 32(a) représente la courbe de polarisation obtenue sur le stack Helion après son conditionnement. Les Figure 32(b) et (c) montrent respectivement les diagrammes d'impédance obtenus à 0,750 V et à 0,880 V. Les points de fonctionnement sont identifiés par une étoile sur la Figure 32(a).

Par définition, dans le modèle, il existe un arc anodique, un arc cathodique et un Warburg cathodique. Sur chaque diagramme, les différentes contributions peuvent être séparées après l'identification paramétrique par l'algorithme :

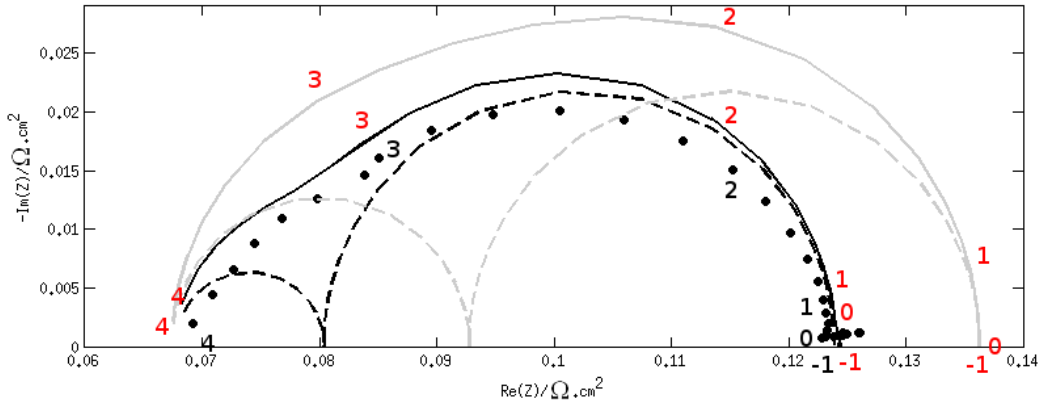
- Arc anodique ➔ $C_{dl,a}//R_{CA,a}$
- Arc cathodique ➔ $C_{dl,c}//R_{CA,c}$
- Warburg ➔ $C_{dl,c}//W_c$



(a)



(b)



(c)

Figure 32: Points expérimentaux(●), simulées (—) ainsi que les contributions (--) pour un courant de 0,2A.cm^{-2} où U_{cell}=0,880V (a) et 1,2A.cm^{-2} où U_{cell}=0,750V (b) pour deux valeurs de la pente de Tafel anodique : b_a=35 mV.dec^{-1} (noir) et b_a=70mV.dec-1 (gris). La pile fonctionne à 70°C, 1,5 bars et à une stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/1,5

La Figure 32(b) représente le diagramme expérimental et le diagramme simulé à faible densité de courant (0,2 A.cm^{-2}) en considérant une de pente de Tafel anodique de 25 et 70 mV.dec^{-1} respectivement. A i=0,2 A.cm^{-2} (U=0,880V), les contributions liées au transport de matière (limitation dans la CA ou dans la GDL) sont négligeables et la pente de Tafel cathodique est de 60 mV.dec^{-1}. On observe alors qu'un bon accord entre le spectre simulé et les points

expérimentaux n'apparait qu'à une pente de Tafel de 35 mV.dec^{-1}. Une pente de Tafel supérieure à cette valeur ne semble donc pas être adéquate car elle induit nécessairement un dépassement de la résistance de polarisation totale de la pile.

Ceci reste vrai même à fort courant (Figure 32(c)) et cette valeur de b_a sera par conséquent retenue pour les différents calculs de résistance de transfert de charge anodique.

Le Tableau 9 représente les paramètres du circuit équivalent associés aux identifications des spectres d'impédance de la Figure 32 sachant que cinq sont identifiés (R_i, $C_{dl,a}$, $C_{dl,c}$, A_c et τ_c) tandis que $R_{CA,a}$ et $R_{CA,c}$, sont calculées avec une pente de Tafel cathodiques de 60 mV.dec^{-1} à 0,2 A.cm^{-2} et de 120 mV.dec^{-1} à 1,2 A.cm^{-2} et une pente de Tafel anodique de 35 mV/dec.

Les impédances simulées par l'algorithme proposé correspondent bien aux diagrammes expérimentaux. A faible surtension cathodique, la résistance de polarisation cathodique est environ deux fois plus importante que la résistance de transfert de charge anodique ce qui est en accord avec le modèle. De plus, comme attendu aux surtensions plus importantes, la résistance de transfert de charge cathodique devient environ quatre fois plus importante que la résistance de transfert anodique.

Tableau 9: Paramètres identifiés pour un spectre d'impédance à i=0,2 A.cm^{-2} et i=1,2 A.cm^{-2} sur une pile Hélion fonctionnant à 70°C, 1,5 bars et à une stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/1,5

i / A.cm^{-2}	R_i / Ω.cm²	$R_{CA,a}$ / Ω.cm²	$R_{CA,c}$ / Ω.cm²	$C_{dl,a}$ / F.cm^{-2}	$C_{dl,c}$ / F.cm^{-2}	A_c / Ω.cm²	τ_c / s
0,2	0,0665	0,0761	0,1304	0,0105	0,0210	**0,0180**	**0,0262**
1,2	0,0674	0,0127	0,0435	0,0054	0, 0108	**3,26.10^{-5}**	**0,1479**

La résistance interne ne dépend que très peu du point de fonctionnement. La capacité de double couche cathodique est 2 fois plus grande que celle anodique. Cette différence est due à la différence de chargement en platine et à la différence de surface développée du carbone.

Les valeurs obtenues pour A_c sont très inférieures aux valeurs de résistances de transfert de charge et à celle de la résistance interne ce qui semble indiquer qu'il n'existe pas pour cette pile de limitation par le transport de matières dans la couche de diffusion. Ce comportement est en adéquation avec les conditions de fonctionnement utilisées ici : la pile étant alimentée par de l'oxygène et de l'hydrogène purs d'une part et le stack étant neuf d'autre part (l'évacuation de l'eau étant facilité par l'hydrophobicité initiale des GDL). La contribution à l'impédance de la diffusion dans les GDL est donc négligeable dans les deux cas.

3.2/ Limitation par le transport de matière dans les couches actives

Le modèle présenté permet de déterminer s'il existe une limitation par le transport de matière au sein des couches actives. Pour cela, l'algorithme qui d'identifie les différents paramètres du circuit électrique équivalent est lancé deux fois successivement afin d'obtenir une solution pour chacun des deux cas. Une fois ces deux solutions identifiées, l'étude des résidus, la distance entre le modèle identifié et les points expérimentaux, permet d'éliminer le jeu de paramètres le plus éloigné et donc de déterminer s'il existe une limitation dans la couche active ou non.

La Figure 33 représente le diagramme expérimental et les résultats obtenus avec et sans limitation par le transport de matière dans la couches actives pour la pile ZSW fonctionnant à 0,5 A.cm^{-2} à 50°C, 1,5 bars, stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/1,5

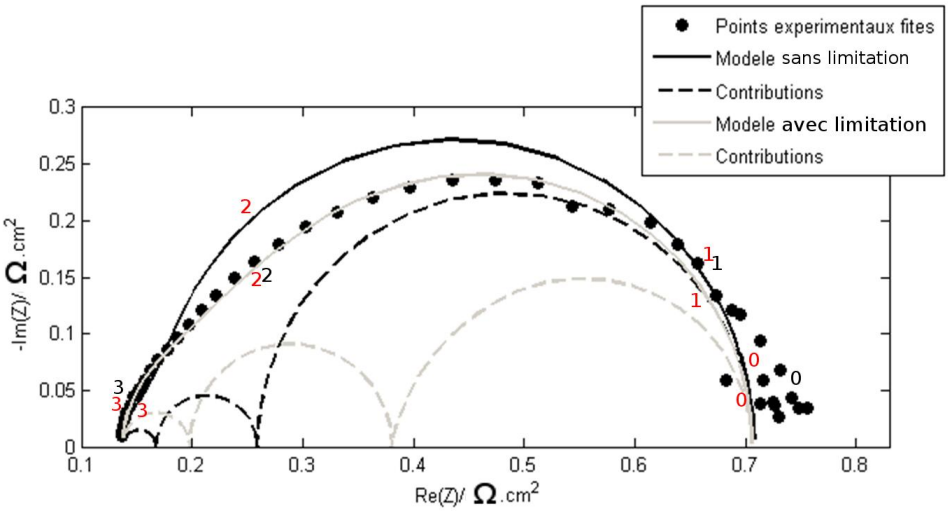


Figure 33: Spectre expérimental (points) ainsi que les modèles avec (gris) et sans (noir) limitation par le transport de matière (trait plein) ainsi que le et les contributions associées (pointillées) pour la pile ZSW fonctionnant à 0,5 A.cm^{-2} à 50°C, 1,5 bars, stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/1,5

Comme on peut le voir sur cette figure, le diagramme simulé avec un doublement des pentes de Tafel cathodique et anodique est en accord avec les résultats obtenus expérimentalement au contraire du diagramme simulé avec un contrôle cinétique dans les couches actives. Cette appréciation visuelle est confirmée par une distance au modèle de 1,72 10^2 Ω.cm^2 pour le jeu de paramètre avec limitation par le transport de matière dans la couche active, contre d=1,91 10^3 W.cm^2 sans limitation par le transport de matière.

Ce résultat semble indiquer que le scénario le plus probable est l'existence d'une limitation par le transport de matière au sein de la couche active dans cette pile.

Tableau 10: Paramètres identifiés avec et sans limitation par le transport de matière sur la pile ZSW fonctionnant à 0,5 A.cm^{-2} à 50°C, 1,5 bars, stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/1,5

Limitation dans la CA	R_i / Ω.cm²	$R_{CA,a}$ / Ω.cm²	$R_{CA,c}$ / Ω.cm²	C_{dl} / F.cm^{-2}	A_c / Ω.cm²	τ_c / s
sans	0,1370	0,0304	0,1043	0,0075	0,4492	0,0006
avec	0,1370	0,0609	0,2087	0,0071	0,3253	0,0040

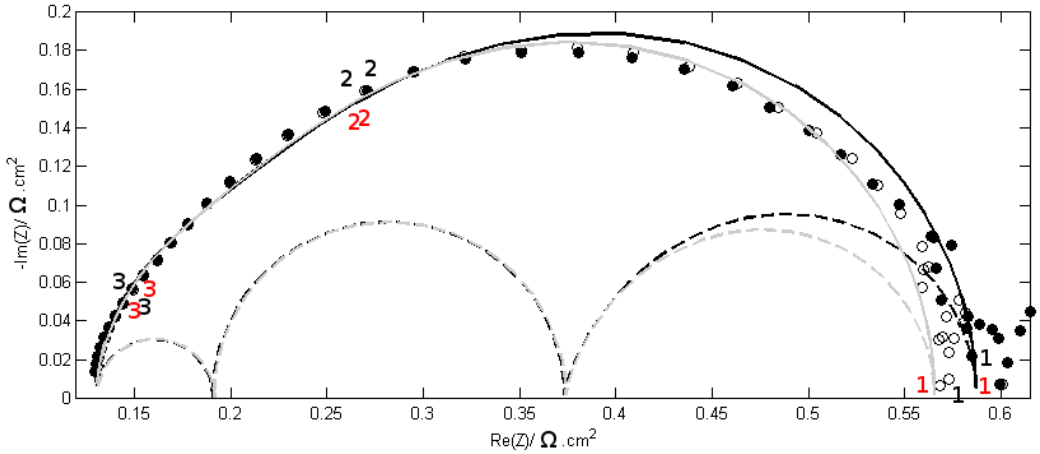
3.3/ Diagnostic de cellules noyées

Le comportement du stack ZSW a été étudié à 50°C (1,5 bars, stœchiométrie H_2/O_2 1,2/1,5) à un courant fixe de 50 A alimenté par de l'hydrogène pur à l'anode et de l'oxygène pur à la cathode. Les spectres d'impédance expérimentaux, mesurés pour chaque cellule, ont montré une hétérogénéité entre cellules. Une cellule saine (Figure 34a) ainsi qu'une cellule noyée (Figure 34b) ont été sélectionnées pour représenter ce comportement hétérogène. Dans nos conditions opératoires, les diagrammes pour la cellule noyée apparaissent significativement plus larges que les autres. En vue de valider l'hypothèse d'un noyage du stack, une purge à l'azote hors fonctionnement a été effectuée durant vingt minutes. Après la purge à l'azote, l'amplitude des digrammes en conditions nominales de fonctionnement décroit pour la cellule noyée tandis que les spectres pour la cellule témoin restent inchangés. Il peut donc être établi que la taille du spectre est relativement constante pour une cellule non noyée tandis qu'elle augmente de manière réversible dans le cas d'une cellule noyée, comme il l'a déjà été montré dans la littérature[59,93]

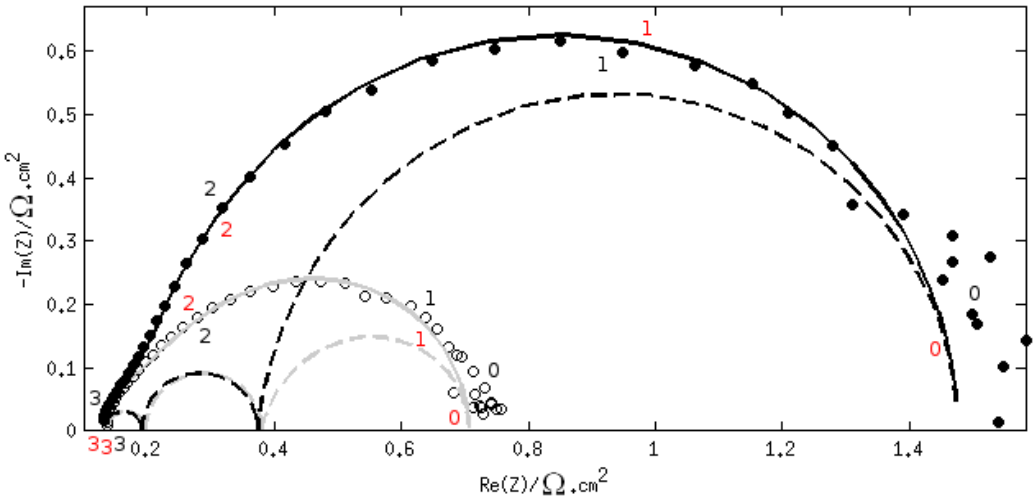
L'eau produite pendant la réaction électrochimique est supposée à l'état liquide hors de l'électrolyte et son effet est caractérisé par une décroissance homogène de la porosité de la GDL.

Selon le modèle, l'impédance de Warburg est la seule contribution affectée, d'autant plus que la limitation dans la couche active est déjà prise en compte par un doublement des pentes de Tafel apparentes (b_c=240 mV.dec^{-1} tandis que b_a=70 mV.dec^{-1}). Comme le montre la Figure 34b, La résistance de $Z_{W,c}$ est trois fois plus petite après la purge dans le cas d'une cellule noyée qu'avant la purge. Le Tableau 11 présente les paramètres identifiés depuis les diagrammes expérimentaux (Figure 34). Les résistances de transfert de charge sont calculées de la même manière que précédemment. On a donc $\boldsymbol{R_{CA,a}}$**= 0,06 Ω.cm²** ainsi que $\boldsymbol{R_{CA,c}}$**= 0,21 Ω.cm²**. Les augmentations de A_c et τ_c peuvent être imputées à une augmentation de la fraction volumique d'eau (s) dans les pores de gaz en condition noyante. En revanche, la

résistance interne et la capacité de double couche restent relativement inchangées en conditions normales comme en condition noyantes.



(a)



(b)

Figure 34: Point expérimentaux (●: avant purge; ○: après purge), simulation (—) et contributions (--) avant purge (noir) et après purge (gris) à i=0,.5 A.cm^{-2}, (Ucell≈0,70V) pour une cellule saine (a) et une cellule noyée (b) du stack ZSW

Tableau 11: Paramètres identifiés par l'algorithme de minimisation avant purge et après purge sur une cellule saine et une cellule noyée de l'empilement ZSW

Cellule	R_i / Ω.cm²	C_{dl} / F.cm^{-2}	A_c / Ω.cm²	τ_c / s
Cellule saine avant purge	0,1299	0,0075	0,1848	0,0042
Cellule saine après purge	0,1306	0,0077	0,1741	0,0039
Cellule noyée avant purge	0,1314	0,0075	1,0615	0,0071
Cellule noyée après purge	0,1370	0,0068	0,3267	0,0058

Suite à cette identification paramétrique, l'évolution de la fraction volumique d'eau dans les pores (*s*) a été calculée. Pour cela, l'état de la cellule saine purgée a été choisi comme référence. Les valeurs calculées sont représentées dans le Tableau 12.

Il apparait clairement que lorsqu'une cellule se noie, elle perd une part importante (42%) de sa porosité. En revanche, Dans le cas d'une cellule saine, une perte de porosité plus faible est observée pendant le fonctionnement. Nous pouvons remarquer qu'il reste une part importante de la porosité occupée par de l'eau liquide malgré la purge de la cellule noyée. Ceci est dû à notre protocole de purge. En effet, seule une cellule du stack était noyée. De ce fait nous ne pouvions pas purger suffisamment longtemps pour ne pas risquer un assèchement trop important des autres cellules.

Tableau 12: Perte de porosité et de concentration avant purge et après purge sur une cellule saine et une cellule noyée de l'empilement ZSW

Cellule	s / % perte de porosité
Cellule saine avant purge	18,6
Cellule saine après purge	Référence
Cellule noyée avant purge	41,6
Cellule noyée après purge	23,0

Outre cette étude qualitative, le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène peut être déterminé directement à partir des paramètres A_c et τ_c au moyen des équations Eq. 38 et Eq. 41. Pour cela, l'épaisseur de la GDL δ doit être approximée. Une valeur de 300 µm est généralement une bonne valeur[95]. Nos AME Paxitech® ont par exemple des GDL constitués d'une couche poreuse de 250 µm et d'une couche microporeuse de 50 µm, soit 300 µm au total avant la compression.

Les valeurs estimées sont reportées dans le Tableau 13. On constate alors que la purge augmente la valeur du coefficient de diffusion effectif dans la GDL.

Les coefficients de diffusion déterminés sont en relativement bon accord avec l'ordre de grandeur de 10^{-5} généralement rencontré pour la diffusion des gaz dans les matériaux poreux.

Tableau 13: Estimation du coefficient de diffusion efficace de l'oxygène dans la GDL en fonction de Ac et τc ; avant purge et après purge sur une cellule saine et une cellule noyée de l'empilement ZSW

	D^{eff} / $m^2.s^{-1}$	
Cellule	**Détermination à partir de τ_c**	**Détermination à partir de A_c**
Cellule saine avant purge	$2,46\ 10^{-5}$	$7,68\ 10^{-6}$
Cellule saine après purge	$3,35\ 10^{-5}$	$8,12\ 10^{-6}$
Cellule noyée avant purge	$1,49\ 10^{-5}$	$4,62\ 10^{-6}$
Cellule noyée après purge	$2,26\ 10^{-5}$	$6,38\ 10^{-6}$

4/ Élargissement à un empilement H_2/air

Le modèle présenté a également été testé sur une pile de 8 cellules de la technologie GENEPAC développée par le CEA et PSA Peugeot Citroën. La courbe de polarisation est représentée sur la Figure 35. Les spectroscopies d'impédances électrochimiques sont effectuées sur le stack dans son entier puis ramenées à une cellule lors du traitement.

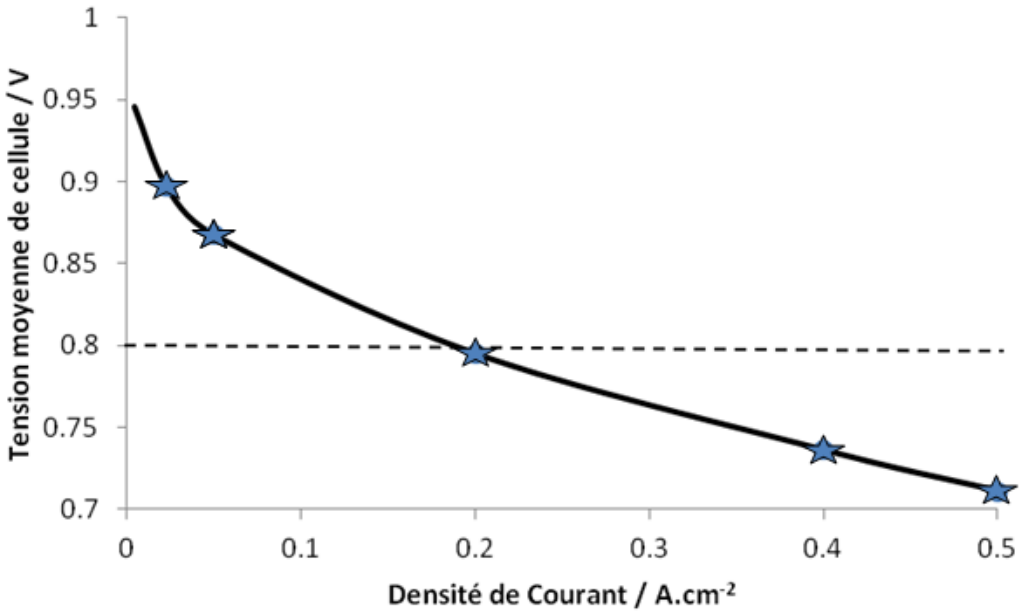


Figure 35: Courbe de polarisation d'une pile à combustible GENEPAC en condition nominale de fonctionnement (50%HR, 80oC, stœchiométrie H_2/air de 1,5/2)

La technologie GENEPAC, H_2/air, est utilisée dans un cadre radicalement différent de la technologie graphite H_2/O_2 développée par Hélion. En effet, l'intérêt de la technologie GENEPAC est qu'il n'est pas nécessaire de stocker l'oxydant de la réaction électrochimique qui est prélevé directement dans l'air. Cette technologie est donc particulièrement intéressante pour les applications transport. Elle présente cependant un désavantage par rapport à une technologie H_2/O_2. Le gaz circulant à la cathode étant de l'air, l'oxygène est dilué. De ce fait l'activité à la cathode est plus faible et la surtension plus importante.

Les points de fonctionnement correspondant aux spectroscopies d'impédance électrochimique sont représentés par une étoile bleue sur la courbe de polarisation (Figure 35). Les différents diagrammes d'impédances mesurés sont représentés sur la Figure 36.

Chaque diagramme présente les points expérimentaux ainsi que la simulation et les contributions des résistances de transferts anodique et cathodique ainsi que de l'impédance de Warburg comme décrit dans la partie dédiée à la modélisation. D'une manière générale, la simulation correspond assez bien aux points expérimentaux.

Plusieurs remarques peuvent être faites suite à l'observation de ces spectres. Tout d'abord, la transition entre la pente de Tafel de 60 $mV.dec^{-1}$ de courant à 120 $mV.dec^{-1}$ de courant se situe entre 0,05 $A.cm^{-2}$ et 0,2 $A.cm^{-2}$. Cette transition se produit plus tôt que sur les systèmes Hélion où à 0,2 $A.cm^{-2}$, la transition n'avait pas encore eu lieu. Ce n'est cependant pas incohérent compte tenu de la différence de pression partielle d'oxygène dans le compartiment cathodique.

Une seconde remarque peut être émise sur la limitation de la diffusion dans la couche active à la cathode. En effet à 0,5 $A.cm^{-2}$ la limitation par le transport de matière est clairement avérée et un doublement de la pente de Tafel cathodique, qui devient alors 240 $mV.dec^{-1}$ de courant, est observé. Ce n'est cependant pas le cas du point de fonctionnement à 0,4 $A.cm^{-2}$. En effet, la pente de Tafel de ce point de fonctionnement est située aux alentours de 187 $mV.dec^{-1}$. Ce point de fonctionnement est donc situé dans la zone de transition de la limitation par le transport de matière et est donc en marge de la validité du modèle.

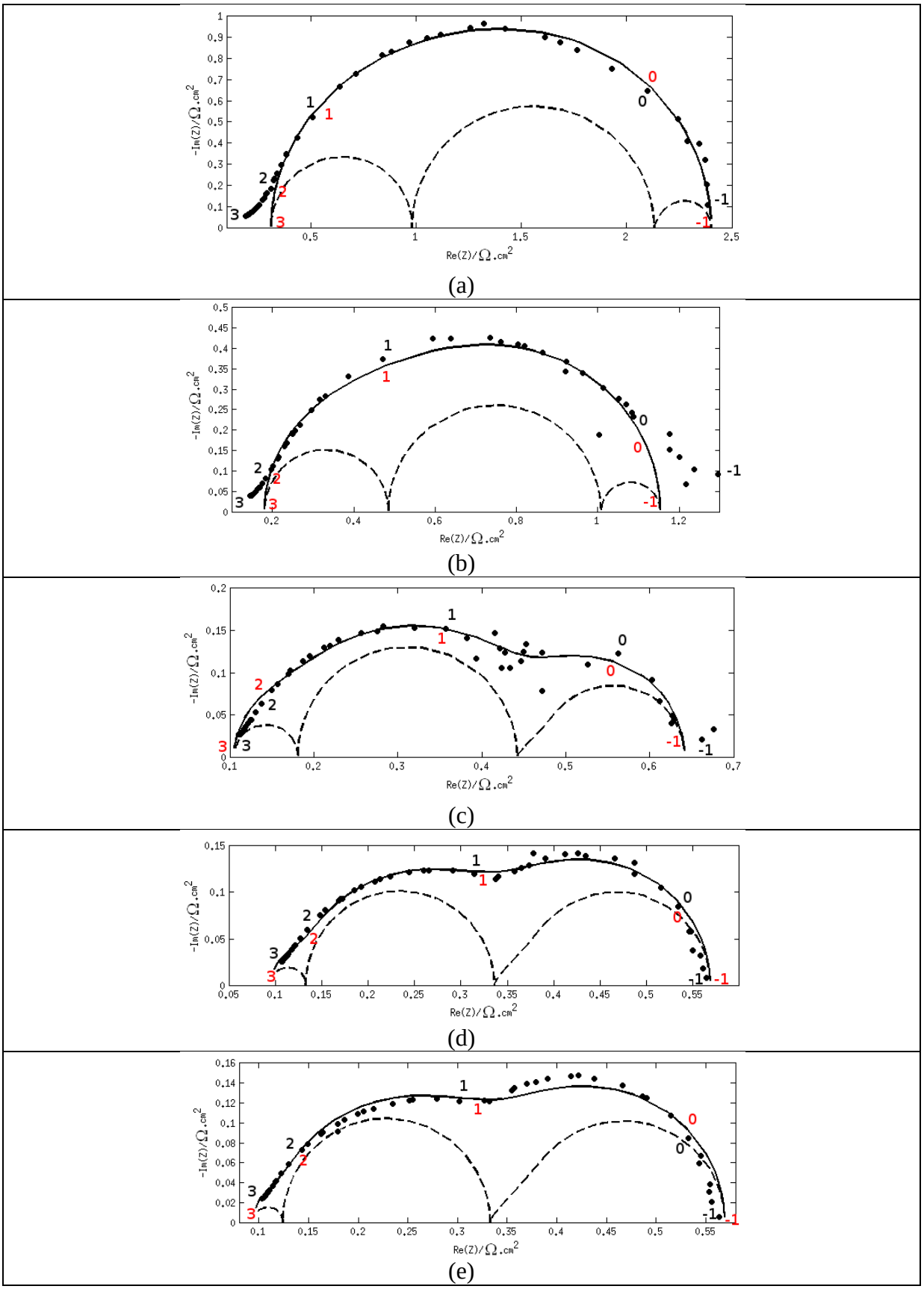


Figure 36 : Point expérimentaux (●), simulation (—) et contributions (--) pour différents point de fonctionnement : 0,023A.cm-2 (a), 0,05A.cm-2 (b), 0,2A.cm-2 (c), 0,4A.cm-2 (d), 0,5A.cm^{-2} (e). Mesure effectuée sur une cellule d'un empilement GENEPAC fonctionnant en conditions nominales (50%HR, 80oC, stœchiométrie H_2/air de 1,5/2)

Le Tableau 14 représente les paramètres identifiés par l'algorithme d'identification ayant permis de tracer les simulations. Comme indiqué plus haut, le point de fonctionnement à 0,4 A.cm^{-2} est a priori en marge du modèle et les valeurs ont donc été inscrites en mauve.

Tableau 14: Paramètres identifiés lors de l'identification paramétrique effectués sur des spectres d'impédance électrochimique mesurés sur une cellule d'un empilement GENEPAC fonctionnant en conditions nominales (50%HR, 80oC, stœchiométrie H_2/air de 1,5/2)

j / A.cm^{-2}	Ri / ohms.cm^2	Rta / ohms.cm^2	Rtc / ohms.cm^2	Cdla / F.cm^{-2}	Cdlc / F.cm^{-2}	Ac / ohms.cm^2	τ_c / s
0,023	0,312	0,670	1,148	0,045	0,053	**0,271**	0,069
0,05	0,181	0,304	0,522	0,031	0,057	0,146	0,007
0,2	0,105	0,076	0,261	0,023	0,037	0,200	**0,353**
0,4	**0,095**	**0,038**	**0,203**	**0,013**	**0,027**	**0,233**	**0,164**
0,5	0,094	0,030	0,209	0,017	0,026	0,236	0,169

Un comportement classique est observé sur la résistance interne : la résistance diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Un résultat incohérent est cependant observé pour le point de fonctionnement de 0,023 A.cm^{-2}. En effet, nous pouvons voir que la résistance de diffusion observée est la plus importante. Or à plus faible courant il n'y a, a priori, aucune limitation particulière liée au transport de matière dans la couche de diffusion de gaz. C'est d'ailleurs ce qui est observé pour les points de fonctionnements suivants : la résistance de diffusion augmente bien avec l'augmentation de la densité de courant.

5/ Conclusion

Ce chapitre discute du diagnostic des PEMFC par spectroscopie d'impédance électrochimique. Il se focalise particulièrement sur la gestion de l'eau dans les piles à combustible. Des SIE ont été effectuées avec succès sur un stack de 500W et sur chacune de ses 16 cellules ainsi que sur des piles industrielles. La SIE reste un outil intéressant pour contrôler l'état de santé d'une PEMFC en respectant les contraintes liées à l'eau contenue dans l'AME.

En considérant un schéma équivalent pertinent, une approche d'identification paramétrique où peu de paramètres sont identifiés est proposée. Les résistances de transfert de charge sont fixées en fonction de la densité de courant et de la pente de Tafel effective. Les paramètres de l'impédance de Warburg sont identifiés dans différentes conditions opératoires (conditions

normales, conditions noyantes, conditions asséchantes).

La simplicité du modèle permet d'obtenir rapidement une solution à l'identification paramétrique, en considérant et en ne considérant pas de limitation par le transport de matière dans les couches actives. Les distances entre les modèles identifiés et les points expérimentaux permettent par la suite de déterminer laquelle des hypothèses est la plus susceptible d'être réelle.

Enfin, une fois un jeu de paramètres identifié, il est possible de remonter à des données physiques telles que les coefficients de diffusion des gaz ou encore la part de porosité occupée par de l'eau liquide.

Chapitre IV

Chapitre IV : Acoustique

1/ Introduction 101
2/ Comportement acoustiques des éléments du cœur de pile 101
2.1/ Evolution de la propagation d'un signal acoustique en fonction de la quantité d'eau au sein d'une membrane de Nafion® 101
2.2/ Evolution de la propagation d'un signal acoustique dans des couches de diffusion gazeuse (GDL). 112
2.3/ Conclusions 113
3/ Comportement acoustique de stacks 114
3.1/ Comportement acoustique de stacks H_2/air 114
3.1.1/ Caractérisations électrochimiques des piles à combustibles étudiées 114
3.1.2/ Influence des conditions de fonctionnement et de la géométrie du stack sur la propagation acoustique. 115
3.1.3/ Evaluation de l'acoustique comme outils de diagnostic de gestion de l'eau 120
3.2/ Cas d'un Stack H_2/O_2 136
4/ Synthèse 140

1/ Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le comportement acoustique des piles à combustible. Dans un premier temps, les comportements acoustiques d'une membrane et d'une couche de diffusion (GDL) ont été étudiés. Ces deux composants sont, en effet, par leurs dimensions géométriques et par leurs propriétés physiques, les plus susceptibles d'influencer la propagation d'un signal acoustique dans un empilement. En particulier, l'influence de la teneur en eau au sein de la membrane ou au sein de la porosité de la GDL sur les propriétés de propagation du signal acoustique a été évaluée.

Dans un deuxième temps, le comportement acoustique d'empilements a été étudié. Des empilements de différentes technologies et de différentes tailles ont été utilisés. L'influence des contraintes mécaniques et de la température du stack sur le signal acoustique a tout d'abord été évaluée. L'étude a ensuite principalement portée sur l'impact des paramètres liés à la gestion de l'eau tels que l'humidité relative des gaz en entrée de pile ou le point de fonctionnement (tension, courant).

2/ Comportement acoustiques des éléments du cœur de pile

2.1/ Evolution de la propagation d'un signal acoustique en fonction de la quantité d'eau au sein d'une membrane de Nafion®

Conducteur protonique, isolant électronique et séparateur des gaz actifs, la membrane est un élément primordial du cœur de pile. Les performances d'une pile sont, entre autres, directement liées à la conductivité de la membrane et donc à sa teneur en eau. Il semble donc opportun d'étudier en premier lieu le comportement acoustique d'une membrane suivant sa teneur en eau. Au cours de cette étude, deux membranes de Nafion® ont été sélectionnées : l'une épaisse (Nafion® 117) et l'autre fine (Nafion® 212). Leurs principales caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 15.

Tableau 15: Caractéristiques physiques des membranes de Nafion® utilisées

Nafion®	Epaisseur anhydre	Masse équivalente
117	~175 µm	1100 $g.eq^{-1}$
212	~50 µm	2100 $g.eq^{-1}$

Après conditionnement, une membrane de Nafion® 117 est placée dans une enceinte à 95% d'humidité relative et à 70°C pendant 12h. La membrane est ensuite progressivement asséchée en diminuant l'humidité relative dans l'enceinte par paliers de 12h, conformément aux travaux de Gebel[19], en allant de 85% à 5%. À chaque palier, la teneur en eau de la membrane s'équilibre avec les conditions d'humidité et de température de l'enceinte.

Sur la Figure 37 est représentée l'évolution de l'énergie absolue des acousto-ultrasons enregistré sur une membrane de Nafion® 117 pour différentes valeurs d'humidité relative.

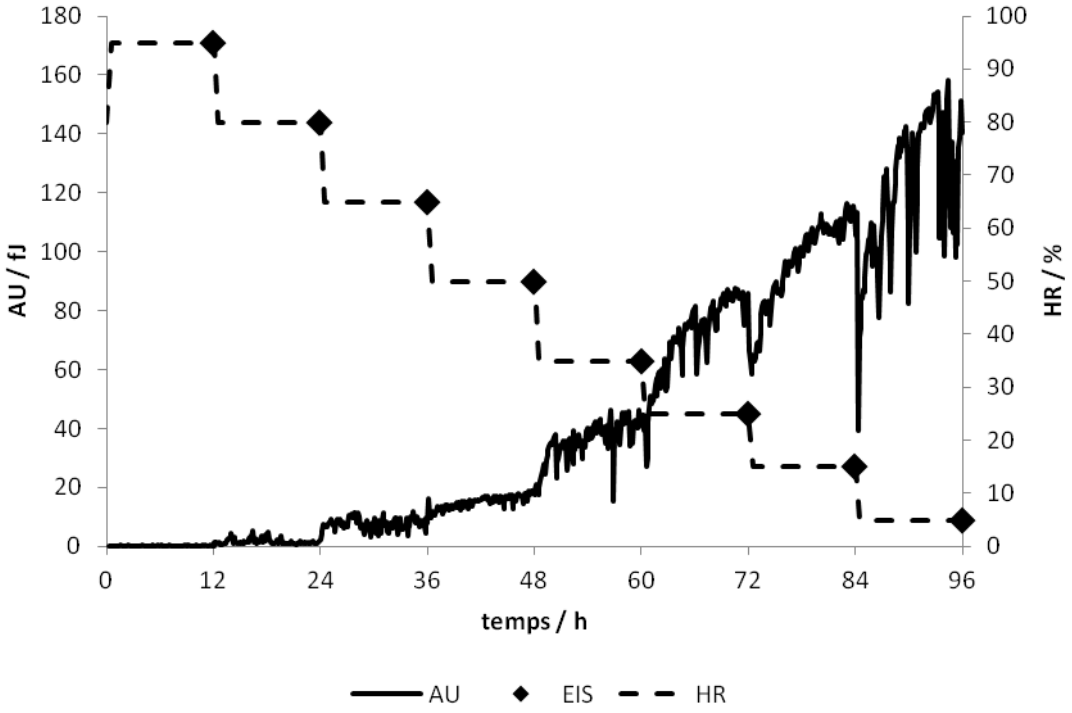


Figure 37 : Evolution de l'énergie absolue des acousto-ultrasons enregistrée par le capteur acoustique pour différentes valeurs d'humidité relative sur une membrane de Nafion® 117.

Durant la toute première heure la température et l'humidité relative de l'enceinte se stabilisent et le contenu en eau de la membrane s'équilibre avec l'atmosphère. La diminution de l'humidité relative induit ensuite une augmentation de l'énergie d'acousto-ultrasons enregistrée par le capteur. Pour chaque palier d'humidité relative (Figure 37), l'énergie transmise en AU n'est pas parfaitement stable au cours du temps, ce qui pourrait indiquer que le Nafion® n'est pas totalement en équilibre avec son environnement même après 12 heures de stabilisation.

Afin de corréler les mesures d'énergie acoustique à la résistance de la membrane, des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées en fin de chaque palier. Sur la Figure 38 sont

représentés les diagrammes de Nyquist pour quatre paliers d'humidité relative : 5%, 15%, 35% et 95%.

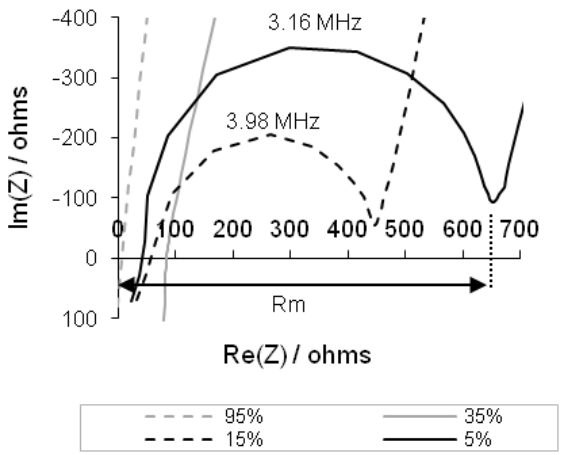


Figure 38: Impédance électrochimique d'une membrane Nafion® 117 à T = 70°C, pour des humidités relatives comprises entre 5 et 95 % ; le signal envoyé a une amplitude de 20mV et varie d'une fréquence de 80Hz à 13MHz.

A faibles humidités relatives, l'arc résistif de la membrane est clairement observable malgré les effets inductifs du montage. L'influence de ces effets inductifs sur la forme du spectre devient de plus en plus importante lorsque la résistance de la membrane diminue. Lorsque l'arc résistif est bien défini à 5% et à 15% d'humidité relative, la résistance ohmique de la membrane est prise comme étant le début de l'arc résistif à basse fréquence. Aux fortes humidités relatives (>20%), l'arc résistif n'est pas bien défini. Dans ce cas, la résistance de membrane est définie comme étant la première intersection à basse fréquence entre le spectre et l'axe des abscisses. La résistance mesurée sur le Nafion® 117 passe de 5 à 650 Ω lorsque l'on passe de 95 à 5% d'humidité relative.

Sur la Figure 39, les valeurs de conductivité déterminées expérimentalement à partir des mesures de résistances (Eq. 46) sont comparées à celles trouvées dans la littérature[100] pour du Nafion® 117 à 70°C.

$$R = \frac{l}{\sigma S} \qquad \textbf{Eq. 46}$$

Avec R la résistance de membrane, σ la conductivité de la membrane, l son épaisseur et S la surface d'électrode.

100 M. Marechal, « Polyélectrolytes pour piles à combustible : outils et méthodes de caractérisation » (Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2004).

Les valeurs sont plus élevées que celles issues de la littérature avec notamment un écart important à faible humidité relative. L'évolution de la conductivité est néanmoins cohérente avec les valeurs de l'humidité relative.

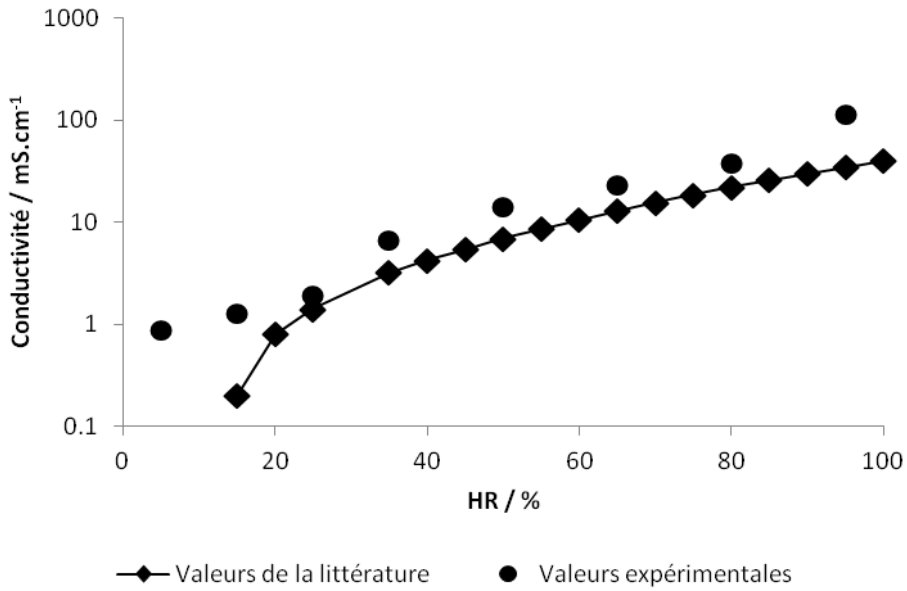


Figure 39: Conductivité du Nafion® 117 à 70°C

La Figure 40 représente l'évolution de la résistance électrique de la membrane de Nafion® 117 et de l'énergie absolue des acousto-ultrasons, prise simultanément en fin de chaque palier, en fonction de l'humidité relative. Les deux courbes ont une évolution similaire ce qui semble indiquer une forte corrélation entre les valeurs de résistance et l'impédance acoustique de la membrane.

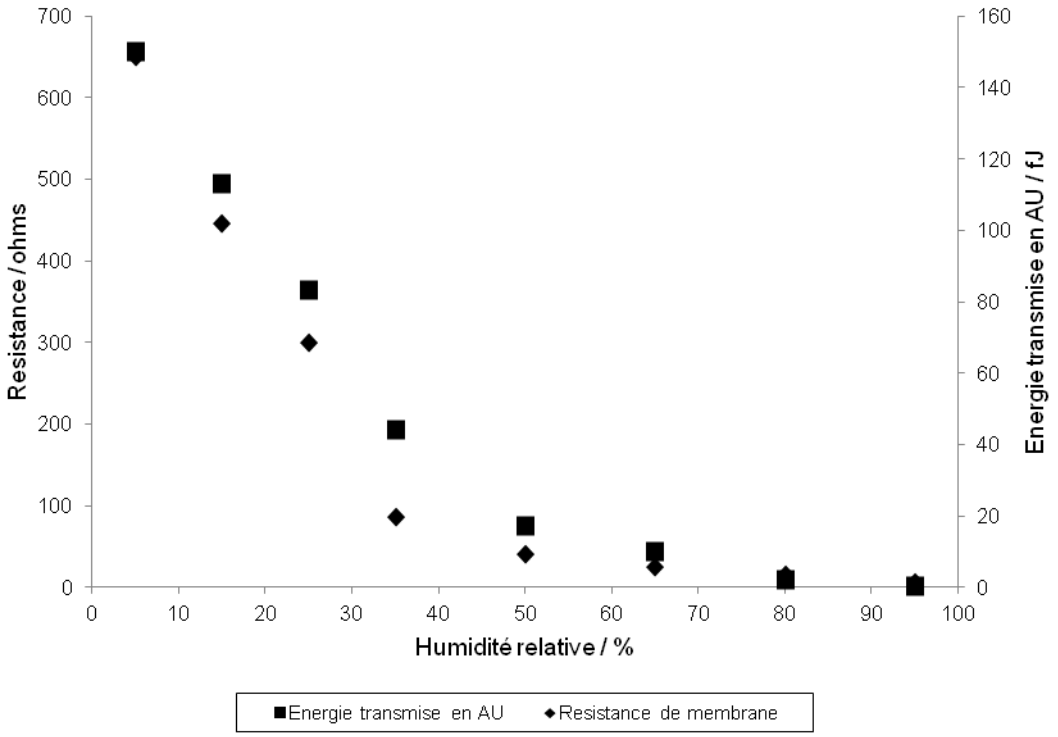


Figure 40: Variation de l'énergie absolue du signal acoustique et de la résistance de la membrane de Nafion® 117 en fonction de l'humidité relative.

La Figure 41 représente l'évolution de l'émission acoustique spontanée, en termes d'évènements cumulés, au cours des essais d'assèchement. L'activité acoustique de l'échantillon croit continûment tout au long de l'assèchement avec une augmentation faible pour des humidités relatives supérieures à 65% HR et plus importante dès que l'humidité passe en dessous de 65% HR. Au cours d'un palier, il n'y a pas d'arrêt de l'activité acoustique ce qui pourrait indiquer que de l'eau se désorbe tout au long de chaque palier et donc, qu'après 12 heures, la membrane n'est toujours pas à l'équilibre hydrique.

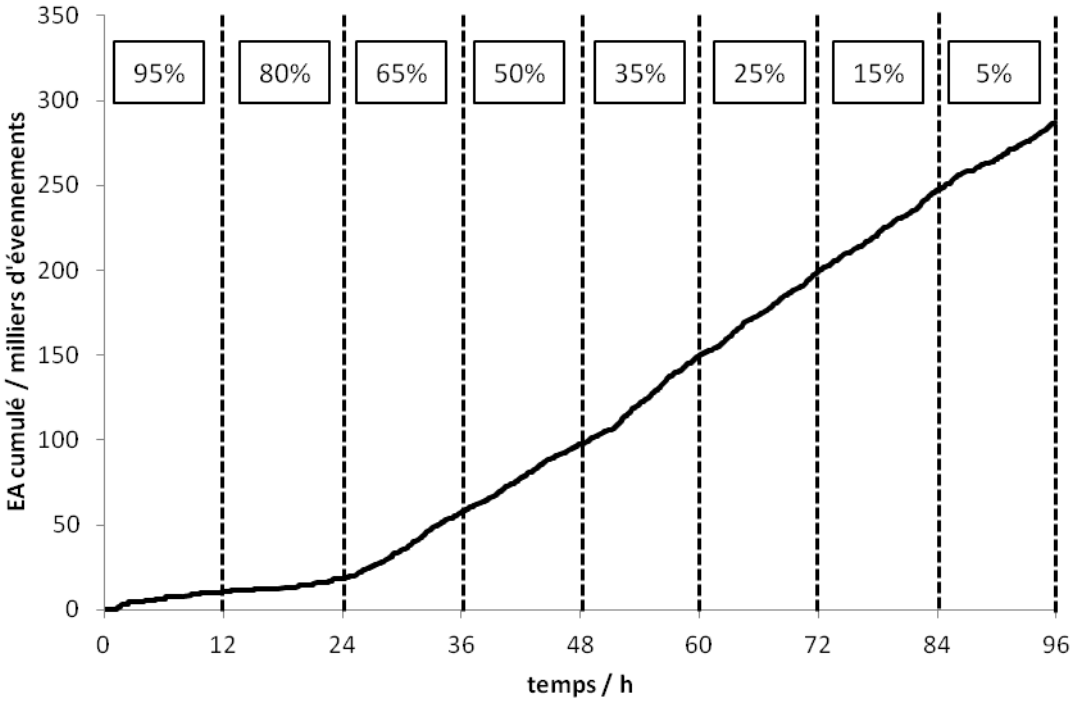


Figure 41: Evolution de l'émission acoustique enregistrée par le capteur acoustique pour différentes valeurs d'humidité relative sur une membrane de Nafion® 117. Une mesure de résistance par spectroscopie d'impédance est réalisée à la fin de chaque palier (traits en pointillés)

La Figure 42 représente l'énergie des évènements d'émission acoustique en fonction de leur fréquence. Une seule classe d'évènements acoustiques est enregistrée au cours de cet essai avec une majorité d'évènements dans une plage de fréquence centroïde située aux alentours de 175 kHz ayant une énergie allant de 100 aJ à 200 aJ.

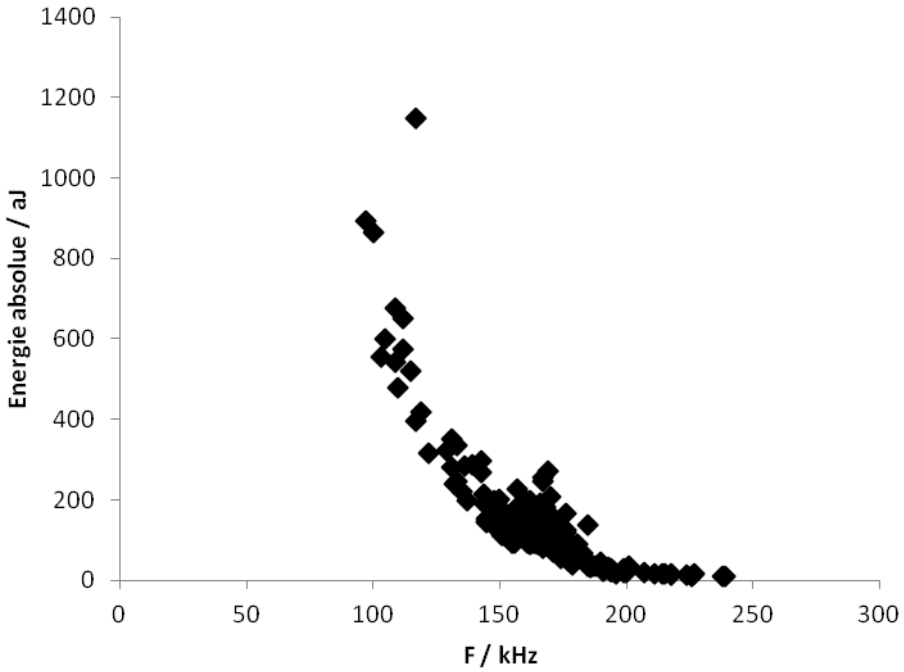


Figure 42: Evolution de l'énergie absolue des évènements d'émission acoustique enregistrée sur membrane de Nafion® 117 lors d'une déshydratation par palier en fonction de la fréquence centroïde.

L'évolution de l'énergie absolue des AU en fonction du temps au cours de deux cycles de déshydratation et d'hydratation a également été enregistrée sur une membrane de Nafion® 212 dans la même gamme d'humidité et à 70 °C. Néanmoins, la membrane de Nafion® 212 étant 3,5 fois plus fine et sa masse équivalente étant environ deux fois plus grande que la membrane précédente, l'échantillon de Nafion® 212 contient approximativement 7 fois moins d'eau que la membrane de Nafion® 117. Des paliers plus courts (6 heures) ont donc été utilisés au cours de cette étude. Comme précédemment, un suivi de la résistance de membrane a été réalisé par spectroscopie d'impédance.

Les conductivités du Nafion® 212 déterminées d'après la relation Eq. 46 ont été tracées en fonction de l'humidité et comparées aux conductivités obtenues à 80°C par Choi *et al*[101] et par Maldonado *et al*[102] sur la Figure 43.

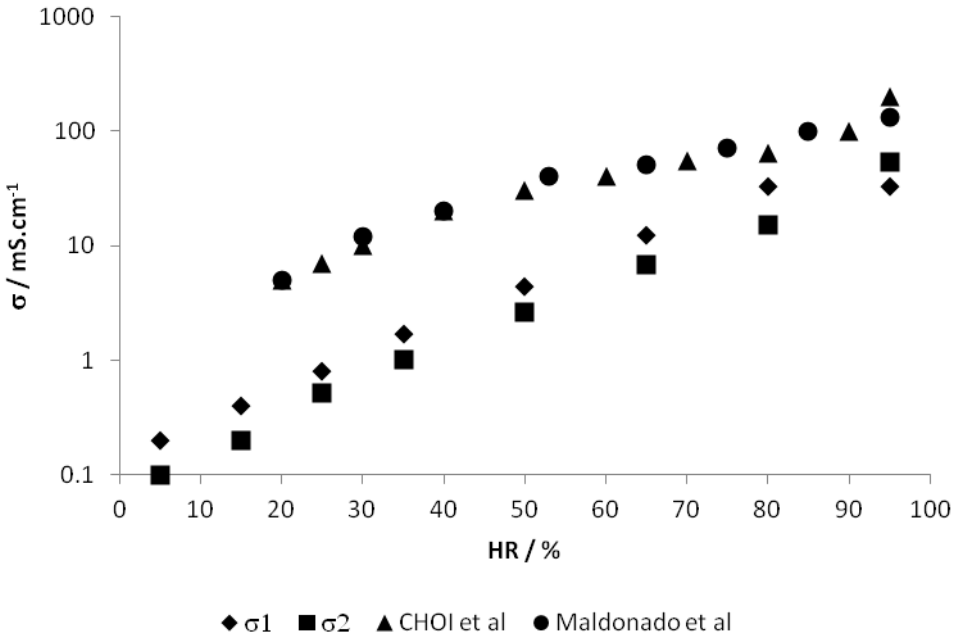


Figure 43: Conductivité du Nafion® 212 en fonction de l'humidité relative. Valeurs de références trouvées dans les littératures101,[102] (■) pour une température de 80°C et valeurs mesurées à 70°C (●)

Les conductivités obtenues expérimentalement sont cette fois plus faibles d'un ordre de grandeur par rapport aux valeurs de la littérature ; l'écart entre les valeurs étant d'autant plus grand que l'humidité relative est faible. La différence de température entre les essais (70°C dans notre cas et 80°C dans la littérature) n'est pas suffisante pour expliquer une telle

101 J. Choi et al., « High Conductivity Perfluorosulfonic Acid Nanofiber Composite Fuel-Cell Membranes », ChemSusChem 3, no 11 (2010): 1245–1248.

102 L. Maldonado et al., « Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties », Journal of Membrane Science 389 (2012): 43-56.

différence. Les valeurs obtenues lors de la seconde déshydratation sont en moyenne 45% plus faibles que les valeurs de la première déshydratation. Ces variations pourraient être imputables à une modification des paramètres géométriques de l'échantillon ; le Nafion® 212 se gonflant et se dégonflant sous l'effet de la modification des paramètres hydriques dans l'enceinte. Malgré cela, l'évolution de la conductivité avec l'humidité relative reste encore une fois semblable à l'évolution observée dans la littérature.

Sur la Figure 44 sont représentées les évolutions de la résistance ohmique et de l'énergie d'AU en fonction de l'humidité relative. Comme précédemment l'évolution de l'énergie acoustique est fortement corrélée à la variation de résistance de la membrane.

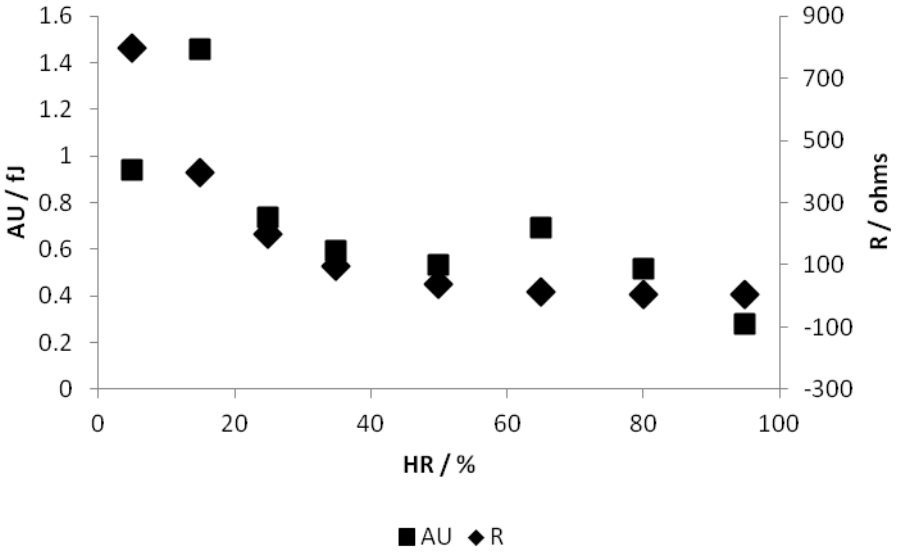


Figure 44: Energie absolue transmise en AU ainsi que la résistance de la membrane en fonction de l'humidité relative (en fin de palier).

L'émission acoustique apparue lors de la réalisation des paliers d'humidité relative est représentée sous la forme de courbes cumulées (Figure 45). L'activité acoustique durant cet essai est enregistrée entre 50 % et 25 % d'humidité relative et, au contraire des mesures réalisées sur Nafion® 117, cette activité s'estompe à plus faibles humidités.

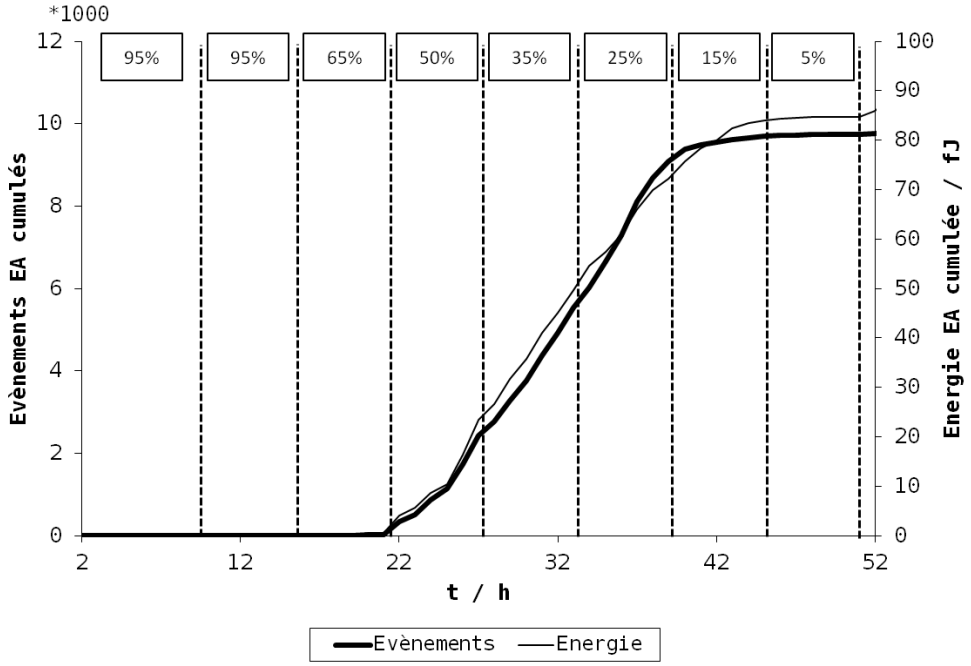


Figure 45: Courbes d'évènements cumulés (noir) et d'énergie cumulée (gris) de l'émission acoustique au cours des paliers d'humidité relative effectués sur les échantillons de membranes de Nafion® 212

La répartition fréquentielle des évènements acoustiques enregistrés sur la membrane de Nafion® 212 est représentée sur la Figure 46. L'émission acoustique du Nafion® 212 se situe majoritairement autour de 550 kHz alors qu'elle était autour de 175kHz dans le cas du Nafion® 117. Comme le matériel utilisé pour les deux essais est identique, cette différence ne peut s'expliquer que par la modification de propriétés physiques ou géométriques des deux membranes étudiées. De même, en traçant comme précédemment l'activité acoustique sous la forme d'une courbe énergie=f(fréquence centroïde) (Figure 46) deux classes d'évènements acoustiques apparaissent sur le Nafion® 212 alors qu'un seul type d'évènements semblait présent lors de la déshydratation d'une membrane de Nafion® 117.

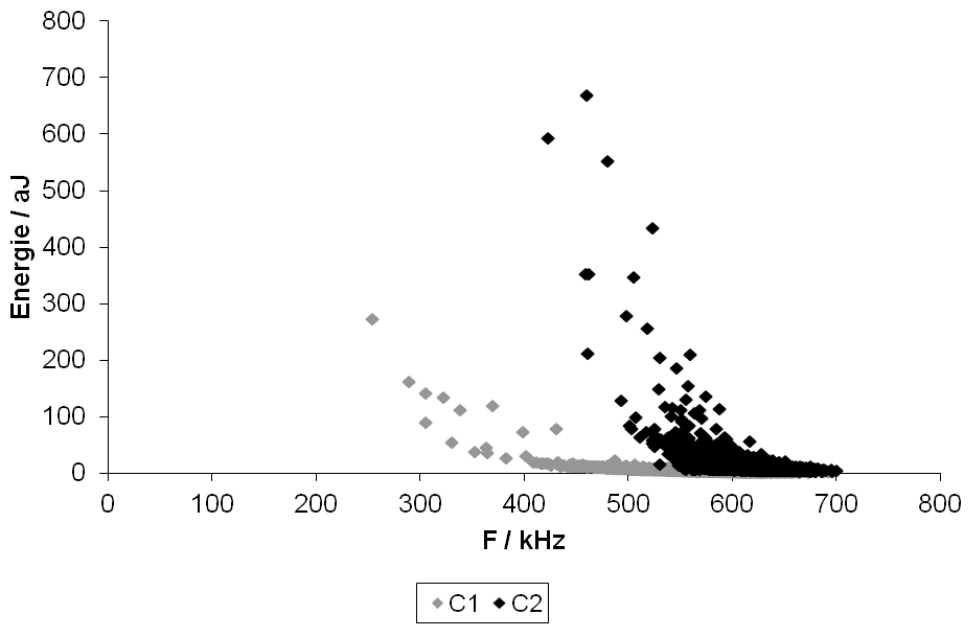


Figure 46: Répartition fréquentielle de l'énergie de l'émission acoustique obtenue lors de la réalisation de paliers d'humidité relative sur les échantillons de membranes de Nafion® 212

Sur la Figure 47 est représentée l'activité acoustique de chacune de ces deux classes à chaque palier d'humidité relative. La classe C1 apparait essentiellement lors des paliers d'humidité relative de 50 et 35 % alors que la famille C2 apparait majoritairement à 25% d'humidité relative.

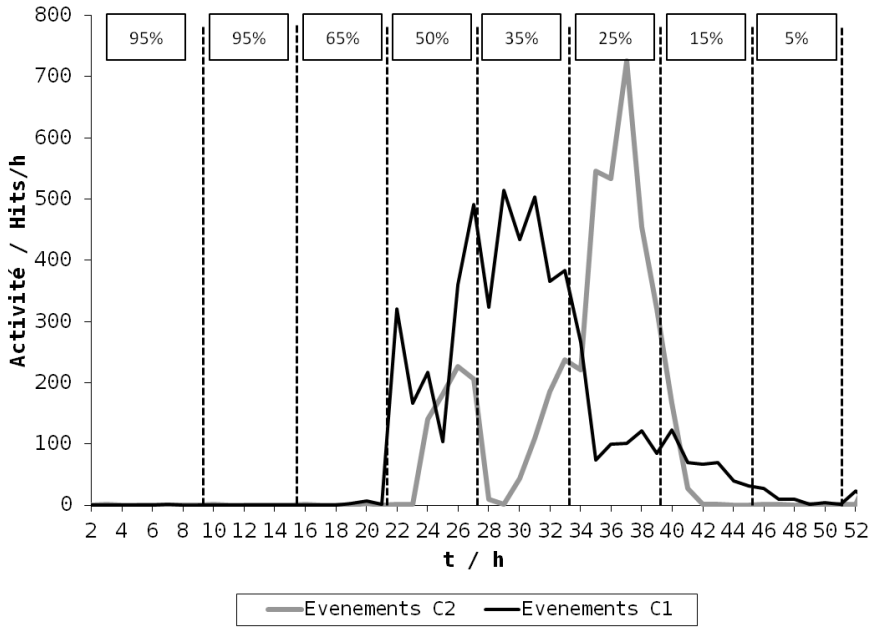


Figure 47: Courbes d'activité évènementielle (noir) et d'activité énergétique (gris) de l'émission acoustique au cours des paliers d'humidité relative effectués sur les échantillons de membranes de Nafion® 212

Les essais réalisés sur deux échantillons de Nafion® ont permis de mettre en évidence une forte corrélation entre la propagation d'un signal acoustique au sein d'une membrane et son impédance électrique. Cette corrélation est due à la dépendance simultanée des propriétés mécaniques et électriques du Nafion® avec la teneur en eau au sein de la membrane. En effet, la conduction protonique au sein des membranes de Nafion®, du fait même du mécanisme de conduction protonique, est fortement liée à la présence de clusters d'eau dans la matrice polymère[103]. De même les propriétés mécaniques de la membrane sont elles aussi fortement dépendantes de la teneur en eau de la membrane polymère. Ainsi, Plazanet *et al*[104] ont montré qu'une variation de teneur en eau a un impact sur les propriétés mécaniques du Nafion® et notamment sur son module d'Young. A titre d'illustration, l'évolution du module d'Young d'une membrane de Nafion® 112 en fonction de la fraction volumique d'eau calculée par Plazanet *et al*[104] est représentée sur la Figure 48. Comme on peut le voir sur cette figure, le module d'Young dont dépendent les propriétés de propagation des ondes élastique, diminue avec la teneur en eau.

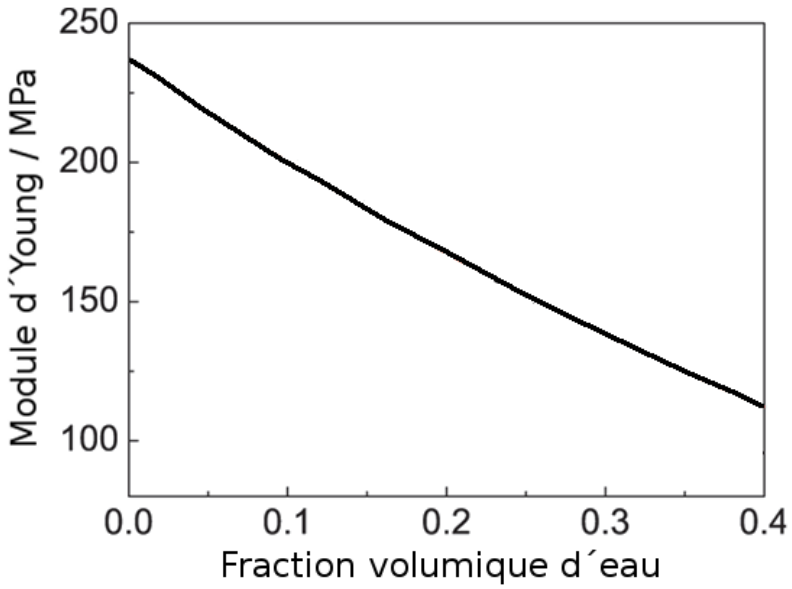


Figure 48: Evolution du module d'Young d'une membrane de Nafion® 112 en fonction de la fraction volumique d'eau[104]

103 K.-D. Kreuer, « Proton Conductivity: Materials and Applications », Chemistry of Materials 8, no 3 (1996): 610-641.

104 M. Plazanet et al., « Structure and Acoustic Properties of Hydrated Nafion Membranes », The Journal of Physical Chemistry B 113, no 30 (2009): 10121-10127.

Il semblerait donc que le suivi des propriétés de propagation acoustique par acousto-ultrasons soit un bon indicateur de la teneur en eau des membranes et par conséquent de leurs conductivité protonique et de leurs performance électrochimiques au sein d'un cœur de pile.
Dans le même temps, l'activité acoustique observée sur les deux membranes étudiées semble indiquer une différence de comportement lors de l'assèchement. Dans le cas du Nafion® 117, l'activité acoustique est regroupée en une seule classe d'évènement apparaissant dès 65% d'humidité relative et ne disparaissant pas à faible humidité. D'après les travaux de Legros[86], l'EA observée sur ce type de membranes polymères est essentiellement due à la déformation microscopique de la membrane lors de l'évaporation de l'eau et donc à des changements structuraux. Cette activité cesse dès l'assèchement complet de la membrane. La persistance de l'activité acoustique même à très faible humidité sur le Nafion® 117 semble donc indiquer un assèchement incomplet du polymère durant les mesures.
En revanche dans le cas du Nafion® 212, deux classes distinctes d'événements apparaissent durant l'assèchement et disparaissent totalement pour des humidités relatives égales à 5%. Cette disparition traduit une déshydratation complète de la membrane. La classe C1 enregistrée sur le Nafion® 212 apparait aux mêmes humidités relatives que les évènements enregistrés sur le Nafion® 117. De plus, les événements de ces classes possèdent une énergie absolue comparable. Ces deux classes semblent donc reliées aux mêmes phénomènes physiques, à savoir, des changements structuraux liés à la désorption de l'eau. La classe C2 ne semble en revanche apparaitre que sur la membrane fine et pour des niveaux de déshydrations très élevés. Cette classe non observée sur le Nafion® 117 pourrait être reliée à des déformations macroscopiques de la membrane, celle-ci n'étant pas maintenue mécaniquement dans l'enceinte climatique. Le Nafion® 117, du fait de son épaisseur, a en effet une tenue mécanique plus importante que le Nafion® 212.

2.2/ Evolution de la propagation d'un signal acoustique dans des couches de diffusion gazeuse (GDL).

Autre élément important du cœur de pile, la couche de diffusion assure principalement la distribution des gaz vers la zone active et l'évacuation de l'eau produite par la réaction vers les canaux de gaz. Par son épaisseur, la couche de diffusion constitue un élément important pouvant jouer un rôle non négligeable dans la propagation des signaux acoustiques. Le comportement acoustique de couches de diffusion seules a donc été étudié en fonction de leur teneur en eau.

Des couches de diffusion (GDL) fournies par Paxitech (250 µm d'épaisseur dont 50 µm de couche microporeuse le tout ayant une porosité moyenne d'environ 80~85%) ont été choisies pour cette étude. Le montage et le protocole expérimental sont décrits dans le chapitre 2. La Figure 49 représente les résultats obtenus sur les différents échantillons.

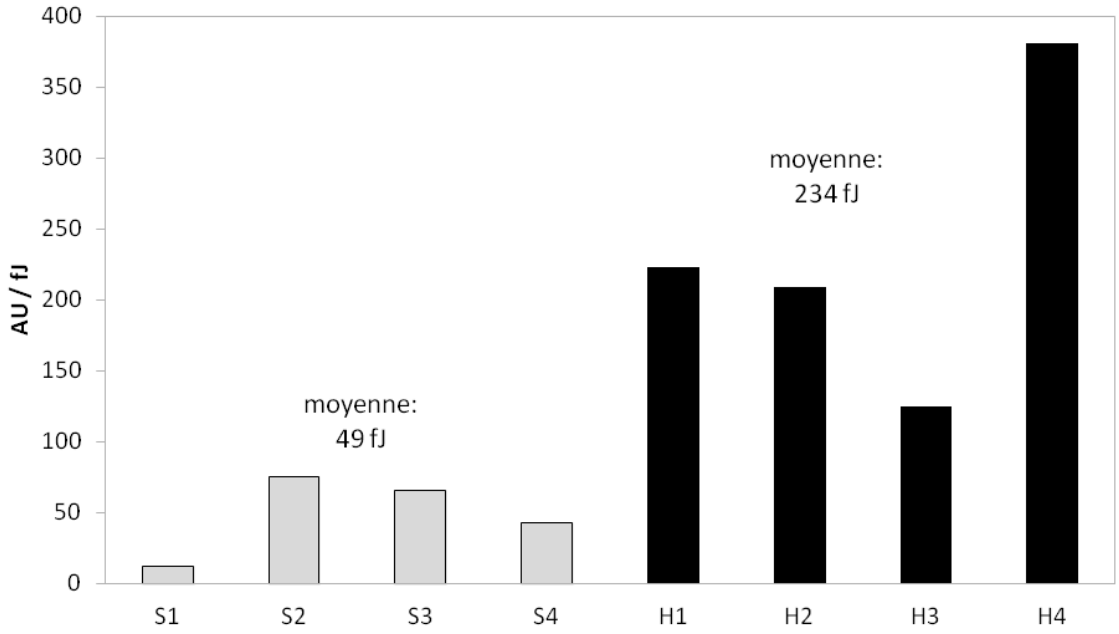


Figure 49: Energie transmise en AU pour huit échantillons de GDL (4 humides : H, et 4 secs : S)

Le signal récupéré en acousto-ultrason est moins atténué lorsque l'échantillon de GDL est humide. En effet, les couches de diffusion sèches transmettent en moyenne 49 fJ tandis que l'énergie transmise dans le cas d'un échantillon gorgé d'eau est en moyenne de 234 fJ. Cette différence de transmission s'explique tout d'abord par la différence de propriétés acoustiques entre l'eau et l'air. En effet, l'eau liquide et l'air ayant respectivement une impédance acoustique de $1{,}5.10^{6}$ $kg.s^{-1}.m^{-2}$ et 556 $kg.s^{-1}.m^{-2}$, la propagation des ondes acoustique est grandement favorisée par la présence d'eau liquide au sein de la GDL. De plus, l'onde acoustique traverse plusieurs interfaces, la GDL étant un milieu poreux. La différence entre l'impédance de l'eau et du carbone étant plus faible que la différence entre l'impédance de l'air et du carbone, l'onde acoustique devrait se propager avec moins d'atténuation dans le cas d'une GDL gorgée d'eau.

2.3/ Conclusions

L'objectif de cette première partie a été d'étudier le comportement acoustique des constituants du cœur de pile. Le comportement acoustique de la membrane varie en fonction de sa teneur en eau. En effet, lorsque la teneur en eau de l'électrolyte polymère augmente, l'énergie

transmise des AU diminue d'environ 30% dans le cas d'une membrane épaisse et de 15% dans le cas d'une membrane fine.

Des essais similaires permettant d'évaluer l'influence de la teneur en eau sur le signal acoustique ont également été réalisés sur les couches poreuses de diffusion. L'évolution observée est inversée par rapport au comportement d'une membrane. Le signal acoustique est en effet plus atténué dans le cas d'une couche de diffusion sèche que dans le cas d'une couche de diffusion remplie d'eau. Ce comportement peut être expliqué par une moindre différence entre l'impédance acoustique de l'eau et du carbone par rapport à la différence d'impédance acoustique entre le carbone et un gaz.

3/ Comportement acoustique de stacks

L'objectif de ces travaux est de développer un outil de diagnostic non intrusif et non destructif afin d'obtenir des informations sur les piles à combustible en fonctionnement.

Deux types de piles ont été testés dans cette partie. Dans un premier temps le comportement acoustique de piles composées de plaques bipolaires métalliques et fonctionnant sous air a été évalué. Dans un second temps des études préliminaires sur un stack fonctionnant sous oxygène pur ont été réalisées. Pour chacun des stacks testés, des courbes de polarisation ont été enregistrées en début de campagne de mesures afin de vérifier que les performances de chaque pile sont en accord avec celles attendues.

3.1/ Comportement acoustique de stacks H_2/air

3.1.1/ Caractérisations électrochimiques des piles à combustibles étudiées

Les courbes de polarisation obtenues sur des piles de technologie H_2/air constituées respectivement de 1, 2, 4 et 6 cellules sont représentées sur la Figure 50.

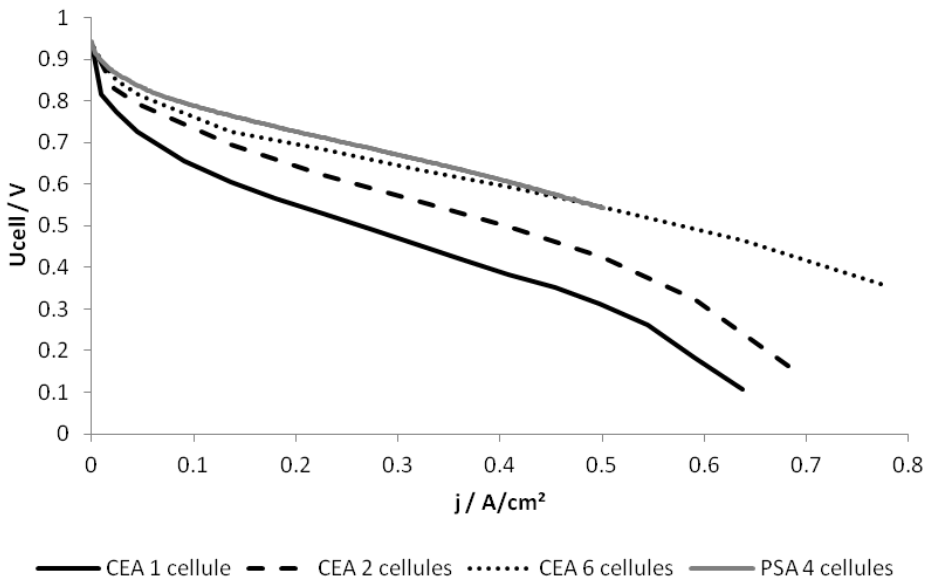


Figure 50: Courbes de polarisation obtenues sur des empilements composés de 1, 2, 4 et 6 AME de technologie H_2/air GENEPAC dans les conditions nominales de fonctionnement : 1,5 bar ; stœchiométrie 1,5/2 ; T=80°C ; 50%HR.

Comme on peut le voir sur cette figure, les performances des différentes piles varient fortement avec le nombre de cellules. La pile composée de 6 cellules possède les meilleures performances tandis que la mono-cellule possède les plus faibles. Cette disparité importante dans les performances est à relier au comportement mécanique des piles. En effet, les plaques de serrage utilisées pour l'assemblage des objets de test sont relativement fines et ne permettent pas d'obtenir une contrainte homogène et optimale sur l'ensemble de la surface active de petits empilements. Ceci provoque une augmentation des résistances de contact et une baisse de performances lorsque le nombre de cellules dans la pile est insuffisant. Il est toutefois à noter que la pile à 6 cellules possède des performances proches des performances classiques des piles de technologie GENEPAC avec une tension de 0,69V par cellule à 0,5 A.cm^{-2} dans les conditions nominales de fonctionnement (80°C, 50 % d'humidité relative, 1,5 bars, stœchiométrie H_2/air de 1,5/2).

3.1.2/ Influence des conditions de fonctionnement et de la géométrie du stack sur la propagation acoustique.

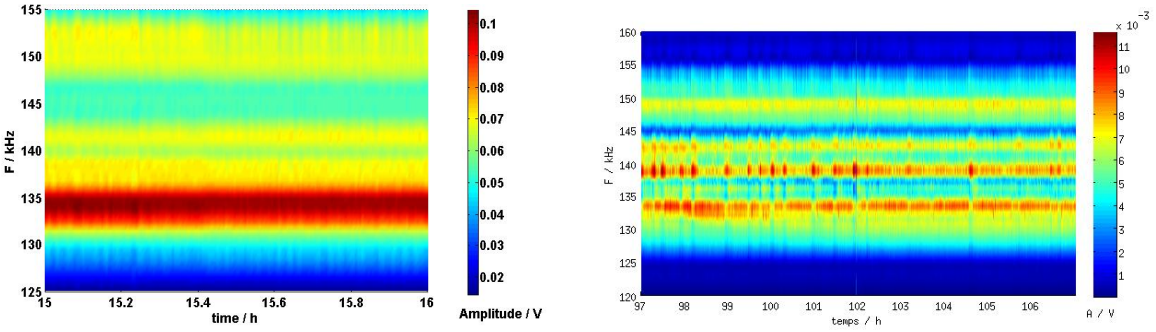
3.1.2.1/ Influence de la géométrie du stack sur la propagation acoustique.

L'objectif de cette partie est de caractériser la propagation de l'excitation acoustique au sein d'une pile à combustible en conditions nominales de fonctionnement. Pour ce faire, deux empilements GENEPAC composés de deux et six cellules sont maintenus en régime permanent à 0,5 A/cm². Le signal d'acousto-ultrasons défini au chapitre 2 (excitation de 5V, 5

périodes à 150 kHz) est envoyé côté anodique et récupéré côté cathodique après avoir traversé les différentes interfaces présentes dans l'empilement.

Sur la Figure 51 sont représentées les densités spectrales des deux piles de technologie GENEPAC respectivement de 2 et 6 cellules. La sollicitation de l'émetteur étant identique dans les deux cas, l'énergie du signal acoustique reçu par le capteur piézo-électrique est représentative de l'atténuation du signal lors du passage dans la pile. Cette énergie est de l'ordre de 20 fJ sur la pile 6 cellules et de 1600 fJ pour la pile bi-cellule. Comme attendu, l'énergie reçue par un capteur positionné sur un empilement est dépendante du nombre d'interfaces et des matériaux présents dans cet empilement. Cette atténuation peut rendre difficile les mesures réalisées sur une pile de plus grande dimension. Néanmoins, au cours de ces mesures, l'amplitude du signal utilisé est faible (5V) au regard de l'amplitude maximale (150V) que peut générer le système acoustique ce qui devrait rendre possibles les mesures sur de plus grands empilements. La répartition fréquentielle de l'énergie acoustique ne semble que peu dépendante de la taille de l'empilement. Comme on peut le voir sur la Figure 51, la majorité de l'énergie se situe autour de 135 kHz avec la présence de deux bandes sur la pile 6 cellules à 135 et 139 kHz et la présence d'une seule bande relativement large sur l'empilement deux cellules. Sur les deux empilements testés deux bandes situées aux alentours de 140 et 150 kHz viennent compléter la répartition de l'énergie.

Augmenter le nombre de cellules semble donc atténuer le signal acoustique sans modifier la répartition fréquentielle du signal acoustique reçu.



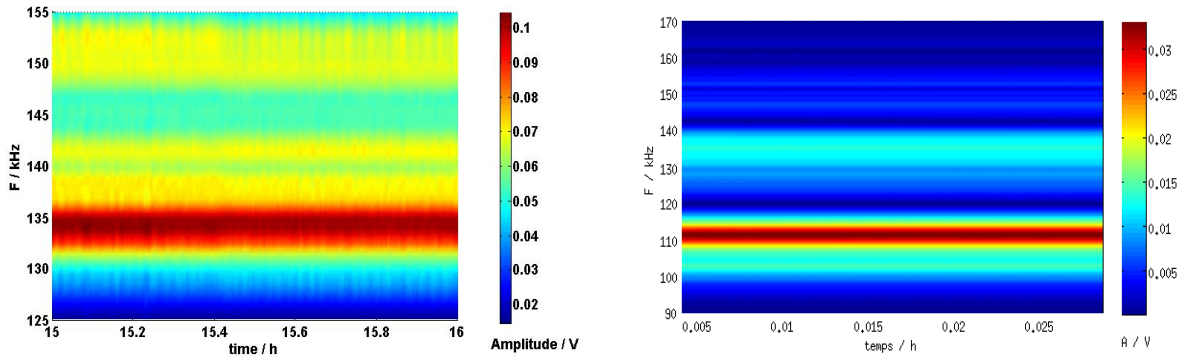
(a) (b)

Figure 51: Densité spectrales obtenues sur des piles G de 2 cellules (a) et de 6 cellules (b), au cours d'un fonctionnement en conditions nominales : P= 1,5bar, T=80°C, stœchiométrie 1,5/2, j=0,5A.cm^{-2}

Sur la Figure 52 sont représentées les densités spectrales de deux empilements GENEPAC de 2 et 4 cellules en fonctionnement nominal testés respectivement au CEA et dans les locaux de PSA. Ces deux essais diffèrent par le choix du liquide de refroidissement au sein de la pile ainsi que par la géométrie des plaques bipolaires. En effet, le banc de test PSA utilise une

huile comme liquide caloporteur alors que cette fonction est assurée par de l'eau désionisée au CEA. De plus, les plaques bipolaires GENEPAC montées sur l'empilement PSA ont un nombre plus important de soudure que les plaques GENEPAC classiques ayant servi à la fabrication des piles au CEA. Cette modification rend les plaques beaucoup plus rigides et modifie donc le comportement mécanique des empilements.

Comme on peut le voir sur la Figure 52, ces modifications ont une influence sur la propagation des ondes mécaniques au sein de la pile se traduisant notamment par une répartition fréquentielle différente et une atténuation de l'énergie acoustique également différente.



(a) (b)

Figure 52: Densités spectrales de deux piles G au CEA (a), refroidissement à l'eau désionisée, 2 cellules ; et chez PSA (b), tenue mécanique des plaques bipolaires optimisées, refroidissement à l'huile, 4 cellules obtenues au cours d'un fonctionnement en conditions nominales : P= 1,5bar, T=80°C, stœchiométrie 1,5/2, j=0.5A.cm^{-2}

3.1.2.2/ Influence des contraintes mécaniques

Sur la Figure 53 est représentée l'énergie d'acousto-ultrasons (AU) reçue par le récepteur piézo-électrique en fonction de la différence de pression entre le fluide caloporteur et la pression des gaz dans le cas d'une mono-cellule GENEPAC. La différence de pression est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta P = P_{caloporteur} - P_{gaz} \qquad \textbf{Eq. 47}$$

L'énergie d'AU augmente linéairement avec la différence de pression sur la plage [-0,5 ; 1,5] bar. Sous l'augmentation de la pression du liquide de refroidissement, la variation des contraintes mécaniques entraine une augmentation de l'énergie reçue par le capteur. Cette influence est très marquée dans le cas des mono-cellules et l'est moins dans le cas d'assemblages plus importants. En effet, sur les piles à combustible de technologie GENEPAC composées d'une faible quantité de cellules, la répartition des contraintes est loin d'être optimale. Ces inhomogénéités de contrainte impactent les performances de la pile

comme on a pu le voir sur la Figure 50. Ceci est dû au choix des plaques de serrage retenues dans le cas de la technologie GENEPAC. En effet, les plaques de serrage choisies n'ont pas été conçues pour des empilements plus petits que 4 ou 5 cellules. Pour les empilements plus petits, il existe des plaques de serrages dont le design permet une homogénéisation des contraintes mécaniques. Cependant, elles ne permettent pas une implantation des capteurs acoustiques et sont donc incompatibles avec l'étude réalisée.

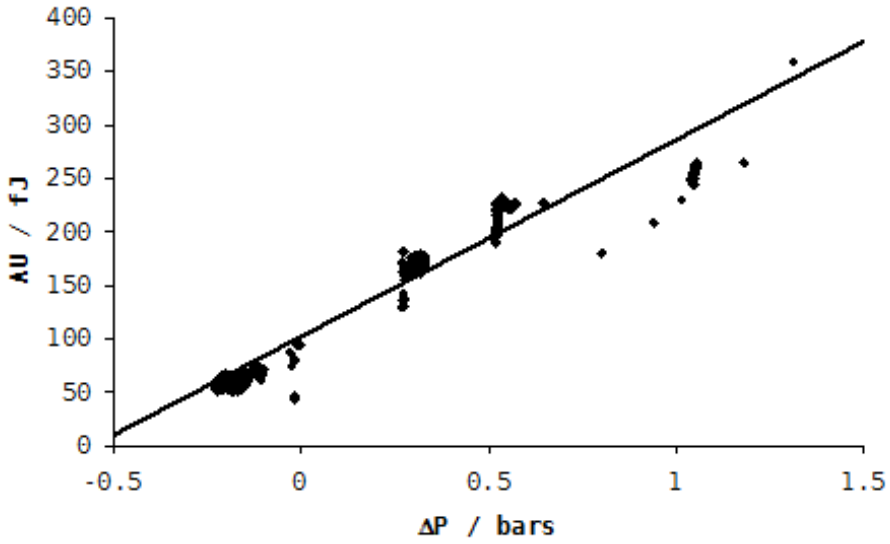


Figure 53: Evolution de l'énergie des AU en fonction de la différence de pression entre le fluide de refroidissement et les compartiments gaz lors du fonctionnement d'une bicellule GENEPAC au point nominal de fonctionnement : 1,5bar ; 80°C ; 0,5A.cm^{-2} ; stœchiométrie 1,5/2

3.1.2.3/ Influence de la température

Sur la Figure 54 est représentée l'évolution de l'énergie reçue par le capteur positionné sur une pile GENEPAC de quatre cellules maintenue à la tension d'abandon (OCV) sous gaz réactifs lors de la montée en température de 20 à 80 °C.

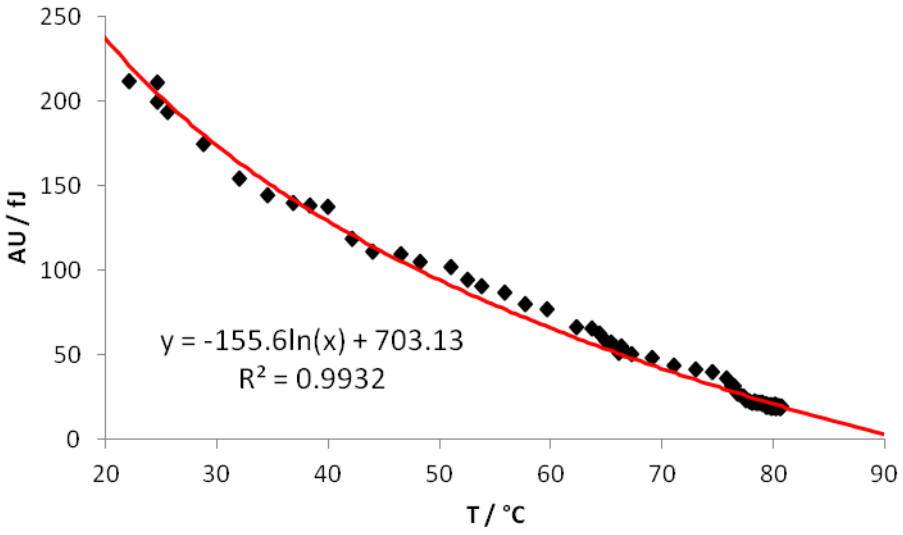


Figure 54 : Evolution de l'énergie d'un signal acoustique en fonction de la température d'un empilement de 4 cellules à l'OCV avec un débit équivalent à 0,15A.cm^{-2} à une stœchiométrie H_2/air 1,5/3.

L'énergie du signal acoustique diminue de 220 à 20 fJ lorsque la température passe de 20 à 80°C. Cette atténuation du signal est probablement reliée à la modification des propriétés physiques et mécaniques de l'ensemble des composants de la pile. En effet, d'une part, les propriétés mécaniques (modules d'Young et coefficients de Poisson) des matériaux varient avec la température et d'autre part la dilatation thermique de la pile modifie la répartition des contraintes. La propagation des ondes élastiques dépendant à la fois des contraintes et des propriétés mécaniques des constituants, une variation de l'énergie d'AU transmise est observée.

La régression logarithmique réalisée permet de déterminer les fluctuations de l'énergie d'AU auxquelles on peut s'attendre lorsque des fluctuations de températures sont observées. En fonctionnement nominal où les variations de températures sont inférieures à +/- 1 °C, la variation d'énergie d'AU est de moins de 4 fJ. En revanche lorsque des variations de températures plus importantes sont observées comme cela peut l'être lors d'essais de variations de courant où le système de refroidissement met plus de temps à équilibrer la température, des variations de 12 fJ peuvent être observées.

3.1.2.4/ Conclusions

Au regard de ces essais, la propagation d'une onde acoustique au sein d'une pile est fortement dépendante de la taille de l'empilement et donc du nombre d'interfaces que doit traverser le signal, des propriétés mécaniques des matériaux constituant le stack et de la température de fonctionnement de la pile. L'utilisation de l'acoustique en tant qu'outil ne peut donc pas se

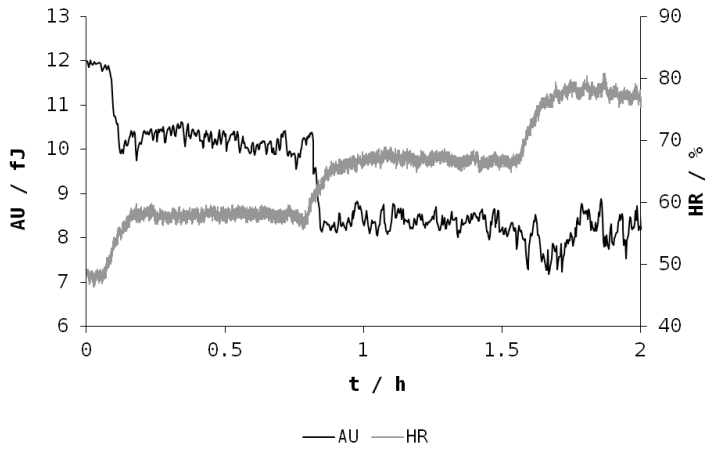
faire en étudiant les valeurs absolues des paramètres acoustiques mais en se focalisant principalement sur leurs variations.

3.1.3/ Evaluation de l'acoustique comme outils de diagnostic de gestion de l'eau

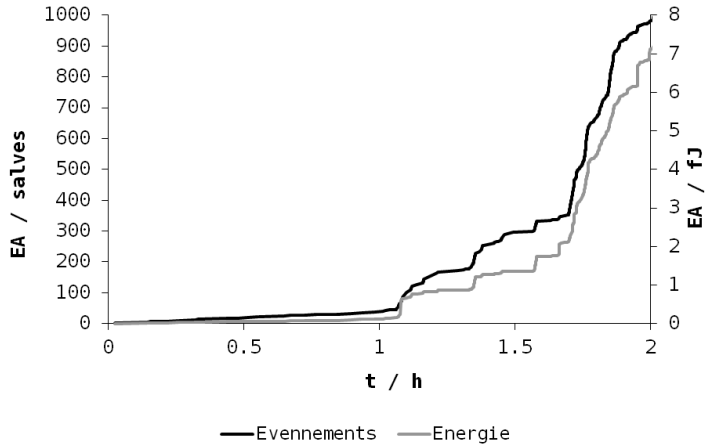
3.1.3.1/ Influence de l'humidité relative des gaz en entrée de pile.

i/ Présentation des résultats obtenus lors des essais de variation d'humidité relative

Sur la Figure 55 est représentée l'évolution au cours du temps de l'énergie et de l'activité acoustique (EA et AU) reçues par un capteur positionné sur une pile GENEPAC de 4 cellules en fonctionnement à 0,5 A.cm^{-2} et pour différentes valeurs d'humidité relative. Dans les conditions nominales de fonctionnement, l'énergie des AU est de 12 fJ.



(a)



(b)

Figure 55: Créneaux d'humidité relative effectués sur la pile GENEPAC PSA (4 cellules) à 80°C ; 1,5 bar ; 0,5 A.cm^{-2} ; l'humidité relative et la réponse des AU sont représentés en (a) ; les courbes cumulées d'évènements et d'énergie de l'EA sont représentés en (b).

Lors du passage de 50 à 60 % d'humidité relative, on observe une légère diminution de l'énergie transmise par les AU de 12 à 10 fJ et un nombre peu important d'événements d'émission acoustique (EA) avec une énergie faible (maximum 8 aJ) à la limite du seuil de détection du capteur positionné en réception sur la pile. Lors du passage de 60 à 70 %, une nouvelle diminution de l'ordre de 2 fJ est enregistrée au niveau de l'énergie des AU (variation de 10 à 8 fJ). Dans le même temps une augmentation notable de l'émission acoustique se visualise en termes de nombre d'événements et d'énergie (maximum 28 aJ).

Enfin, lors du passage de 70 à 80 %, une forte activité acoustique est enregistrée avec des évènements nombreux et une énergie pouvant atteindre 45 aJ. Cette forte activité acoustique s'accompagne de fluctuations importantes des énergies transmises par les AU (variations de l'ordre de 1,3 fJ autour d'une valeur moyenne de 8,35 fJ).

Le comportement acoustique de la pile, testée sur une plage d'humidité relative allant de 25% à 80%, est présenté sur la Figure 56. Une très forte activité acoustique est enregistrée à 80% et à 70% d'humidité relative. Lorsque l'humidité relative diminue, l'activité acoustique spontanée décroit jusqu'à devenir très faible pour des valeurs de l'ordre de 25 à 40 %. A très faible humidité (<25 % HR), une légère ré-augmentation de l'activité acoustique est observée.

HR %	AU fJ	EA activité normalisée
25	15,2	0,006
30	14,8	0,004
40	11,7	0,012
50	11,2	0,015
60	10,0	0,020
70	8,40	0,218
80	8,35	1

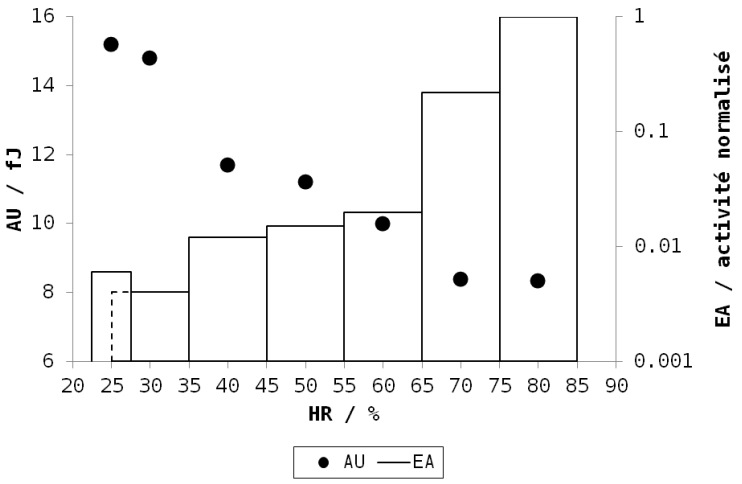


Figure 56: Récapitulatif des tendances des AU et des EA observés sur une pile de la technologie GENEPAC de 4 cellules fonctionnant à 80°C ; 1,5 bar ; 0,5 A.cm^{-2}

La résistance haute fréquence (R_{HF}) a été mesurée pour chaque niveau d'humidité relative. Son évolution est représentée sur la Figure 57 et comparée à la variation du niveau des AU. En-deçà de 50% HR, la résistance augmente de 0,324 à 0,528 Ω.cm², traduisant un assèchement de la membrane. A l'inverse, une diminution de la résistance est observée au-dessus de 50 % HR (variation de 0,324 à 0,232 Ω.cm²). La résistance HF reste dans tous les

cas relativement plus élevée que celle classiquement mesurée sur ce type de stack (environ 0,11 Ω.cm²). Cet écart est à relier aux pertes de performances décrites lors de l'obtention des courbes de polarisation et à l'augmentation volontaire de la stœchiométrie cathodique afin d'éviter un noyage de la pile. Les variations de résistance en fonction de l'humidité relative des gaz sont néanmoins cohérentes avec les variations attendues.

HR %	R_m de cellule Ω.cm²
25	0,528
30	0,461
40	0,358
50	0,324
60	0,308
70	0,272
80	0,232

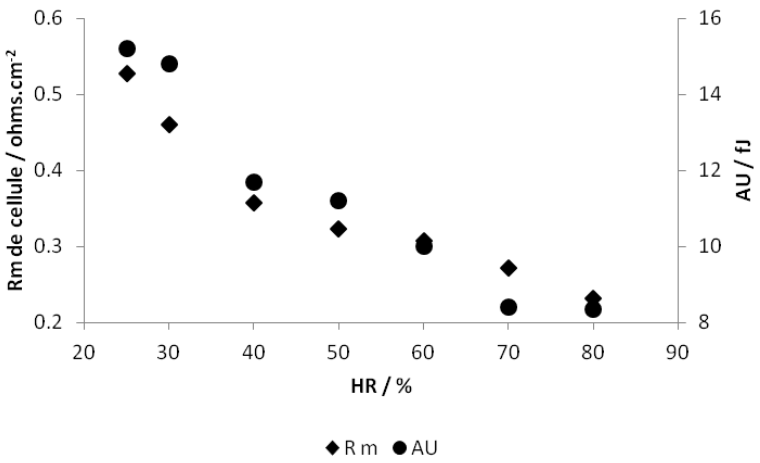


Figure 57: Résistance HF moyenne observée sur une pile de la technologie GENEPAC de 4 cellules fonctionnant à 80°C ; 1,5 bar ; 0,5 A.cm^{-2} suivant le niveau d'humidité des gaz entrant

L'évolution du signal acoustiques a aussi été évaluée en transitoire lors d'un assèchement provoqué par un passage à 0% d'humidité à partir des conditions de fonctionnement nominales (by-pass des humidificateurs) et lors d'injections d'eau liquide au sein de la pile à combustible.

Sur la Figure 58 est représentée l'évolution de la tension, du courant et de la résistance HF de l'empilement au cours du temps lors d'un passage de 50 % à 0% d'humidité relative. Sur cette figure est également représentée l'évolution en énergie du signal d'AU ainsi que l'activité acoustique enregistrée lors de l'essai.

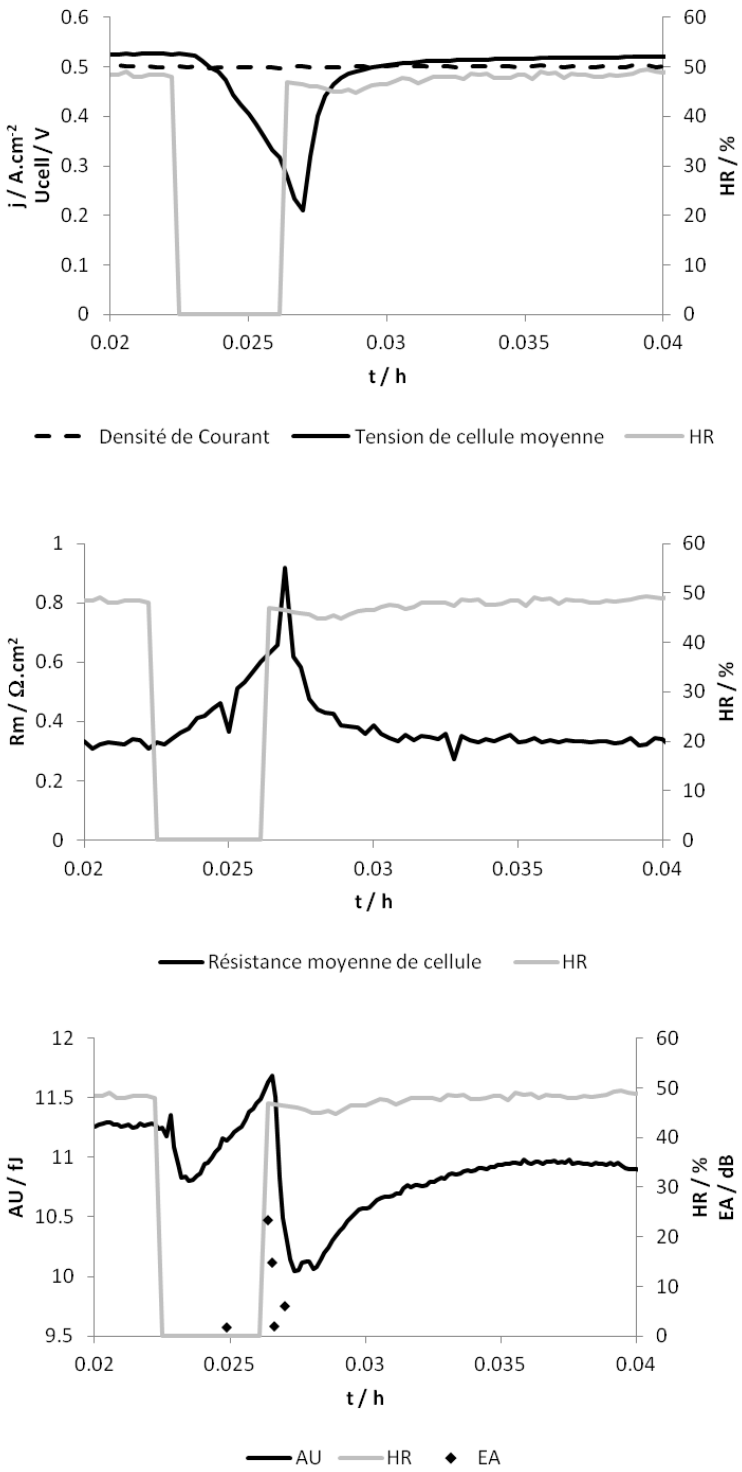


Figure 58: By-pass du système d'humidification des gaz pendant un fonctionnement au point nominal d'une pile GENEPAC de 4 cellules

Lors du passage en gaz secs, la tension de la pile chute de manière brutale, traduisant l'assèchement rapide de la membrane. Cet assèchement se traduit aussi par une augmentation de la résistance haute fréquence ; celle-ci passant de 0,35 à 0,9 $\Omega.cm^2$. De plus, la diminution

brutale de l'humidité relative provoque dans un premier temps une chute rapide de l'énergie d'AU puis une ré-augmentation de cette énergie. La ré-augmentation de l'énergie reçue par le capteur est cohérente avec les mesures réalisées précédemment en régime stabilisé et traduit l'assèchement de la membrane. Le niveau d'énergie est de l'ordre de 11,7 à la fin de la période d'assèchement. En revanche, la chute brutale initiale ne s'explique pas facilement mais s'observe régulièrement lors de variations brusques des conditions de fonctionnement des piles étudiées. Lors du retour à 50% d'humidité relative, une faible activité acoustique apparait, trop peu nombreuse pour faire l'objet d'une étude statistique, ainsi qu'une chute du niveau des AU. L'énergie des AU se stabilise ensuite lentement vers une valeur de 10,9 fJ cohérente avec la valeur trouvée en stationnaire à 50% d'humidité relative (Figure 56).

L'impact de la présence d'eau liquide sur les propriétés acoustiques a également été évalué en injectant de l'eau liquide par condensation de vapeur d'eau dans les distributeurs fluidiques en entrée de piles et ce à la fois sur une pile de quatre cellules et de deux cellules. Dans ces conditions, les gaz sont saturés de vapeur d'eau et l'eau produite par la réaction électrochimique ne peut pas être évacuée sous forme de vapeur, entrainant ainsi un noyage du stack. Les évolutions au cours du temps de l'activité de l'émission acoustique en terme d'événements et en termes d'énergie, ainsi que l'évolution des AU et de l'humidité relative lors du premier essai de condensation de vapeur d'eau *in situ* sont représentées sur la Figure 59 alors que les résultats des essais réalisés sur la bicellule sont représentés sur la Figure 60 où l'évolution au cours du temps de la tension, de l'énergie des AU, ainsi que de l'activité énergétique et évènementielle des EA sont représentés. Dans ces deux essais, les valeurs d'humidité relative supérieures à 100% sont obtenues en fixant une température de bulleurs supérieure à la température de la pile et indiquent que de l'eau liquide est directement injectée en entrée de pile.

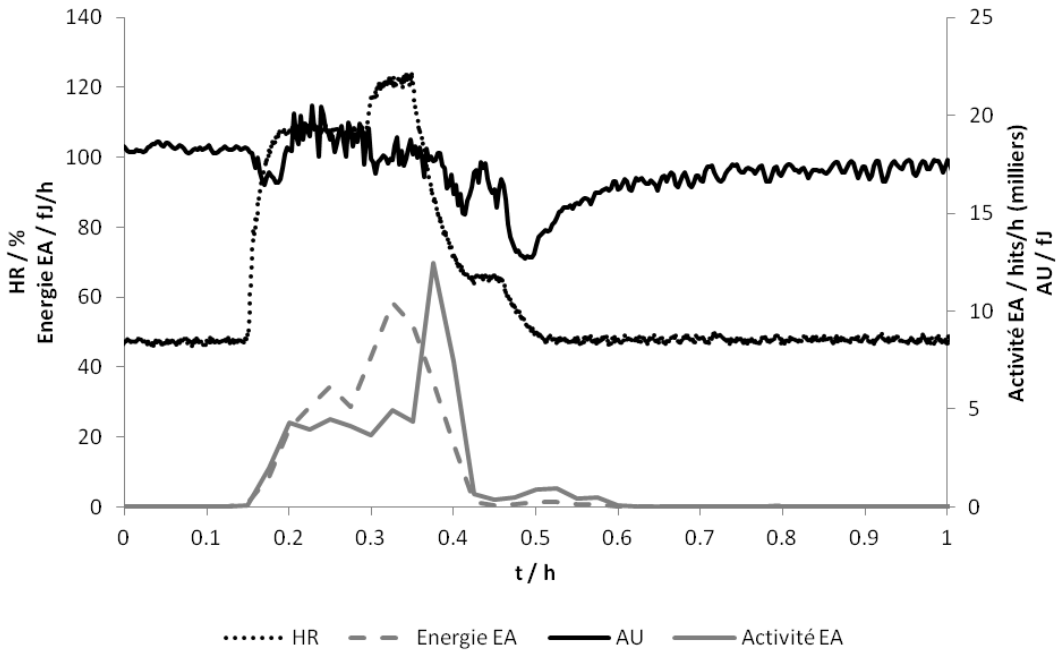


Figure 59: Évolution au cours du temps de l'émission acoustique en terme d'événements et en termes d'activité, ainsi que l'évolution des AU et de l'humidité relative lors d'un essai de condensation de vapeur d'eau *in situ* effectuée sur une pile GENEPAC de 4 cellules. Attention, le dépassement de 100%RH n'est qu'une représentation de l'eau injecté sous forme vapeur en entrée de pile. L'humidité relative reste à 100% et une partie de l'eau introduite se condense en entrée de pile.

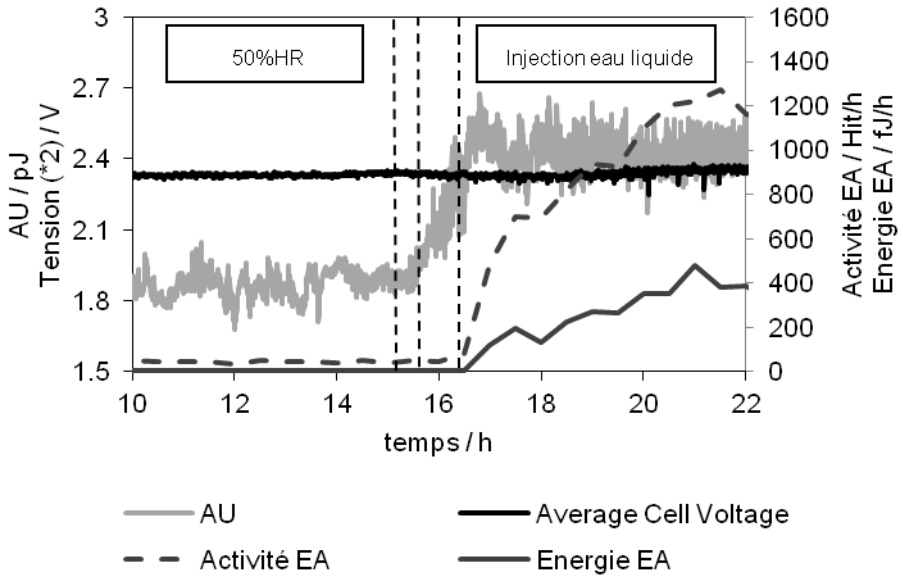


Figure 60: Sursaturation en vapeur d'eau à 0,5A.cm^{-2} 1,5bar 80°C à une stœchiométrie de 1,5/2 sur une bicellule de la technologie GENEPAC

Lors des deux essais de noyage, une augmentation de l'activité acoustique (en nombre d'événement et en énergie de chaque événement) est observée avec l'augmentation de la quantité d'eau condensée dans la pile ce qui semble confirmer les essais réalisés précédemment sur monocellule[85,86,87].

L'évolution du signal d'acousto-ultrason est en revanche plus complexe à expliquer. En effet, alors que le signal d'acousto-ultrason obtenu lors des essais en sous-saturation évoluait de manière monotone avec l'humidité relative des gaz, la présence d'eau liquide induit un comportement beaucoup plus erratique du signal rendant l'interprétation des résultats en termes d'énergies plus difficile. Dans le cas de la première simulation (Figure 59), l'augmentation de l'humidité relative provoque tout d'abord une légère baisse de l'énergie transmise en AU lors du passage de 50% à 90 % d'humidité puis une légère augmentation de cette énergie lors du passage de 90% à 110%. Lors du palier à 110% d'HR, le signal acoustique obtenu est relativement instable. L'arrêt de la condensation d'eau liquide provoque tout d'abord une baisse suivie par une stabilisation de l'énergie d'AU à une valeur légèrement plus faible qu'au début de l'expérience. Dans le cas de la seconde simulation de noyage (Figure 60), l'injection d'eau liquide se traduit par une augmentation importante de l'énergie des AU corrélée à une augmentation de la perte de charges au sein des compartiments anodique et cathodique.

ii/ Synthèse et analyse des résultats obtenus par variations d'humidité relative

Les mesures enregistrées lors de ces essais ont démontré que les propriétés acoustiques des empilements en fonctionnement sont fortement corrélées à la gestion de l'eau au sein de la pile.

Dans un premier temps, la forte augmentation de l'activité acoustique lors des mesures à fortes humidités relatives élevées confirme les liens, déjà présentées dans les travaux de Legros, reliant activité et présence d'eau liquide au sein la pile[85,87].

Afin d'identifier de manière plus fine l'origine des sources acoustiques au sein d'un empilement en fonctionnement, une analyse plus poussée de l'activité acoustique enregistrée au cours de ces essais a été réalisée. L'énergie et la fréquence centroïde ont semblé être les paramètres les plus pertinents pour cette étude comme illustré sur la Figure 61. Sur cette figure, où a été tracée l'énergie en fonction de la fréquence centroïde des évènements d'EA enregistrés lors des essais en de palier d'humidité relative, l'émission acoustique imputée à la présence d'eau liquide semble pouvoir être séparée en deux familles distinctes. Afin d'étayer cette hypothèse, une méthode supervisée k-NNC a été entrainée sur les événements enregistrés lors des paliers à 80% d'humidité relative puis utilisée pour séparer ces évènements en une classe A et une classe B sur l'ensemble des mesures.

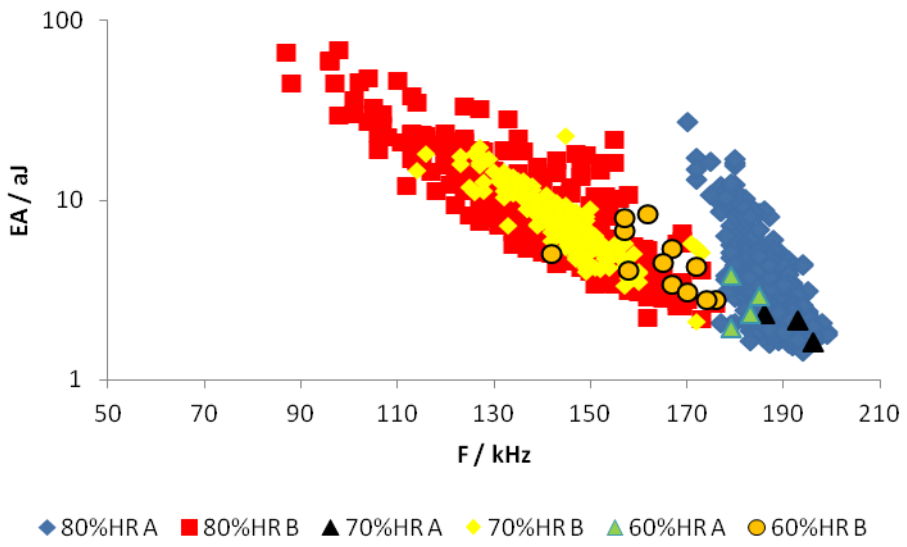


Figure 61: Répartition fréquentielle et énergétique des évènements d'EA enregistrés lors des créneaux d'humidité relative effectués sur une pile H2/air de 4 cellules fonctionnant à 80°C ; 1,5 bar ; 0,5 A.cm^{-2}

Sur la Figure 62 sont représentées les activités évènementielles des deux classes A et B en fonction de l'humidité relative.

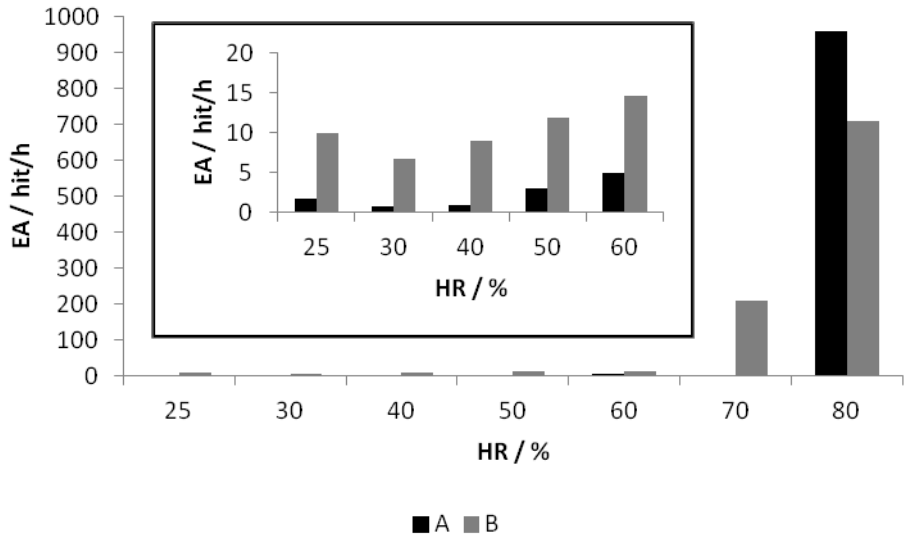


Figure 62: Évolution des activités événementielles des classes A et B mesurées au cours de paliers d'humidité relative allant de 25% à 80%.

Comme on peut le voir, la classe B semble être présente pour toutes les humidités testées. En revanche, la classe A ne se manifeste qu'à très forte humidité relative. Ces deux classes d'évènements sont probablement les deux classes majoritaires présentées par Legros[85] et liées à l'écoulement diphasique dans les canaux et dans les GDL. Il faut cependant rester prudent vis-à-vis de cette hypothèse.

La répartition fréquentielle et énergétique des évènements d'EA enregistrés au cours de la première simulation de noyage (Figure 59) ont été représentées sur la Figure 63. Durant cet

essai, la répartition fréquentielle est identique à celle observée lors des créneaux d'humidité mais le nombre d'évènements et leur énergie sont en revanche plus importants que précédemment ; confirmant le lien entre émission acoustique et présence d'eau liquide. Contrairement à précédemment, la séparation visuelle en deux familles n'est pas évidente sur ces mesures. Néanmoins, la répartition des évènements entre la classe A et la classe B, donnée par la méthode k-NNC préalablement entrainée, est cohérente avec celles obtenues sur les essais de créneaux d'humidité relative.

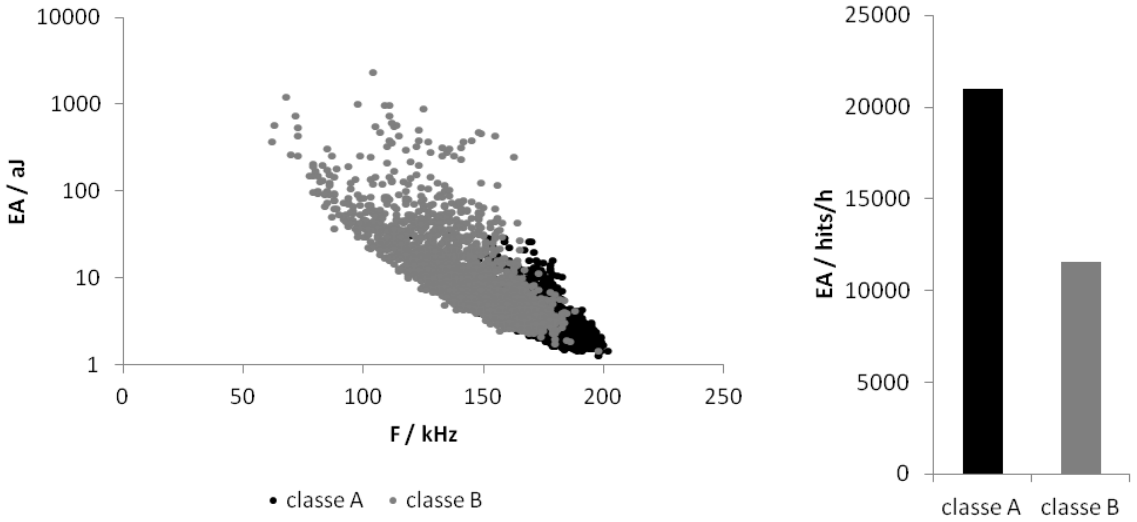


Figure 63: Répartition fréquentielle et énergétique de l'émission acoustique observée lors d'un essai d'injection d'eau liquide sur une pile de 4 cellules en fonctionnement à 0,5A/cm², 1,5bar, 80°C et à une stœchiométrie 1,5/3

Une étude en composante principale telle que décrite dans le chapitre 2 a été tentée afin de retrouver deux familles d'évènements différentes à partir des données brutes sans passer par la méthode k-NNC préalablement entrainée lors des paliers d'humidité relative. Cependant, rien avec cette méthode d'analyse n'a permis de séparer de manière certaine les évènements acoustiques en deux classes distinctes.

Les travaux de Legros sur monocellue de laboratoire ont mis en évidence trois types de sources acoustiques dans une pile en fonctionnement liées à la présence d'eau dans les canaux dans les GDL et dans la membrane respectivement. Malgré les différentes analyses mises en œuvre ici, seul deux types d'évènement semblent discernables sur un empilement de plus fortes dimensions. Deux hypothèses seront proposées ici. Tout d'abord, nos stacks industriels ont travaillé dans un environnement plus bruyant comprenant un système de refroidissement imposant pouvant faire vibrer la pile de manière plus importante. Un fluide de refroidissement tel que l'eau est également relativement bruyant en termes d'EA. De ce fait les seuils

d'acquisition acoustiques définis dans cette étude sont plus élevés que ceux de Legros. Ceci peut faire que les évènements des classes les moins énergétiques n'ont pas été enregistrés.
La seconde hypothèse est l'effet d'échelle : le nombre trop important d'une classe par rapport aux autres finit par tout englober et un nombre peu important d'une classe B noyée dans les évènements situées à la périphérie d'une classe A deviennent indiscernables. Ceci peut se produire à l'échelle d'un stack si les évènements des deux classes les plus faibles en énergies ne parviennent pas à traverser toutes les interfaces pour arriver jusqu'au capteur positionné sur le collecteur de courant.

Dans un second temps, les évolutions de l'énergie transmise en acousto-ultrasons lors des paliers d'humidités relatives, bien que leur interprétation soit plus complexe que l'émission acoustique, semblent similaires à celles observées sur les essais effectués sur les éléments du cœur de pile, à savoir : les membranes et les couches de diffusion de gaz. Les changements physiques induisant une évolution de la réponse acoustique des membranes et des GDL impactent donc directement sur le comportement acoustique d'un empilement en fonctionnement. Les changements de propriétés mécaniques ayant la même origine que les changements de propriétés électriques, une forte dépendance entre impédance acoustique et impédance électrique, validant l'hypothèse de la modification des propriétés acoustiques de la membrane avec la teneur en eau et en présence d'eau liquide, est constatée. En effet, l'augmentation de la teneur en eau, comme observée sur les différents paliers d'HR, fait augmenter l'atténuation du signal par la membrane, l'absence d'eau liquide impliquant qu'il n'y ait aucune variation de signal liée à une variation de porosité des GDL.
En revanche, dans les cas où de l'eau liquide apparait, l'état initial de la pile au moment de l'engorgement semble avoir une importance significative. En effet, lors de la seconde simulation de noyage, une augmentation de l'énergie transmise en AU est observée, ce qui semble corroborer l'hypothèse selon laquelle le remplissage de la GDL par de l'eau liquide serait le facteur déterminant l'évolution de l'énergie transmise en AU lors d'un noyage. La contribution du remplissage des GDL est donc indéniable. Cependant, dans le cas de la première simulation, l'évolution du signal d'AU semble plutôt indiquer qu'il existe un chevauchement des deux effets « augmentation liée au remplissage de la GDL » et « diminution liée à l'augmentation de la teneur en eau de la membrane ».
Le comportement observé en devient alors plus difficile à interpréter. De ce fait, le comportement exact des AU pendant la condensation reste sans explication bien définie car il

est particulièrement difficile de conditionner une pile à combustible pour avoir des GDL et des membranes avec une teneur en eau permettant de confirmer ces hypothèses.

Les acousto-ultrasons peuvent cependant présenter un intérêt ailleurs que dans la simple étude de l'énergie transmise globalement lors d'un pulse. C'est pourquoi l'étude fréquentielle des salves a également été réalisée.

La densité spectrale obtenue sur le premier essai d'injection liquide est représentée sur la Figure 64 tandis que celle de la seconde expérience est représentée sur la Figure 65.

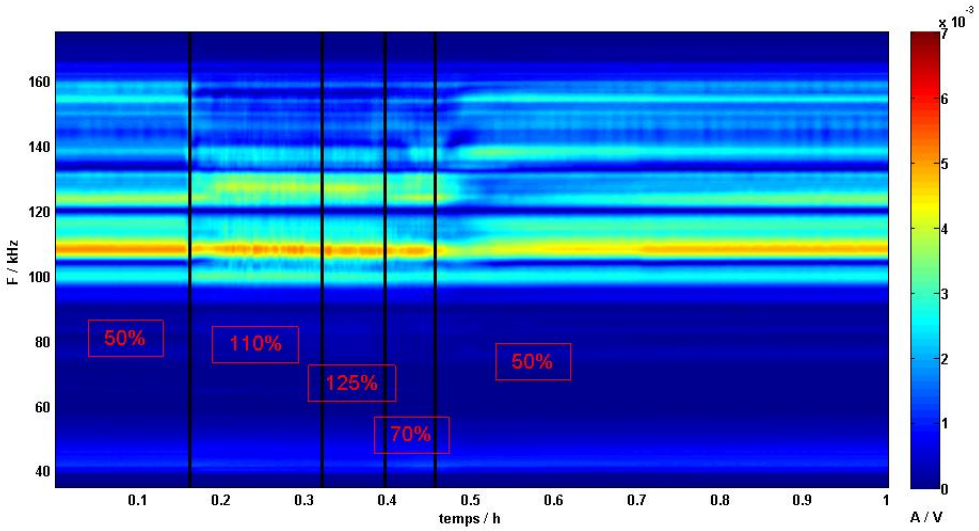


Figure 64: Densité spectrale obtenue lors d'un essai d'injection d'eau liquide dans une pile GENEPAC de 4 cellules en fonctionnement à 0,5A.cm^{-2} à 80°C 1,5 bar à une stœchiométrie 1,5/3.

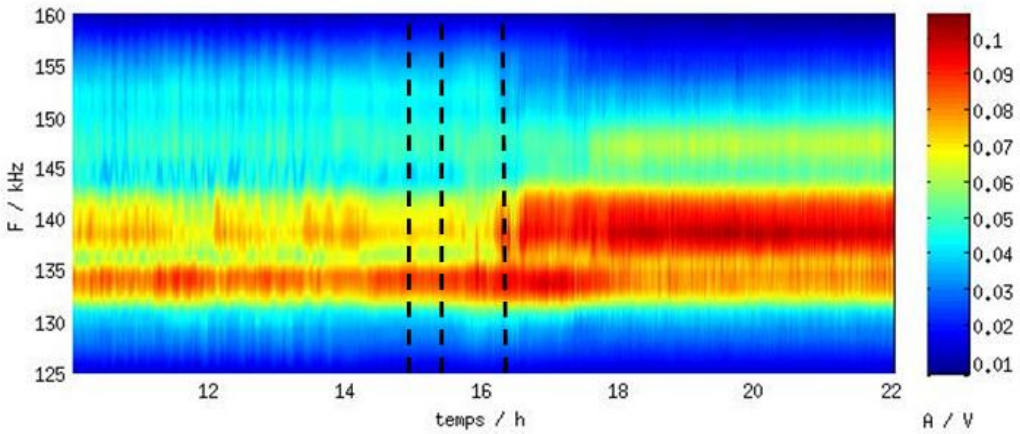


Figure 65: Densité spectrale lors d'un essai d'injection d'eau liquide dans une pile GENEPAC de 2 cellules en fonctionnement à 0,5A.cm^{-2} à 80°C 1,5 bar à une stœchiométrie 1,5/2.

Dans les deux cas, une modification significative de la répartition de l'énergie des bandes fréquentielles est observée. En effet, sur l'essai de noyage représenté sur la Figure 64 l'augmentation de l'humidité relative induit une disparition de la bande d'énergie située autour de 155kHz tandis que les bandes situées autour de 140 et 100 kHz gagnent légèrement

en énergie et que la bande d'énergie située autour de 110kHz semble devenir instable. Par ailleurs, la bande située à 120 kHz semble monter légèrement en fréquence et s'intensifier en énergie.

Lors du deuxième essai représenté sur la Figure 65, la bande d'énergie contenant le maximum d'énergie se situant initialement entre 133 et 135 kHz se décale entre 137 et 144kHz une fois les températures de rosée stabilisées.

Ces changements de bande fréquentielle présents dans les deux essais réalisés semblent être un bon indicateur potentiel de présence d'eau liquide et d'engorgement des cellules dans le cas de la technologie GENEPAC. Il faut cependant rester prudent car le comportement global de l'énergie reste trop complexe à interpréter pour pouvoir affirmer avec certitude l'origine des variations observées.

iii/ Conclusion sur les variations d'humidité relative

Le comportement d'une pile à combustible H2/air peut être résumé par la Figure 66 où sont représentées les évolutions de l'activité acoustique normalisée et de l'énergie des acousto-ultrasons en fonction de l'évolution de la résistance hautes fréquences de la pile GENEPAC de 4 cellules. Cette figure fait également apparaitre la limite calculée thermodynamiquement (annexe 3) au-delà de laquelle de l'eau liquide est susceptible de se former au sein de la pile. Dans le cas d'une pile saturée en eau, aucune variation des AU n'apparait alors que la pile est le siège d'une forte activité acoustique, provenant de l'expulsion d'eau liquide du cœur de pile. En revanche, en cas d'absence d'eau liquide, une très faible activité acoustique est observée alors que l'impédance acoustique évolue avec la résistance de membrane et donc avec sa teneur en eau.

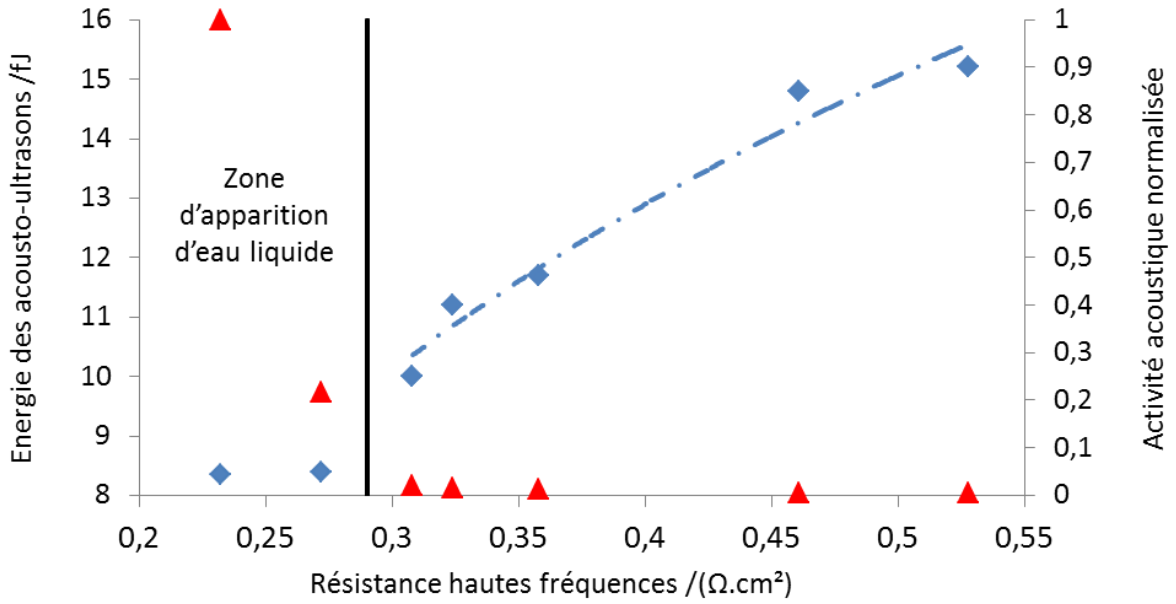


Figure 66: Evolution de l'activité acoustiques (EA) normalisée (▲) et de l'énergie d'acousto-ultrasons (◆) en fonction de la résistance de membrane.

Par ailleurs, lorsque de l'eau liquide est présente, la répartition fréquentielle de l'énergie des salves d'acousto-ultrason évolue. La répartition initiale de l'énergie dépendant de la pile utilisée (plaques bipolaires, liquide de refroidissement), un état de référence doit être défini au préalable pour tirer partie de ces évolutions.

3.1.3.2/ Influence du courant sur le comportement acoustique d'une pile à combustible

i/ Présentation et analyse des essais de paliers de courant

Sur la Figure 67 sont représentées les variations de tension, d'AU et d'EA lors de cycles en courant sur une pile de technologie GENEPAC. Durant ces mesures, la densité de courant varie de 0,5 à 0,15 A.cm^{-2} et les débits de gaz sont maintenus constants et équivalents aux débits nominaux à 0,5 A.cm^{-2}. Les autres conditions de fonctionnement sont les conditions nominales de fonctionnement (80°C, 1,5 bar, 50% HR). La durée de palier est de 30 minutes pour les deux densités de courant. Comme attendu, la tension de l'empilement varie de 0,75 à 0,525 V lorsque la densité de courant passe de 0,15 à 0,5 A.cm^{-2}. Dans le même temps le changement de consigne de courant induit une variation de l'énergie d'AU ; l'énergie du signal augmentant à faible densité de courant et diminuant pour les fortes densités de courant. Durant ces mesures, l'activité acoustique spontanée reste résiduelle avec peu d'évènements et

une énergie maximale de 30 aJ, à l'exception de certains points fortement énergétiques (45 aJ) pouvant correspondre à un claquement de vanne.

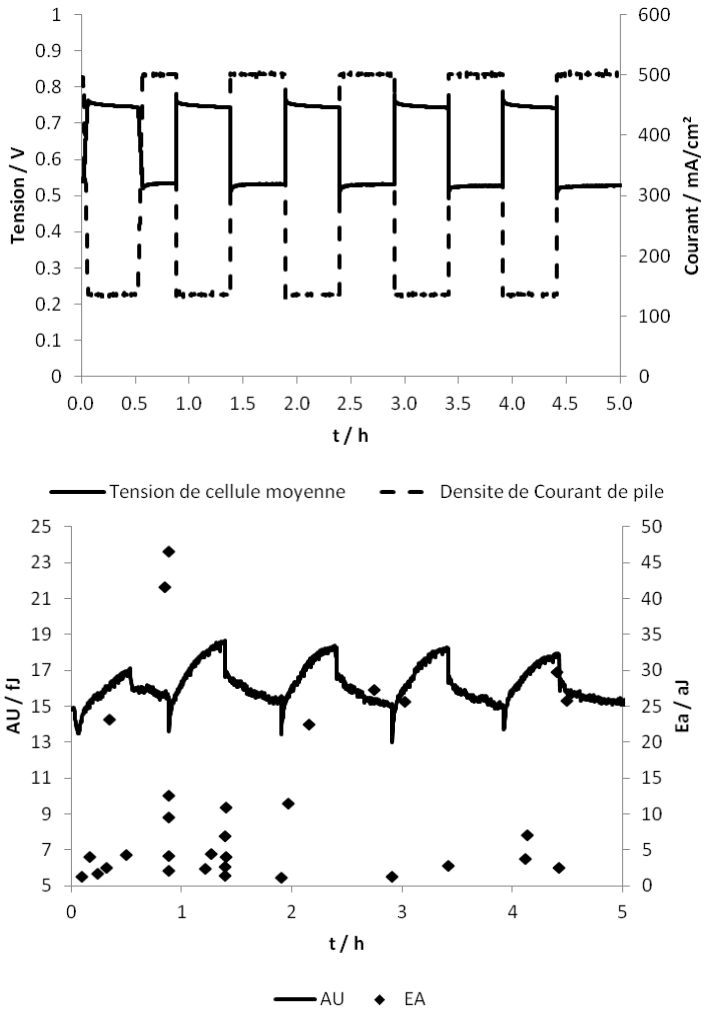


Figure 67: Evolution au cours du temps de la tension, de l'énergie des AU, et de l'énergie des évènements d'émission acoustique lors de paliers de courant de 0,5 à 0,15 A.cm^{-2} à débit constant équivalent à 0,5 A.cm^{-2} à une stœchiométrie 1,5/3. (80°C, 1,5 bars, 50%HR)

Sur la Figure 68 est reportée l'évolution au cours du temps de la tension, de l'énergie des AU et de la résistance hautes fréquences lors du passage de j=0,15 A.cm^{-2} à j=0,5 A.cm^{-2}.

Comme précédemment, les variations du signal d'acousto-ultrasons semblent fortement corrélées avec les valeurs de la résistance électrique hautes fréquences et donc avec la teneur en eau de la membrane.

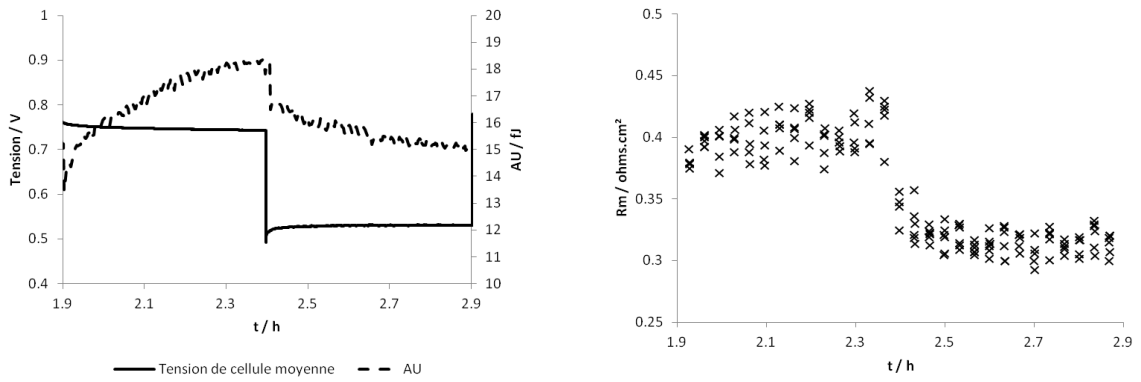


Figure 68: Evolution au cours du temps de la tension, de l'énergie des AU et de la résistance hautes fréquences lors du passage de j=0,15A.cm^{-2} à j=0,5A.cm^{-2} à débits constant équivalent à 0,5 A.cm^{-2} à une stœchiométrie 1,5/3. (80°C, 1,5 bars, 50%HR)

Le même type de créneaux a été réalisé en gardant une stœchiométrie H_2/air en gaz réactifs constante à 1,5/3. Les évolutions des paramètres électriques et acoustiques lors de ces créneaux, rassemblées sur la Figure 69, sont presque identiques aux évolutions observées lors des essais à débits constants. On remarque cependant que la résistance interne des membranes ne varie pas lors des essais. Ceci est dû à des conditions asséchante identiques à fort et faible courant.

Pour chaque créneau, que ce soit à débits constants ou à stœchiométries constantes, on observe au moment du changement de consigne une chute brutale des AU, généralement accompagnée par de l'émission acoustique ponctuellement énergétique. En dehors de ces changements de consigne peu d'évènements supplémentaires sont enregistrés.

Lors des paliers à 0,15 A.cm^{-2} une augmentation des AU de l'ordre de 4 à 6 fJ est observée à débits constants, et de l'ordre de 2 à 4 fJ à stœchiométrie constante. Lors du retour à 0,5 A.cm^{-2}, des diminutions des AU, des mêmes ordres de grandeur, sont constatées.

La non évolution de la résistance interne à stœchiométries constantes montre que l'évolution observée sur les AU ne dépend pas uniquement du contenu en eau de la membrane. Comme indiqué précédemment, l'évolution du contenu en eau de la GDL peut être une des causes de l'évolution. Des fluctuations de températures de quelques degrés (3 degrés maximum) ont également été constatées, ce qui pourrait également expliquer une partie des évolutions des AU.

Les créneaux réalisés à stœchiométrie constante, conduisent aux mêmes remarques que pour les créneaux réalisés à débit constant bien que les tendances à stœchiométrie constante soient moins marquées.

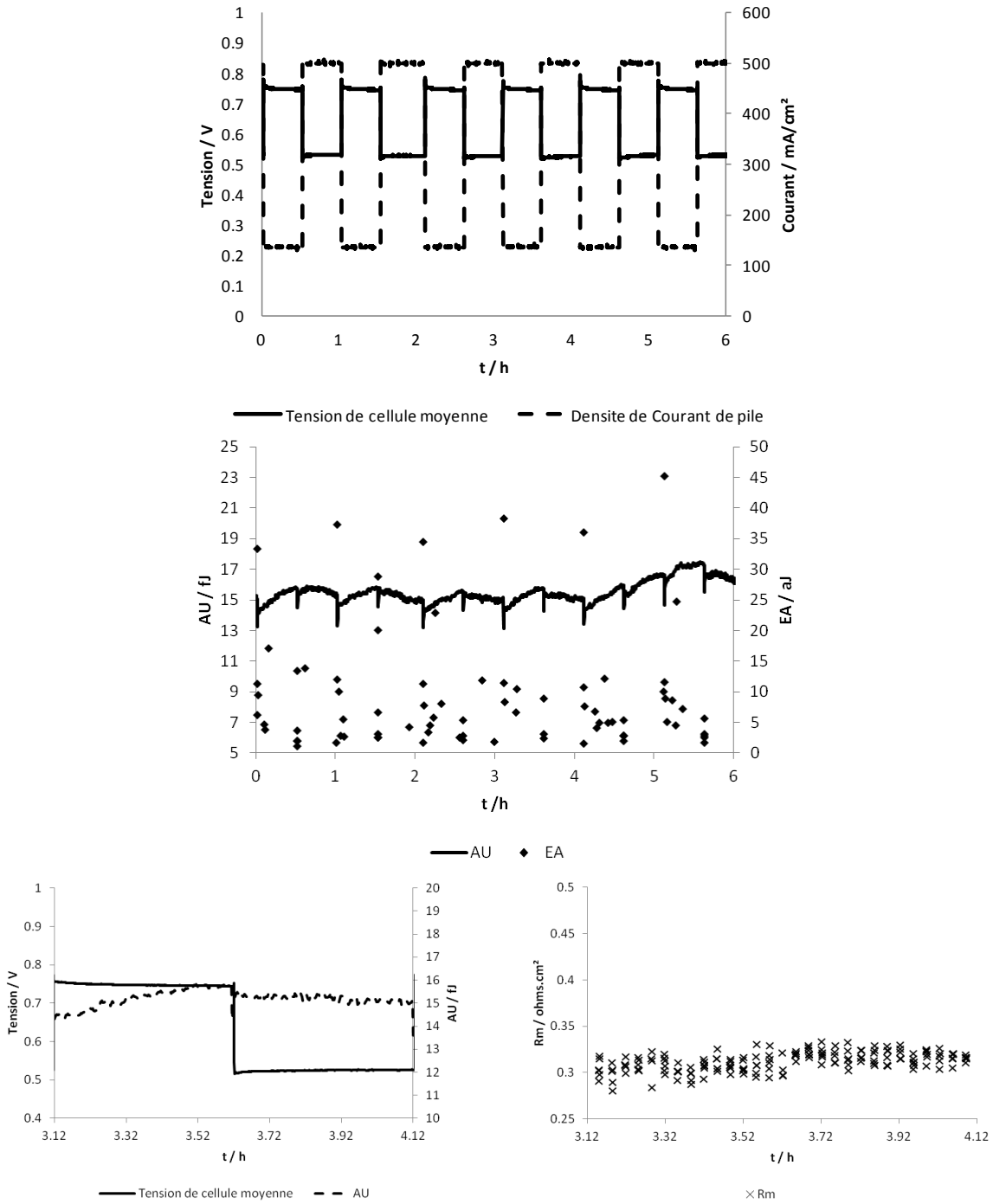


Figure 69: Evolution au cours du temps de la tension, du courant, de l'énergie des AU et de la résistance hautes fréquences lors du passage de j=0,15A.cm^{-2} à j=0,5A.cm^{-2} à stœchiométrie constante 1,5/3, 80°C, 1,5 bars, 50%HR

D'autres séries de créneaux de courant de plus faibles amplitudes, de 0,5 à 0,32 A.cm^{-2}, et de 0,5 à 0,23 A.cm^{-2} ont également été réalisées dans les mêmes conditions fluidiques (débits constants puis stœchiométries constantes). Les résultats obtenus à débit constant équivalent à 0,5 A.cm^{-2} (à gauche) et stoechiométrie constante 1,5/3 (à droite) à 80°C, 1,5 bars, 50%HR sont rassemblés sur la Figure 70. Le niveau des AU a été tracé en fonction de la résistance de la membrane. Cependant, le niveau initial des AU et de la résistance de membrane étant

différent d'une expérience à l'autre, ce sont les valeurs $AU-AU_{ref}$ et $Rm-Rm_{ref}$ qui ont été portées sur les axes, où AU_{ref} et Rm_{ref} représentent les valeurs au début de chaque essais en créneaux.

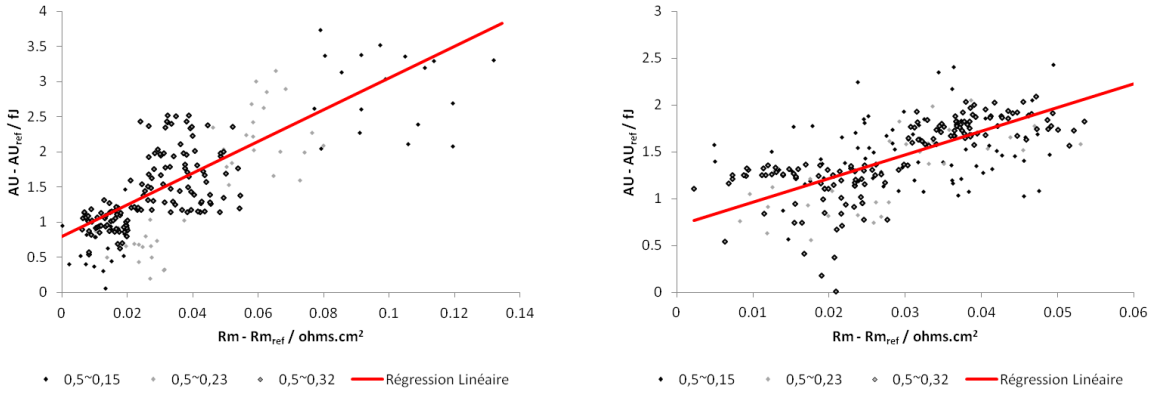


Figure 70: Évolution de ($AU - AU_{ref}$) en fonction de ($Rm - Rm_{ref}$) pour l'ensemble des crénaux réalisés à débit constant équivalent à 0,5A.cm^{-2} (à gauche) et stoechiométrie constante 1,5/3 (à droite) à 80°C, 1,5 bars, 50%HR

ii/ Conclusion sur les essais de variations de courant

Les variations de courant sont un autre moyen de faire évoluer la quantité d'eau circulant au sein d'une pile, en particulier lorsque l'empilement fonctionne à débit constant. Malgré une forte disparité, une augmentation du niveau des AU avec la résistance de membrane identique à celle observée sur les essais de crénaux d'humidité relative est constatée. *A fortiori*, la tendance observée lors des essais sur membrane se retrouve sur les empilements. Les membranes, se chargeant d'eau produite par la réaction électrochimique, voient leurs propriétés mécaniques changer, ce qui les rend plus absorbantes. L'atténuation du signal acoustique est donc cette fois encore corrélée à la variation de courant réalisée.

3.2/ Cas d'un Stack H_2/O_2

Les essais présentés jusqu'ici ont été réalisés sur une technologie H_2/air (GENEPAC) dédiée à une application transport. Les performances et le comportement des empilements alimentés en oxygène purs sont totalement différents. Le point de fonctionnement nominal est généralement un peu plus élevé et les piles peuvent être alimentées en gaz secs. La gestion de l'eau est donc différente et les phénomènes de noyage peuvent être plus fréquents. Le comportement acoustique d'un stack de 5 cellules à plaques bipolaires composites fourni par le partenaire Helion a donc été évalué.

La courbe de polarisation obtenue sur cet empilement Hélion est représentée sur la Figure 71. Les performances classiques de la technologie (0,75V par cellule à 1 A.cm^{-2}) ont été obtenues

dans les conditions nominales de fonctionnement (70°C, 0 % d'humidité relative, 1,5 bar, stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/1,5).

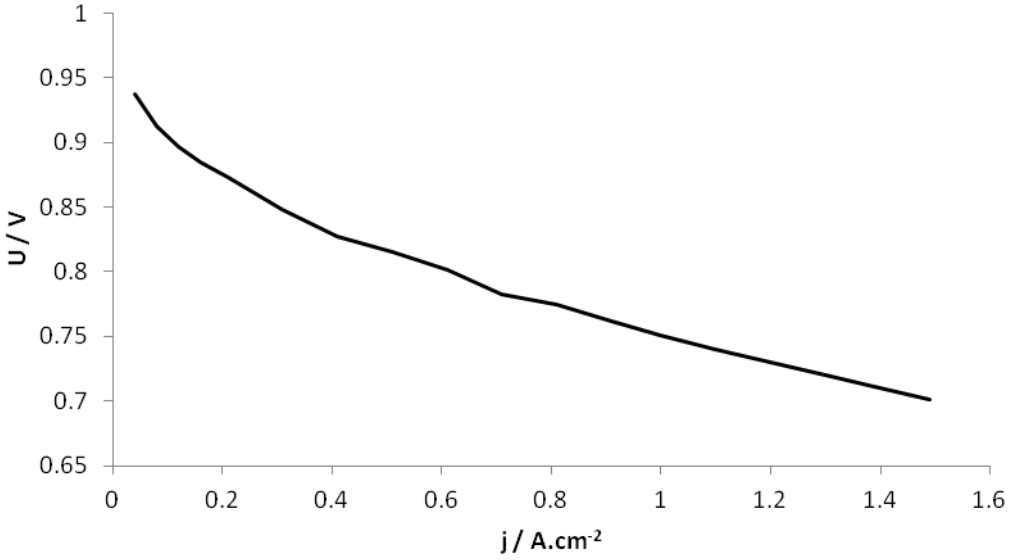


Figure 71: Courbe de polarisation obtenue sur un empilement de 5 cellules de la technologie H_2/O_2 Hélion fonctionnant en conditions nominales : 1,5bar ; stœchiométrie 1,2/1,5 ; T=70°C ; 0%HR.

De façon identique à l'étude précédente sur un stack H_2/Air, la répartition fréquentielle du signal acoustique reçu par le capteur piézoélectrique a été tracée dans les conditions de fonctionnement nominal (Figure 72). La répartition fréquentielle est différente de celle mesurée précédemment sur les stacks GENEPAC. Cette modification est principalement due aux plaques bipolaires constituées ici d'une matrice polymère chargée en carbone graphite et souligne, une fois encore, l'importance de suivre les variations de paramètres acoustiques plutôt que leur value absolues.

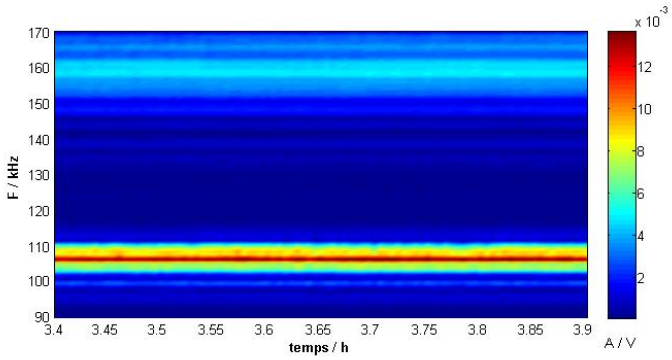


Figure 72: Densité spectrale obtenue sur une pile Hélion de 5 cellules au cours d'un fonctionnement au point nominal de fonctionnement: P=1,5bat, T=70°C, stœchiométrie 1,2/1,5, j=1A.cm^{-2}

Dans un premier temps, l'impact de l'humidité relative sur comportement acoustique du stack a été étudié. Un créneau d'humidité relative de 0 à 60% a été effectué par injection de vapeur

à 1 A.cm^{-2} (stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/2 ; 70°C ; 1,5 bar). Sur la Figure 73 est représenté l'évolution des AU en fonction du temps lors de ce créneaux d'humidité relative. L'activité acoustique de la pile est, quant à elle, représentée sur la Figure 74.

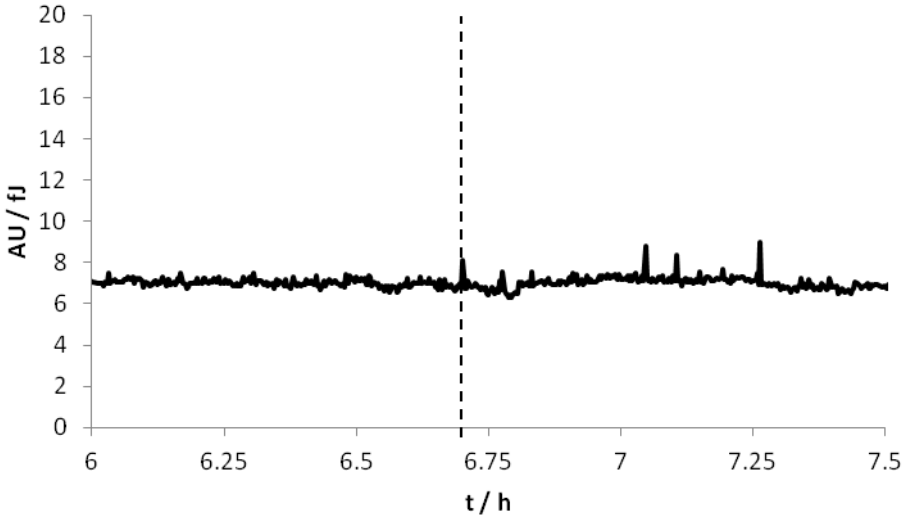


Figure 73: Evolution des acousto-ultrasons au cours du temps lors de l'injection de vapeur dans une pile Hélion dont l'écoulement des gaz est diphasique

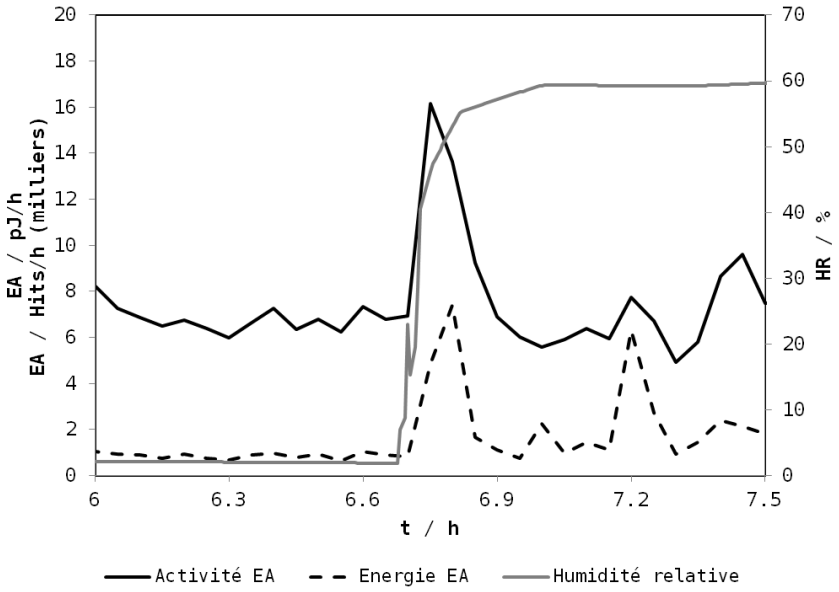


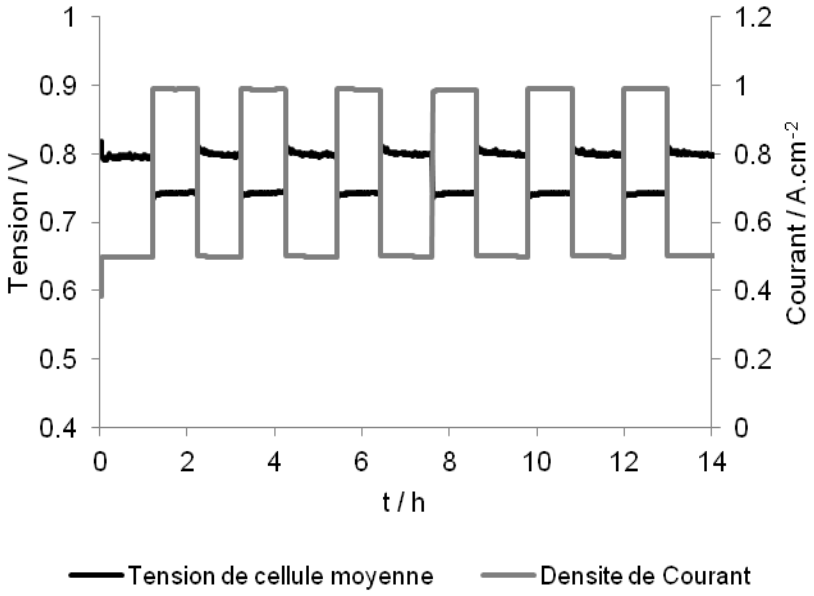
Figure 74: Évolution de l'activité de l'émission acoustique lors de l'injection de vapeur dans une pile Hélion dont l'écoulement des gaz est diphasique

On constate que le changement d'humidité relative des gaz n'a aucune influence sur l'énergie des acousto-ultrasons. Le comportement acoustique du stack se rapproche donc celui de stack H_2/Air saturé en eau.

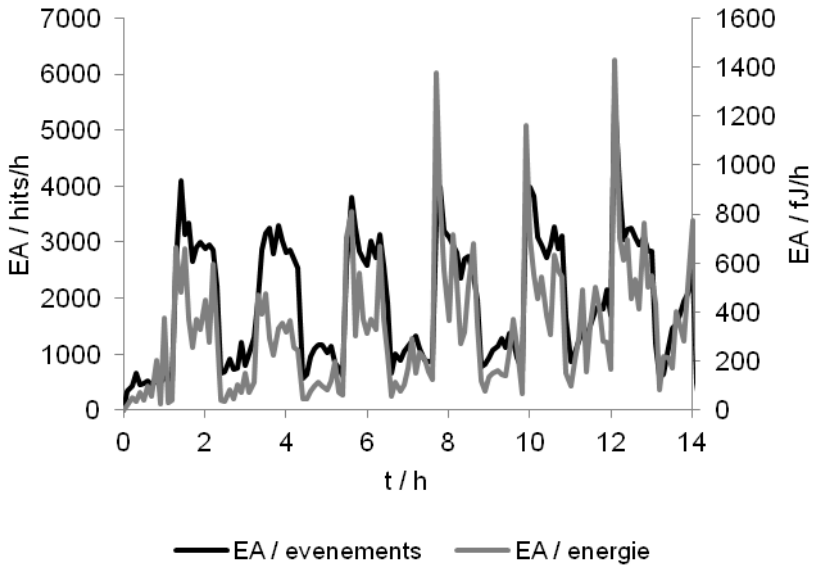
En revanche l'injection de vapeur s'accompagne d'une augmentation de l'activité acoustique. Cette activité s'explique par la présence d'eau liquide en sortie de pile. En effet, un simple

bilan en eau sur le stack (annexe 3) permet de montrer qu'aux stœchiométries de travail, les gaz sont saturés en sortie de pile quel que soit le courant et que l'eau en excès est évacuée sous forme liquide. L'activité acoustique est donc corrélée à la présence d'eau liquide dans l'empilement et à l'écoulement diphasique dans les canaux (présence de bouchons d'eau).

Le comportement acoustique du stack sous courant a également été étudié. La Figure 75 montre les réponses en EA lors de la réalisation de créneaux de courant de 1 A.cm^{-2} à 0,5 A.cm^{-2} à une stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/1,5.



(a)



(b)

Figure 75 : Réalisation de créneau de courant sur une pile Hélion de 5 cellules à une stœchiométrie H_2/O_2 constante de 1,2/1,5 à une température de 70°C sans hydratation des gaz en entrée de pile à 1,5 bars : (a) réponse électrochimique, (b) activité acoustique cumulée par pas de temps de 0,1h ramenés à 1mn.

Nous observons une augmentation de l'activité de l'émission acoustique avec le courant fourni par la pile. Cette activité est caractérisée par :

- à 1 A/cm² : 3000 Hits.h^{-1} ayant une énergie de 500 fJ.h^{-1},
- à 0,5 A/cm² : 1000 Hits.h^{-1} ayant une énergie de 200 fJ.h^{-1}.

Ce fort niveau d'EA est lié à la gestion de l'eau au sein du stack. L'eau produite par la réaction électrochimique au niveau de la cathode est rapidement expulsée et entrainée dans les canaux de gaz dans lesquels son écoulement est source d'émission acoustique (écoulement diphasique, turbulences dans les singularités des canaux,…).

Dans le cadre de la gestion de l'eau sur des technologies stationnaires H_2/O_2 telles que celle présentée ici, l'émission acoustique est une technique plus pertinente que les acousto-ultrasons. En effet, les informations recueillies sur les AU jusqu'à présent sur cette technologie ne permettent pas de suivre une évolution des conditions hydriques (l'énergie transmise par les acousto-ultrasons ne varie pas). Cependant, l'émission acoustique répond rapidement lors de changement d'humidité relative ou de courant (évolution de la quantité d'eau liquide circulant dans la pile) et un critère utilisable pour dans le cadre d'un outil de diagnostic peut être défini.

4/ Synthèse

L'objectif de cette partie était d'étudier la pertinence des méthodes acoustiques comme outil de diagnostic d'empilements PEMFC notamment dans le cadre de la gestion de l'eau (un facteur clé impactant les performances et la durée de vie des piles à combustible).

Pour se faire, deux types de piles ont été testées : des stacks GENEPAC dédiés à des applications transports et un empilement Hélion dédiés à des applications stationnaires. Suivant leur technologie et leurs applications, les piles présentent des performances et des comportements différents.

Dans le cas de la technologie GENEPAC, la pile contient très peu d'eau sous forme liquide et est plus sujette aux assèchements qu'aux noyages. Ce cas est caractérisé par une faible activité acoustique spontanée. *A contrario* les acousto-ultrasons présentent des évolutions notables : l'énergie transmise augmente lorsque la teneur en eau de la membrane diminue. À forte humidité relative ou en cas de noyage, le comportement des acousto-ultrasons change et devient incertain. En revanche, les émissions acoustiques augmentent en quantité et en énergie, ce qui peut servir de critère dans le cadre d'un outil de détection de noyage.

Dans le cas de la technologie Helion, les variations de courant ou d'humidité relative n'ont aucune influence sur les AU. En revanche l'influence est notable sur l'émission acoustique du

fait de la présence d'eau sous forme de gouttelettes dans les GDL et les canaux, ce qui induit une augmentation de l'activité avec l'augmentation de la quantité d'eau à l'état liquide.

L'émission acoustique et les acousto-ultrasons sont à utiliser dans un cadre différent. En effet, les acousto-ultrasons sont plus pertinents dans le cadre du diagnostic d'empilements contenant peu d'eau et plutôt sujets aux assèchements. En revanche, l'émission acoustique, qui est quant à elle particulièrement liée à la présence d'eau liquide, est à utiliser dans les empilements présentant un engorgement fréquent des cellules et sujets au noyage.

Ceci conduira donc nécessairement au développement d'outils de diagnostic différents qui pourront être utilisés ensemble ou séparément (annexe 2).

Conclusion

Générale

Conclusions Générale

L'objectif de cette thèse était de contribuer au développement de nouveaux outils de diagnostic non intrusifs et non destructifs permettant d'acquérir de nouvelles données sur les systèmes PEMFC durant leur fonctionnement. Trois outils en particulier ont été traités : la spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi que deux techniques basées sur la propagation des ultrasons, à savoir l'émission acoustique et les acousto-ultrasons. Ces outils ont été testés sur des stacks industriels de puissance comprise entre 500 W et quelques kW dévolus à des applications transport ou des applications stationnaires.

Concernant la spectroscopie d'impédance, il a été montré qu'un modèle simple couplé à un algorithme d'identification de différents paramètres électrochimiques peut conduire à des informations sur l'état interne du stack. Celui-ci peut être implémenté facilement dans un système de contrôle de la pile à combustible et utilisable en temps réel. L'outil ainsi créé permet notamment de détecter le noyage de cellules ou d'empilements. Il permet également de déterminer s'il existe ou non une limitation par le transport de matière au sein des couches actives. Enfin, cet outil permet de calculer une valeur approchée du coefficient de diffusion de l'oxygène au sein de sa couche de diffusion de gaz ou encore sa fraction volumique d'eau liquide.

Concernant l'émission acoustique, il a été montré que cette technique était pertinente pour la détection d'eau liquide au sein des empilements. En effet, l'activité acoustique est fortement corrélée à la présence de gouttes ou de bouchons d'eau dans les couches de diffusion ou les canaux d'amené des gaz. Cette technique semble adaptée aux empilements alimentés en H_2/O_2 plus sensibles aux phénomènes d'engorgement.

Concernant les acousto-ultrasons, il a été montré que leur propagation dépendait des conditions hydriques au sein des stacks et notamment du niveau d'humidification de la membrane ou des couches de diffusion. La variation de l'énergie transmise à travers les différentes interfaces constituant l'empilement contient des informations intéressantes et, sous certaines conditions opératoires, cette variation a été corrélée à la variation de la résistance HF. Cependant, en présence d'une forte activité acoustique, les acousto-ultrasons deviennent

moins pertinents et cette méthode semble alors plus adaptée pour des empilements alimentés en H_2/Air plutôt sujets à des phénomènes d'assèchement.

Les résultats obtenus permettent de mettre en avant l'utilité que pourrait apporter les techniques acoustiques au diagnostic des piles à combustible. Certaines limitations observées notamment au niveau des acousto-ultrasons pourraient n'être dues qu'à la fréquence du signal choisi. L'étude d'autres fréquences permettrait probablement d'obtenir des informations supplémentaires. Les émissions acoustiques semblent toutefois utilisables dès maintenant en tant qu'outil de diagnostic. Cependant, leur utilisation doit encore être validée en situation réelle de fonctionnement.

Annexes

Annexe 1 : Technologies de capteurs

Lors de ces travaux, les capteurs utilisés ont été fourni par le partenaire du projet : Mistras Group. Deux types de connectique sont disponibles, D'une part, les capteurs utilisant un câble BNC, d'autre part ceux utilisant un câble différentiel (câble similaire au BNC, mais ayant deux câbles à l'intérieur : une borne positive et une borne négative, blindés dans un câble annulaire relié à la masse).

La Figure 76 1 représente schématiquement ces deux types de connexion.

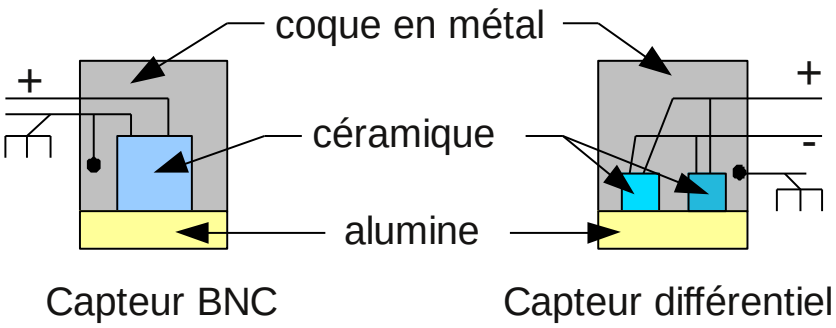


Figure 76: Schéma simplifié de la structure des capteurs

Dans le cas des capteurs à connectique BNC, une céramique piézoélectrique vibrante est encapsulée dans une coque métallique. Une couche d'alumine protège la céramique des chocs ou des attaques physique ou chimique extérieures. La borne négative de la céramique est reliée à la masse et à la coque du capteur. Tous ces capteurs peuvent potentiellement être utilisés comme émetteur.

Les capteurs différentiels, quant à eux, contiennent une ou plusieurs céramiques. Contrairement à la coque, la borne négative des céramiques n'est pas reliée à la masse. Les céramiques piézoélectriques sont connectées en parallèle. Les capteurs ayant plusieurs céramiques ne peuvent pas être utilisés comme émetteur car les céramiques se perturbent mutuellement lors de l'émission. En revanche, les capteurs différentiels ne contenant qu'une seule céramique peuvent être utilisés comme émetteur moyennant un adaptateur.

Tous les capteurs existant avec une connectique BNC existent également en version différentielle présentant un meilleur rapport signal/bruit. En revanche l'inverse n'est pas vrai. En effet, les capteurs conçus à partir de plusieurs céramiques, ce qui permet d'étendre la gamme de fréquence du capteur ayant une bonne sensibilité, sont en version différentielle afin d'augmenter le rapport signal/bruit.

Étant donné que les coques sont reliées à la masse, il faut veiller à ne pas court-circuiter les piles étudiées par cette masse du système d'acquisition acoustique.

Chaque capteur a une sensibilité différente. C'est-à-dire que deux capteurs piézoélectriques différents ne vont pas transformer la même onde mécanique en exactement le même signal électrique, et réciproquement. Les capteurs sont caractérisés à température ambiante par le fournisseur Mistras Group. Certains capteurs ont une zone d'utilisation préférentielle. On dit qu'ils sont résonants à cette fréquence.

Les Figure 77 à Figure 83 représentent les différents diagrammes de sensibilités accompagnant chaque capteur utilisé durant la thèse, que ce soit pour avoir des résultats préliminaires (qui ne sont pas présentés dans la thèse) ou pour démontrer un résultat reproductible.

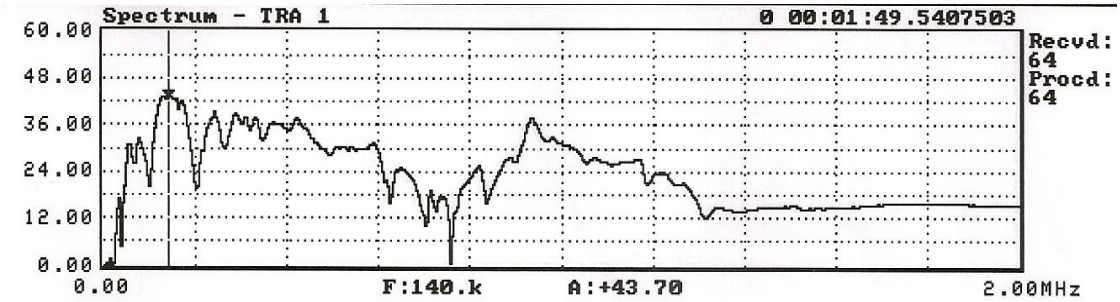


Figure 77: Sensibilité du capteur R15α utilisé au LEPMI (signal reçu: 64dB acoustiques)

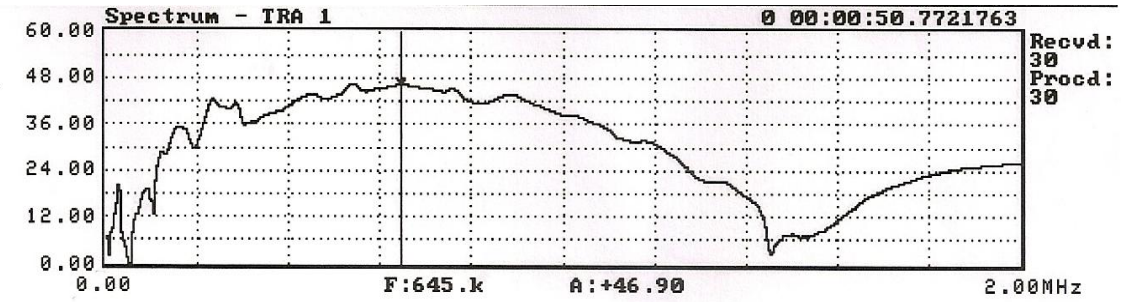


Figure 78: Sensibilité du capteur WD utilisé au LEPMI (signal reçu: 30dB acoustiques)

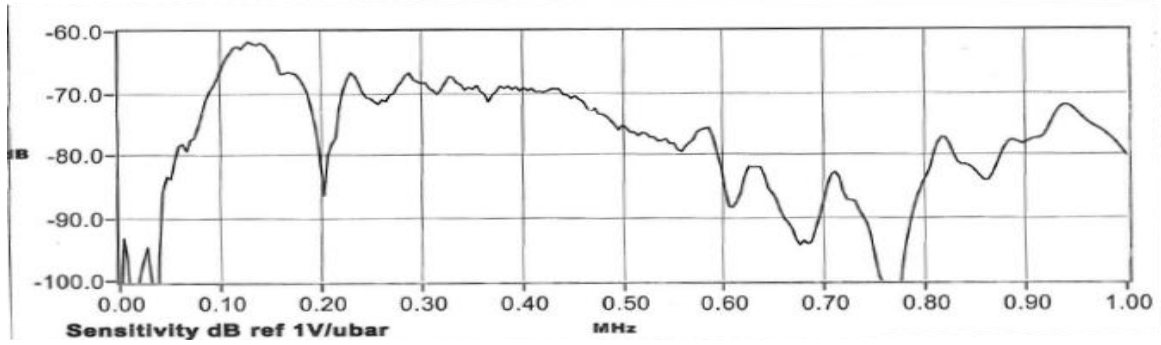


Figure 79: Sensibilité du capteur R15α AV63 utilisé au CEA (signal reçu: 62dB acoustiques)

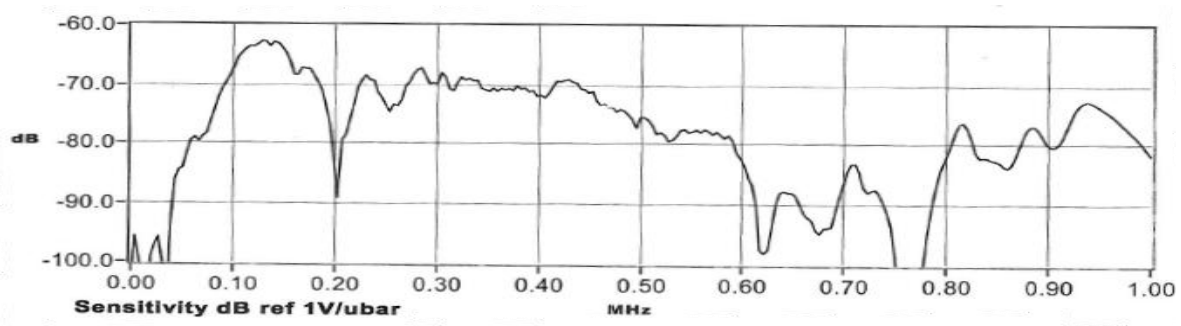


Figure 80: Sensibilité du capteur R15α AW18 utilisé au CEA (signal reçu: 63dB acoustiques)

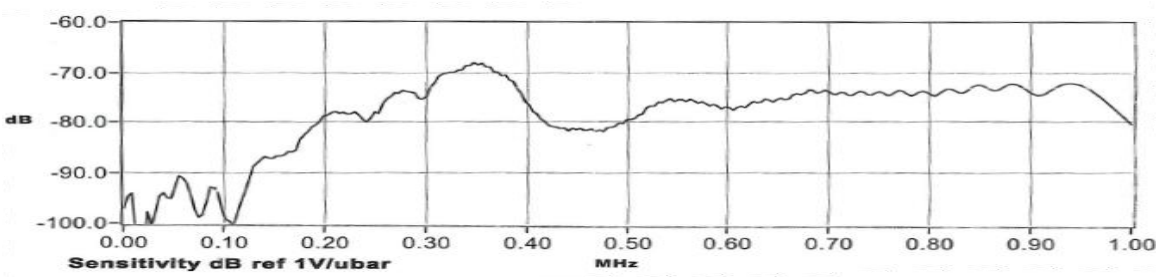


Figure 81: Sensibilité du capteur µ100 TC AA01 utilisé au CEA (signal reçu: 68dB)

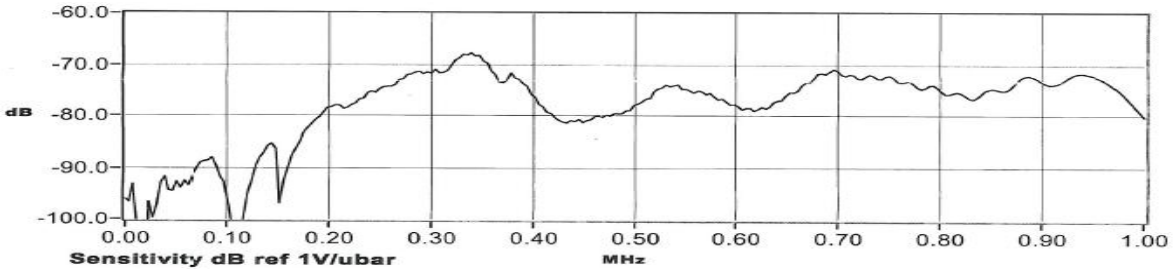


Figure 82: Sensibilité du capteur µ100 TC AA02 utilisé au CEA (signal reçu 68dB)

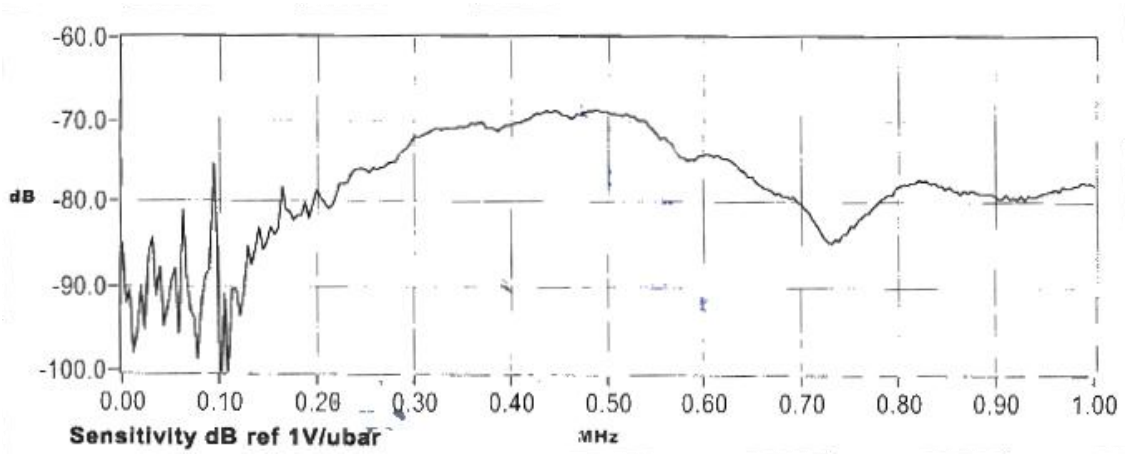


Figure 83: Sensibilité du capteur pico5252 utilisé au LEPMI; ce capteur appartient à la société Mistras (signal reçu à 68dB)

Ces sensibilités ne sont en revanche données qu'à titre indicatifs. En effet, elles ont été caractérisées à température ambiante (entre 20°C et 30°C) alors que la température de fonctionnement des systèmes étudiés est comprise entre 70°C 80°C. Par conséquent, ces

sensibilités ne correspondent pas aux sensibilités réelles des capteurs à leur température de fonctionnement. En particulier, la fréquence de résonance d'une céramique dépend de sa température. Il est donc évident que les fréquences de sensibilités maximales sont différentes pour l'utilisation que nous faisons de ces capteurs. Nous n'avons malheureusement pas les moyens de déterminer correctement ces sensibilités à la température où nous les utilisons.

Cependant, malgré cette incertitude, des informations importantes peuvent être tirées de ces graphiques de sensibilités.

En comparant les Figure 81 et Figure 82 représentant deux capteurs µ100 TC issus du même lot, on constate que leurs sensibilités sont les mêmes au delà de 200 kHz (leur domaine d'utilisation) à quelques petites variations près. Cependant, cette reproductibilité n'est pas spécifique à des capteurs du même lot. Ceci est montré par les Figure 77, Figure 79 et Figure 80 qui représentent les sensibilités de trois capteurs R15α ayant les mêmes sensibilités entre 0 et 1 MHz : ils présentent tous les trois une fréquence résonante à environ 150 kHz, un creux à 200 kHz et un trou entre 750 et 770 kHz. Ces capteurs ne sont pas issue du même lot et n'ont pas été achetés par les mêmes laboratoires et ce à plusieurs années d'intervalle. Il est donc possible de conclure que les sensibilités des capteurs ne vont pas varier pour une même technologie. Il n'y a aucune raison de supposer que ce ne soit pas le cas après une montée en température.

La sensibilité d'un capteur WD et d'un capteur pico sont données à titre indicatif en Figure 78 et en Figure 83. Bien qu'ayant une sensibilité générale plus faible, le capteur WD présente une uniformité remarquable entre 100 kHz et 1 MHz. Le capteur pico quant à lui est plus sensible et présente une uniformité entre 130 kHz et 750 kHz. Sa taille permet son installation sur de petits éléments comme la tranche d'une plaque bipolaire. Il faut cependant faire attention à ne pas l'endommager physiquement.

Annexe 2 : Application industrielle de l'acoustique

Cette annexe a pour objectif de présenter deux exemples d'applications industrielles de la méthodologie étudiée au cours des travaux. La première application est un exemple de suivi d'utilisation d'une pile à combustible de la technologie GENEPAC en fonctionnement dans des conditions de transport. La seconde application est le suivi du désengorgement d'un empilement Hélion en fonctionnement en conditions stationnaires.

1/ Suivi d'un cycle automobile sur la technologie GENEPAC

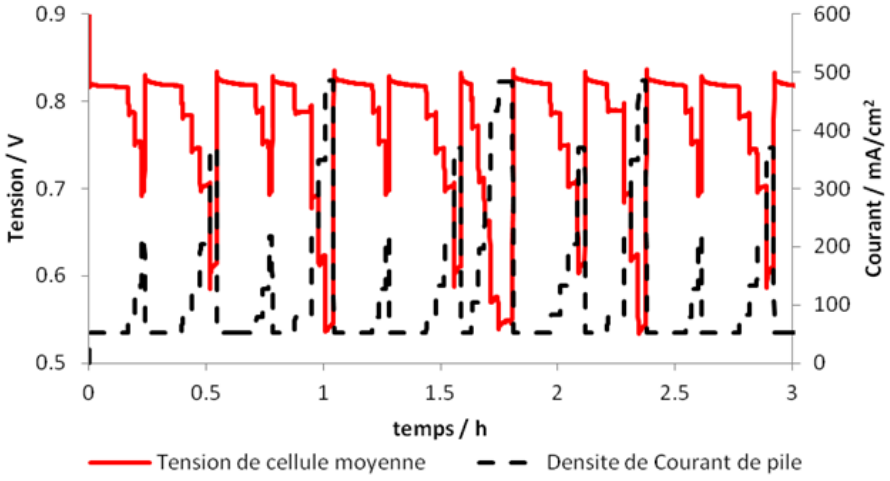
Le comportement des acousto-ultrasons et l'activité acoustique ont été mesurés et observés lors d'un cycle représentatif d'une utilisation transport défini par le concepteur de la pile : PSA Peugeot Citroën. La Figure 84 1 montre le cycle effectué, le niveau d'énergie des acousto-ultrason (AU) ainsi que l'activité de l'émission acoustique (EA).

Concernant l'émission acoustique, les pics d'activité acoustique correspondent aux périodes où la sollicitation en courant est la plus forte et peuvent être reliés à la présence d'eau liquide dans les canaux. En général, la pile fonctionne à stœchiométrie constante. Cependant des contraintes fluidiques font qu'à faible courant (généralement en dessous de 0,15 $A.cm^{-2}$) la pile fonctionne en débit constant (généralement équivalent à 0,15 $A.cm^{-2}$). Lors du passage en dessous de ce seuil, le changement de conditions fluidiques peut également provoquer de l'émission acoustique avec l'assèchement des GDL et des membranes. Cette seconde activité est cependant moins importante.

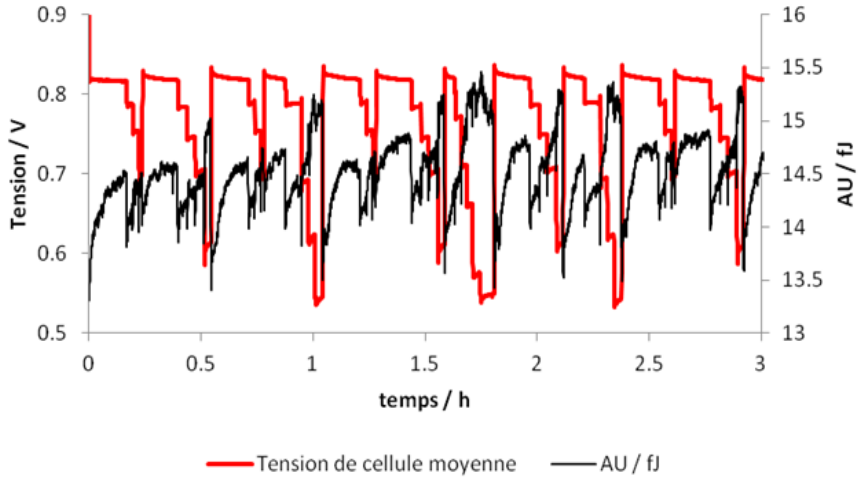
Concernant les acousto-ultrasons, lors des phases de maintien du stack à 0,05 $A.cm^{-2}$, l'énergie des AU augmente. Cette augmentation est cohérente avec celle observée lors des phases d'assèchement du stack pendant les paliers à 0,15 $A.cm^{-2}$ à débit constant (voir chapitre 4).

Les changements de courant et notamment le passage brutal à 0,05 $A.cm^{-2}$ sont effectuées sous la forme de rampe de courant rapide et se traduisent par une chute drastique du niveau des AU.

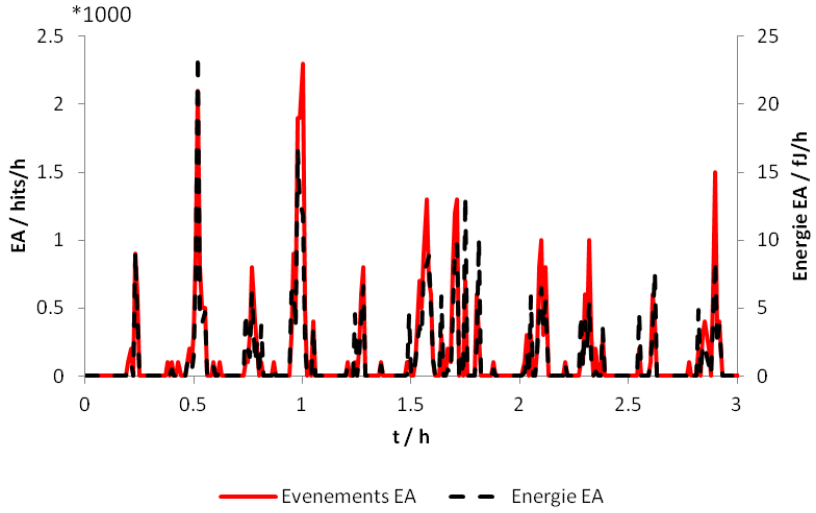
La courbe des AU présente des schémas de comportement reproductibles non seulement au sein de ce cycle automobile mais également avec les autres cycles automobiles effectués. Il est donc *a priori* possible d'enregistrer ces schémas et d'en faire une étude statistique permettant à terme d'évaluer si quelque chose d'anormal se passe lors d'un cycle.



(a)



(b)



(c)

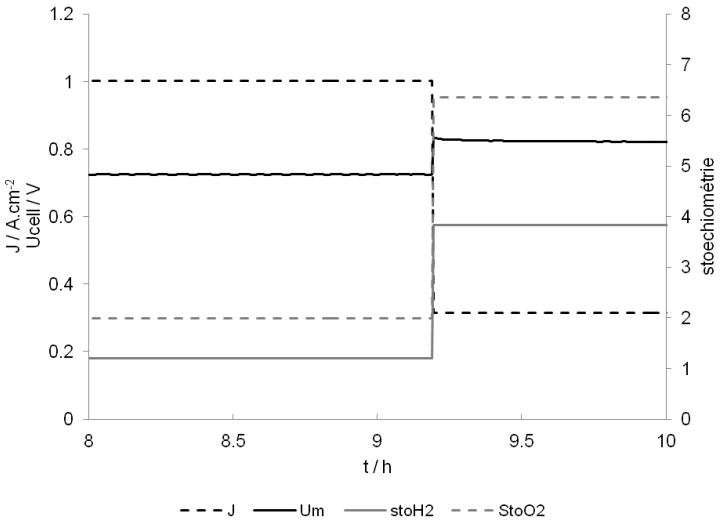
Figure 84: Etude de la réponse acoustique lors d'un cycle représentatif d'une utilisation transport à 80oC, 1,5 bars stœchiométrie H2/air 1,5/2 ; données électrochimiques (a), acousto-ultrasons (b) et émission acoustique (c).

2/ Suivi d'un désengorgement sur la technologie Hélion

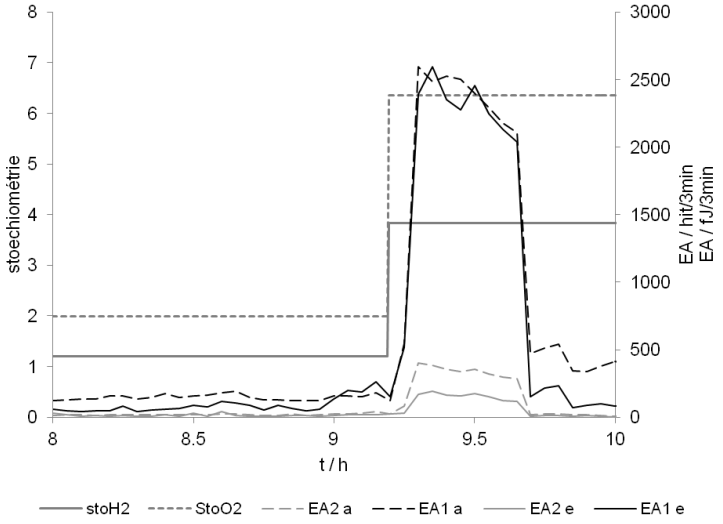
La technologie Hélion est quant à elle prévue pour fonctionner de manière stationnaire et a des applications notamment en conception de groupes électrogènes de secours ou en systèmes d'alimentation. Cette technologie a cependant un inconvénient qui est un engorgement régulier des GDL. Cet engorgement peut être géré lorsque la pile fonctionne en mode bouché. En effet, lors de l'ouverture des vannes de sortie l'arrivée soudaine de gaz et le pic de pression qui l'accompagne chassent l'eau qui n'aurait pas été évacuée sinon. Cependant lorsque la pile fonctionne en mode recirculation de gaz, le désengorgement se fait soit lors d'une purge soit en changeant la sur-stœchiométrie.

La Figure 85 représente le suivit d'un désengorgement effectué en diminuant le courant de 1 $A.cm^{-2}$ à 0,3 $A.cm^{-2}$ à débit constant équivalent à 1 $A.cm^{-2}$, ce qui a pour effet d'augmenter rapidement les stœchiométries anodique et cathodique.

L'augmentation de stœchiométrie se traduit par des conditions asséchantes plus rudes et par un pic de pression qui provoque la sortie de l'eau contenue dans les GDL. Alors que l'eau sort de la GDL et rejoint les canaux pour être évacuée, les activités des deux classes d'évènements d'émission acoustique présentées dans le chapitre 4 subissent une augmentation drastique. Cette augmentation est bien plus importante que toutes les autres augmentations observée avec une activité proche de 1000 évènements par minute. L'activité s'atténue ensuite, ce qui est un signe que les GDL sont désengorgé et que le retour à une stœchiométrie plus adaptée est possible.



(a)



(b)

Figure 85: Etude d'un désengorgement d'un empilement Hélion de 5cellules en fonctionnement par diminution du courant de 1 A.cm^{-2} à 0,3 A.cm^{-2} à débit constant équivalent à 1 A.cm^{-2} à 70oC, 1,5 bars

Annexe 3 : saturation des gaz en sortie de pile

L'eau liquide joue un rôle important dans l'apparition d'émission acoustique sur une pile à combustible. Sa présence dans les couches de diffusion de gaz et dans les singularités des canaux provoque la libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques. L'apparition d'eau liquide peut être prédite par un simple bilan de matière écrit sur l'eau dans une pile à combustible, ce qui permet de déterminer l'état de saturation des gaz en sortie de pile.

Le débit d'oxygène, F_{O2}^{in}, entrant dans la pile est relié à la quantité de courant I et à la sur-stœchiométrie ζ suivant la loi de Faraday :

$$F_{O_2}^{in} = \frac{I}{4F}\zeta \qquad \textbf{Eq. 48}$$

Dans le cas d'une alimentation sous air le débit à prendre en compte est :

$$F_{Air}^{in} = \frac{F_{O_2}^{in}}{0{,}21}$$

Lorsque que l'oxygène est humidifié en entrée de pile, un débit d'eau généralement sous forme vapeur est également introduit dans la pile. Ce débit d'eau, noté F_{H2O}^{in}, est relié au débit de gaz injecté en entrée de la pile par la relation suivante (en supposant un mélange parfait) :

$$F_{H_2O}^{in} = \frac{P_{H_2O}^{in}}{P_T - P_{H_2O}^{in}} F_{O_2}^{in} \qquad \textbf{Eq. 49}$$

ou

$$F_{H_2O}^{in} = \frac{P_{H_2O}^{in}}{P_T - P_{H_2O}^{in}} F_{Air}^{in} \qquad \textbf{Eq. 50}$$

avec P_T, la pression totale (pression de fonctionnement) et P_{H2O} la pression partielle de la vapeur d'eau. La pression partielle d'eau dépend du niveau d'humidité relative :

$$HR = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{sat}} \qquad \textbf{Eq. 51}$$

En sortie de pile, le flux de gaz est donné par :

$$F_{O_2}^{out} = F_{O_2}^{in} - \frac{I}{4F} = \frac{I}{4F}(\zeta - 1) \qquad \textbf{Eq. 52}$$

ou

$$F_{Air}^{out} = F_{Air}^{in} - \frac{I}{4F} = \frac{I}{4F}\left(\frac{\zeta}{0{,}21} - 1\right) \qquad \text{Eq. 53}$$

Et celui de l'eau par :

$$F_{H_2O}^{out} = F_{H_2O}^{in} + \frac{I}{2F} \qquad \text{Eq. 54}$$

En revanche, le flux d'eau évacué sous forme vapeur ne peut excéder le flux imposé par la pression de vapeur saturante de l'eau dans les conditions de température imposées (environ 325 hPa à 70°C contre environ 491 hPa à 80°C) :

$$F_{H_2O}^{sat} = \frac{P_{H_2O}^{sat}}{P_T - P_{H_2O}^{sat}} F_{O_2}^{out} = \frac{IP_{H_2O}^{sat}(\zeta - 1)}{4F\left(P_T - P_{H_2O}^{sat}\right)} \qquad \textbf{Eq. 55}$$

ou

$$F_{H_2O}^{sat} = \frac{P_{H_2O}^{sat}}{P_T - P_{H_2O}^{sat}} F_{Air}^{out} = \frac{IP_{H_2O}^{sat}\left(\zeta/0{,}21 - 1\right)}{4F\left(P_T - P_{H_2O}^{sat}\right)} \qquad \textbf{Eq. 56}$$

Par conséquent, si

$$F_{H_2O}^{out} > F_{H_2O}^{sat}$$

alors le stack est dans des conditions de saturation en sortie avec apparition d'eau liquide.

Le tableau ci-dessous résume le bilan en eau sur la pile H_2/O_2 Hélion dans les conditions d'humidité relative testées (gaz sec et gaz humidifié à 60%).

Tableau 16: Bilan hydrique du créneau d'humidité relative côté oxygène (pour un point de fonctionnement à 1A/cm², et une stœchiométrie de 1.2/2)

		eau / mol/h	
Hygrométrie en entrée de Pile	**F_{H2O}**	**vapeur**	**liquide**
0%	F_{H2O}^{in}	0	0
	F_{H2O}^{out}	0,335	2,090
60%	F_{H2O}^{in}	0,362	0
	F_{H2O}^{out}	0,335	2,452

Le Tableau 16 peut être séparé en deux parties. Dans un premier temps l'hygrométrie en entrée est de 0% HR. Ainsi rien n'est injecté dans la pile, ni sous forme vapeur ni sous forme liquide. En sortie, les gaz sont saturés et le reste d'eau produite par la réaction électrochimique est évacué sous forme liquide.

Dans un second temps l'hygrométrie est montée à 60% HR. De ce fait, 0,362mol/h sont injectés sous forme vapeur dans la pile. L'eau évacuée sous forme liquide est donc augmentée d'autant en sortie de pile. Par rapport à une alimentation en gaz secs une augmentation de 17 % des quantités d'eau expulsées de la pile est observée.

Dans le cas d'une pile fonctionnant sous air comme c'est le cas pour la technologie GENEPAC, l'apparition d'eau liquide dépend de l'hygrométrie en entrée de pile. Un diagramme de saturation cathodique, comme représenté sur la Figure 86, permet de voir clairement dans quelles conditions l'eau liquide apparait en sortie de pile.

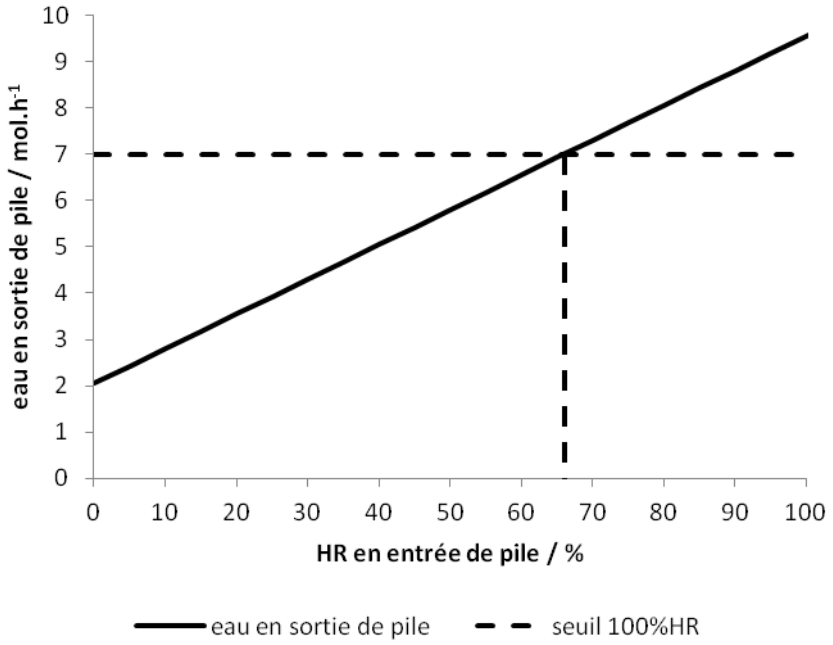


Figure 86: Diagramme de saturation cathodique d'une pile GENEPAC fonctionnant à une stœchiométrie d'air de 3 à un courant de 0,5 A.cm-2, 1,5 bars, 80oC

Dans les conditions fluidiques auxquelles la pile PSA a fonctionné (résultats présentés dans le chapitre 4), il n'y a pas d'eau liquide en sortie de pile en dessous de 68% d'humidité relative à 80°C. En revanche, lorsqu'on augmente l'hygrométrie des gaz en entrée de pile, de l'eau supplémentaire est injectée sous forme vapeur à l'origine.

On peut voir sur la figure le dépassement du seuil de 100%HR qui implique nécessairement un écoulement diphasique. L'émission acoustique fortement liée à la présence d'eau liquide augmente donc avec l'augmentation de l'humidité relative en entrée de pile bien que sur cette technologie et à cette stœchiométrie on ne peut s'attendre à avoir beaucoup d'émission acoustique que lorsque l'humidité relative des gaz injectés est supérieure à ces 68%.

Bibliographie

Bibliographie classée par nom de premier auteur

Antoine, O., Y. Bultel, et R. Durand. « Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion® ». *Journal of Electroanalytical Chemistry* 499, n° 1 (2001): 85–94.

Antoine, O., Y. Bultel, R. Durand, et P. Ozil. « Electrocatalysis, diffusion and ohmic drop in PEMFC: Particle size and spatial discrete distribution effects ». *Electrochimica acta* 43, n° 24 (1998): 3681–3691.

Barbir, F. *PEM fuel cells: theory and practice*. Academic Press, 2005.

Barbir, F., H. Gorgun, et X. Wang. « Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells ». *Journal of Power Sources* 141, n° 1 (2005): 96‑101.

Baschuk, J.J., et X. Li. « Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells ». *International Journal of Energy Research* 25, n° 8 (2001): 695–713.

Bautista, M., Y. Bultel, et P. Ozil. « Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Modelling: d.c. and a.c. Solutions ». *Chemical Engineering Research and Design* 82, n° 7 (2004): 907‑917.

Blachot, J.-F., O. Diat, J.-L. Putaux, A.-L. Rollet, L. Rubatat, C. Vallois, M. Müller, et G. Gebel. « Anisotropy of structure and transport properties in sulfonated polyimide membranes ». *Journal of Membrane Science* 214, n° 1 (2003): 31‑42.

Bultel, Y., K. Wiezell, F. Jaouen, P. Ozil, et G. Lindbergh. « Investigation of mass transport in gas diffusion layer at the air cathode of a PEMFC ». *Electrochimica Acta* 51, n° 3 (2005): 474‑488.

Camara, G.A., E.A. Ticianelli, S. Mukerjee, S.J. Lee, et J. McBreen. « The CO Poisoning Mechanism of the Hydrogen Oxidation Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». *Journal of The Electrochemical Society* 149, n° 6 (2002): A748‑A753.

Carlson, E.J., P. Kopf, J. Sinha, S. Sriramulu, et Y. Yang. « Cost Analysis of PEM Fuel Cell NREL/SR-560-39104 Systems for Transportation » (2005).

Chabe, J. « Etude des interactions moléculaires polymère-eau lors de l'hydratation de la membrane Nafion, électrolyte de référence de la pile à combustible ». Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008.

Choi, J., R. Wycisk, W. Zhang, P.N. Pintauro, K.M. Lee, et P.T. Mather. « High Conductivity Perfluorosulfonic Acid Nanofiber Composite Fuel-Cell Membranes ». *ChemSusChem* 3, n° 11 (2010): 1245–1248.

Costamagna, P., C. Yang, A.B. Bocarsly, et S. Srinivasan. « Nafion® 115/zirconium phosphate composite membranes for operation of PEMFCs above 100 °C ». *Electrochimica Acta* 47, n° 7 (2002): 1023‑1033.

Damjanovic, A., et V. Brusic. « Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes ». *Electrochimica Acta* 12, n° 6 (1967): 615‑628.

Dieulesaint, E., et D. Royer. « Techniques de l'Ingénieur : Acoustique - Équations générales (AF3810) » (2000).

———. « Techniques de l'Ingénieur : Acoustique - Propagation dans un fluide (AF3812) » (2001).

———. « Techniques de l'Ingénieur : Acoustique - Propagation dans un solide (AF3814) » (2001).

Eikerling, M., et A.A. Kornyshev. « Electrochemical impedance of the cathode catalyst layer in polymer electrolyte fuel cells ». *Journal of Electroanalytical Chemistry* 475, n° 2 (1999): 107‑123.

Eisenberg, A. « Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach ». *Macromolecules* 3, n° 2 (1 mars 1970): 147‑154.

Eisenberg, A., B. Hird, et R.B. Moore. « A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers ». *Macromolecules* 23, n° 18 (1990): 4098‑4107.

Farrell, C.G., C.L. Gardner, et M. Ternan. « Experimental and modelling studies of CO poisoning in PEM fuel cells ». *Journal of Power Sources* 171, n° 2 (2007): 282‑293.

Fischer, A., J. Jindra, et H. Wendt. « Porosity and catalyst utilization of thin layer cathodes in air operated PEM-fuel cells ». *Journal of applied electrochemistry* 28, n° 3 (1998): 277–282.

Fouquet, N., C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, et B. Ould-Bouamama. « Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements ». *Journal of Power Sources* 159, n° 2 (2006): 905‑913.

Fukui, K., K. Sato, J. Mizusaki, K. Saito, et M. Numao. « Combining Burst Extraction Method and Sequence-Based SOM for Evaluation of Fracture Dynamics in Solid Oxide Fuel Cell ». In *19th IEEE International Conference on Tools with Artificial Intelligence, 2007. ICTAI 2007*, 2:193 ‑196, 2007.

Ge, J., A. Higier, et H. Liu. « Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance ». *Journal of Power Sources* 159, n° 2 (2006): 922‑927.

Gebel, G. « Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution ». *Polymer* 41, n° 15 (2000): 5829‑5838.

Gebel, G., et R.B. Moore. « Small-Angle Scattering Study of Short Pendant Chain Perfuorosulfonated Ionomer Membranes ». *Macromolecules* 33, n° 13 (2000): 4850‑4855.

Gierke, T.D., G.E. Munn, et F.C. Wilson. « The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies ». *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 19, n° 11 (1981): 1687‑1704.

Guilminot, E., A. Corcella, M. Chatenet, F. Maillard, F. Charlot, G. Berthomé, C. Iojoiu, J.-Y. Sanchez, E. Rossinot, et E. Claude. « Membrane and Active Layer Degradation upon PEMFC Steady-State Operation I. Platinum Dissolution and Redistribution within the MEA ». *Journal of The Electrochemical Society* 154, n° 11 (2007): B1106‑B1114.

Guo, Q., et R.E. White. « A Steady-State Impedance Model for a PEMFC Cathode ». *Journal of The Electrochemical Society* 151, n° 4 (2004): E133‑E149.

Harel, F., X. François, D. Candusso, M.-C. Péra, D. Hissel, et J.-M. Kauffmann. « PEMFC Durability Test under Specific Dynamic Current Solicitation, Linked to a Vehicle Road Cycle ». *Fuel Cells* 7, n° 2 (2007): 142–152.

Henry, M., B. Brouard, S. Sahraoui, D. Lafarge, et B. Castagnede. « Techniques de l'Ingénieur : Mesure des propriétés acoustiques des matériaux poreux (R6120) » (2003).

Hermann, A., T. Chaudhuri, et P. Spagnol. « Bipolar plates for PEM fuel cells: A review ». *International Journal of Hydrogen Energy* 30, n° 12 (2005): 1297‑1302.

Hissel, D., A. Hernandez, et R. Outib. « Techniques de l'Ingénieur : Méthodes de diagnostic de systèmes multiphysiques (S7219) » (2008).

Hsu, W.Y., et T.D. Gierke. « Elastic theory for ionic clustering in perfluorinated ionomers ». *Macromolecules* 15, n° 1 (1982): 101‑105.

———. « Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes ». *Journal of Membrane Science* 13, n° 3 (1983): 307‑326.

Janssen, G.J.M. « Modelling study of CO2 poisoning on PEMFC anodes ». *Journal of Power Sources* 136, n° 1 (2004): 45‑54.

Jing, F., M. Hou, W. Shi, J. Fu, H. Yu, P. Ming, et B. Yi. « The effect of ambient contamination on PEMFC performance ». *Journal of Power Sources* 166, n° 1 (2007): 172‑176.

Jouhaneau, J. « Techniques de l'Ingénieur : Propagation des ondes acoustiques (TE5130) » (2001).

Keddam, M., C. Rakotomavo, et H. Takenouti. « Impedance of a porous electrode with an axial gradient of concentration ». *Journal of Applied Electrochemistry* 14, n° 4 (1984): 437‑448.

Kreuer, K.-D. « Proton Conductivity: Materials and Applications ». *Chemistry of Materials* 8, n° 3 (1996): 610‑641.

Kurtz, J., K. Wipke, S. Sprik, T. Ramsden, et C. Ainscough. « Rapport annuel DoE - applications stationnaires » (2012).

Le Canut, J.M., R.M. Abouatallah, et D.A. Harrington. « Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy ». *Journal of The Electrochemical Society* 153, n° 5 (2006): A857.

Le Ny, M. « Diagnostic non invasif de pile à combustible par mesure du champ magnétique proche ». Université de Grenoble, 2012.

Legros, B. « Contribution à la gestion de l'eau dans les piles à combustible basse température par émission acoustique et bruit électrochimique ». Université de Grenoble, s. d.

Legros, B., P.-X. Thivel, Y. Bultel, M. Boinet, et R.P. Nogueira. « Acoustic emission - Towards a real-time diagnosis technique for Proton Exchange Membrane Fuel Cell operation ». *Journal of Power Sources* 195, n° 24 (2010): 8124‑8133.

———. « Electrochemical Impedance and Acoustic Emission Survey of Water Desorption in Nafion Membranes ». *Electrochemical and Solid State Letters* 12, n° 7 (2009): B116‑B118.

Li, X., et I. Sabir. « Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs ». *International Journal of Hydrogen Energy* 30, n° 4 (2005): 359‑371.

Litt, M.H. « A Reevaluation of Nafion Morphology ». *American Chemical. Society Polymer Preprints* 38 (1997): 80‑81.

Loopez, S., J.F. Bartolomee, J.S. Moya, et T. Tanimoto. « Mechanical Performance of 3Y-TZP/Ni Composites: Tensile, Bending, and Uniaxial Fatigue Tests ». *Journal of Materials Research* 17, n° 07 (2002): 1592‑1600.

Loppinet, B., G. Gebel, et C.E. Williams. « Small-Angle Scattering Study of Perfluorosulfonated Ionomer Solutions ». *Journal of Physical Chemistry B* 101, n° 10 (1997): 1884‑1892.

Macdonald, D.D. « Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy ». *Electrochimica Acta* 51, n° 8‑9 (2006): 1376‑1388.

Maldonado, L., J.-C. Perrin, J. Dillet, et O. Lottin. « Characterization of polymer electrolyte Nafion membranes: Influence of temperature, heat treatment and drying protocol on sorption and transport properties ». *Journal of Membrane Science* 389 (2012): 43‑56.

Malzbender, J., et R.W. Steinbrech. « Advanced measurement techniques to characterize thermo-mechanical aspects of solid oxide fuel cells ». *Journal of Power Sources* 173, n° 1 (2007): 60‑67.

Malzbender, J., E. Wessel, et R.W. Steinbrech. « Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells ». *Solid State Ionics* 176, n° 29‑30 (2005): 2201‑2203.

Mani, P., R. Srivastava, et P. Strasser. « Dealloyed Pt–Cu Core–Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes ». *The Journal of Physical Chemistry C* 112, n° 7 (2008): 2770‑2778.

Marcinkoski, J. « Rapport Annuel DoE - Validation technologique » (2012).

Marechal, M. « Polyélectrolytes pour piles à combustible : outils et méthodes de caractérisation ». Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2004.

« Mémento de l'Hydrogène : FICHE 5.2.2: La pile PEMFC » (2012).

Mennola, T., M. Mikkola, M. Noponen, T. Hottinen, et P. Lund. « Measurement of ohmic voltage losses in individual cells of a PEMFC stack ». *Journal of Power Sources* 112, n° 1 (2002): 261‑272.

Merida, W., D.A. Harrington, J.M. Le Canut, et G. McLean. « Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy ». *Journal of Power Sources* 161, n° 1 (2006): 264‑274.

Micoud, F. « Influence d'un support MOx (M = W, Ti) sur les propriétés électrocatalytiques de nanoparticules de platine ». Institut polythechnique de Grenoble, 2009.

Mikkola, M., T. Tingelof, et J.K. Ihonen. « Modelling compression pressure distribution in fuel cell stacks ». *Journal of Power Sources* 193, n° 1 (2009): 269‑275.

Mohtadi, R., W.-K. Lee, et J.W. Van Zee. « The effect of temperature on the adsorption rate of hydrogen sulfide on Pt anodes in a PEMFC ». *Applied Catalysis B: Environmental* 56, n° 1‑2 (2005): 37‑42.

Mologin, D.A., P.G. Khalatur, et A.R. Khokhlov. « Structural Organization of Water-Containing Nafion: A Cellular-Automaton-Based Simulation ». *Macromolecular Theory and Simulations* 11, n° 5 (2002): 587‑607.

Montanini, R., G. Squadrito, et G. Giacoppo. « Measurement of the clamping pressure distribution in polymer electrolyte fuel cells using piezoresistive sensor arrays and digital image correlation techniques ». *Journal of Power Sources* 196, n° 20 (2011): 8484‑8493.

Neyerlin, K.C., W.B. Gu, J. Jorne, et H.A. Gasteiger. « Study of the exchange current density for the hydrogen oxidation and evolution reactions ». *Journal of The Electrochemical Society* 154, n° 7 (2007): B631‑B635.

« norme NF X 60 - 011: Les défaillances » (s. d.).

Ohs, J.H., U. Sauter, S. Maass, et D. Stolten. « Modeling hydrogen starvation conditions in proton-exchange membrane fuel cells ». *Journal of Power Sources* 196, n° 1 (2011): 255‑263.

Paganin, V.A, C.L.F Oliveira, E.A Ticianelli, T.E Springer, et E.R Gonzalez. « Modelisticinterpretation of the impedance response of a polymer electrolyte fuel cell ». *Electrochimica Acta* 43, n° 24 (1998): 3761‑3766.

Park, G.-G., Y.-J. Sohn, T.-H. Yang, Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, et C.-S. Kim. « Effect of PTFE contents in the gas diffusion media on the performance of PEMFC ». *Journal of Power Sources* 131, n° 1‑2 (2004): 182‑187.

Park, S., J.-W. Lee, et B.N. Popov. « Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells ». *Journal of Power Sources* 177, n° 2 (2008): 457‑463.

Perry, M.L., J. Newman, et Elton J. Cairns. « Mass Transport in Gas-Diffusion Electrodes: A Diagnostic Tool for Fuel-Cell Cathodes ». *Journal of The Electrochemical Society* 145, n° 1 (1998): 5‑15.

Petrier, C., N. Gondrexon, et P. Boldo. « Techniques de l'Ingénieur : Ultrasons et sonochimie (AF6310) » (2008).

Pfrang, A. « Fuel cell testing – Degradation of fuel cells and its impact on fuel cell applications ». *GIT Laboratory Journal Europe* 13, n° 3‑4 (2009): 42‑44.

Plazanet, M., P. Bartolini, R. Torre, C. Petrillo, et F. Sacchetti. « Structure and Acoustic Properties of Hydrated Nafion Membranes ». *The Journal of Physical Chemistry B* 113, n° 30 (2009): 10121‑10127.

Ramani, V., H.R. Kunz, et J.M. Fenton. « Investigation of Nafion®/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation ». *Journal of Membrane Science* 232, n° 1‑2 (2004): 31‑44.

Ramousse, J., S. Didierjean, O. Lottin, et D. Maillet. « Estimation of the effective thermal conductivity of carbon felts used as PEMFC Gas Diffusion Layers ». *International Journal of Thermal Sciences* 47, n° 1 (2008): 1‑6.

Rodat, S., S. Sailler, F. Druart, P.-X. Thivel, Y. Bultel, et P. Ozil. « EIS measurements in the diagnosis of the environment within a PEMFC stack ». *Journal of Applied Electrochemistry* 40, n° 5 (2009): 911‑920.

Rodatz, P., F. Buchi, C. Onder, et L. Guzzella. « Operational aspects of a large PEFC stack under practical conditions ». *Journal of Power Sources* 128, n° 2 (2004): 208‑217.

Roen, L.M., C.H. Paik, et T.D. Jarvi. « Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes ». *Electrochemical and Solid-State Letters* 7, n° 1 (2004): A19‑A22.

Rubatat, L., et O. Diat. « Stretching Effect on Nafion Fibrillar Nanostructure ». *Macromolecules* 40, n° 26 (2007): 9455‑9462.

Rubatat, L., A.L. Rollet, O. Diat, et G. Gebel. « Caractérisation de la structure des membranes ionomères (NAFION) par diffusion de rayons X aux petits angles ». *Journal de Physique IV (Proceedings)* 12, n° 6 (2002): 9.

Rubio, M.A., A. Urquia, et S. Dormido. « Diagnosis of PEM fuel cells through current interruption ». *Journal of Power Sources* 171, n° 2 (2007): 670‑677.

Santarelli, M.G., M.F. Torchio, et P. Cochis. « Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature ». *Journal of Power Sources* 159, n° 2 (2006): 824‑835.

Satyapal, S. « Rapport Annuel DoE - Introduction » (2012).

Steiner, N.Y., D. Hissel, P. Moçoteguy, et D. Candusso. « Non intrusive diagnosis of polymer electrolyte fuel cells by wavelet packet transform ». *International Journal of Hydrogen Energy* 36, n° 1 (2011): 740‑746.

Steiner, N.Y., D. Hissel, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Marra, C. Pianese, et M. Sorrentino. « Application of Fault Tree Analysis to Fuel Cell Diagnosis ». *Fuel Cells* 12, n° 2 (2012): 302–309.

Steiner, N.Y., P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez, et A. Aslanides. « A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization ». *Journal of Power Sources* 183, n° 1 (2008): 260‑274.

Taniguchi, A., T. Akita, K. Yasuda, et Y. Miyazaki. « Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation ». *Journal of Power Sources* 130, n° 1‑2 (2004): 42‑49.

Urdampilleta, I., F. Uribe, T. Rockward, E.L. Brosha, B. Pivovar, et F.H. Garzon. « PEMFC Poisoning with H2S: Dependence on Operating Conditions ». *ECS Transactions* 11, n° 1 (2007): 831‑842.

Velayutham, G., J. Kaushik, N. Rajalakshmi, et K.S. Dhathathreyan. « Effect of PTFE Content in Gas Diffusion Media and Microlayer on the Performance of PEMFC Tested under Ambient Pressure ». *Fuel Cells* 7, n° 4 (2007): 314–318.

Vermeijlen, J., L.J.J. Janssen, et G.J. Visser. « Mechanism of hydrogen oxidation on a platinum-loaded gas diffusion electrode ». *Journal of applied electrochemistry* 27, n° 5 (1997): 497–506.

Virkar, A.V., et Y. Zhou. « Mechanism of Catalyst Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells ». *Journal of The Electrochemical Society* 154, n° 6 (2007): B540‑B547.

Wagner, N. « Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy ». *Journal of Applied Electrochemistry* 32, n° 8 (2002): 859‑863.

Wang, X., Y. Song, et B. Zhang. « Experimental study on clamping pressure distribution in PEM fuel cells ». *Journal of Power Sources* 179, n° 1 (2008): 305‑309.

Wen, C.-Y., Y.-S. Lin, et C.-H. Lu. « Experimental study of clamping effects on the performances of a single proton exchange membrane fuel cell and a 10-cell stack ». *Journal of Power Sources* 192, n° 2 (2009): 475‑485.

Weng, F.-B., C.-Y. Hsu, et C.-W. Li. « Experimental investigation of PEM fuel cell aging under current cycling using segmented fuel cell ». *International Journal of Hydrogen Energy* 35, n° 8 (2010): 3664‑3675.

Yeager, E. « Electrocatalysts for O2 reduction ». *Electrochimica Acta* 29, n° 11 (1984): 1527‑1537.

Yuan, X., H. Wang, J. Colin Sun, et J. Zhang. « AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review ». *International Journal of Hydrogen Energy* 32, n° 17 (2007): 4365‑4380.

Zheng, Z., R. Petrone, M.C. Péra, D. Hissel, M. Becherif, C. Pianese, N.Y. Steiner, et M. Sorrentino. « A review on non-model based diagnosis methodologies for PEM fuel cell stacks and systems ». *International Journal of Hydrogen Energy* 38, n° 21 (2013): 8914‑8926.

Indexe des figures

Figure 1: Répartition des coûts d'une pile à combustible 80kW, H_2/air de 5360$ d'une technologie graphite 21
Figure 2: Schéma simplifié d'une pile à combustible PEMFC 23
Figure 3: Structure du Nafion® en fonction de la fraction volumique d'eau[19] 28
Figure 4: Schéma de plaque bipolaire avec un design de canaux en serpentin (A) et en parallèle (B) 30
Figure 5: Exemple de montage de PEMFC 31
Figure 6: Schéma d'une monocellule dont les plaques de serrages ont une flèche importante 31
Figure 7: Schéma représentant la maturation d'Ostwald 34
Figure 8: Effet du monoxyde de carbone sur les performances d'une PEMFC issue de la source [44] 36
Figure 9: Schéma représentant les différents mouvements d'eau au sein d'une cellule de pile à combustible 37
Figure 10: Exemple de diagramme de Nyquist 41
Figure 11: Photo d'un capteur R15 (a), d'un capteur WD (b), d'un capteur PICO (c) et d'un capteur µ80 (d). 54
Figure 12: Schéma du montage acoustique 55
Figure 13: Caractérisation d'une forme d'onde 58
Figure 14: Evènements EA cumulés (à gauche) et activité de l'émission acoustique (à droite) lors de l'assèchement d'une membrane de Nafion® 117 59
Figure 15: Analyse d'un événement d'AU: (a) signal électrique d'excitation de l'émetteur, (b) forme d'onde enregistrée (c), Transformée de Fourrier de la forme d'onde enregistrée. 62
Figure 16: Exemple de surface des densités spectrales en 3D (a) ou en en 2D (b) 63
Figure 17: Schéma du couplage SIE/acoustique sur une membrane de Nafion® 64
Figure 18: Disposition des capteurs sur les GDL 64
Figure 19: Courbes de polarisation des différentes technologies effectuées en conditions nominales sur le stack entier pour chaque technologie puis ramené à une cellule : monocellule LEPMI (a), stack Hélion (5 cellules) (b), stack PSA (4 cellules) (c), stacks CEA (6 cellules) (d) 65
Figure 20: Schéma représentant le montage de la monocellule LEPMI 67

Figure 21 : Schéma représentant une bride de capteur LEPMI..... 67
Figure 22: Exemple de plaque de serrage de technologie G percée pour les besoins des mesures acoustiques..... 67
Figure 23 : Exemple de brides de maintien pour un capteur R15 adaptées pour un empilement CEA (à gauche) ou HELION (à droite)..... 68
Figure 24 : Empilements PSA-CEA (à gauche) et HELION (à droite) avec les capteurs intégrés dans les plaques de serrage. 68
Figure 25: Schéma représentant la régulation d'une pile à combustible 70
Figure 26: Exemples de banc : PSA (a) et CEA (b)..... 70
Figure 27: Schéma du montage permettant la mesure du spectre d'impédance d'une pile à combustible..... 71
Figure 28: Représentation schématique d'une pile à combustible..... 76
Figure 29: Schéma du circuit équivalent utilisé pour modéliser une PEMFC 84
Figure 30 : Schéma représentant la procédure d'identification paramétrique..... 85
Figure 31: Représentation du domaine de validité du modèle : oxydation de l'hydrogène (rouge) et réduction de l'oxygène (bleue) 86
Figure 32: Points expérimentaux(●), simulées (—) ainsi que les contributions (--) pour un courant de 0,2A.cm^{-2} où U_{cell}=0,880V (a) et 1,2A.cm^{-2} où U_{cell}=0,750V (b) pour deux valeurs de la pente de Tafel anodique : b_a=35 mV.dec^{-1} (noir) et b_a=70mV.dec-1 (gris). La pile fonctionne à 70°C, 1,5 bars et à une stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/1,5 88
Figure 33: Spectre expérimental (points) ainsi que les modèles avec (gris) et sans (noir) limitation par le transport de matière (trait plein) ainsi que le et les contributions associées (pointillées) pour la pile ZSW fonctionnant à 0,5 A.cm^{-2} à 50°C, 1,5 bars, stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/1,5 90
Figure 34: Point expérimentaux (●: avant purge; ○: après purge), simulation (—) et contributions (--) avant purge (noir) et après purge (gris) à i=0,.5 A.cm^{-2}, (Ucell≈0,70V) pour une cellule saine (a) et une cellule noyée (b) du stack ZSW .. 92
Figure 35: Courbe de polarisation d'une pile à combustible GENEPAC en condition nominale de fonctionnement (50%HR, 80oC, stœchiométrie H_2/air de 1,5/2) 94
Figure 36 : Point expérimentaux (●), simulation (—) et contributions (--) pour différents point de fonctionnement : 0,023A.cm-2 (a), 0,05A.cm-2 (b), 0,2A.cm-2 (c), 0,4A.cm-2 (d), 0,5A.cm^{-2} (e). Mesure effectuée sur une cellule d'un empilement

GENEPAC fonctionnant en conditions nominales (50%HR, 80oC, stœchiométrie H_2/air de 1,5/2)..... 96
Figure 37 : Evolution de l'énergie absolue des acousto-ultrasons enregistrée par le capteur acoustique pour différentes valeurs d'humidité relative sur une membrane de Nafion® 117. 102
Figure 38: Impédance électrochimique d'une membrane Nafion® 117 à T = 70°C, pour des humidités relatives comprises entre 5 et 95 % ; le signal envoyé a une amplitude de 20mV et varie d'une fréquence de 80Hz à 13MHz. 103
Figure 39: Conductivité du Nafion® 117 à 70°C 104
Figure 40: Variation de l'énergie absolue du signal acoustique et de la résistance de la membrane de Nafion® 117 en fonction de l'humidité relative. 105
Figure 41: Evolution de l'émission acoustique enregistrée par le capteur acoustique pour différentes valeurs d'humidité relative sur une membrane de Nafion® 117. Une mesure de résistance par spectroscopie d'impédance est réalisée à la fin de chaque palier (traits en pointillés) 106
Figure 42: Evolution de l'énergie absolue des évènements d'émission acoustique enregistrée sur membrane de Nafion® 117 lors d'une déshydratation par palier en fonction de la fréquence centroïde. 106
Figure 43: Conductivité du Nafion® 212 en fonction de l'humidité relative. Valeurs de références trouvées dans les littératures101,[102] (■) pour une température de 80° C et valeurs mesurées à 70° C (●) 107
Figure 44: Energie absolue transmise en AU ainsi que la résistance de la membrane en fonction de l'humidité relative (en fin de palier). 108
Figure 45: Courbes d'évènements cumulés (noir) et d'énergie cumulée (gris) de l'émission acoustique au cours des paliers d'humidité relative effectués sur les échantillons de membranes de Nafion® 212 109
Figure 46: Répartition fréquentielle de l'énergie de l'émission acoustique obtenue lors de la réalisation de paliers d'humidité relative sur les échantillons de membranes de Nafion® 212 110
Figure 47: Courbes d'activité évènementielle (noir) et d'activité énergétique (gris) de l'émission acoustique au cours des paliers d'humidité relative effectués sur les échantillons de membranes de Nafion® 212 110

Figure 48: Evolution du module d'Young d'une membrane de Nafion® 112 en fonction de la fraction volumique d'eau[104] 111
Figure 49: Energie transmise en AU pour huit échantillons de GDL (4 humides : H, et 4 secs : S) 113
Figure 50: Courbes de polarisation obtenues sur des empilements composés de 1, 2, 4 et 6 AME de technologie H_2/air GENEPAC dans les conditions nominales de fonctionnement : 1,5 bar ; stœchiométrie 1,5/2 ; T=80°C ; 50%HR. 115
Figure 51: Densité spectrales obtenues sur des piles G de 2 cellules (a) et de 6 cellules (b), au cours d'un fonctionnement en conditions nominales : P= 1,5bar, T=80°C, stœchiométrie 1,5/2, j=0,5A.cm^{-2} 116
Figure 52: Densités spectrales de deux piles G au CEA (a), refroidissement à l'eau désionisée, 2 cellules ; et chez PSA (b), tenue mécanique des plaques bipolaires optimisées, refroidissement à l'huile, 4 cellules obtenues au cours d'un fonctionnement en conditions nominales : P= 1,5bar, T=80°C, stœchiométrie 1,5/2, j=0.5A.cm^{-2}..... 117
Figure 53: Evolution de l'énergie des AU en fonction de la différence de pression entre le fluide de refroidissement et les compartiments gaz lors du fonctionnement d'une bicellule GENEPAC au point nominal de fonctionnement : 1,5bar ; 80°C ; 0,5A.cm^{-2} ; stœchiométrie 1,5/2 118
Figure 54 : Evolution de l'énergie d'un signal acoustique en fonction de la température d'un empilement de 4 cellules à l'OCV avec un débit équivalent à 0,15A.cm^{-2} à une stœchiométrie H_2/air 1,5/3. 119
Figure 55: Créneaux d'humidité relative effectués sur la pile GENEPAC PSA (4 cellules) à 80°C ; 1,5 bar ; 0,5 A.cm^{-2} ; l'humidité relative et la réponse des AU sont représentés en (a) ; les courbes cumulées d'évènements et d'énergie de l'EA sont représentés en (b). 120
Figure 56: Récapitulatif des tendances des AU et des EA observés sur une pile de la technologie GENEPAC de 4 cellules fonctionnant à 80°C ; 1,5 bar ; 0,5 A.cm^{-2}. 121
Figure 57: Résistance HF moyenne observée sur une pile de la technologie GENEPAC de 4 cellules fonctionnant à 80°C ; 1,5 bar ; 0,5 A.cm^{-2} suivant le niveau d'humidité des gaz entrant 122
Figure 58: By-pass du système d'humidification des gaz pendant un fonctionnement au point nominal d'une pile GENEPAC de 4 cellules 123
Figure 59: Évolution au cours du temps de l'émission acoustique en terme d'événements et en termes d'activité, ainsi que l'évolution des AU et de l'humidité relative lors d'un

essai de condensation de vapeur d'eau *in situ* effectuée sur une pile GENEPAC de 4 cellules. Attention, le dépassement de 100%RH n'est qu'une représentation de l'eau injecté sous forme vapeur en entrée de pile. L'humidité relative reste à 100% et une partie de l'eau introduite se condense en entrée de pile. 125

Figure 60: Sursaturation en vapeur d'eau à 0,5A.cm^{-2} 1,5bar 80°C à une stœchiométrie de 1,5/2 sur une bicellule de la technologie GENEPAC 125

Figure 61: Répartition fréquentielle et énergétique des évènements d'EA enregistrés lors des créneaux d'humidité relative effectués sur une pile H2/air de 4 cellules fonctionnant à 80°C ; 1,5 bar ; 0,5 A.cm^{-2} 127

Figure 62: Évolution des activités événementielles des classes A et B mesurées au cours de paliers d'humidité relative allant de 25% à 80%. 127

Figure 63: Répartition fréquentielle et énergétique de l'émission acoustique observée lors d'un essai d'injection d'eau liquide sur une pile de 4 cellules en fonctionnement à 0,5A/cm², 1,5bar, 80°C et à une stœchiométrie 1,5/3 128

Figure 64: Densité spectrale obtenue lors d'un essai d'injection d'eau liquide dans une pile GENEPAC de 4 cellules en fonctionnement à 0,5A.cm^{-2} à 80°C 1,5 bar à une stœchiométrie 1,5/3 130

Figure 65: Densité spectrale lors d'un essai d'injection d'eau liquide dans une pile GENEPAC de 2 cellules en fonctionnement à 0,5A.cm^{-2} à 80°C 1,5 bar à une stœchiométrie 1,5/2. 130

Figure 66: Evolution de l'activité acoustiques (EA) normalisée (▲) et de l'énergie d'acousto-ultrasons (◆) en fonction de la résistance de membrane. 132

Figure 67: Evolution au cours du temps de la tension, de l'énergie des AU, et de l'énergie des évènements d'émission acoustique lors de paliers de courant de 0,5 à 0,15 A.cm^{-2} à débit constant équivalent à 0,5 A.cm^{-2} à une stœchiométrie 1,5/3. (80°C, 1,5 bars, 50%HR) 133

Figure 68: Evolution au cours du temps de la tension, de l'énergie des AU et de la résistance hautes fréquences lors du passage de j=0,15A.cm^{-2} à j=0,5A.cm^{-2} à débits constant équivalent à 0,5 A.cm^{-2} à une stœchiométrie 1,5/3. (80°C, 1,5 bars, 50%HR) 134

Figure 69: Evolution au cours du temps de la tension, du courant, de l'énergie des AU et de la résistance hautes fréquences lors du passage de j=0,15A.cm^{-2} à j=0,5A.cm^{-2} à stœchiométrie constante 1,5/3, 80°C, 1,5 bars, 50%HR 135

Figure 70: Évolution de (AU -AU_{ref}) en fonction de (Rm - Rm_{ref}) pour l'ensemble des crénaux réalisés à débit constant équivalent à 0,5A.cm^{-2} (à gauche) et stoechiométrie constante 1,5/3 (à droite) à 80°C, 1,5 bars, 50%HR 136
Figure 71: Courbe de polarisation obtenue sur un empilement de 5 cellules de la technologie H_2/O_2 Hélion fonctionnant en conditions nominales : 1,5bar ; stœchiométrie 1,2/1,5 ; T=70°C ; 0%HR. 137
Figure 72: Densité spectrale obtenue sur une pile Hélion de 5 cellules au cours d'un fonctionnement au point nominal de fonctionnement: P=1,5bat, T=70°C, stœchiométrie 1,2/1,5, j=1A.cm^{-2} 137
Figure 73: Evolution des acousto-ultrasons au cours du temps lors de l'injection de vapeur dans une pile Hélion dont l'écoulement des gaz est diphasique 138
Figure 74: Évolution de l'activité de l'émission acoustique lors de l'injection de vapeur dans une pile Hélion dont l'écoulement des gaz est diphasique..... 138
Figure 75 : Réalisation de créneau de courant sur une pile Hélion de 5 cellules à une stœchiométrie H_2/O_2 constante de 1,2/1,5 à une température de 70°C sans hydratation des gaz en entrée de pile à 1,5 bars : (a) réponse électrochimique, (b) activité acoustique cumulée par pas de temps de 0,1h ramenés à 1mn. 139
Figure 76: Schéma simplifié de la structure des capteurs 148
Figure 77: Sensibilité du capteur R15α utilisé au LEPMI (signal reçu: 64dB acoustiques) . 149
Figure 78: Sensibilité du capteur WD utilisé au LEPMI (signal reçu: 30dB acoustiques).... 149
Figure 79: Sensibilité du capteur R15α AV63 utilisé au CEA (signal reçu: 62dB acoustiques) 149
Figure 80: Sensibilité du capteur R15α AW18 utilisé au CEA (signal reçu: 63dB acoustiques) 150
Figure 81: Sensibilité du capteur µ100 TC AA01 utilisé au CEA (signal reçu: 68dB)..... 150
Figure 82: Sensibilité du capteur µ100 TC AA02 utilisé au CEA (signal reçu 68dB) 150
Figure 83: Sensibilité du capteur pico5252 utilisé au LEPMI; ce capteur appartient à la société Mistras (signal reçu à 68dB)..... 150
Figure 84: Etude de la réponse acoustique lors d'un cycle représentatif d'une utilisation transport à 80oC, 1,5 bars stœchiométrie H2/air 1,5/2 ; données électrochimiques (a), acousto-ultrasons (b) et émission acoustique (c)..... 153

Figure 85: Etude d'un désengorgement d'un empilement Hélion de 5cellules en fonctionnement par diminution du courant de 1 A.cm^{-2} à 0,3 A.cm^{-2} à débit constant équivalent à 1 A.cm^{-2} à 70oC, 1,5 bars 155
Figure 86: Diagramme de saturation cathodique d'une pile GENEPAC fonctionnant à une stœchiométrie d'air de 3 à un courant de 0,5 A.cm-2, 1,5 bars, 80oC 158

Indexe des tableaux

Tableau 1: tableau récapitulatif des technologies de pile à combustible existantes 20
Tableau 2: Etapes des chemins réactionnels proposés pour l'oxydation de l'hydrogène sur le platine 24
Tableau 3: Chemin réactionnel de la réduction de l'oxygène sur le platine proposé par Damjanovic 24
Tableau 4: caractéristiques physiques et acoustiques des matériaux 46
Tableau 5: Récapitulatif des caractéristiques des capteurs 55
Tableau 6: Configuration des paramètres d'acquisition AEWin 57
Tableau 7: Tableau des notations utilisées 78
Tableau 8: Tableau récapitulatif des différentes pentes de Tafel 83
Tableau 9: Paramètres identifiés pour un spectre d'impédance à i=0,2 A.cm^{-2} et i=1,2 A.cm^{-2} sur une pile Hélion fonctionnant à 70°C, 1,5 bars et à une stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/1,5 89
Tableau 10: Paramètres identifiés avec et sans limitation par le transport de matière sur la pile ZSW fonctionnant à 0,5 A.cm^{-2} à 50°C, 1,5 bars, stœchiométrie H_2/O_2 de 1,2/1,5 91
Tableau 11: Paramètres identifiés par l'algorithme de minimisation avant purge et après purge sur une cellule saine et une cellule noyée de l'empilement ZSW 92
Tableau 12: Perte de porosité et de concentration avant purge et après purge sur une cellule saine et une cellule noyée de l'empilement ZSW 93
Tableau 13: Estimation du coefficient de diffusion efficace de l'oxygène dans la GDL en fonction de Ac et τc ; avant purge et après purge sur une cellule saine et une cellule noyée de l'empilement ZSW 94
Tableau 14: Paramètres identifiés lors de l'identification paramétrique effectués sur des spectres d'impédance électrochimique mesurés sur une cellule d'un empilement GENEPAC fonctionnant en conditions nominales (50%HR, 80oC, stœchiométrie H_2/air de 1,5/2) 97
Tableau 15: Caractéristiques physiques des membranes de Nafion® utilisées 101
Tableau 16: Bilan hydrique du créneau d'humidité relative côté oxygène (pour un point de fonctionnement à 1A/cm², et une stœchiométrie de 1.2/2)..... 157