



**HAL**  
open science

# Développement d'un modèle prédictif de durée de vie d'une pile PEMFC pour une application aéronautique : étude des interactions entre le cœur de pile et les conditions d'opération du système

Christophe Robin

► **To cite this version:**

Christophe Robin. Développement d'un modèle prédictif de durée de vie d'une pile PEMFC pour une application aéronautique : étude des interactions entre le cœur de pile et les conditions d'opération du système. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAI057 . tel-01647125

**HAL Id: tel-01647125**

**<https://theses.hal.science/tel-01647125>**

Submitted on 24 Nov 2017

**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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Mécanique des fluides, procédés, énergétique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Christophe ROBIN**

Thèse dirigée par **Yann BULTEL**

et encadrée par **Mathias GERARD** et par **Julien D'ARBIGNY**

préparée au sein du **CEA Grenoble / LITEN**  
et de **I-MEP2**

# Développement d'un modèle prédictif de durée de vie d'une pile PEMFC pour une application aéronautique : étude des interactions entre le cœur de pile et les conditions d'opération du système

Thèse soutenue publiquement le **12 novembre 2015**,  
devant le jury composé de :

**Pr. Christophe COUTANCEAU**

Professeur à l'Université de Poitiers, Président

**Pr. Daniel HISSEL**

Professeur à l'Université de Franche-Comté, Rapporteur

**Pr. Gaël MARANZANA**

Professeur à l'Université de Lorraine, Rapporteur

**Pr. Yann BULTEL**

Professeur à l'Université de Grenoble, Directeur de thèse

**Dr. Mathias GERARD**

Ingénieur-chercheur au CEA Grenoble, Encadrant de thèse

**Dr. Julien D'ARBIGNY**

Ingénieur chez Zodiac Aerospace, Examineur

**M. Franck MASSET**

Ingénieur chez Zodiac Aerospace, Invité





# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>ix</b>
<b>Glossaire</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 La pile à combustible dans le domaine aéronautique : défis et enjeux</b>	<b>4</b>
1.1 Consommation et génération d'énergie dans le contexte aéronautique . . .	5
1.2 La pile à combustible PEMFC, une solution énergétique embarquée alter- native . . . . .	10
1.3 État de l'art des systèmes de PEMFC embarqués pour une application aéro- nautique . . . . .	21
1.4 Durabilité d'un système PEMFC pour l'aéronautique . . . . .	26
1.5 Conclusions . . . . .	30
<b>2 Exploration du cœur de pile : accès aux conditions locales</b>	<b>34</b>
2.1 Hétérogénéités des conditions locales du cœur de pile . . . . .	35
2.2 Outils permettant de mesurer la répartition des conditions locales . . . . .	37
2.3 Modélisation de la répartition des conditions locales . . . . .	45
2.4 Validation du modèle développé et exploitation pour améliorer la compré- hension des mécanismes locaux . . . . .	65
2.5 Conclusions . . . . .	78
<b>3 Étude du vieillissement de la pile à combustible</b>	<b>80</b>
3.1 Mécanismes de dégradation dans une pile à combustible PEMFC . . . . .	81
3.2 Mesures des dégradations : tests expérimentaux réalisés . . . . .	86
3.3 Prise en compte du vieillissement dans le modèle de pile développé . . . . .	110
3.4 Comparaison des deux approches numériques développées et résultats . .	123
3.5 Conclusions . . . . .	134
<b>4 Exploitation du modèle développé et prédiction de la durabilité d'un système PEMFC en conditions aéronautiques</b>	<b>136</b>
4.1 Cahier des charges du système développé par Zodiac Aerospace . . . . .	137
4.2 Simulation du cycle de Zodiac Aerospace avec la géométrie serpentins . . .	139
4.3 Influence d'un défaut initial d'un AME sur le fonctionnement de la pile . .	145
4.4 Simulation du cycle de Zodiac Aerospace avec une nouvelle géométrie . . .	147
4.5 Conclusions . . . . .	155
<b>Conclusion générale</b>	<b>158</b>

<b>A Annexes</b>	<b>I</b>
A.1 Informations complémentaires relatives à la carte S++ <sup>®</sup> : capteurs à effet Hall et traitement des données . . . . .	I
A.2 Équations constitutives du modèle PS++ . . . . .	V
A.3 Démonstration de la loi de Bulter-Volmer . . . . .	VII
A.4 Valeurs des paramètres utilisés dans le modèle PS++ . . . . .	XI
A.5 Arbre d'inter-dépendances entre mécanismes de dégradations . . . . .	XIII
A.6 Outils expérimentaux utilisés pour quantifier le vieillissement . . . . .	XV

# Liste des figures

1.1	Évolution des émissions mondiales de CO <sub>2</sub> . . . . .	6
1.2	Émissions mondiales de CO <sub>2</sub> par secteur d'activité en 2012 . . . . .	6
1.3	Évolution des émissions de CO <sub>2</sub> dans le secteur aéronautique . . . . .	7
1.4	Efficacité énergétique de l'avion entre 1960 et 2010 . . . . .	9
1.5	Comparaison de différents dispositifs énergétiques par diagramme de Ragone	10
1.6	Composants d'une cellule de pile à combustible PEMFC . . . . .	14
1.7	Structures de la couche active et de la GDL . . . . .	14
1.8	Exemple de pile à combustible PEMFC assemblée en stack . . . . .	15
1.9	Courbe de polarisation typique pour une pile à combustible PEMFC et pertes associées . . . . .	17
1.10	Présentation des différents auxiliaires du système PEMFC . . . . .	18
1.11	Exemples d'avions équipés d'une pile à combustible . . . . .	26
1.12	Avancement de la recherche sur la pile à combustible en 2012 par rapport aux objectifs fixés pour 2020 . . . . .	27
1.13	Influence des conditions opératoires sur la perte de surface active de la pile à combustible . . . . .	29
1.14	Influence du régime de fonctionnement de la pile à combustible sur l'évolution de ses performances . . . . .	30
1.15	Interactions système PEMFC / cœur de pile en lien avec ses dégradations .	32
2.1	Illustration de techniques de mesures <i>in-situ</i> pour les piles à combustibles .	41
2.2	Photographie de la carte de mesures <i>in-situ</i> S++ <sup>©</sup> utilisée dans cette étude .	43
2.3	Exemple de mesures obtenues par la carte S++ <sup>©</sup> . . . . .	43
2.4	Positionnement de la carte S++ <sup>©</sup> dans un stack . . . . .	44
2.5	Structure générale du modèle PS++ développé dans l'étude . . . . .	49
2.6	Modélisation des échanges thermiques dans le modèle PS++ . . . . .	58
2.7	Géométrie des plaques bipolaires utilisées pour les essais expérimentaux de cette étude . . . . .	60
2.8	Illustration de la structure du modèle pour prendre en compte les canaux en serpents . . . . .	62
2.9	Illustration de la géométrie subie par le circuit de refroidissement dans la plaque bipolaire . . . . .	63
2.10	Champs de vitesses et de pression pour l'eau de refroidissement, obtenus par calculs CFD . . . . .	64
2.11	Illustration de la nouvelle structure du module de circuit de refroidissement dans le modèle PS++ . . . . .	65
2.12	Photo d'un banc de test 1,5 kW du CEA LITEN . . . . .	66
2.13	Ensemble des courbes de polarisation mesurées pour le test 6 cellules . . .	67

2.14	Illustration de la procédure suivie pour ajuster les coefficients $\beta_i$ de la réponse électrochimique du modèle PS++ sur les résultats expérimentaux . . .	68
2.15	Matrices $Cq_x$ et $Cq_y$ utilisées dans le modèle, après ajustement sur l'expérience . . . . .	69
2.16	Comparaison des distributions de la densité de courant entre les prédictions du modèle PS++ et les mesures de la carte S++ <sup>©</sup> . . . . .	71
2.17	Comparaison des distributions de la température entre les prédictions du modèle PS++ et les mesures de la carte S++ <sup>©</sup> . . . . .	72
2.18	Tracé de courbes de polarisation locales pour le test en stack 6 cellules . . .	73
2.19	Distributions des fractions molaires locales des gaz calculées par le modèle à l'anode dans les conditions de référence . . . . .	75
2.20	Distributions des fractions molaires locales des gaz calculées par le modèle à la cathode dans les conditions de référence . . . . .	75
2.21	Distributions des flux d'eau à travers la membrane calculées par le modèle dans les conditions de référence . . . . .	76
2.22	Distributions des humidités relatives et pressions partielles des gaz calculées par le modèle pour les conditions de référence . . . . .	77
2.23	Distributions de l'humidité relative et de la saturation en eau liquide calculées par le modèle dans 3 conditions différentes . . . . .	78
2.24	Illustration des approches de modélisation «Top-down» et «Bottom-up» . . .	79
3.1	Illustration du principe de maturation d'Ostwald . . . . .	84
3.2	Effet d'un front oxygène / hydrogène à l'anode sur la corrosion du carbone . .	85
3.3	Photo du stack 30 cellules utilisé pour le test de vieillissement n°1 . . . . .	87
3.4	Évolution des tensions de cellule durant les 2000h du test de vieillissement n°1 . . . . .	88
3.5	Évolution des courbes de polarisation pour le test de vieillissement n°1 . . .	88
3.6	Cartographies de densité de courant pour le début et la fin du test n°1 . . . .	89
3.7	Évolution des densités de courant par zones au cours du test n°1 . . . . .	89
3.8	Évolution adimensionnée des densités de courant par zones au cours du test n°1 . . . . .	89
3.9	Résultat des voltampérométries linéaire et cyclique pour le test de vieillissement n°1 (moyenne) . . . . .	90
3.10	Résultat des voltampérométries linéaire et cyclique pour le test de vieillissement n°1 (6 cellules) . . . . .	91
3.11	Résultats des mesures des quantités de fluorures en sortie de pile pour le test de vieillissement n°1 . . . . .	91
3.12	Résultats de l'analyse par caméra infrarouge appliquée au test de vieillissement n°1 . . . . .	92
3.13	Résultats de l'observation au MEB de trois zones pour le test de vieillissement n°1 (échelle 100 $\mu$ m) . . . . .	93
3.14	Résultats des observations par microscopie en transmission (MET) pour le test de vieillissement n°1 . . . . .	95
3.15	Résultats de la mesure de surface active locale en mini-pile pour le test de vieillissement n°1 . . . . .	96
3.16	Allures des surfaces actives locales en mini-pile pour le test de vieillissement n°1 . . . . .	96
3.17	Cycle appliqué au test de vieillissement n°2 . . . . .	99
3.18	Évolution des tensions de cellule durant les 2000 heures du test n°2 . . . . .	99

3.19	Courbes de polarisation mesurées au cours du test n°2 . . . . .	100
3.20	Évolution des cartographies de densités de courant entre début et fin d'essai pour le test n°2 . . . . .	101
3.21	Évolution de la densité de courant par zone pendant le test n°2 . . . . .	101
3.22	Soustraction des cartographies de densités de courant mesurées avant et après le changement de cellule durant le test n°2 . . . . .	101
3.23	Évolution globale des caractérisations électrochimiques pour le test n°2 . . . . .	103
3.24	Comparaison des caractérisations électrochimiques entre début et fin du test n°2 . . . . .	103
3.25	Évolution des quantités de fluorures évacuées durant le test n°2 . . . . .	104
3.26	Résultats de l'observation par caméra thermique de plusieurs AME du test de vieillissement n°2 . . . . .	105
3.27	Résultats de l'observation au MEB de trois zones pour le test de vieillissement n°2 . . . . .	106
3.28	Mesures du facteur de rugosité local par essais <i>post-mortem</i> en mini-pile pour le test de vieillissement n°2 . . . . .	107
3.29	Allures des CV locales obtenues en mini-pile pour le test de vieillissement n°2	107
3.30	Ajustement de la loi de diminution de l'épaisseur de la membrane dans le modèle PS++ . . . . .	114
3.31	Ajustement de la loi de dégradation de la surface active dans le modèle PS++	116
3.32	Évolution des populations de particules simulée par le modèle PS++ pour le calage de la perte de surface active . . . . .	117
3.33	Comparaison de l'évolution des performances mesurées lors du test de vieillissement n°1 et simulées par l'approche Top-Down en ne faisant varier que 2 coefficients $\beta_i$ . . . . .	119
3.34	Évolutions des coefficients $\beta_2$ et $\beta_3$ pour suivre l'évolution des performances mesurées lors du test de vieillissement n°1 . . . . .	120
3.35	Corrélation entre l'évolution de la surface active de platine déduite de l'ajustement des performances et les mesures de CV pour le test de vieillissement n°1 . . . . .	120
3.36	Corrélation entre l'évolution de la surface active de platine déduite de l'ajustement des performances et les mesures de CV pour le test de vieillissement n°2 . . . . .	121
3.37	Comparaison de l'évolution des performances mesurées lors des deux tests de vieillissement et simulées par l'approche Top-Down en faisant varier tous les coefficients $\beta_i$ . . . . .	122
3.38	Comparaison des évolutions de tous les coefficients $\beta_i$ obtenues par l'approche Top-Down pour les 2 essais expérimentaux . . . . .	123
3.39	Simulation de la tension de cellule moyenne du test n°1 grâce à l'approche Bottom-Up . . . . .	124
3.40	Simulation de l'évolution de la densité de courant du test n°1 grâce à l'approche Bottom-Up . . . . .	125
3.41	Cartographie de perte de surface active simulée grâce à l'approche Bottom-Up pour le test n°1 . . . . .	125
3.42	Simulation de la tension de cellule moyenne du test n°1 grâce à l'approche Top-Down . . . . .	126
3.43	Simulation de l'évolution de la densité de courant du test n°1 grâce à l'approche Top-Down . . . . .	126

3.44	Simulation de la tension de cellule moyenne du test n°2 grâce à l'approche Bottom-Up . . . . .	128
3.45	Simulation de l'évolution de la densité de courant du test n°2 grâce à l'approche Bottom-Up . . . . .	128
3.46	Cartographies de perte de surface active et de courant de perméation simulées grâce à l'approche Bottom-Up pour le test n°2 . . . . .	129
3.47	Évolution par maille de la teneur en eau de la membrane simulée grâce à l'approche Bottom-Up pour le test n°2 . . . . .	130
3.48	Simulation de la tension de cellule moyenne du test n°2 grâce à l'approche Top-Down . . . . .	130
3.49	Simulation de l'évolution de la densité de courant du test n°2 grâce à l'approche Top-Down . . . . .	131
3.50	Comparaison de la baisse de tension observée pour le test n°1 et des simulations avant et après couplage . . . . .	134
3.51	Évolution de la distribution de densité de courant simulée après couplage des approches . . . . .	134
4.1	Cycle de puissance à fournir par la pile pendant le vol et défini par Zodiac Aerospace . . . . .	138
4.2	Simulation de la distribution de densité de courant pour les paliers représentatifs du cycle défini par Zodiac Aerospace . . . . .	140
4.3	Simulation de la distribution d'eau liquide pour les paliers représentatifs du cycle défini par Zodiac Aerospace . . . . .	141
4.4	Simulation de la distribution de température pour les paliers représentatifs du cycle défini par Zodiac Aerospace . . . . .	142
4.5	Simulation de la distribution de la fraction molaire d'hydrogène pour les paliers représentatifs du cycle défini par Zodiac Aerospace . . . . .	142
4.6	Évolution de la tension de cellule lors de la simulation du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la géométrie serpentins . . . . .	144
4.7	Évolution des pertes sur la tension de cellule pour les différents paliers du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la géométrie serpentins . . . . .	145
4.8	Évolution de la perte de surface active lors de la simulation du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la géométrie serpentins . . . . .	145
4.9	Simulation de l'évolution de la perméation lors d'un fonctionnement stabilisé avec un défaut initial sur la membrane . . . . .	146
4.10	Simulation de la distribution de la densité de courant lors d'un fonctionnement stabilisé avec un défaut initial sur la membrane . . . . .	147
4.11	Simulation de la distribution de température lors d'un fonctionnement stabilisé avec un défaut initial sur la membrane . . . . .	147
4.12	Principales différences entre les deux géométries de plaques utilisées . . . . .	148
4.13	Comparaison des performances initiales obtenues avec la géométrie en serpentins et la nouvelle géométrie . . . . .	149
4.14	Conditions locales aux paliers représentatifs du cycle simulés pour la nouvelle géométrie . . . . .	150
4.15	Variation de la saturation en eau liquide lors du cycle défini par Zodiac Aerospace . . . . .	151
4.16	Évolution de la tension de cellule lors de la simulation du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la nouvelle géométrie . . . . .	152

4.17 Évolution des pertes sur la tension de cellule pour les différents paliers du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la nouvelle géométrie . . . . .	152
4.18 Évolution de la perte de surface active lors de la simulation du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la nouvelle géométrie . . . . .	153
4.19 Évolution des pertes sur la tension de cellule pour le palier n°4 du cycle défini par Zodiac Aerospace, pour différentes stratégies d'optimisation et avec la nouvelle géométrie . . . . .	155
A.1 Principe de fonctionnement d'un capteur à effet Hall . . . . .	II
A.2 Différences de surfaces de contact entre la plaque bipolaire et les segments de la carte S++ <sup>©</sup> . . . . .	III
A.3 Matrice de correction des cartographies de densités de courant mesurées par la carte S++ <sup>©</sup> . . . . .	IV
A.4 Illustration de la correction des cartographies de densité de courant mesurées par la S++ <sup>©</sup> . . . . .	IV
A.5 Causes et mécanismes liés à la perte de la surface active . . . . .	XIII
A.6 Causes et mécanismes liés à la dégradation de la membrane . . . . .	XIV
A.7 Allure caractéristique d'une mesure de courant de perméation par voltampérométrie linéaire . . . . .	XVI
A.8 Allure caractéristique d'une mesure de surface active par voltampérométrie cyclique . . . . .	XVII
A.9 Dispositif de mini-pile utilisé pour l'étude de zones locales en analyse post-mortem . . . . .	XIX
A.10 Allure caractéristique d'une mesure de surface active par voltampérométrie cyclique . . . . .	XX

# Liste des tableaux

1.1	Principales caractéristiques des piles à combustible PEMFC en 2013 . . . . .	12
1.2	Principaux auxiliaires du système PEMFC . . . . .	19
1.3	Exemples de drones propulsés par une pile à combustible . . . . .	22
1.4	Exemples d'application de systèmes PEMFC pour la propulsion d'avions mono ou biplace . . . . .	23
1.5	Influence des conditions opératoires sur les performances et la durabilité de la pile à combustible . . . . .	28
1.6	Quantification de l'impact de différents régimes de fonctionnement de la pile à combustible sur sa perte de performances . . . . .	30
2.1	Caractéristiques techniques de la carte S++ <sup>®</sup> utilisée dans cette étude . . . . .	42
2.2	Conditions opératoires pour le test de performances avec le stack 6 cellules . . . . .	67
2.3	Valeurs des coefficients de la réponse électrochimiques dans le modèle PS++ après ajustement sur les résultats du stack 6 cellules . . . . .	69
3.1	Caractéristiques des composants utilisés pour le test de vieillissement n°1 . . . . .	86
3.2	Récapitulatif des observations relatives au test de vieillissement n°1 . . . . .	97
3.3	Récapitulatif des observations relatives au test de vieillissement n°2 . . . . .	108
3.4	Comparaison des principaux résultats obtenus pour chacun des deux tests de vieillissement réalisés . . . . .	109
3.5	Valeurs issues de la procédure d'ajustement des performances initiales sur les deux tests de vieillissement . . . . .	118
4.1	Conditions opératoires choisies pour le cas d'étude effectué sur le profil de mission défini par Zodiac Aerospace . . . . .	139
4.2	Coefficients $\beta_i$ de la réponse électrochimique du modèle après ajustement des performances initiales pour la nouvelle géométrie . . . . .	148
A.1	Équations utilisées dans le modèle PS++ - Partie 1 . . . . .	V
A.2	Équations utilisées dans le modèle PS++ - Partie 2 . . . . .	VI
A.3	Ensemble des valeurs utilisées pour les paramètres du modèle PS++ . . . . .	XII
A.4	Conditions opératoires pour les tests de dégradation membrane . . . . .	XXI

# Remerciements

Ces travaux de thèse marquent une période importante de ma vie. Durant trois années en effet, j'ai pu me consacrer à l'étude d'un dispositif énergétique émergent et auquel je crois fermement : la pile à combustible.

Ca a été pour moi l'occasion d'étudier cette technologie avec une multitude de regards différents : une approche expérimentale globale (gestion de stack sur banc de test), une approche expérimentale locale (observation des couches actives par microscopie et plus généralement toute l'analyse post-mortem effectuée), une étude par modélisation multi-échelle et multi-physique, etc.

L'étude menée dans ce manuscrit n'a pu voir le jour que grâce à l'intervention de nombreuses personnes, qui y ont toutes contribué d'une manière ou d'une autre. Je souhaite remercier ici l'ensemble de ces personnes.

Merci tout d'abord aux membres du jury d'avoir accepté de juger ces travaux. Je remercie les professeurs Christophe Coutanceau, Daniel Hissel et Gaël Maranzana pour la qualité des rapports concernant le manuscrit, la pertinence des questions posées et l'agréable discussion qui a suivi la présentation lors de la soutenance.

Je tiens à remercier chaleureusement le professeur Yann Bultel, directeur de la thèse. Sa disponibilité et sa sympathie, sans oublier son expertise en électrochimie, en font un encadrant exemplaire.

Un énorme merci également à Mathias Gérard, qui m'a pris sous son aile depuis le stage que j'ai effectué au CEA en dernière année d'école d'ingénieur et qui m'a ensuite accompagné et soutenu tout au long de la thèse. Merci pour ta bonne humeur, ta disponibilité et tes conseils précieux. Ca a été un réel plaisir de travailler avec toi durant ces 3 années et demie.

Je témoigne aussi ma gratitude à Franck Masset et à Julien d'Arbigny, ingénieurs pile à combustible chez Zodiac Aerospace. Merci Julien d'avoir accepté de poursuivre l'encadrement et de m'avoir accordé beaucoup de ton temps pour discuter de la pile et du secteur aéronautique. Merci à Zodiac Aerospace d'avoir accepté de co-financer ces travaux de thèse en partenariat avec le CEA Grenoble, ce qui m'a permis de réaliser cette expérience incroyable que constitue la thèse.

Au niveau du groupe modélisation, je suis tout d'abord profondément reconnaissant envers Pascal Schott, qui a toujours répondu présent pour m'aider à assimiler le code existant et à comprendre le fonctionnement interne du modèle de pile PS++. Il est parfois plus simple de développer un modèle depuis rien que de se plonger dans un code développé depuis une dizaine d'années par différentes personnes qui se sont succédées. Pascal et Mathias, vous m'avez permis d'acquérir cette maîtrise du modèle, que j'ai ensuite pu continuer à développer pour répondre à l'objectif de la thèse, et je vous en remercie.

Je tiens également à remercier Marion Chandesris et Manuelle Quinaud, pour la campagne d'essais sur les membranes que vous avez menée ainsi que pour les discussions sur les modèles de dégradation. Merci Marion pour ton aide sur le module de dégradation chimique de la membrane, et merci Manuelle pour ton amélioration du module de dissolution du catalyseur (et félicitations pour l'heureux évènement que tu attends au moment où j'écris ces lignes!).

Merci à Guillaume Serre pour ton aide sur les scripts Linux permettant de déterminer les coefficients  $\beta_i$  de la réponse électrochimique du modèle. J'ai gagné un temps précieux

grâce à toi. Merci également à Renaud Haxaire pour les dépannages sous Linux, ce qui m'a permis de mener à bien mes simulations sur les serveurs de calculs.

Merci enfin à Ramon da Fonseca et à Pascal Martin pour votre bienveillance et votre bonne humeur, et toutes ces sorties (sportives ou festives) que nous avons pu faire ensemble. Merci Ramon de m'avoir passé la balle : obrigado !

Concernant la partie expérimentale, je souhaite tout d'abord remercier Sébastien Germe, Laurent Jacqmin et Hortense Laforêt pour leur aide sur les bancs de test, tant sur la formation à leur utilisation que sur la résolution de problèmes en cas d'anomalies. Je vous dois toujours une pince ampèremétrique d'ailleurs...

Merci au Laboratoire des Composants pour les PEM et en particulier à Pierre-André Jacques. Je tiens à témoigner ma gratitude à Jérémy Alix et à Rémi Vincent pour avoir fourni les Assemblages Membrane-Électrodes que j'ai pu tester en stack durant les essais de durabilité. Merci encore Rémi pour ton aide et soutien au niveau de l'étude sur la structuration d'électrodes ainsi que sur l'observation par caméra thermique.

Je remercie également chaleureusement Irina Profalitova pour sa gentillesse et pour m'avoir formé à la manipulation en mini-cellule permettant de mesurer les surfaces actives locales. Merci Marion Scohy pour ton passage dans le bureau A203 et pour ton aide sur l'analyse des échantillons, tu m'as fait gagner un temps précieux.

Un énorme merci à Laure Guétaz pour l'observation d'échantillons par microscopie (MEB + MET). Tu m'as accordé beaucoup de ton temps non seulement pour les observations mais aussi pour toute la discussion scientifique qui a suivi.

Je suis grandement reconnaissant envers Jean-François Blachot, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier, Sylvie Escribano, Fabrice Micoud et Sébastien Rosini qui ont joué un rôle important dans l'étude. Merci Sylvie et Sébastien, experts en électrochimie, et Fabrice, électrochimiste simple, pour vos précieux conseils tout au long de la thèse et les discussions pour l'interprétation des résultats. Je ne pense pas remercier Ralf par contre, j'ai été suffisamment motivé, merci.

Merci à toutes les personnes du bâtiment Y9, qui même sans avoir toutes contribué directement à ces travaux de thèse, ont apportées beaucoup à travers leur bonne humeur. Merci à Anaïs, Christophe, Didier, Eric, Ludovic, Olivier, Yannick et ceux que j'ai oubliés. L'ambiance exceptionnelle qui règne à Y9 grâce à vous tous a positivement influencé l'étude réalisée.

En parlant d'ambiance, rien n'aurait été pareil sans la présence de Monsieur (maintenant Docteur) Fredy Nandjou. En partageant ces 3 années à tes côtés dans le bureau A203, j'ai appris énormément, tant sur le côté humain que sur diverses choses de la vie courante (le bangala, la peur des hippopotames, Maï de King of Fighters, les dangers de la marche arrière, etc.). Je te souhaite d'aller au bout de tes rêves, et nous nous reverrons à coup sûr !

Mes derniers remerciements vont bien sûr à ma famille et à mes proches. Merci à mes parents pour votre soutien sans faille tout au long de mes études, vous avez grandement contribué à ma réussite et à arriver là où j'en suis aujourd'hui.

Je remercie également de tout cœur ma Cam, pour avoir supporté de vivre à distance durant ces 3 années pour que je puisse suivre la voie qui me plaît. Merci pour ton soutien quotidien et pour la relecture de ce passionnant roman.

Merci enfin à Sam, Flo et Marlène, qui avez grandement contribué au fait que cette vie grenobloise soit magique et reste gravée à jamais. Les séances geek et musique (Rocks-mith) ainsi que les diverses sorties avec vous me manquent déjà follement !

# Glossaire

## Acronymes

<i>ACARE</i>	Advisory Council for Aviation Research and innovation in Europe
<i>AME</i>	Assemblage Membrane-Électrode
<i>APU</i>	Groupe auxiliaire de puissance (Auxiliary Power Unit)
<i>CFD</i>	Mécanique des fluides numérique (Computational Fluid Dynamics)
<i>CAO</i>	Conception Assistée par Ordinateur
<i>CV</i>	Voltampérométrie cyclique (Cyclic Voltammetry)
<i>CW</i>	Eau de refroidissement (Cooling Water)
<i>DoE</i>	Département de l'énergie des États-Unis (Department of Energy)
<i>DLR</i>	Centre aérospatial allemand (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt)
<i>DRX</i>	Diffusion aux Rayons X
<i>GDE</i>	Électrode de diffusion des gaz (Gas Diffusion Electrode)
<i>GDL</i>	Couche de diffusion des gaz (Gas Diffusion Layer)
<i>HR</i>	Humidité Relative
<i>IATA</i>	Association internationale du transport aérien (International Air Transport Association)
<i>ICAO</i>	Organisation internationale de l'aviation civile (International Civil Aviation Organization)
<i>IFE</i>	Dispositifs pour le divertissement des voyageurs (In-Flight Entertainment)
<i>LSV</i>	Voltampérométrie linéaire (Linear Sweep Voltammetry)
<i>MEB</i>	Microscopie en balayage
<i>MET</i>	Microscopie en transmission
<i>MPL</i>	Couche de micro-poreux (Micro Porous Layer)
<i>NEDC</i>	Nouveau cycle européen de conduite (New European Driving Cycle)
<i>ODE</i>	Équations différentielles ordinaires (Ordinary Differential Equations)
<i>OCDE</i>	Organisation de Coopération et de Développement Économiques
<i>OCV</i>	Tension en circuit ouvert (Open Circuit Voltage)
<i>PEMFC</i>	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
<i>PPCM</i>	Plus Petit Commun Multiple
<i>RHE</i>	Électrode réversible à hydrogène (Reversible Hydrogen Electrode)
<i>SOFC</i>	Pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell)
<i>TRL</i>	Niveau de maturité d'une technologie (Technology Readiness Level)
<i>XPS</i>	Spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X (X-ray Photo-electrons Spectrometry)

## Symboles

### Symboles latins

<i>A</i>	Section de canal ( $m^2$ )
$a_{eo}$	Coefficient d'électroosmose semi-empirique (-)
$a_k$	Activité chimique de l'espèce $k$ (-)
<i>C</i>	Capacité électrique (F)
$C_g$	Concentration des gaz ( $mol.m^{-3}$ )

$C_{H_2O}$	Concentration de l'eau liquide ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$Cp_k$	Capacité calorifique de l'espèce $k$ ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$D_k$	Coefficient de diffusion de l'espèce $k$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_h$	Diamètre hydraulique (m)
$D_w$	Un coefficient de diffusion empirique ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$E^o$	Potentiel standard (V)
$E_a$	Énergie d'activation ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$e_m$	Épaisseur de la membrane (m)
$F$	Constante de Faraday ( $\text{C.mol}^{-1}$ )
$F_k$	Flux molaire de l'espèce $k$ ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
$f_k$	Densité de flux molaire de l'espèce $k$ ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
$f_d$	Densité de flux de diffusion de l'eau ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
$f_{eo}$	Densité de flux d'électroosmose de l'eau ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
$f_{perm,k}^{c \rightarrow a}$	Densité de flux de perméation du gaz $k$ de la cathode vers l'anode ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )
$H$	Enthalpie (J)
$H_k$	Coefficient de solubilité de l'espèce $k$ ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$ )
$\tilde{h}$	Enthalpie molaire ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$h_k$	Coefficient d'échange thermique par convection pour le composant $k$ ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ )
HR	Humidité Relative (%)
$I$	Courant (A)
$I_p$	Courant de perméation (A)
$i$	Densité de courant ( $\text{A.m}^{-2}$ )
$K$	Perméabilité (-)
$L_v$	Enthalpie latente de vaporisation de l'eau ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$l$	Longueur de section de canal (m)
$M$	Masse molaire ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )
$m$	Masse (kg)
$Nb_{Pt}$	Nombre de particules de platine (-)
$n$	Nombre d'électrons échangés (-)
$n_k$	Nombre de moles de l'espèce $k$ (-)
$\dot{n}$	Débit molaire ( $\text{mol.s}^{-1}$ )
$n_{cell}$	Nombre de cellules du stack (-)
$P$	Pression (Pa)
$P^o$	Pression de référence (101300 Pa)
$P_k$	Pression partielle de l'espèce $k$ (Pa)
$Q$	Chaleur (J)
$\dot{Q}$	Flux de chaleur (W)
$R$	Constante des gaz parfaits ( $\text{J.K}^{-1}$ )
$R_{ohm}$	Résistance ohmique (ohm)
$R_p$	Rayon des pores de la GDL (m)
$r$	Rayon des particules de la couche active (m)
$S$	Surface ( $\text{m}^2$ )
$S_{Pt}$	Surface active de platine ( $\text{m}^2$ )
$s$	Fraction d'eau liquide (-)
$T$	Température (K)

$T^o$	Température de référence (298,15 K)
$t$	Temps (h)
$U$	Tension (V)
$U^o$	Différence de potentiel standard (V)
$\dot{V}$	Débit volumique ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$v_{F^-}$	Vitesse d'évacuation des fluorures ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$v_k$	Vitesse de l'espèce $k$ ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$x$	Fraction molaire (-)

### Symboles grecs

$\alpha$	Coefficient de symétrie de réaction (-)
$\beta$	Coefficient semi-empirique de la réponse électrochimique (V ou $\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ou $\Omega \cdot \text{m}^2$ ou m)
$\epsilon$	Porosité (-)
$\eta$	Surtension électrochimique (V)
$\Lambda$	Coefficient d'échange thermique par conduction pour le composant $k$ ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$\lambda$	Chargement en eau (-)
$\mu$	Viscosité dynamique (Pa.s)
$\rho$	Masse volumique ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$\sigma$	Conductivité protonique de la membrane ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )
$\tau$	Tortuosité (-)
$\tau_{deg}$	Taux de dégradation de la surface active (-)

### Indices

$a$	Anode
AL	Couche active
$c$	Cathode
$can$	Canaux
$cc$	Contacts entre composants
$cell$	Cellule
$cond$	Conduction thermique
$conv$	Convection thermique
CW	Circuit de refroidissement
$e$	Échangé
$eo$	Électroosmose
EC	Électrochimie
GDE	Gas Diffusion Layer
$liq$	Eau liquide
$m$	Membrane
PB	Plaque Bipolaire
$perm$	Perméation
$rev$	Réversible
$s$	Source
$sat$	Saturation

# Introduction générale

Un des défis majeurs du XXI<sup>ème</sup> siècle est de trouver des solutions pour réduire l'impact de l'homme sur l'environnement. En particulier, il s'agit de réduire les émissions de gaz à effet de serre des principaux domaines polluants. La demande en énergie du secteur résidentiel et de l'industrie, ainsi que les émissions associées, demeurent prépondérante devant les autres secteurs. Néanmoins, le domaine des transports compte pour une part non négligeable dans les émissions, qui augmentent de surcroît chaque année.

Plusieurs solutions peuvent être envisagées afin de réduire les émissions dans le secteur des transports. Une première voie consiste à travailler sur l'amélioration de l'efficacité des technologies les plus couramment utilisées actuellement. Augmenter le rendement de la combustion des moteurs thermiques est une piste potentielle pour aller dans ce sens, en développant des moteurs aux designs innovants (géométrie, matériaux, etc.) ou bien en proposant des technologies de moteurs basées sur des combustibles libérant plus d'énergie que les solutions actuelles (moteur à hydrogène, moteur au méthane, etc.). Une seconde voie est de diversifier les sources d'énergies embarquées utilisées dans le domaine des transports. L'ajout de dispositifs électriques ou électrochimiques (batteries, piles à combustible, volants d'inertie, super-condensateurs, etc.) contribue à cette diversification en introduisant une architecture électrique. Une partie du secteur automobile se développe ainsi depuis plusieurs années autour du véhicule hybride ou 100 % électrique.

L'hydrogène est souvent cité comme vecteur d'énergie alternatif en raison de sa densité énergétique élevée. Le moteur à hydrogène permet de valoriser une partie de cette énergie en provoquant sa combustion, libérant environ trois fois plus d'énergie que la combustion de l'essence à masse constante. Cependant, les rendements avec les technologies actuelles demeurent limités et certains gaz à effet de serre (NO<sub>x</sub> notamment) restent présents dans les produits de la combustion. Il existe toutefois une autre manière de valoriser cette énergie *via* la conversion de l'hydrogène en électricité, eau et chaleur par voie électrochimique. Le dispositif permettant de réaliser cette conversion est appelée pile à combustible. Son principe de fonctionnement se base sur l'échange de porteurs de charges entre deux gaz séparés par une membrane, par le biais de réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. Parmi les porteurs de charge échangés, les électrons circulant dans un circuit extérieur créent un courant électrique utilisé pour alimenter les équipements. La pile à combustible possède un très bon rendement (> 50 %) et constitue une technologie propre, car la conversion électrochimique ne produit aucun polluant. Selon les méthodes de production de l'hydrogène (à partir d'énergies fossiles ou renouvelables), les émissions «du puits à la roue» sont susceptibles de varier.

Développée dans un premier temps pour l'industrie spatiale, la pile à combustible s'est étendue à d'autres marchés : alimentation en énergie de sites isolés non reliés au réseau électrique, de flottes de véhicules d'entreprise, de chariots élévateurs, d'objets électroniques portatifs, etc. Bien que ces domaines d'application restent des marchés de niche, la pile à combustible commence à être utilisée pour des applications grand-public. De nombreux constructeurs automobiles (Nissan, Daimler, etc.) ont annoncé une commercialisation de véhicules équipés de piles à combustible d'ici 2020. Le modèle «Tucson» (ou «ix35 FCEV») proposé par Hyundai au grand-public dès 2014, ainsi que le modèle «Mirai» produit par Toyota en grandes séries et commercialisé depuis août 2015 en Europe,

sont les premiers symboles de la démocratisation de cette technologie. De son côté, le secteur de l'aéronautique montre un intérêt grandissant concernant l'utilisation de la pile à combustible à bord d'avions de ligne et d'avions d'affaire, dans un contexte global d'électrification du fonctionnement de l'avion («More Electric Aircraft»).

Toutefois, la filière hydrogène rencontre encore un certain nombre de points bloquants. Tout d'abord, l'infrastructure permettant d'assurer une disponibilité de l'hydrogène sur tout un territoire peine à voir le jour. La construction d'une station à hydrogène demande en effet un investissement important et une politique volontariste. La question du coût de la pile à combustible est également problématique, car certains de ses composants (membrane séparatrice et couches actives) représentent plus de 80 % de son prix total. L'utilisation de métaux nobles (platine par exemple) pour catalyser les réactions électrochimiques est en partie responsable. En 2013, le coût d'un système pile à combustible était de  $51 \text{ \$.kW}^{-1}$ , pour un objectif de  $30 \text{ \$.kW}^{-1}$  en 2020. Enfin, les durées de vie actuellement atteintes pour des systèmes pile à combustible réels appliqués au secteur du transport demeurent inférieures aux cibles fixées par différents organismes (*Department of Energy* aux Etats-Unis, *Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking* en Europe, etc.). Les objectifs à atteindre sont de 5000 heures de durée de vie en 2020, soit le double des résultats obtenus sur systèmes réels en 2013 (2500 heures). Ce dernier point constitue encore un frein majeur à l'essor de la technologie.

Pour les besoins de l'équipementier aéronautique Zodiac Aerospace, qui développe un système pile à combustible pour une application à bord d'un avion de ligne en partenariat avec le centre de recherche du CEA Grenoble, une étude du vieillissement de la pile est proposée dans ces travaux de thèse. En effet, la question de la durée de vie de la pile est d'autant plus critique dans le secteur aéronautique car le système est amené à fonctionner de manière intensive (plusieurs rotations par jour, soit un peu plus de dix heures de fonctionnement en une journée). Il s'agit alors de proposer à l'avionneur un système capable de durer plusieurs années sans que cet investissement ne soit contraignant (maintenances fréquentes, changement de parties défectueuses du système, etc.).

Il existe plusieurs façons de procéder pour étudier la durabilité des piles à combustible. Les tests expérimentaux constituent un des moyens de quantifier le vieillissement. Néanmoins, ils peuvent être longs et coûteux. De plus, ils donnent accès en général qu'à un nombre limité de grandeurs observables, les conditions locales internes de la pile étant difficilement accessibles par des mesures durant le fonctionnement. Or, l'étude du comportement de ces conditions locales constitue la clé pour expliquer les liens entre mécanismes de dégradation. La compréhension des phénomènes observés expérimentalement peut alors être appuyée par l'utilisation de modèles physiques. Ceux-ci, selon leur nature, peuvent permettre d'isoler certains mécanismes et de simuler leurs interactions avec les conditions locales de la pile à combustible, afin de prédire sa durée de vie.

L'objectif de l'étude proposée est de parvenir à développer un modèle prédictif de pile à combustible permettant d'améliorer la compréhension des phénomènes locaux, et d'exploiter ce modèle pour proposer des stratégies aidant à augmenter la durabilité d'un système pile. Des essais expérimentaux sont conduits en parallèle afin de valider le modèle. En lien avec l'industriel Zodiac Aerospace, le modèle développé est appliqué dans le cadre de l'utilisation d'un système pile à combustible au domaine aéronautique, afin de proposer des stratégies d'optimisation pour atteindre les objectifs visés de durée de vie.

Afin de répondre à cette problématique, le présent manuscrit s'organise de la façon suivante.

Le Chapitre 1 permet de préciser le contexte aéronautique et la problématique associée à la diminution des émissions liées aux avions. Après avoir expliqué en détail le fonctionnement d'une pile à combustible de type PEM, un état de l'art des principaux exemples d'application de systèmes pile dans le domaine aéronautique est réalisé. Enfin, l'effet qualitatif des conditions opératoires et de l'environnement du système sur la durabilité de la pile est décrit.

Le Chapitre 2 présente les différents outils développés pour permettre d'accéder aux conditions locales du cœur de pile. Après avoir montré que ces conditions locales sont hétérogènes le long de la cellule, un état de l'art des méthodes pour les mesurer expérimentalement est exposé, avant de préciser la technique qui est utilisée dans le cadre de ces travaux. Cette dernière consiste en une carte électronique insérée dans la pile à combustible et développée par l'entreprise S++<sup>©</sup>, permettant de mesurer en continu les distributions de densité de courant et de température à la surface des cellules en contact avec cette carte. Enfin, le modèle physico-chimique de pile PEMFC développé au cours de la thèse et permettant de simuler la répartition des conditions locales dans le cœur de pile est décrit en détail. Ce modèle inclut la prise en compte des réactions électrochimiques, des mécanismes de diffusion de l'eau et des gaz à l'échelle microscopique dans la pile, ainsi que de la thermique. Des résultats de simulations relatifs au comportement des conditions locales sont finalement discutés.

Le Chapitre 3 permet de détailler les outils développés et moyens utilisés dans le cadre de cette étude spécifiquement orientés vers la prise en compte du vieillissement de la pile à combustible et l'étude des mécanismes de dégradation locaux. Deux tests expérimentaux de 2000 heures en conditions aéronautiques ont été effectués, avec deux régimes de fonctionnement différents (stabilisé et dynamique). Une analyse approfondie des différents résultats obtenus au cours de l'essai (caractérisations électrochimiques) et après le désassemblage de la pile en fin de test (étude *post-mortem*), permettent d'évaluer l'effet du régime de fonctionnement sur les différents mécanismes de dégradation rencontrés. Deux approches différentes pour prendre en compte le vieillissement de la pile à combustible dans le modèle numérique sont introduites en parallèle de ces essais. La première approche, qualifiée de «Bottom-Up» dans cette étude, consiste à ajouter des équations de dégradation basées sur la physique et l'électrochimie. Les deux mécanismes retenus sont la perte de surface active et la dégradation de la membrane. La seconde approche, appelée «Top-Down», repose sur l'ajout de lois empiriques issues des deux essais réalisés. Les avantages et inconvénients de chaque approche sont enfin discutés. Une méthode pour les coupler est introduite, permettant d'allier les atouts de chacune afin de tendre vers la prédictibilité du modèle concernant le fonctionnement de la pile à combustible dans le temps.

Le Chapitre 4 se concentre sur l'exploitation du modèle muni du module de dégradation développé au chapitre précédent pour répondre à la problématique. Le profil de mission défini par Zodiac Aerospace pour l'application aéronautique est introduit dans un premier temps. Une étude statique de la répartition des conditions locales lors des paliers représentatifs du cycle est effectuée, pour discuter de leurs effets sur les dégradations. Le profil complet de mission est ensuite simulé avec le modèle, pour deux designs différents de pile à combustible. Enfin, le modèle permet de suggérer des stratégies pour optimiser la durée de vie de la pile à combustible lors d'une mission en vol avec ce profil.

# Chapitre 1

## La pile à combustible dans le domaine aéronautique : défis et enjeux

### Sommaire

---

<b>1.1 Consommation et génération d'énergie dans le contexte aéronautique</b>	<b>5</b>
1.1.1 Impact du transport aérien sur l'environnement	5
1.1.2 Consommateurs en électricité dans un avion de ligne	7
1.1.3 Solutions actuelles de génération d'électricité à bord des avions de ligne	8
1.1.4 Contraintes inhérentes aux applications embarquées dans l'aéronautique	8
<b>1.2 La pile à combustible PEMFC, une solution énergétique embarquée alternative</b>	<b>10</b>
1.2.1 Généralités sur les piles à combustible et avantages de la pile PEMFC	10
1.2.2 Composants d'une pile à combustible PEMFC	12
1.2.3 Réponse électrochimique d'une pile à combustible PEMFC	15
1.2.4 Système PEMFC et adaptations nécessaires pour une application au domaine aéronautique	17
<b>1.3 État de l'art des systèmes de PEMFC embarqués pour une application aéronautique</b>	<b>21</b>
1.3.1 Utilisations des systèmes de PEMFC pour la propulsion d'engins aéronautiques	21
1.3.2 Utilisations des systèmes de PEMFC à bord d'avions de ligne	24
<b>1.4 Durabilité d'un système PEMFC pour l'aéronautique</b>	<b>26</b>
1.4.1 Effets des conditions opératoires sur la durabilité du système PEMFC	26
1.4.2 Effets des régimes de fonctionnement du système PEMFC sur sa durabilité	28
<b>1.5 Conclusions</b>	<b>30</b>

---

La pile à combustible, qui permet de convertir du dihydrogène en électricité, est en plein essor depuis quelques années grâce à de nombreux travaux de recherche et aux progrès réalisés. Grâce à son bon rendement comparativement aux moteurs thermiques classiques, le champ des applications qui s'ouvrent à cette technologie est grand. Dans le domaine aéronautique notamment, où l'efficacité énergétique de l'avion doit évoluer pour être cohérente avec les orientations de l'électrification des avions («More Electrical Aircraft»), les perspectives de l'utilisation d'une pile à combustible sont prometteuses. Mais cette transition comporte également des défis car des contraintes supplémentaires s'appliquent alors sur ce dispositif.

Ce chapitre permet d'explicitier les notions abordées ci-dessus. Le contexte aéronautique sera tout d'abord introduit, puis le fonctionnement de la pile à combustible sera présenté en détail. Enfin, la problématique sous-jacente à l'utilisation d'une pile à combustible à bord d'un avion de ligne, notamment en termes de durée de vie, sera décrite.

## 1.1 Consommation et génération d'énergie dans le contexte aéronautique

Le contexte aéronautique s'inscrit tout d'abord dans un contexte mondial qu'il convient de préciser.

### 1.1.1 Impact du transport aérien sur l'environnement

L'empreinte de l'Homme sur son environnement n'a cessé de croître depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle. Les émissions de gaz à effet de serre générées par les activités humaines, dont le dioxyde de carbone en particulier, ont atteint des seuils élevés (Figure 1.1), et les conséquences sur la planète deviennent belles et bien réelles. Les spécialistes du climat annoncent d'ores-et-déjà une augmentation minimale des températures de 2 °C d'ici 2050, ce qui correspond au scénario le plus optimiste [1].

La Figure 1.2 illustre la répartition des émissions mondiales de CO<sub>2</sub> issu de combustion par secteur en 2012. Le domaine du transport est un contributeur majeur à ces émissions (à hauteur de plus de 20 %). Des solutions doivent donc être trouvées afin de diminuer l'impact de ce secteur sur les émissions de gaz à effet de serre. Si le transport aérien ne représente que 2 % des émissions mondiales (soit environ 700 millions de tonnes de dioxyde de carbone par an), la Figure 1.3 nous montre néanmoins que ces émissions ont subi une forte croissance ces dernières années (+80 % sur près de 20 ans pour les vols internationaux). Sous l'effet de la croissance du secteur, la part de l'aviation pourrait atteindre 3 % des émissions mondiales en 2050, voire davantage [2, 3]. En tenant compte de l'altitude, qui décuple l'influence des produits de la combustion du kérosène (NO<sub>x</sub>, vapeur d'eau, etc.) d'un avion sur l'effet de serre [4, 5], on comprend d'autant mieux la nécessité d'identifier des solutions technologiques pour contrer cette augmentation. A titre d'illustration, l'organisme ACARE («Advisory Council for Aviation Research and Innovation in Europe»), qui promulgue des conseils à l'Union Européenne dans le domaine aéronautique, a fixé des objectifs concernant la réduction des émissions aux horizons 2020 et 2050. Les seuils à atteindre en 2020 selon l'ACARE sont une réduction de 50 % des émissions de CO<sub>2</sub> (75 % en 2050), une réduction de 80 % des émissions de NO<sub>x</sub> (90 % en 2050) et une réduction de 50 % du bruit généré par les avions (65 % en 2050) [6–8]. Le secteur aéronautique doit donc évoluer en ce sens.

Si la pollution des avions en altitude est critique, la pollution au sol dans les aéroports

est également problématique [3]. En effet, le déplacement de l'avion au sol pour se rendre sur la piste de décollage (mode «Taxi») consomme du kérosène. Le temps passé en mode Taxi peut représenter une durée non négligeable du trajet, surtout pour des vols régionaux. Pour limiter cette pollution, des réglementations émergent visant à taxer les aéroports qui ne respectent pas les seuils imposés [8–10]. Les avionneurs peuvent alors être incités à se tourner vers de nouvelles solutions pour diminuer les émissions des avions au sol.

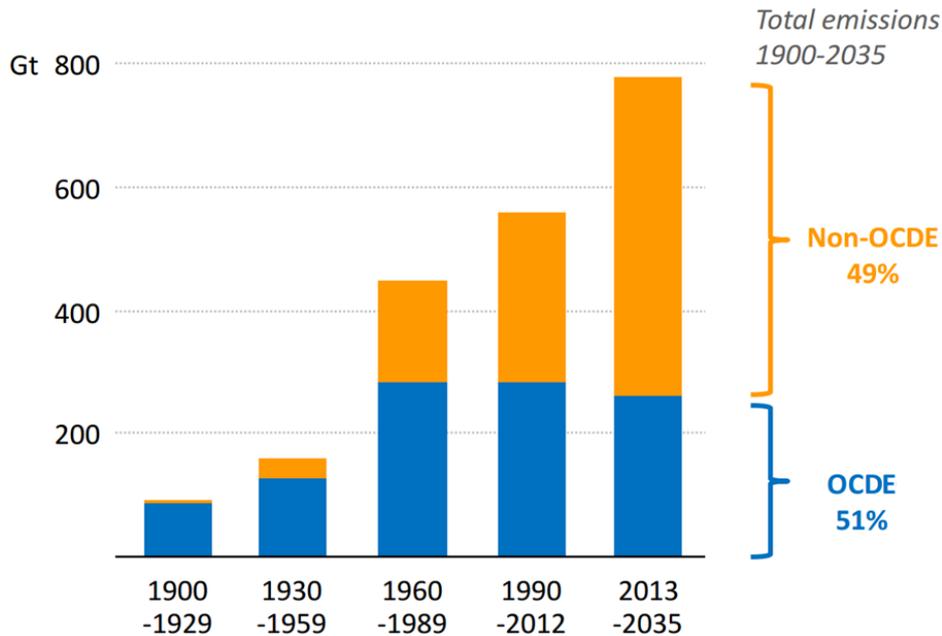


FIGURE 1.1 – Émissions mondiales de CO<sub>2</sub> relatives au domaine de l'énergie depuis 1900, avec distinction selon pays membres de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Économiques) ou non [1]. Émissions données en giga-tonnes (Gt).

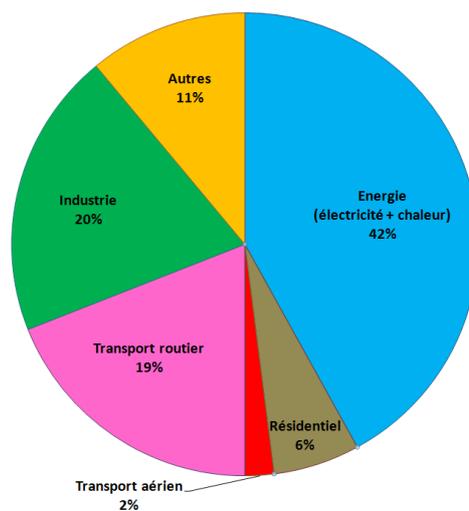


FIGURE 1.2 – Répartition des émissions mondiales de dioxyde de carbone issu de combustion en 2012 [11]

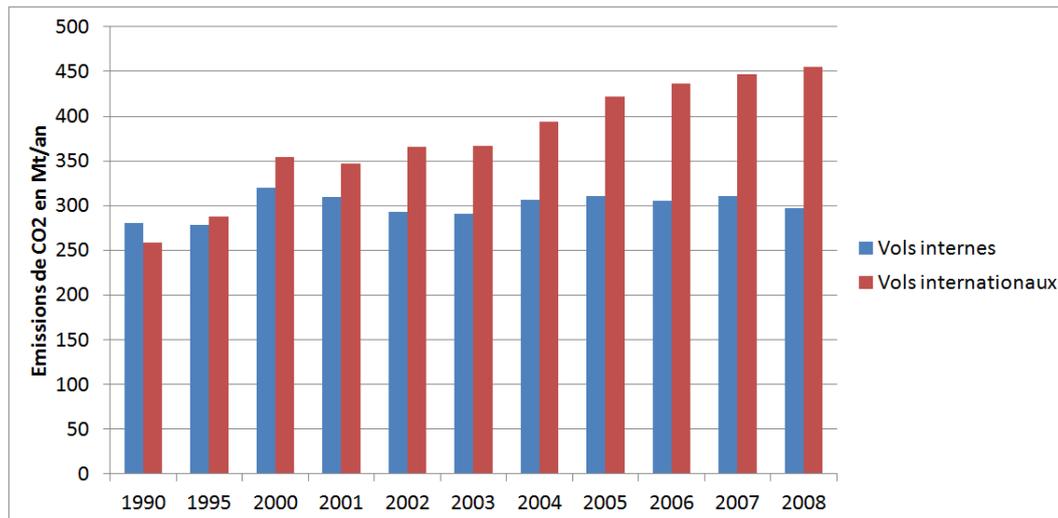


FIGURE 1.3 – Évolution des émissions de CO<sub>2</sub> en Mt/an dans le secteur aéronautique entre 1990 et 2008 (données tirées de [12])

### 1.1.2 Consommateurs en électricité dans un avion de ligne

Toutefois, la réflexion sur la réduction des émissions de CO<sub>2</sub> dans le domaine aéronautique doit être menée sans pour autant négliger les besoins énergétiques propres à ce secteur. En effet, les avions de ligne embarquent de nombreuses applications consommatrices en énergie électrique, telles que :

- L'éclairage de la cabine
- Les dispositifs pour le divertissement des voyageurs («In-Flight Entertainment» ou IFE)
- L'alimentation des cuisines («galley» en anglais), qui regroupent les fours, machines frigorifiques, bouilloires et machines à café
- Le conditionnement de l'air (pression, température)

Selon un rapport du centre de recherche américain Sandia National Laboratories [13], l'alimentation de certaines des applications listées ci-dessus représenterait un besoin en électricité de 140 kW lors d'un vol, en régime de croisière (120 kW pour les galley, 20 kW pour l'IFE).

D'autre part, l'orientation du secteur aéronautique vers l'avion de plus en plus électrique («More Electric Aircraft») modifie les consommations en énergie dans l'avion. Cette tendance est motivée par les gains possibles en matière de maintenance (réduction des coûts de 30 %) et de fiabilité (augmentation de 30 %) [14–16]. L'énergie électrique est alors utilisée pour alimenter un nombre croissant d'actionneurs ou dispositifs électromécaniques nécessaires au vol dans les dernières générations d'avions. Par exemple, les inverseurs de poussée sur l'Airbus A320 ou encore les freins et le conditionnement de l'air sur le Boeing 787 sont désormais directement alimentés par le réseau électrique de l'avion, sans passer par ses réseaux hydraulique et pneumatique. L'essor du réseau électrique à bord de l'avion permet également d'améliorer le niveau de service proposé aux passagers, par électrification de la cabine. Cela ouvre la voie à des IFE de plus en plus performants, des sièges à commandes électriques pour augmenter le confort (moteur électrique intégré au siège pour le changement de position), etc. Cette tendance à l'électrification dans le fonctionnement de l'avion de ligne ouvre potentiellement la voie à d'autres sources d'énergies embarquées.

### 1.1.3 Solutions actuelles de génération d'électricité à bord des avions de ligne

Jusqu'à présent, l'électricité nécessaire pour répondre au besoin mentionné précédemment est fournie :

- Au sol : grâce à un groupe auxiliaire de puissance ou «Auxiliary Power Unit» (APU). Il s'agit le plus souvent d'une turbine à gaz, qui peut servir à démarrer les réacteurs ou à assurer le fonctionnement de l'avion lorsqu'il est en roulage (mode taxi). L'APU est également un organe de secours, qui peut intervenir en vol dans des cas extrêmes. L'utilisation de cet organe consomme une partie du kérosène de l'avion.
- En vol : grâce à des générateurs électriques. Ceux-ci sont connectés à l'arbre mécanique des turboréacteurs et prélèvent une partie de la puissance générée par ces derniers pour la convertir en électricité. Une partie du kérosène (dénomination «Jet-A») utilisée pendant le vol sert donc à assurer le fonctionnement de ces générateurs, augmentant ainsi la quantité de combustible embarquée et dépensée au cours du vol.

Au sol, le rendement électrique des APU d'avions de ligne standards est de 15 % à 20 % [17]. Pour le cas de la production d'électricité en vol, le rendement de la conversion avec la technologie actuelle est généralement compris entre 25 % et 35 %, selon le type de réacteur [17, 18]. A l'horizon 2020, l'IATA («International Air Transport Association») et l'ICAO («International Civil Aviation Organization») imposent une réduction du kérosène consommé par tonne-km de 1,5 à 2 % (Figure 1.4). Pour atteindre cet objectif, une première solution serait de trouver un moyen d'augmenter le rendement de la conversion en énergie électrique telle qu'elle est réalisée actuellement à bord des avions de ligne. Cet aspect ne sera pas étudié dans ce manuscrit. Une seconde solution consisterait à remplacer les générateurs électriques (partiellement ou totalement) par une autre technologie permettant de générer de l'électricité sans utiliser de kérosène. Il faut cependant être conscient que tout poids rajouté dans l'avion implique une augmentation de la quantité nécessaire de carburant transportée.

### 1.1.4 Contraintes inhérentes aux applications embarquées dans l'aéronautique

Un dispositif énergétique embarqué dans le domaine des transports n'est pas soumis aux mêmes contraintes que pour une application stationnaire. En particulier, l'espace disponible et la masse deviennent les critères dimensionnants, et doivent être pris en compte dans la mission même de l'application. Des compromis doivent donc être adoptés pour le dimensionnement des différents organes du système selon le besoin spécifique lié aux transports. La performance et la durée de vie de la technologie utilisée se trouvent généralement impactées par ces choix nécessaires, ce qui sera discuté dans ce manuscrit. Ainsi, dans un contexte aéronautique, le volume alloué au système embarqué doit d'être le plus réduit possible. Le poids de l'ensemble doit également être minimisé, car tout ajout de masse s'accompagne d'une augmentation de la consommation en carburant.

Les transports ajoutent également une contrainte liée à la dynamique. En effet, les appels de puissance peuvent être imprévisibles d'une part, et brusques d'autre part. Dans le cas de l'automobile par exemple, le cycle de conduite ne peut être connu à l'avance, et des accélérations soudaines impliquent de disposer d'une technologie aux temps de réponse courts. Hybrider le système en rajoutant un dispositif de stockage (batterie, super-

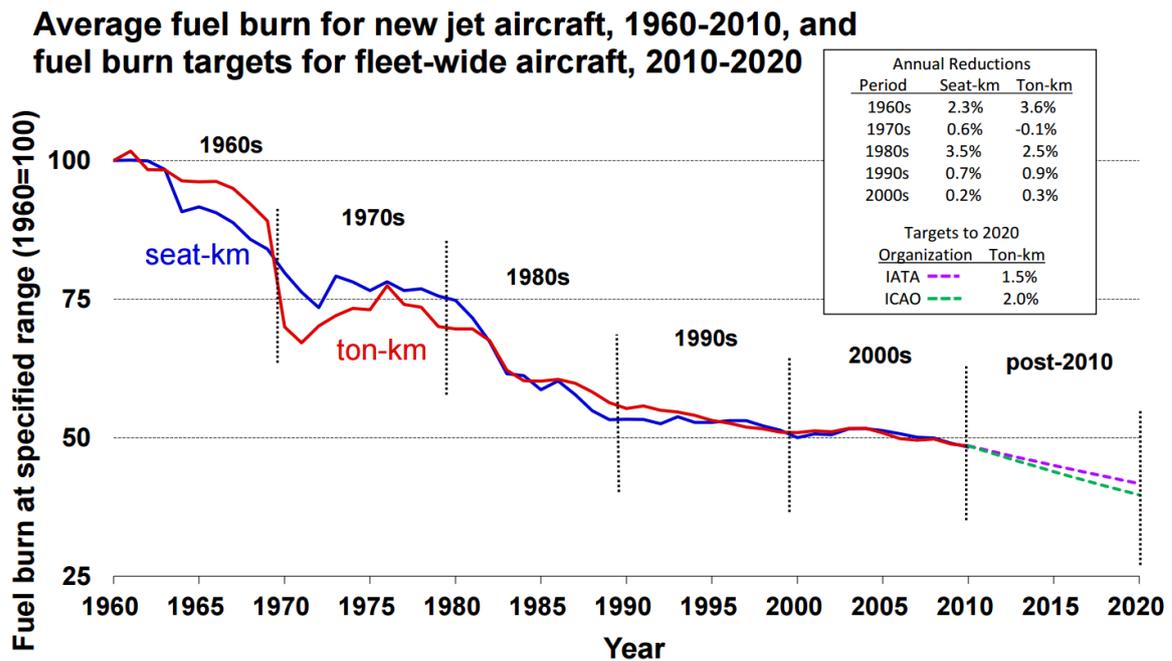


FIGURE 1.4 – Évolution de la quantité de kérosène consommée dans un avion pour une même distance entre 1960 et 2010 [19]

condensateur, volant d'inertie, etc.) est une solution permettant de remédier en partie à ce défaut. Cela permet alors à la technologie embarquée d'adapter son régime à la commande. Des stratégies de gestion d'énergie sont alors nécessaires pour rendre le système performant.

D'autre part, les rendements de conversion n'étant jamais parfaits, toute production d'énergie s'accompagne d'une production de chaleur. Dans le domaine des transports, la gestion de cette chaleur supplémentaire peut être problématique. Il faut être capable de refroidir le dispositif dans un espace réduit, et de gérer la fluidique des écoulements. Cet aspect est d'autant plus critique dans le cas de l'aéronautique, dans la mesure où l'une des problématiques de ce secteur consiste à évacuer continuellement au cours du vol la chaleur de la cabine émise par les passagers. Dès lors, le dispositif énergétique embarqué doit générer le minimum de chaleur.

Dans le cas où le système embarqué utilise un compresseur, son fonctionnement est particulièrement impacté dans le cadre d'une application à bord d'un avion de ligne du fait de la diminution de la pression en altitude. En effet, la compression est d'autant plus énergivore en altitude pour une même pression d'alimentation. Par exemple, la pression de l'air pressurisé dans la cabine en régime de croisière (altitude de 10 000 mètres environ) se situe entre 0,7 bar et 0,8 bar pour un avion de ligne, contrairement à une pression proche de 1,0 bar au sol. Par conséquent, pour un même besoin qu'au sol, la taille et le poids du compresseur seront augmentés en altitude. Un compromis peut être adopté pour limiter ces augmentations mais alors la pression d'alimentation sera plus faible et les performances du système probablement diminuées.

Les durées de vie attendues pour un système embarqué dans l'aéronautique sont de l'ordre de 15 000 heures, soit par exemple trois ans pour un avion utilisé en moyenne 5 000 heures par an. Cet objectif est déjà supérieur aux 5 000 heures fixées pour une technologie embarquée dans le secteur automobile (durée de vie de 10 ans avec une utilisation de 1h30 par jour en moyenne) par le Department of Energy des États-Unis [20].

Pour comparaison, les durées de vie obtenues dans le cas d'une application stationnaire sont en général de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers d'heures. La durabilité du système embarqué est donc une préoccupation majeure et doit être maximisée pour rendre la technologie compétitive. Cet aspect sera largement traité dans ce manuscrit.

## 1.2 La pile à combustible PEMFC, une solution énergétique embarquée alternative

Parmi les technologies actuelles, la pile à combustible est une solution élégante et adaptée pour répondre à la demande issue du contexte décrit dans la section 1.1, car elle présente notamment un bon rendement ainsi qu'une très bonne densité d'énergie comparativement à d'autres dispositifs (Figure 1.5). Cette section présente les principales caractéristiques de cette technologie.

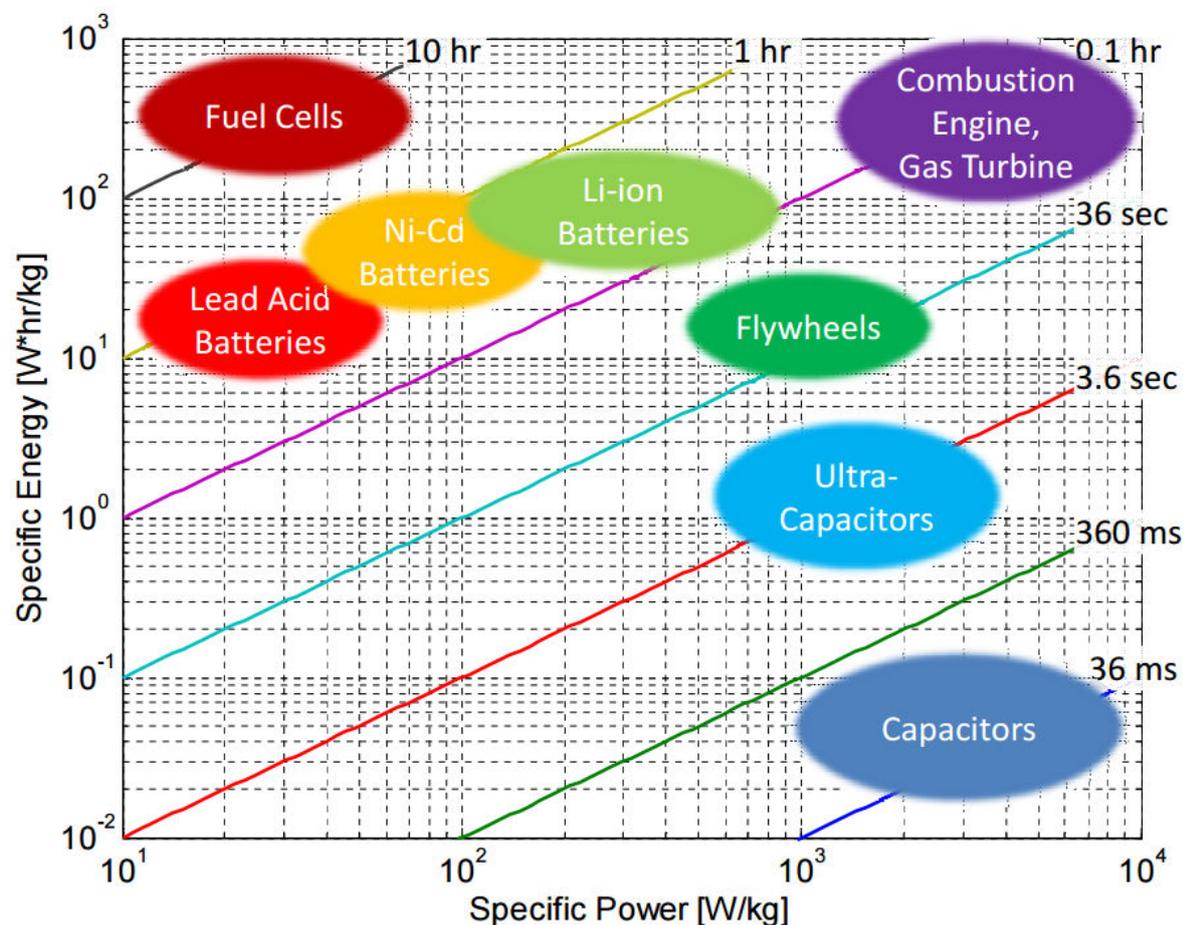


FIGURE 1.5 – Diagramme de Ragone, permettant de comparer différents dispositifs énergétiques en fonction de leurs densités de puissance et d'énergie ([2])

### 1.2.1 Généralités sur les piles à combustible et avantages de la pile PEMFC

Une pile à combustible est un convertisseur électrochimique, c'est-à-dire qui transforme une énergie chimique en énergie électrique et en chaleur. Son principe de fonctionnement théorique repose sur une réaction globale de combustion, mais qui est scindée en

deux demi-réactions électrochimiques ayant lieu séparément, chacune à une électrode de la pile.

D'une manière générale, ces deux demi-réactions sont les suivantes :

- Une réaction d'oxydation à l'anode (équation 1.1), durant laquelle un réactif  $Red_1$  cède  $n$  électrons et produit une espèce  $Ox_1$ .



- Une réaction de réduction à la cathode (équation 1.2), durant laquelle un réactif  $Ox_2$  capte  $n$  électrons pour produire une espèce  $Red_2$ .



Un électrolyte isole chacun des deux réactifs mais permet le transport d'ions pour privilégier une réaction d'oxydoréduction. Les électrons échangés lors des deux demi-réactions génèrent un courant électrique qui circule *via* un circuit extérieur de la cathode vers l'anode (à l'inverse du sens de parcours des électrons).

Il existe plusieurs types de pile à combustible, dont la classification est généralement basée sur la nature de l'électrolyte et la température de fonctionnement. Pour les applications liées au transport, deux types de pile se distinguent :

- La pile à combustible à membrane échangeuse de protons («Proton Exchange Membrane Fuel Cell» ou PEMFC)
- La pile à combustible à oxyde solide («Solid Oxide Fuel Cell» ou SOFC)

La pile à combustible PEMFC met en jeu les couples électrochimiques ( $H^+ / H_2$ ) et ( $O_2 / H_2O$ ). Les réactions à l'anode (électrode négative) et à la cathode (électrode positive) conduisent respectivement à la consommation du combustible dihydrogène et du comburant dioxygène selon les deux demi-réactions (équations 1.3 et 1.4) :



D'où une équation globale de fonctionnement (équation 1.5)



La pile à combustible SOFC met en œuvre les mêmes réactifs que la PEMFC mais l'électrolyte est dans ce cas une membrane céramique conductrice ionique. Les deux demi-réactions du fonctionnement de ce type de pile deviennent (équations 1.6 et 1.7) :



La réaction globale reste la même que pour une PEMFC (équation 1.5). Les piles de type SOFC fonctionnent dans une gamme de température bien plus élevée que celle des PEMFC, typiquement entre 650°C et 1000°C (contre une gamme de 40°C à 120°C pour les PEMFC).

Même si ces deux types de pile sont tous deux applicables au domaine des transports, la pile à combustible PEMFC est le plus souvent privilégiée à la SOFC. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce choix à l'heure actuelle [21] :

- La PEMFC s'avère être une technologie plus mature et mieux maîtrisée industriellement. Le développement de la technologie SOFC se heurte encore à des verrous en termes de matériaux et de leurs tenues en cycles thermiques et mécaniques.
- La PEMFC est capable de démarrer beaucoup plus rapidement que la SOFC. En effet, cette dernière ne peut fonctionner qu'à partir de 20 à 40 minutes après son démarrage en raison des températures de fonctionnement à atteindre, contre moins d'une minute pour la PEMFC [22].

Efficacité énergétique à 25% de la puissance nominale (%)	60
Densité de puissance massique (W/kg)	659
Densité de puissance volumique (W/L)	640
Densité de puissance nominale (mW/cm <sup>2</sup> )	845
Coût (\$/ kW électriques)	51
Température de fonctionnement (°C)	40 à 90
Tension nominale de la cellule (V)	0,5 à 0,8 pour 0,5 A.cm <sup>-2</sup>

TABLEAU 1.1 – Caractéristiques atteintes en 2013 pour un système PEMFC de 80 kW électriques appliqué au domaine automobile [23]

Dans la suite de cette étude, il sera donc question uniquement de la pile à combustible PEMFC. A titre d'exemple, les caractéristiques atteintes en 2013 pour un système PEMFC équivalent à 80 kW électriques appliqué au domaine automobile sont listées dans le Tableau 1.1. Le choix de la PEMFC ayant maintenant été expliqué, la sous-section suivante donne une description des différents éléments qui la composent.

## 1.2.2 Composants d'une pile à combustible PEMFC

Une pile à combustible de type PEMFC est composée de cellules élémentaires, elles-mêmes constituées de l'assemblage de plusieurs éléments détaillés ci-après (voir Figure 1.6).

### 1.2.2.1 L'électrolyte

Pour le cas des PEMFC, c'est une membrane polymère solide qui joue le rôle d'électrolyte. Celle-ci est réalisée le plus souvent à base de Nafion<sup>®</sup> ou de ses dérivés (Aquivion par exemple). Ce matériau est un polymère, permettant la conduction des protons H<sup>+</sup> mais pas celle des électrons. Le rôle de la membrane est également de séparer les réactifs pour éviter que la réaction globale ne se fasse directement, ce qui donnerait, le cas échéant, une réaction de type combustion sans qu'aucun électron ne soit échangé *via* le circuit extérieur, et donc sans qu'aucune énergie électrique ne puisse être récupérée. Une perméation aux gaz présents (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> pour une PEMFC) existe néanmoins, mais demeure limitée en général. Les membranes en polymère nécessitent d'être humidifiées car l'eau présente participe au transport des protons de l'anode vers la cathode [24]. Le transport de l'eau à travers la membrane résulte de deux mécanismes physiques :

- L'électrosmose de l'eau  
Par affinité électronique, les molécules d'eau sont susceptibles de se lier aux protons H<sup>+</sup> du milieu. Puisque ceux-ci circulent à travers la membrane de l'anode vers la

cathode lors du fonctionnement de la pile à combustible PEM, les molécules d'eau peuvent être entraînées dans ce mouvement, donnant naissance à un flux d'eau dans le même sens.

– La diffusion de l'eau

Un gradient de concentration en eau entre les deux électrodes entraîne la création d'un flux de diffusion de celle-ci à travers la membrane par recherche d'équilibre. L'eau étant produite par la demi-réaction électrochimique à la cathode, une concentration en eau plus importante est généralement obtenue à cette électrode comparativement à l'anode, orientant dans la plupart des cas le flux de diffusion de l'eau de la cathode vers l'anode. On notera cependant que selon les valeurs de l'humidité relative des gaz, ce flux peut changer de sens.

La membrane étant très fine, elle est également fragile mécaniquement. Un renfort en PTFE (Téflon) est alors placé en son centre pour éviter qu'elle ne se perce.

### 1.2.2.2 L'électrode

L'électrode, désignée par GDE ou «Gas Diffusion Electrode», est composée d'une couche active et d'une couche de diffusion des gaz.

#### La couche active

Elle est le siège des réactions électrochimiques de la pile. Une couche active est organisée en un réseau micro-poreux, constitué d'un ionomère qui assure la conductivité protonique, d'un support de catalyseur comme le noir de carbone (graphite poreux) qui assure la conductivité électronique, et d'un catalyseur (platine le plus souvent) déposé sous forme de nanoparticules et qui permet d'augmenter la cinétique de la réaction électrochimique. Cette structure complexe peut être observée par microscopie (Figure 1.7a). Il y a deux couches actives de part et d'autre de la membrane, l'une constituant l'anode et l'autre la cathode. Afin de réduire le coût du catalyseur tout en maintenant de bonnes propriétés catalytiques, il est possible d'utiliser à la cathode des alliages métalliques, tels que le platine-cobalt.

#### La couche de diffusion des gaz («Gas Diffusion Layer» ou GDL).

Cette couche, élaborée à partir d'un réseau micro-poreux en fibres de carbone (Figure 1.7b), possède plusieurs fonctions. Elle doit notamment assurer la diffusion des gaz vers la couche active, homogénéiser leur distribution sur celle-ci, et permettre une bonne évacuation de l'eau produite dans le cœur de pile par son caractère hydrophobe. Elle doit également posséder une bonne conductivité électronique pour ne pas perturber la circulation des électrons issus des réactions électrochimiques de la pile. A chaque électrode est associée une GDL. Il est également possible d'y accoler une couche micro-poreuse supplémentaire appelée «Micro-Porous Layer» ou MPL, qui permet d'accroître encore davantage l'homogénéité de la distribution des gaz dans le plan. Contrairement à la GDL, une MPL possède une structure proche de celle de la couche active (carbone poreux), même si elle ne possède ni ionomère, ni catalyseur.

### 1.2.2.3 La plaque bipolaire

Placer des plaques bipolaires de part et d'autre d'un Assemblage Membrane-Électrode (AME) permet d'assurer la distribution et l'écoulement des gaz à la surface de celui-ci, la conduction électronique entre deux cellules adjacentes ainsi que l'évacuation de l'eau

et le refroidissement de l'AME. En outre, cela permet de garantir la tenue mécanique de l'assemblage. Les plaques bipolaires sont donc un composant essentiel pour le bon fonctionnement de la pile. Une plaque bipolaire résulte de l'assemblage par soudure de deux demi-plaques ou tôles, entre lesquelles circule le fluide de refroidissement. Elles sont généralement réalisées en métal embouti ou en composite, et parcourues de canaux pour favoriser la circulation des fluides. La structure dent / canal qui en résulte est à l'origine d'une distribution non uniforme des gaz, que les couches de diffusion (MPL et / ou GDL) permettent de corriger en partie.

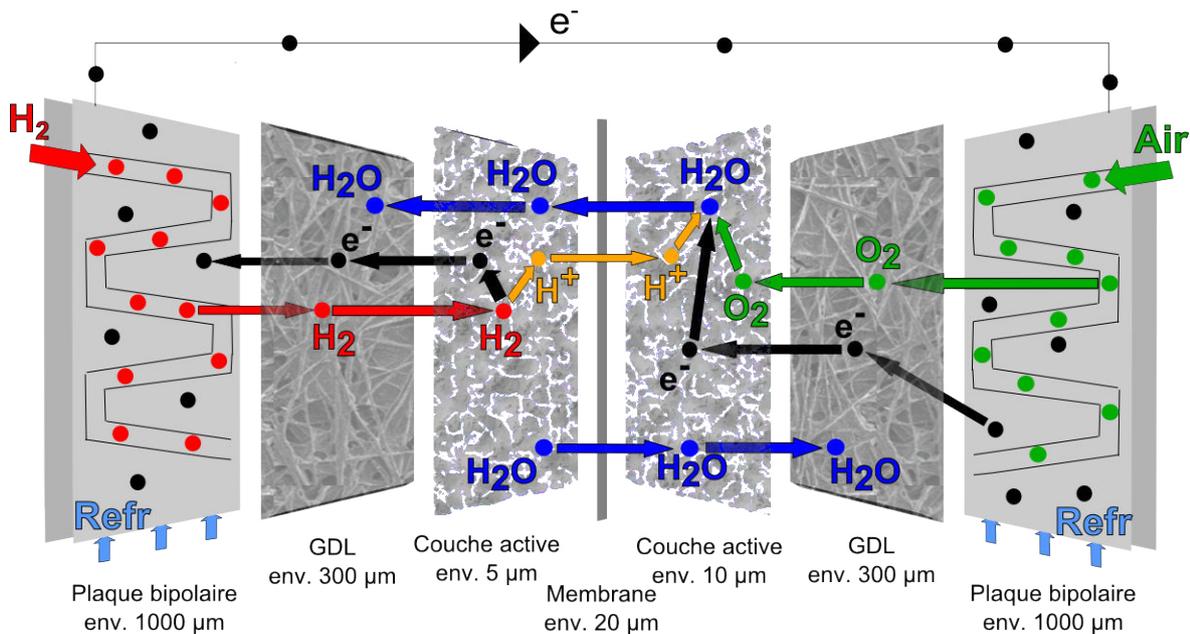


FIGURE 1.6 – Schéma illustrant le fonctionnement d'une cellule de pile à combustible PEMFC et vue en coupe de ses constituants

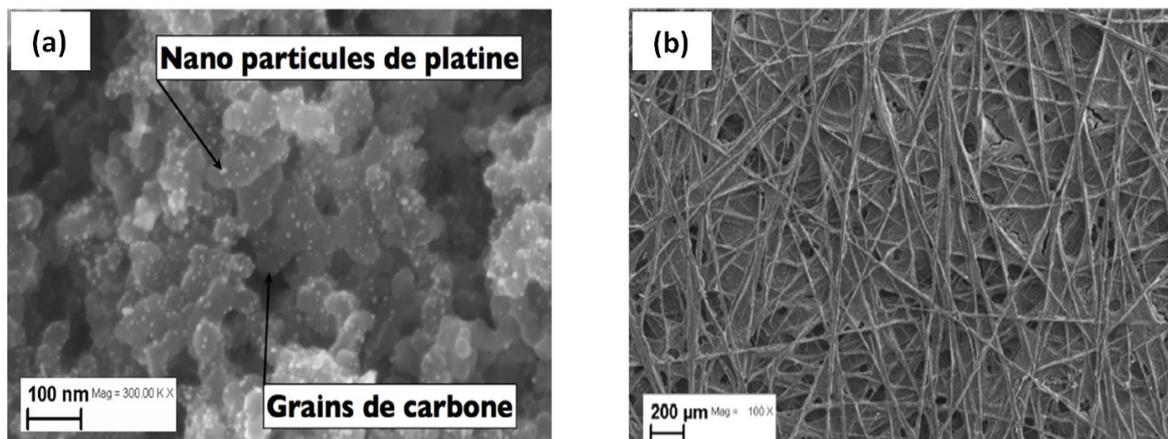


FIGURE 1.7 – (a) : Structure de la couche active (images obtenues au MEB-FEG par cryofracture) ; (b) : Structure de la GDL (images obtenues au MEB-FEG) (images tirées de [25])

L'empilement de cellules élémentaires qui forme la pile PEMFC est appelé «stack» (Figure 1.8). Les cellules y sont associées en série pour obtenir un générateur plus performant. La sous-section suivante donne quelques éléments théoriques liés au fonctionnement de la pile à combustible.



FIGURE 1.8 – Exemple de pile à combustible PEMFC assemblée en stack

### 1.2.3 Réponse électrochimique d'une pile à combustible PEMFC

Dans le cas d'une PEMFC idéale, la tension  $U$  (V) fournie par une cellule est égale à la tension réversible  $U_{rev}$  (V) à l'équilibre électrochimique, parfois appelée «Open Circuit Voltage» (OCV). Celle-ci est prédite par la loi de Nernst et la thermodynamique selon l'équation (1.8).

$$U = U_{rev} = U^o + \frac{RT}{nF} \log\left(\frac{a_{O_2}^{\frac{1}{2}} a_{H_2}}{a_{H_2O}}\right) \quad (1.8)$$

Avec :

- $U^o$  la différence de potentiel standard des deux couples considérés (V) ;
- $R$  la constante des gaz parfaits ( $J.K^{-1}$ ) ;
- $T$  la température (K) ;
- $F$  la constante de Faraday ( $C.mol^{-1}$ ) ;
- $n$  le nombre d'électrons échangés ;
- $a_j$  l'activité chimique de l'espèce  $j$  (celle-ci vaut 1 pour l'eau liquide).

Une manière répandue de représenter les performances d'un dispositif électrochimique (piles à combustible, panneaux solaires, etc.) est de tracer sa réponse en tension en fonction du courant appliqué à ses bornes. Cette courbe est appelée «courbe de polarisation» et permet une comparaison rapide entre dispositifs.

A l'équilibre ou dans le cas d'une PEMFC idéale, la courbe de polarisation serait une droite du point de vue de la thermodynamique car le potentiel réversible ne dépend pas du courant (équation (1.8)). Cependant, lors du fonctionnement réel de la pile à combustible, des pertes irréversibles se retranchent au potentiel à l'équilibre de celle-ci, diminuant ainsi ses performances. Ces pertes peuvent être classées de la façon suivante :

- Pertes par activation

L'échange de porteurs de charges ( $H^+$  et  $e^-$ ) pour les réactions (1.3) et (1.4) n'est pas instantané, même s'il est très rapide. La cinétique du transfert de charges aux interfaces pour activer la réaction est responsable d'une diminution de performance,

surtout aux faibles courants où l'effet de cette dynamique devient prépondérant. Elle est généralement appelée surtension d'activation.

– Pertes ohmiques

Une pile à combustible n'est pas parfaitement conductrice au passage de charges (électrons et protons). Elle possède une résistance globale liée à sa résistance interne et à une résistance de contacts électriques entre ses composants. Par conséquent, conformément à la loi d'Ohm, un terme proportionnel au courant est retranché au potentiel de la cellule.

– Pertes liées à la diffusion des espèces

Dans le domaine des forts courants, le fonctionnement de la pile peut être limité par l'apport des espèces vers les sites réactifs. En particulier, le phénomène limitant est le transport de l'oxygène à travers la GDL et la couche active. Cela implique que la courbe de polarisation s'écroule pour ces forts courants, l'activité de l'oxygène devenant trop faible au voisinage de l'électrode. Cette dernière contribution est généralement désignée comme surtension de concentration.

L'allure caractéristique d'une courbe de polarisation pour une pile à combustible est représentée sur la Figure 1.9, où les différentes pertes explicitées ci-dessus sont illustrées. La réponse électrochimique de la cellule n'est alors plus uniquement corrélée à son potentiel réversible mais dépend des pertes citées ci-dessus et donc du courant  $I$  débité par la pile, selon l'équation (1.9).

$$U = U_{rev} + \eta - R_{ohm}I \quad (1.9)$$

Avec :

$I$  le courant produit par la pile (A) ;

$R_{ohm}$  la résistance ohmique de la cellule (ohm) ;

$\eta$  la somme des surtensions englobant les pertes par activation et par diffusion (V) ;

$\eta \leq 0$  par convention dans cette étude.

Il convient de préciser que les surtensions d'activation  $\eta$  sont toujours présentes pour un dispositif électrochimique comme la pile à combustible. Les surtensions peuvent évoluer au cours de la durée de vie de la pile (voir section 3.1 du Chapitre 3).

Les performances d'une pile à combustible, représentées sur ces courbes de polarisation, dépendent du système qui l'entoure et des conditions de fonctionnement. La sous-section suivante présente les éléments qui composent un système PEMFC ainsi que les adaptations qu'il peut subir pour une application au domaine aéronautique.

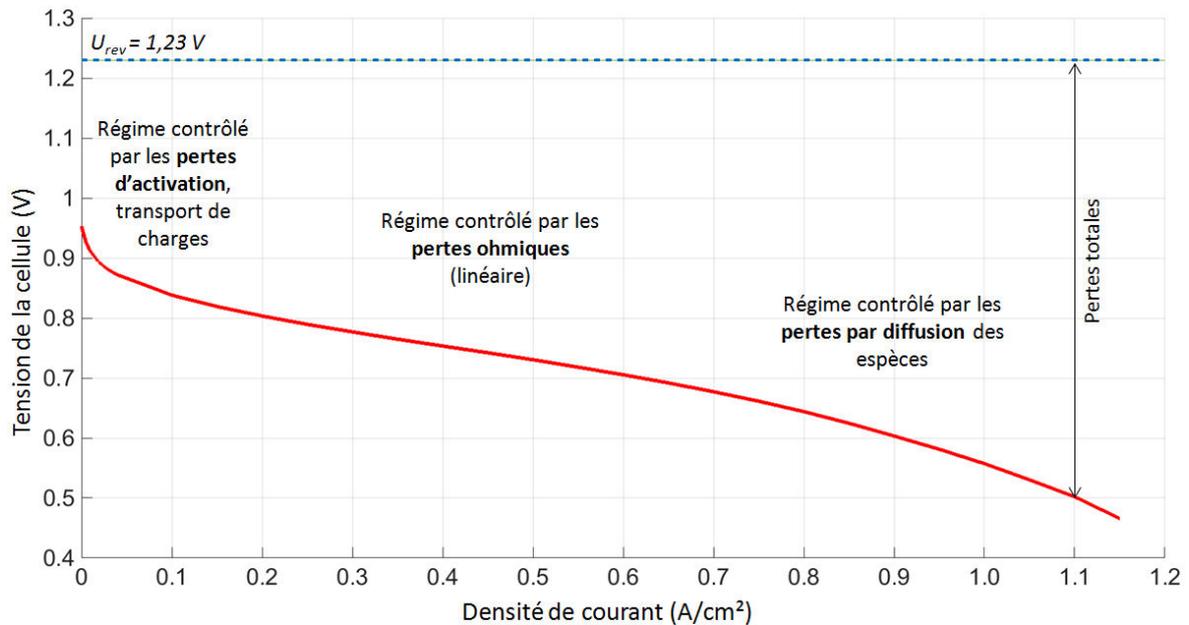


FIGURE 1.9 – Courbe de polarisation typique pour une pile à combustible PEMFC et illustration des différentes pertes rencontrées

## 1.2.4 Système PEMFC et adaptations nécessaires pour une application au domaine aéronautique

### 1.2.4.1 Éléments d'un système PEMFC

De manière générale, une pile à combustible PEMFC est entourée d'un certain nombre d'auxiliaires pour optimiser son fonctionnement. Ceux-ci peuvent être classés en fonctions comme suit (Figure 1.10) :

- Gestion de l'air (humidificateur, compresseur, stockage)
- Gestion de l'hydrogène (humidificateur, détendeur, stockage éventuel, gestion des purges)
- Gestion thermique (échangeur, pompe)
- Gestion électrique (convertisseur, interface avec une hybridation éventuelle)
- Supervision et commande de l'ensemble, diagnostic.

L'ensemble formé par la pile à combustible et ses auxiliaires est nommé «système pile à combustible». Les rôles des auxiliaires sont multiples [25]. Le Tableau 1.2 permet de donner un exemple des rôles associés aux principaux auxiliaires que l'on peut rencontrer dans un système pile à combustible. Le rendement de l'ensemble du système, qui prend en compte le rendement de chacun des auxiliaires, se situe entre 40 et 55% (alors que le rendement du cœur de pile seul peut atteindre plus de 60%). Cela est dû principalement au compresseur d'air, qui représente à lui-seul environ 80% de la consommation électrique des auxiliaires [17]. Comme mentionné dans la section 1.1.4, ces auxiliaires doivent être judicieusement dimensionnés. Un optimum doit être trouvé entre contraintes d'intégration à bord d'un avion de ligne et bon fonctionnement de la pile à combustible.

Les différentes fonctions présentées ci-dessus interagissent avec la pile à combustible et engendrent des perturbations pour celles-ci. D'une part, les différents auxiliaires possèdent tous une dynamique propre. Ils peuvent engendrer des retards de réponse dans

la régulation des conditions d'entrée de la pile, surtout en cas de variations rapides de la consigne de courant spécifiques au domaine des transports. C'est le cas en particulier pour le compresseur et la pompe du circuit de refroidissement, car le changement de vitesse de rotation des moteurs n'est pas instantané. D'autre part, le système pile à combustible est un système hautement non linéaire, c'est-à-dire que la relation qui lie la tension de la pile au courant échangé n'est pas linéaire. Cela complexifie donc la régulation du système complet. Ces effets impliquent que les conditions locales du cœur de pile (température, pression, humidité relative, etc.) varient sans cesse et ne sont pas toujours idéales pour le fonctionnement de la pile.

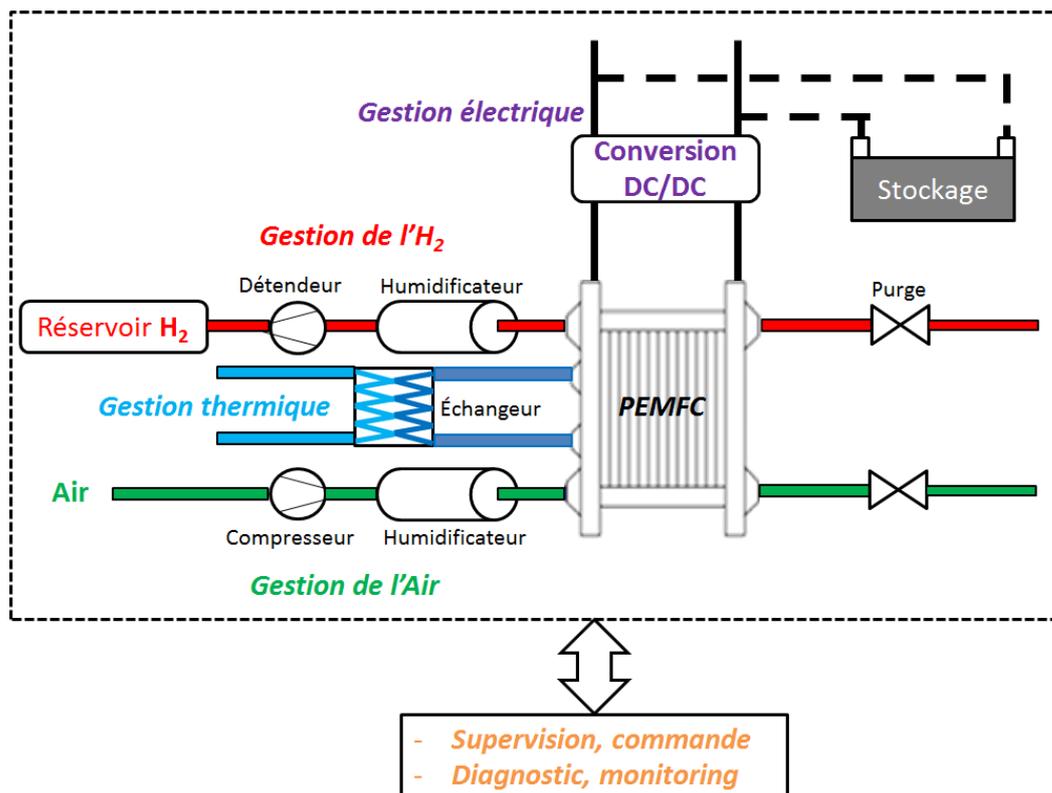


FIGURE 1.10 – Différentes fonctions de gestion des fluides et de l'énergie dans une pile à combustible, constituant le système PEMFC.

Ainsi, de par le seul fait d'intégrer la pile dans le système et son environnement, on crée des conditions plus ou moins favorables pour le bon fonctionnement de celle-ci. Cela peut donc impacter la durabilité du système complet, ce qui sera détaillé dans la section 1.4.

Fonction	Composant	Rôle
<b>Gestion de l'air</b>	Humidificateur	Augmenter l'humidité de l'air entrant pour assurer une meilleure conductivité ionique du ionomère.
	Compresseur	Réguler, en débit et en pression, l'air (ou O <sub>2</sub> pur) dans la pile pour délivrer le courant demandé.
	Vanne	Contrôler la pression cathodique.
<b>Gestion de l'hydrogène</b>	Humidificateur	Augmenter l'humidité de l'hydrogène entrant pour assurer une meilleure conductivité ionique du ionomère.
	Détendeur	Réguler, en débit et en pression, l'hydrogène dans la pile pour délivrer le courant demandé.
	Vanne	Contrôler la pression anodique, soit par purge, soit par un système de recirculation.
<b>Gestion thermique</b>	Pompe	Assurer la circulation du liquide de refroidissement suivant le régime de contrôlée afin de ne pas dérégler la gestion de l'eau.
	Radiateur / échangeur	Dissiper la chaleur.
<b>Gestion électrique</b>	Convertisseur DC/DC	Garantir une tension stable sur le bus continu de sortie de pile, car celle-ci est dépendante du courant.
	Système de stockage	Stocker l'énergie électrique produite selon les besoins et la stratégie opératoire.

TABLEAU 1.2 – Principaux auxiliaires du système PEMFC et description de leurs rôles

### 1.2.4.2 Adaptations de l'utilisation du système PEMFC pour l'aéronautique

Avant tout, il convient ici d'insister sur le fait que la pile à combustible n'est pas considérée dans cette étude comme une solution potentielle pour la propulsion d'un avion de ligne, mais bien comme un générateur pouvant fournir de l'électricité en vol et lors des phases au sol. En effet, les gammes de puissance demandées pour la propulsion concernant des vols commerciaux moyens et longs courrier (plus de 10 MW pour un Airbus A320) ne sont pas encore compatibles avec une propulsion électrique. Seuls des petits avions sans voyageurs font actuellement l'objet d'études sur la propulsion par ce biais (cf. section 1.3).

Pour qu'une pile à combustible de type PEMFC soit effectivement pertinente pour assurer une alimentation en électricité dans un avion, la multifonctionnalité de celle-ci doit être exploitée au maximum [13, 17, 26]. En effet, les contraintes de poids et de volume liées au système entourant la pile à combustible pénalisent le gain en matière de rendement de la conversion en électricité pure. Néanmoins, l'amélioration du rendement total de la conversion peut se faire par la valorisation des sous-produits issus de la réaction chimique (chaleur, eau, mais aussi air appauvri en  $O_2$ ) [13]. Ces différents sous-produits peuvent permettre de remplir d'autres fonctions à bord de l'avion, augmentant la compétitivité de cette solution par rapport à d'autres choix technologiques :

- Valorisation de l'eau

Un système pile à combustible de 100 kW utilisé dans un avion de ligne a une capacité de production d'eau entre 40 et 50 L/h [17, 27]. Cette eau peut être utilisée directement pour alimenter les sanitaires de l'avion. De plus, sous réserve d'un traitement préalable (ajout de sels minéraux et filtrage), cette eau pourrait être aussi utilisée comme eau potable pour la consommation des voyageurs (bouilloires/machines à café). Ce traitement étant toutefois plus complexe à mettre en œuvre que pour une utilisation directe dans les sanitaires, il n'est en général pas considéré dans une vision à court-terme. Dans tous les cas, la valorisation de l'eau permettrait ainsi de réduire la quantité d'eau embarquée sur un avion et la taille des réservoirs pour la stocker car l'eau produite à bord serait directement consommée au cours du vol. Cela engendrerait alors un gain sur le poids total transporté ainsi que sur la quantité de kérosène consommée [13, 21]. A titre d'illustration, certains vols longs-courrier embarquent actuellement des réserves d'eau allant jusqu'à 1700 L afin de couvrir les besoins des passagers pendant un aller et un retour car les normes d'hygiène pour l'eau dans les aéroports visités varient selon les pays [26]. L'eau produite par la pile pourrait donc éviter le transport de cette masse supplémentaire.

- Valorisation de la chaleur

La valorisation de la chaleur produite peut quant à elle être obtenue en l'utilisant pour le préchauffage des fours ou de l'eau chaude (bouilloires/machines à café). Une autre valorisation de la chaleur pourrait consister à utiliser cette énergie thermique pour le dégivrage des ailes de l'avion.

- Valorisation de l'air appauvri en  $O_2$

L'air appauvri en  $O_2$  récupéré en sortie de pile (cathode) peut être utilisé pour réaliser l'inertage du carburant de l'avion. L'inertage est un procédé qui permet d'augmenter le seuil d'inflammabilité du Jet-A pour des raisons de sécurité. A l'heure actuelle cet inertage est effectué par l'ajout d'un gaz supplémentaire (azote) dans le réservoir de kérosène. Utiliser l'air appauvri en  $O_2$  en sortie de la pile permettrait de diminuer la masse d'azote embarquée à bord de l'avion ainsi que celle du système de stockage de l'azote [27].

Qu'il y ait valorisation ou non des sous-produits de la pile à combustible, l'utilisation d'une telle technologie permettrait également de réduire considérablement le bruit lié aux avions lors de leurs déplacements au sol. En effet, l'utilisation de l'APU au sol (mode taxi) génère un bruit important, alors que celui généré par la pile est négligeable. Remplacer l'APU par un système pile à combustible pour assurer sa fonction au sol représenterait donc un gain au niveau du bruit émis.

Après avoir passé en revue le contexte aéronautique et présenté plus en détail la pile à combustible PEMFC, la partie suivante permet de dresser un état de l'art des systèmes PEMFC embarqués pour une application aéronautique.

### **1.3 État de l'art des systèmes de PEMFC embarqués pour une application aéronautique**

L'utilisation de piles à combustible embarquées pour une application aéronautique est relativement récente. Cela est en partie dû au contexte de réduction des émissions de gaz à effets de serre mais également aux progrès de la recherche dans le domaine des piles. Cette section passe en revue les principaux exemples de systèmes de pile à combustible embarqués, d'abord brièvement pour la propulsion puis pour une utilisation à bord d'avions de ligne.

#### **1.3.1 Utilisations des systèmes de PEMFC pour la propulsion d'engins aéronautiques**

Comme mentionné précédemment, la propulsion d'un avion de ligne par un système pile à combustible est pour le moment inenvisageable du fait des gammes de puissance requises. Quelques projets ont cependant vu le jour sur la propulsion d'engins aéronautiques de faible puissance, où l'électricité générée par la pile à combustible est parfois couplée à des panneaux solaires.

Le premier type d'engin dans cette catégorie correspond aux drones et plus généralement tout engin volant non destiné à transporter des personnes. Ces objets sont essentiellement destinés à la surveillance en altitude. Les principaux projets ayant émergé actuellement sont répertoriés dans le Tableau 1.3.

Parallèlement aux applications liées aux drones, d'autres projets visant à propulser des avions monoplace ou biplace ont été développés récemment. Parmi ceux-ci, les exemples listés dans le Tableau 1.4 peuvent être cités.

<b>Fabriquant / Modèle</b>	<b>Technologie de propulsion</b>	<b>Poids de la PaC (kg)</b>	<b>Puissance de la PaC (W)</b>	<b>Dates du projet</b>
Nasa, AeroVironment / PathFinder Plus	Panneaux solaires + PEMFC	–	–	2002
Protonex / Spider Lion	PEMFC (H <sub>2</sub> comprimé)	1,77	95	2005
DLR / HyFish	PEMFC (H <sub>2</sub> comprimé)	3	1000	2007
Georgia Institute of Technology / (–) [28]	PEMFC (H <sub>2</sub> comprimé)	5	500	2007
Protonex / Ion Tiger	PEMFC (H <sub>2</sub> comprimé)	1	550	2009
Horizon FCSytem / Boomerang	PEMFC (H <sub>2</sub> comprimé)	2	200	2009
Boeing / Solar Eagle	Panneaux solaires + SOFC	–	–	2013

TABLEAU 1.3 – Quelques exemples de drones propulsés à l'aide d'une Pile à Combustible (PaC)  
(données adaptées de [29])

Dates du projet	Nom du projet	Industriels	Stockage d'H <sub>2</sub> pour la PEMFC	Poids total (kg)	Puissance du système (kW)	Autres
2008	Fuel Cell Demonstrator Airplane [30]	Boeing; DAI; IntelligentEnergy;	H <sub>2</sub> comprimé à 350 bars	800	24	Biplace, système hybridé par l'ajout d'une batterie Li-ion
2009	Hydrogenius [14, 31]	University of Stuttgart; Pipistrel;	H <sub>2</sub> comprimé à 700 bars	850	72	Biplace
2009 - 2012	Antares-H <sub>2</sub> [14]	DLR; LangeAviation;	H <sub>2</sub> comprimé entre 350 et 425 bars	660	33 (55 avec hybridation)	Monoplace, système hybridé par l'ajout d'une batterie Li-ion, rendement du système jusqu'à 52 %, consommation approximative de 1 kgH <sub>2</sub> / 100 km
2012	Rapid200-FC [32]	Projet européen ENFICA-FC;	H <sub>2</sub> comprimé à 700 bars	550	20	Biplace, système hybridé par l'ajout d'une batterie Li-ion

TABLEAU 1.4 – Exemples de projets utilisant un système PEMFC pour la propulsion de petits véhicules aériens mono ou biplace.

La prochaine section se concentre sur les utilisations de systèmes PEMFC à bord d'avions de ligne, ce qui est le cadre de l'étude proposée dans ce manuscrit.

### 1.3.2 Utilisations des systèmes de PEMFC à bord d'avions de ligne

Il convient premièrement de rappeler que tout équipement embarqué à bord d'un avion de ligne doit être qualifié, c'est-à-dire passer une série de tests pour être conforme aux normes aéronautiques DO (DO-160 par exemple : «Environmental Conditions and test Procedures for Airborne Equipment»). Le système PEMFC ne déroge pas à la règle et doit respecter un certain nombre de points (effets de variations de température et d'altitude, résistance aux vibrations et aux chocs, compatibilité électromagnétique, etc.).

#### 1.3.2.1 Interrogations suscitées par l'application embarquée et influence du milieu

Comme nous l'avons vu précédemment, les auxiliaires font partie intégrante de la solution alternative incarnée par la pile à combustible, et doivent être dimensionnés judicieusement pour que le système soit le plus efficace possible pour une utilisation à bord d'un avion de ligne. L'architecture du système est fonction des choix techniques effectués lors de sa conception :

- Gestion de l'air :  
Air entrant ou O<sub>2</sub> pur stocké sous forme de bonbonnes embarquées [33] ?
- Gestion de l'hydrogène :  
Stockage ou production embarquée d'H<sub>2</sub> (reformeur) [27] ? Si stockage, sous quelle forme ?
- Gestion électrique :  
Quelle architecture électrique pour connecter la tension délivrée par la pile au réseau électrique de l'avion [34] ? Où placer la pile à combustible dans l'avion ? Faut-il hybrider le système ? Quelle forme de stockage choisir dans ce cas [35–37] ?
- Supervision :  
Comment répartir la puissance entre la pile à combustible et le dispositif de stockage éventuel [38] ? Quelle dynamique pour le fonctionnement de la pile à combustible [13, 34, 39–41] ?

La gestion d'énergie doit être orientée vers l'optimisation de la durée de vie de la pile, ce qui constitue le point clé du travail mené dans ce manuscrit.

Outre le dimensionnement du système, quelques études se sont focalisées sur l'influence que peut avoir l'environnement sur le système PEMFC (conditions de fonctionnement, milieu aéronautique).

Des travaux menés au FC-lab dans le cadre du projet européen CELINA se sont concentrés sur l'influence des températures extrêmes rencontrées en altitude sur le fonctionnement de la pile, en régime nominal ainsi que pendant les phases d'arrêts/démarrages [42].

T. Hordé et al. [43] ont mené une autre étude concernant l'impact de l'altitude sur les performances de la pile à combustible. Pour cela, trois essais expérimentaux ont eu lieu : à 200 m, 1200 m et 2200 m. Les résultats montrent une perte de performance non négligeable entre 200 m et 2200 m, mais cette perte peut être diminuée en jouant sur la stœchiométrie de l'air à la cathode. Par exemple, un gain d'environ 10 % est obtenu sur les performances de la pile en passant d'une stœchiométrie de 1,75 à 2,5. Au-delà de 2,5, l'assèchement de la membrane devient trop important et la durée de vie est alors directement impactée.

Le German Aerospace Center en coopération avec le DLR et Airbus ont, dans le cadre d'un projet national nommé ELBASYS, confirmé les conclusions de [13] par une étude indépendante montrant l'intérêt de la valorisation de l'eau et de l'air appauvri en O<sub>2</sub> en sortie de pile pour permettre à la solution de devenir compétitive [27]. Une autre équipe issue de cette même collaboration entre le DLR et Airbus s'est concentrée sur l'architecture du système pile à combustible complet et propose un dispositif optimisé pouvant être intégré dans un avion de ligne [26]. Enfin plus récemment, C. Werner et al. du German Aerospace Center ont développé une étude sur l'impact des conditions opératoires (température, pression, stœchiométrie de la cathode) sur la gestion de l'eau d'une pile à combustible placée à bord d'un avion de ligne [44]. Leur dimensionnement du système se base également sur le principe de valorisation des sous-produits de la pile à combustible. Une nouvelle architecture pour la gestion de l'air (humidificateur, compresseur) est présentée, permettant d'améliorer la gestion de l'eau au sein de la pile.

### 1.3.2.2 Exemples de projets de systèmes PEMFC embarqués pour une alimentation auxiliaire

Plusieurs projets ont vu le jour depuis 2008 concernant l'intégration de systèmes pile à combustible à bord d'avions de ligne. Les applications concernent principalement l'alimentation de dispositifs électroniques de la cabine. Certains projets visent également à remplacer totalement ou partiellement le groupe auxiliaire de puissance (APU), qui permet d'assurer certaines fonctions lorsque l'avion est au sol, d'actionner les volets sur les ailes ou encore de piloter le circuit hydraulique de secours lors du vol.

Un projet liant les industriels Airbus, Michelin ainsi que le DLR en 2008 a permis de tester en vol un système pile à combustible de 20 kW placé dans la soute d'un Airbus A320 (Figure 1.11a). Le système a fonctionné durant une heure avec succès, alimentant les différents dispositifs à la place de l'APU et produisant environ 10 litres d'eau [45]. Un autre projet associant Airbus et Parker Aerospace a débuté en 2011 et permet d'étudier l'usage d'un «système de pile à combustible multifonctionnel» de 100 kW pouvant alimenter davantage de dispositifs de cabine.

Boeing s'est associé à IHI Aerospace pour concevoir également un système pile à combustible (Figure 1.11b). Celui-ci a été intégré dans la soute d'un Boeing 737 (737-800 eco-Demonstrator) qui a volé pendant 5 heures au-dessus de Seattle en 2012. A la différence du système proposé par Airbus, le système pouvait aussi récupérer un surplus d'énergie par l'intermédiaire d'un électrolyseur.

En février 2011, le DLR a fait part de ses travaux sur l'utilisation d'un système PEMFC pour alimenter un moteur électrique couplé au train avant de leur Airbus A320 ATRA. Le système permet ainsi de déplacer l'avion au sol sans l'aide des réacteurs (mode taxi). Un tel système permettrait :

- de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> au sol de 20 % ;
- d'économiser 200 à 400 litres de kérosène par jour ;
- de réduire de 1200 h/an le temps de fonctionnement des réacteurs (et donc de participer à prolonger leur durée de vie) ;
- de supprimer le bruit au sol.

En 2012, Zodiac Aerospace en partenariat avec les équipes du CEA LITEN, a mis au point un démonstrateur de système PEMFC de 35 kW dont les performances ont été validées au sol (niveau de maturité du système TRL3 : preuve expérimentale de concept). Un projet européen nommé «Hycarus» (HYdrogenCells for AiRborne USage) a débuté en 2013 pour une durée de trois ans. Son objectif est de parvenir à faire voler un avion de

ligne comportant un système de pile à combustible placé dans l'environnement cabine (niveau de maturité du système TRL6 : prototype et démonstration dans l'environnement réel). Les principaux partenaires du projet sont Zodiac Aerospace, le CEA, Dassault Aviation, Air Liquide, l'INTA et l'ARTTIC.



FIGURE 1.11 – (a) : photo de l'Airbus A320 équipé d'un système pile à combustible; (b) : photo du système PEMFC dans la soute du Boeing 737 (haut) et de l'avion en vol (bas)

L'environnement dans lequel est placée la pile à combustible a une influence sur son fonctionnement et sa durée de vie. La section suivante décrit l'impact des conditions opératoires et des modes de fonctionnement du système PEMFC sur la durabilité de ce dernier, en conditions aéronautiques.

## 1.4 Durabilité d'un système PEMFC pour l'aéronautique

La problématique de durabilité des piles à combustible est aujourd'hui cruciale car les durées de vie peu élevées dans le domaine des transports restent un obstacle à leur essor commercial. En effet, ce point demeurait en 2013 le moins avancé par rapport aux objectifs fixés à l'horizon 2020 par le DoE (Figure 1.12). S'assurer d'une durée de vie satisfaisante de cette technologie en conditions aéronautiques est donc fondamental, et ceci constituera l'un des points centraux de cette étude.

### 1.4.1 Effets des conditions opératoires sur la durabilité du système PEMFC

Comme évoqué précédemment, le système complet dans lequel se positionne la pile à combustible possède une influence certaine sur son fonctionnement. En particulier, les auxiliaires permettent de fixer des conditions opératoires pour la pile, comme la température des gaz entrants, leur humidité relative, leur pression, ou encore les débits, qui dépendent des stœchiométries choisies pour les différents réactifs. Le Tableau 1.5 donne une vue d'ensemble des facteurs influençant les performances ou la durée de vie de la pile. Le détail des mécanismes de dégradation dans une pile à combustible sera décrit dans le Chapitre 3 de ce manuscrit.

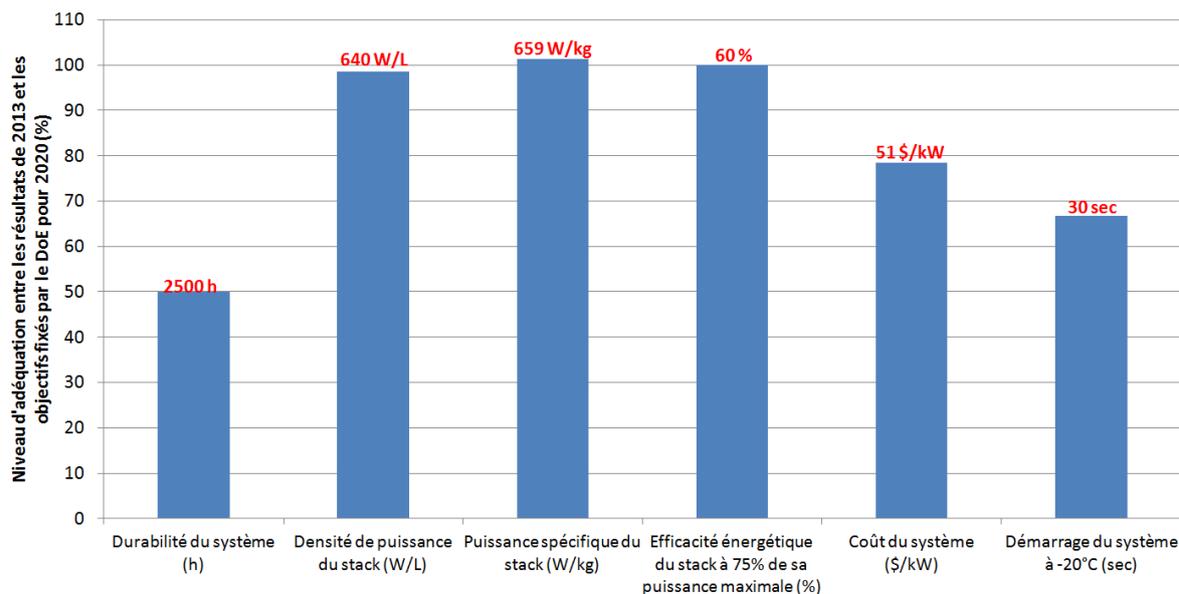


FIGURE 1.12 – État d'avancement de la recherche en 2013 sur les aspects principaux de la pile à combustible pour une application automobile, par rapport aux objectifs 2020 fixés par le DoE [23]

Dans la littérature, les conditions opératoires reconnues comme ayant le plus d'influence sur la durée de vie de la pile à combustible sont la température et l'humidité relative [46–48]. En effet, ces deux paramètres possèdent une influence majeure sur la gestion de l'eau liquide, qui est fondamentale pour la pile notamment pour le comportement de la membrane. Dans le cadre de l'application aéronautique, les contraintes imposées au système embarqué décrites précédemment impliquent souvent un fonctionnement à des valeurs d'humidité relative, de pression et de stœchiométrie inférieures à d'autres applications. En effet, la pression de la cabine est de 0,7 bar et l'humidité relative à 15 % maximum [17]. Comme indiqué dans le Tableau 1.5, la pile à combustible se situe alors dans une zone de fonctionnement où la durabilité est impactée (souvent avant les optima qui existent pour chacune des conditions). Lors de travaux préliminaires [49], une étude numérique permettant de déterminer ces tendances et optima pour les conditions opératoires a été menée, en se basant uniquement sur la dégradation du catalyseur des couches actives (Figure 1.13). Cette méthode ne permet pas de retrouver tous les mécanismes listés dans le Tableau 1.5, notamment pour les fortes humidités relatives, mais permet d'approximer ces optima (par exemple 70 °C pour la température des gaz ou encore 0,4 A.cm<sup>-2</sup> pour la densité de courant demandée par le système).

Le mode de fonctionnement imposé au système PEMFC influe aussi sur sa durabilité, ce qui est l'objet de la sous-section suivante.

Facteur	Effets d'une augmentation du facteur considéré
Température	Augmente la cinétique des réactions chimiques de fonctionnement de la pile, mais contribue à assécher la membrane [46].
Humidité relative	Une faible humidité accroît l'assèchement de la membrane et la fragilise. Mais une trop forte humidité perturbe la gestion de l'eau, favorise la création de bouchons et augmente la corrosion dans la pile [46].
Pression	Augmente les pressions partielles en réactifs et diminue l'assèchement, donc améliore les performances de la pile.
Stœchiométrie	Une sous-stœchiométrie en H <sub>2</sub> provoque une augmentation locale de potentiel, favorisant la cinétique de certains mécanismes de dégradation (cf. Chapitre 3). Pour des fortes stœchiométries, l'assèchement du cœur de pile devient prépondérant.
Courant demandé	Un fort courant implique que la pile doit fonctionner de manière intensive, ce qui impacte directement tous ses composants. Un faible courant augmente le potentiel de la pile, favorisant la cinétique de certains mécanismes de dégradation (cf. Chapitre 3).
Présence de polluants	Diminue l'efficacité du catalyseur [48, 50].

TABLEAU 1.5 – Influence des conditions opératoires (chaque facteur est relatif aux gaz entrants dans la pile) sur les performances et la durabilité de la pile à combustible

### 1.4.2 Effets des régimes de fonctionnement du système PEMFC sur sa durabilité

Les modes de fonctionnement principaux du système PEMFC peuvent être classés en différents régimes imposés à la pile à combustible :

- régime stabilisé (production de courant constante, conditions opératoires fixes)
- régime dynamique (changements de paliers de courants dans le temps, cycles, conditions opératoires fixes ou non)
- régime passif, d'attente (la pile est alimentée en gaz réactifs mais ne produit pas de courant, celle-ci est alors à sa tension maximale (OCV))
- pile à l'arrêt (courant et tension nuls aux bornes de la pile).

Si plusieurs études existent déjà dans la littérature concernant l'impact d'un régime particulier de la pile sur la durée de vie de celle-ci, peu d'entre elles se livrent à une comparaison entre différents modes de fonctionnement.

Wahdame et al. [51] ont réalisé deux tests de vieillissement (régimes stabilisé et dynamique) dans le but de les comparer. Ils observent une dégradation plus importante pour le régime stabilisé que pour le régime dynamique, tout en soulignant l'importance de la valeur moyenne du courant sur un cycle pour statuer sur le fonctionnement dynamique. Indépendamment mais de manière analogue, Liu et al. [52] ont également comparé les régimes stabilisé et dynamique. A l'inverse de Wahdame et al., ils observent que c'est ce dernier régime qui engendre la plus forte diminution de performances dans le temps (222  $\mu\text{V}/\text{h}$  en dynamique contre 155  $\mu\text{V}/\text{h}$  en stabilisé, à 0,5 A.cm<sup>-2</sup> sur 900 heures de fonctionnement).

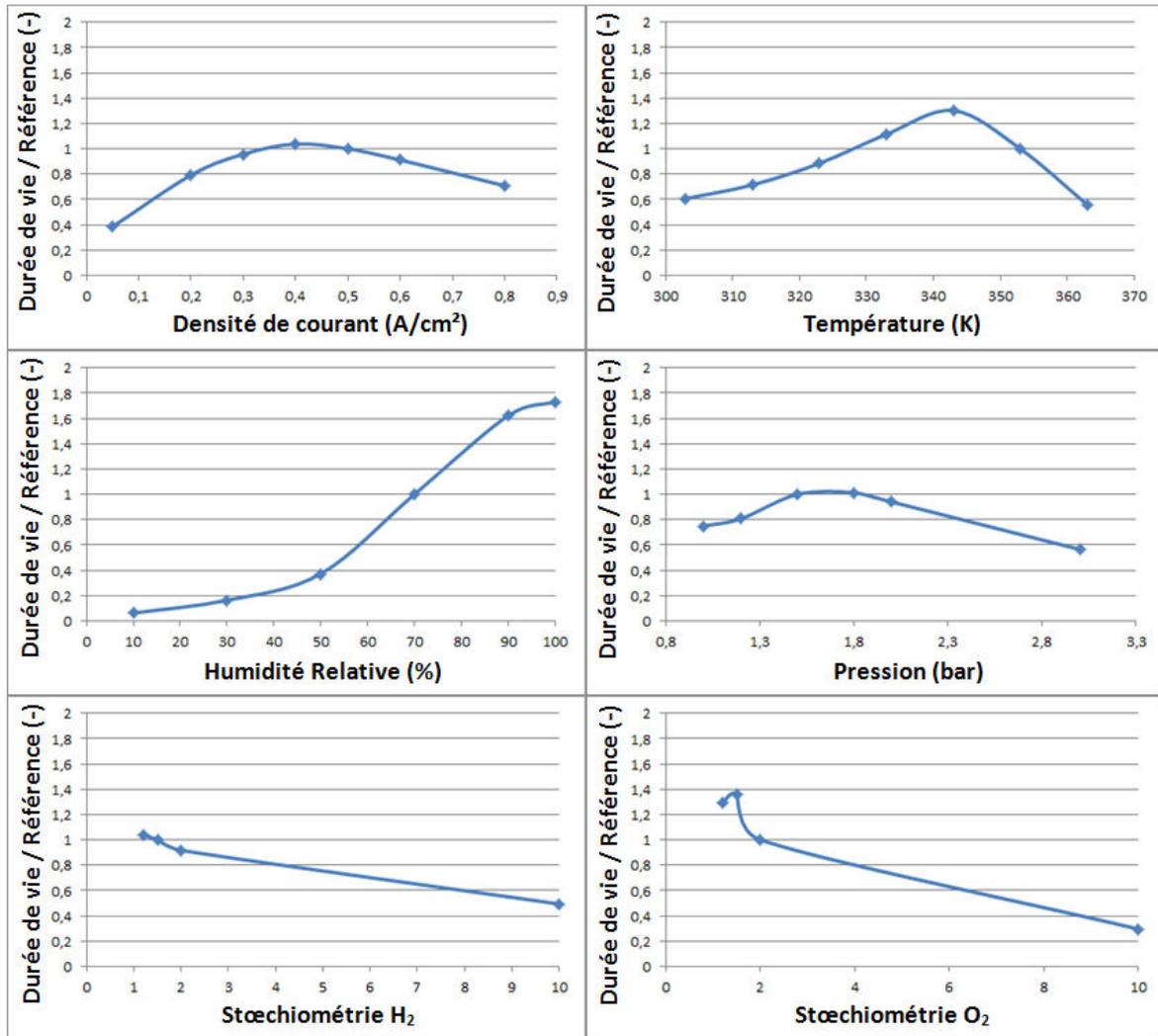


FIGURE 1.13 – Influence des conditions opératoires sur la perte de surface active de la pile à combustible. Les données sont adimensionnées de manière à observer les tendances par rapport à une durée de vie de référence (estimée dans les conditions :  $T=80^{\circ}\text{C}$ ;  $P=1.5\text{bar}$ ;  $HR=50\%$ ,  $St=1.5(a)/2.0(c)$ ) [49]

Dans [53], P. Pei et al. proposent une méthode simple et originale permettant d'évaluer la durée de vie d'une pile à combustible dans le domaine du transport, de manière expérimentale. A partir de tests menés sur un bus ayant parcouru 43 000 km équipé uniquement d'une pile à combustible ainsi que d'essais en laboratoire, les auteurs parviennent à évaluer séparément les taux de dégradation associés à chacun des modes de fonctionnement imposés à la pile. Les résultats obtenus peuvent être résumés dans le Tableau 1.6. Cependant, ces données sont purement expérimentales et la reproductibilité n'a pas été vérifiée. De plus, les essais n'ont été menés que pour un jeu de conditions opératoires fixé, or celles-ci peuvent avoir une influence non négligeable sur les résultats.

A titre illustratif, des essais parus dans [50] permettent de comparer l'impact relatif de trois des quatre régimes de fonctionnement cités précédemment par rapport à une référence avant vieillissement («Before Aging»). Cependant, les détails de chaque essai de la campagne de durabilité ne sont pas mentionnés (Figure 1.14).

Mode de fonctionnement imposé à la pile	Perte de performances (% / h ou % / cycle)
Cycles de puissance	0,0000593 % / cycle
Cycles arrêts/démarrages	0,00196 % / cycle
Nominal	0,00126 % / h
Pics de puissance	0,00147 % / h

TABLEAU 1.6 – Résultats de l'étude menée par Pei et al. [53] concernant l'impact des différents régimes de fonctionnement de la pile à combustible sur sa perte de performances.

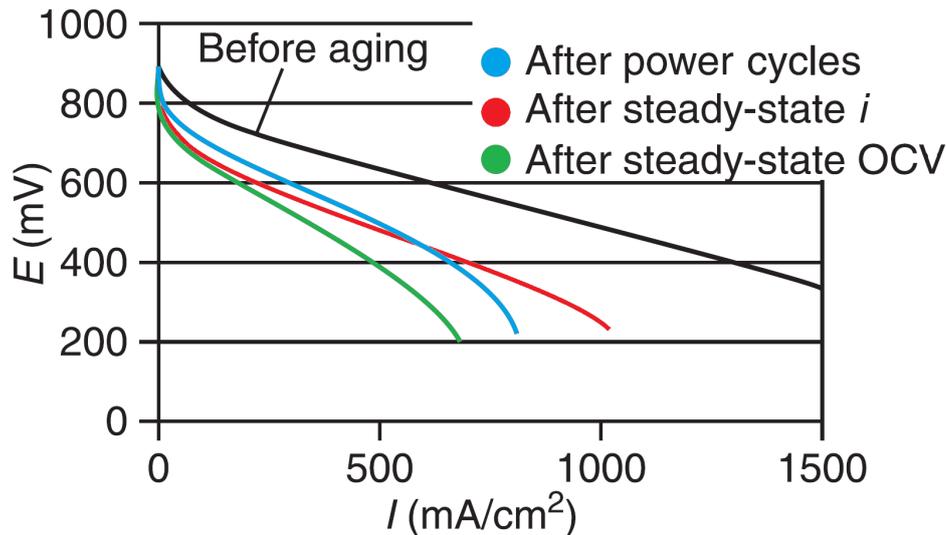


FIGURE 1.14 – Illustration de l'impact relatif de différents régimes de fonctionnement de la pile à combustible sur l'évolution de ses performances dans le temps (adapté de [50])

## 1.5 Conclusions

Les interactions entre le système PEMFC et le cœur de la pile à combustible sont complexes. Comme décrit dans les deux sous-sections précédentes, ces interactions sont tributaires des conditions opératoires ainsi que du régime de fonctionnement imposé au système. Une application au domaine des transports implique des niveaux de courant aux variations fréquentes et parfois soudaines. Le passage à un fort courant provoque une augmentation des débits en gaz réactifs, ce qui tend à assécher la membrane car, malgré l'eau produite en plus grande quantité, celle-ci est évacuée plus rapidement de l'électrode [54]. Or une membrane qui s'assèche fonctionne moins bien et tend à se dégrader plus rapidement. D'autre part, la gestion des gaz lors de l'élévation du niveau de courant ne doit pas être négligée. En effet, comme le courant produit par la pile est directement proportionnel aux débits des gaz réactifs (équations 1.10 et 1.11), si la consigne en courant est imposée par le système avant d'avoir ajusté les débits, alors des pénuries locales en gaz dans le cœur de pile se créent durant la transition. Ces pénuries locales («Fuel Starvation») augmentent temporairement mais fortement les potentiels locaux, ce qui favorise la cinétique de certains mécanismes de dégradation comme la corrosion du support carboné des couches actives (cf. Chapitre 3). A l'inverse, abaisser rapidement la demande en courant diminue l'évacuation de l'eau, ce qui peut provoquer des bouchons en sortie de pile et bloquer l'accès des gaz à certains sites réactifs du cœur de pile. La dynamique de la variation du courant a donc son importance vis-à-vis de la durabilité du

système.

$$\dot{n}_a = \frac{I n_{cell}}{2F} \frac{1}{1 - \frac{HR_a P_{sat}(T)}{100 P_a}} \quad (1.10)$$

$$\dot{n}_c = \frac{I n_{cell}}{4F} \frac{1}{1 - \frac{HR_c P_{sat}(T)}{100 P_c}} \quad (1.11)$$

Avec :

$\dot{n}_j$  le débit molaire du gaz entrant dans l'électrode  $j$  ( $\text{mol.s}^{-1}$ ,  $a$  pour anode et  $c$  pour cathode) ;

$n_{cell}$  le nombre de cellules dans le stack ;

$F$  la constante de Faraday ( $\text{C.mol}^{-1}$ ) ;

$HR_j$  l'humidité relative du gaz entrant dans l'électrode  $j$  (%) ;

$P_{sat}$  la pression de saturation (Pa) ;

$P_j$  la pression du gaz entrant dans l'électrode  $j$  (Pa).

La fiabilité de tout système embarqué dans le domaine aéronautique est un point crucial car la sécurité est un élément central pour tout avionneur. D'autre part, parvenir à estimer la durabilité d'un système PEMFC avant sa mise en service en connaissant le profil de puissance qu'il sera amené à suivre présente un fort intérêt. Les outils mis en place dans cette étude tenteront de répondre à ce besoin.

Au travers des sous-sections précédentes, l'influence de l'environnement et du régime de fonctionnement de la pile sur l'évolution de ses performances a été montrée. Pour comprendre davantage les conséquences de ces facteurs, il est important de pouvoir quantifier leurs effets sur les conditions locales du cœur de pile, qui vont à leur tour jouer sur les mécanismes de dégradation (Figure 1.15). Néanmoins, la majorité des études publiées dans la littérature faisant le lien entre le régime de fonctionnement de la pile et son vieillissement demeure à un niveau global, sans faire le lien avec les conditions locales qui jouent pourtant un rôle central. Le présent manuscrit est dédié à l'étude de ces interactions entre le système PEMFC et les conditions locales de la pile en environnement aéronautique, dans le but de comprendre leurs effets sur les mécanismes de dégradation locaux et ainsi d'améliorer la gestion des régimes de fonctionnement de la pile pour augmenter sa durée de vie.

Les différents outils développés et/ou utilisés pour permettre d'accéder aux conditions locales du cœur de pile sont présentés dans le chapitre suivant. En particulier, la construction du modèle développé puis utilisé dans l'étude est décrite en détail, sans considération liée au vieillissement de la pile dans un premier temps.

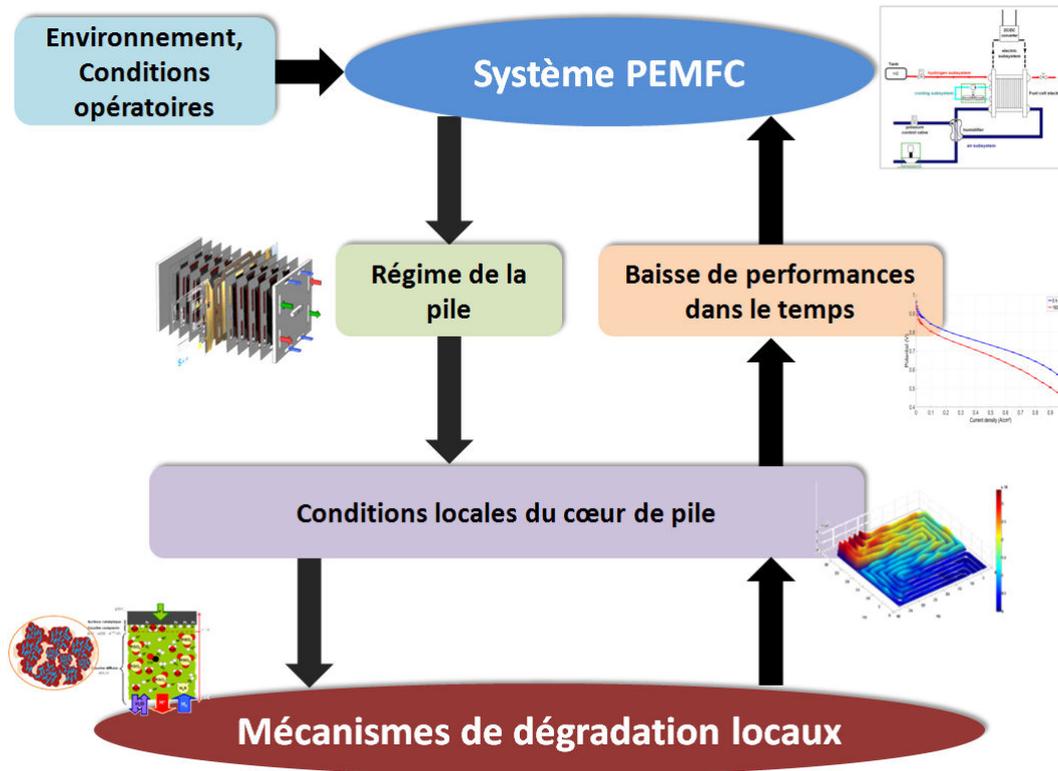


FIGURE 1.15 – Illustration des mécanismes d’interactions pouvant avoir lieu entre le système pile à combustible et le cœur de pile dans l’étude du vieillissement de cette dernière



# Chapitre 2

## Exploration du cœur de pile : accès aux conditions locales

### Sommaire

---

<b>2.1 Hétérogénéités des conditions locales du cœur de pile</b> . . . . .	<b>35</b>
2.1.1 Origines des hétérogénéités rencontrées dans le cœur de pile . . . . .	35
2.1.2 Impact des hétérogénéités sur le fonctionnement de la pile . . . . .	37
<b>2.2 Outils permettant de mesurer la répartition des conditions locales</b> . . . . .	<b>37</b>
2.2.1 État de l'art sur les techniques de mesures locales . . . . .	37
2.2.2 Méthode retenue dans cette étude : circuit électronique imprimé . . . . .	42
<b>2.3 Modélisation de la répartition des conditions locales</b> . . . . .	<b>45</b>
2.3.1 État de l'art sur les modèles permettant de simuler les distributions locales en régime dynamique . . . . .	46
2.3.2 Description du modèle de PEMFC utilisé dans cette étude . . . . .	48
2.3.3 Améliorations du modèle et prise en compte de l'influence de la géométrie réelle . . . . .	59
<b>2.4 Validation du modèle développé et exploitation pour améliorer la compréhension des mécanismes locaux</b> . . . . .	<b>65</b>
2.4.1 Présentation du test réalisé . . . . .	65
2.4.2 Ajustement de paramètres du modèle sur ce test . . . . .	66
2.4.3 Validation du modèle PS++ et exploitation . . . . .	70
<b>2.5 Conclusions</b> . . . . .	<b>78</b>

---

Comme introduit au chapitre précédent, les conditions locales du cœur de pile (température, pressions partielles, humidités relatives, etc.) et leurs influences représentent l'élément central pour comprendre les interactions existant entre le système PEMFC et les mécanismes de dégradation locaux. Dans un premier temps, il est donc fondamental de parvenir à les mesurer directement ou indirectement pour savoir comment celles-ci se répartissent sur la surface de la cellule. Ceci est d'autant plus important que ces conditions locales ne sont *a priori* pas homogènes, comme cela sera expliqué dans la section 2.1.

A première vue, il est délicat d'observer ce qui se passe à l'intérieur d'une pile à combustible, car le stack doit être absolument étanche. L'introduction de capteurs *in-situ* permettant des mesures locales est rendue très difficile à cause du risque de fuite d'hydrogène et des petites dimensions des différents composants (quelques micromètres d'épaisseur pour les couches actives par exemple). De plus, la mesure doit être la moins invasive possible, afin de ne pas perturber ce que l'on cherche à mesurer ni le fonctionnement de la pile. L'état de l'art des solutions expérimentales existantes permettant d'accéder à ces conditions locales sera détaillé dans la section 2.2, puis la solution retenue dans cette étude sera présentée.

La simulation numérique, *via* des modèles dédiés, est une alternative aux difficultés évoquées ci-dessus, tant sur la faisabilité de l'implémentation que sur les coûts liés aux essais. Cependant, la confrontation à des mesures est nécessaire pour s'assurer de la validité des conclusions tirées de la simulation. Un état de l'art sur les modèles développés dans la littérature et capables de simuler les distributions des conditions locales du cœur de pile sera réalisé dans la section 2.3 de ce chapitre, avant de présenter l'outil numérique exploité pour cette étude.

## 2.1 Hétérogénéités des conditions locales du cœur de pile

### 2.1.1 Origines des hétérogénéités rencontrées dans le cœur de pile

Dans une pile à combustible, les conditions du cœur de pile sont par nature non-homogènes du fait de la distribution des gaz réactifs, de l'évacuation des produits de réaction, du refroidissement et de la collecte du courant.

#### 2.1.1.1 Hétérogénéités des fractions molaires

Tout d'abord, les gaz réactifs (dihydrogène, dioxygène) sont consommés durant leurs parcours le long des canaux des plaques bipolaires. Un gradient de concentrations apparaît donc : les gaz réactifs ont une fraction molaire plus élevée à leur entrée qu'à leur sortie de la pile. Lorsque la pile est alimentée en air humide à la cathode, le mélange des gaz à cette électrode est composé des espèces  $O_2$ ,  $N_2$  et  $H_2O$ . La proportion d' $O_2$  n'étant que de 21 % dans l'air, les hétérogénéités de la fraction molaire du réactif le long des canaux sont particulièrement marquées à la cathode. A l'anode, ces hétérogénéités dues à la consommation des réactifs sont moins significatives mais la composition du mélange gazeux change entre l'entrée et la sortie, puisque l'azote qui traverse la membrane par perméation vient s'ajouter à la composition initiale ( $H_2 / H_2O$ ). Cela influence également les répartitions de la fraction molaire. Comme le mélange en sortie d'anode est généralement encore riche en hydrogène, une boucle de recirculation peut être mise en place pour valoriser la quantité restante. Néanmoins, l'azote peut s'accumuler dans l'électrode, diminuant l'accessibilité de l'hydrogène aux sites réactifs. On parle de stratification de l'azote. Afin de diminuer les teneurs de ce gaz dans le mélange anodique, des purges

peuvent être instaurées. Certaines stratégies de commande pour la gestion de l'hydrogène consistent par exemple à délivrer la quantité d'hydrogène adéquate en entrée pour s'assurer que celui-ci soit entièrement consommé avant sa sortie de la pile (fonctionnement en "Dead-end"), afin d'éviter la gestion de la recirculation du gaz ou bien son évacuation du système (purge ou brûleur) [55, 56]. Dans tous les cas, les fractions molaires dépendent des coefficients stœchiométriques. Du fait de ce gradient de concentration, les demi-réactions d'oxydoréduction ne sont pas distribuées de manière homogène sur la surface de la cellule. Par conséquent, la densité de courant locale est directement impactée par la répartition des gaz réactifs sur la surface de l'AME et devient hétérogène. Il est important de souligner que la distribution de la densité de courant dépend également des conditions opératoires et du circuit de refroidissement.

### 2.1.1.2 Hétérogénéités de la répartition en eau

La distribution de la vapeur d'eau dans la pile est aussi hétérogène. En effet, comme la réaction électrochimique produit de l'eau et qu'elle n'a pas lieu de manière homogène, la fraction molaire de vapeur d'eau dans la pile n'est pas identique entre l'entrée et la sortie. Cette production d'eau s'ajoute à l'eau transportée par les gaz entrants préalablement humidifiés. Au fur et à mesure du parcours le long des canaux, le mélange gazeux se charge donc en vapeur d'eau, et la teneur en eau augmente. De plus, des échanges d'eau à travers la membrane entre les électrodes peuvent avoir lieu, jouant sur les distributions. Le transport de l'eau à travers la membrane est complexe et résulte de deux mécanismes physiques : l'électroosmose et la diffusion de l'eau (cf. Chapitre 1). La thermique a également son importance car elle modifie la répartition de la fraction molaire de vapeur d'eau (cf. paragraphe suivant). La distribution de l'humidité relative est donc hétérogène à l'anode et à la cathode, et cela a un impact sur la conductivité locale de la membrane ainsi que sur l'accessibilité des gaz aux sites catalytiques.

### 2.1.1.3 Hétérogénéités thermiques

Les hétérogénéités de la distribution de la densité de courant ont un impact direct sur la chaleur produite par les processus électrochimiques à la surface de l'AME et dans le stack. La température peut donc être localement plus élevée, conduisant à l'existence de points chauds et de zones plus froides.

La géométrie des plaques bipolaires a également un impact très fort sur ces hétérogénéités. D'une part, le fluide utilisé pour le refroidissement de chaque cellule circule à l'intérieur des plaques bipolaires et se réchauffe au fur et à mesure de son parcours. L'échange thermique est donc moins efficace en sortie du circuit de refroidissement qu'en entrée, car l'écart de température entre les deux sources est diminué. Ainsi, la température du cœur de pile présente un gradient entre l'entrée et la sortie du circuit de refroidissement, amplifiant les hétérogénéités. D'autre part, la forme des canaux d'alimentation des gaz (canaux droits, en serpentins, ondulés, etc.) modifie l'hydrodynamique de l'écoulement des gaz réactifs et du fluide caloporteur, et par conséquent la distribution des températures à la surface des cellules du stack [57]. En d'autres termes, la répartition du fluide de refroidissement peut augmenter les hétérogénéités existantes liées à l'évacuation de la chaleur produite par les réactions. Les choix de conception des canaux de distribution des gaz réactifs (gaz alimentés en co-flux ou en contre-flux) ont aussi une influence directe sur ces hétérogénéités.

Enfin, une distribution de température non-homogène a un effet indirect sur la distribution de courant, ces deux grandeurs étant intimement liées. En effet, un point chaud

local peut diminuer la teneur en eau de la membrane et donc la conductivité protonique à travers celle-ci, conduisant à une densité de courant plus faible.

Toutes ces hétérogénéités des conditions locales présentées plus haut ont un impact sur la distribution de la densité de courant. Sa répartition est une image de leurs évolutions le long de la surface de la cellule. Ces hétérogénéités du cœur de pile vont avoir des répercussions sur le fonctionnement global de la pile comme décrit dans la sous-section suivante.

### **2.1.2 Impact des hétérogénéités sur le fonctionnement de la pile**

Comme expliqué dans la sous-section précédente, le cœur de pile fonctionne de manière hétérogène. Cela signifie que certaines zones sont sur-exploitées et que d'autres sont moins sollicitées.

Pour des conditions opératoires «normales», c'est-à-dire pour lesquelles les gaz entrent dans la cellule de la pile à combustible avec une humidité suffisante pour permettre à la membrane de remplir efficacement son rôle grâce à une conductivité protonique élevée, c'est la fraction molaire en dioxygène qui impose la répartition de la densité de courant [58]. Les densités de courant les plus élevées sont alors localisées près de l'entrée air, alors que la zone près de la sortie air est moins sollicitée. Or, une densité de courant locale importante peut induire un vieillissement accéléré de l'AME. Dans ces conditions, il est donc probable que la zone proche de l'entrée air se dégrade plus rapidement que la sortie air lors d'un fonctionnement prolongé [59].

Les hétérogénéités de température peuvent quant à elles provoquer l'apparition de points chauds locaux, dont l'amplitude peut s'élever jusqu'à 10 °C (pour un gradient de température entrée/sortie de 3 °C seulement). La présence d'un point chaud a pour principale conséquence une diminution locale de la teneur en eau de la membrane, ce qui diminue la densité de courant locale et modifie les répartitions à l'échelle de la cellule. La diminution de la teneur en eau fragilise en outre la membrane car les chaînes polymères se rétractent. Cela augmente les contraintes sur la membrane, pouvant rendre la zone préférentielle pour l'apparition d'une faiblesse mécanique au cours du temps voire de trous («pin-holes») [47, 60]. Des cycles répétés sur l'humidité relative des gaz, alternant un fonctionnement sec et humide, sont ainsi très dommageables pour la membrane car celle-ci gonfle et se rétracte à répétition [61–63]. Les températures locales élevées augmentent également la cinétique des réactions de dégradation (cf. Chapitre 3).

## **2.2 Outils permettant de mesurer la répartition des conditions locales**

### **2.2.1 État de l'art sur les techniques de mesures locales**

Comme évoqué en introduction de ce chapitre, il est délicat d'accéder expérimentalement à la répartition des conditions locales dans le cœur de pile. De plus le dispositif doit être aussi non-intrusif que possible et ne pas perturber le fonctionnement de la pile à combustible.

### 2.2.1.1 Cellule segmentée

La méthode de mesure la plus répandue dans la littérature est l'utilisation d'une cellule segmentée [64]. Ce dispositif consiste le plus souvent en une modification d'une plaque bipolaire pour y inclure des capteurs à sa surface selon un maillage prédéfini. Une cellule segmentée peut également être obtenue en remplaçant une des deux plaques monopolaires par une plaque instrumentée où sont gravés les canaux de distribution des gaz. Deux familles de capteurs sont le plus souvent utilisées :

- Réseau de résistances

La mesure du potentiel aux bornes de chaque maille permet, connaissant les valeurs des résistances, de retrouver la densité de courant pour chacune de ces mailles. On obtient alors une cartographie 2D de la production de courant pour la cellule étudiée.

- Réseau de sondes à effet Hall

Chaque maille du réseau est composée de bobines couplées. La mesure de la tension induite dans une de ces bobines dépend du champ magnétique local, qui dépend lui-même de la densité de courant de la maille à mesurer (cf. section 2.2.2).

Si la technique de la cellule segmentée est invasive, son influence sur le fonctionnement de la pile demeure faible. Cependant, celle-ci n'est pas aisément implémentable sur un stack existant car cela nécessite une modification d'un de ses éléments. Cleghorn et al. [65], en 1998, semblent être les premiers à avoir utilisé cette technique de mesure. Dans leur test, c'est la plaque monopolaire anodique qui est instrumentée. Celle-ci, jouant le rôle de collecteur de courant, possède sept canaux à sa surface avec une résolution de 18 mailles de 4,4 cm<sup>2</sup> chacune. Malgré cette résolution spatiale réduite, les auteurs parviennent à observer l'impact du débit d'air entrant et de l'humidité relative sur la distribution de performances par segment. Mennola et al. [66] ont adopté une approche similaire, utilisant une plaque monopolaire cathodique instrumentée mais avec une meilleure résolution spatiale (48 segments). Brett et al. [67] ont procédé à des cartographies de résistances et densités de courant locales en se servant d'une plaque monopolaire cathodique parcourue d'un seul canal. Les auteurs ont obtenu une bonne correspondance entre ces mesures et les résultats d'un modèle numérique développé en parallèle. Maranzana et al. [68] ont utilisé une cellule segmentée de 20 segments successifs et isolés les uns des autres, permettant ainsi aux auteurs de mesurer les densités de courant et températures locales le long des canaux. En particulier, les résultats de l'étude montrent la forte corrélation qui existe entre la température et la densité de courant, qui dépendent tous deux fortement de la gestion de l'eau dans la pile. Hwnag et al. [69] ont équipé leur plaque bipolaire cathodique de sondes à effet Hall, réparties en 16 segments (4x4). En particulier, les auteurs appliquent ce dispositif pour comparer l'effet de plusieurs niveaux de sollicitation sur la répartition du courant, montrant que plus le courant demandé est fort et plus les hétérogénéités locales sont marquées. Alaefour et al. [70] ont utilisé l'association d'une plaque bipolaire segmentée et d'une plaque collectrice de courant segmentée, avec une résolution spatiale de 16 segments. En particulier, les auteurs se sont servis de ce montage pour évaluer expérimentalement l'effet de l'orientation de l'alimentation des gaz (co-flux, contre-flux et flux croisés) sur la répartition de la densité de courant. Une analyse de l'effet des conditions opératoires sur cette distribution a également été menée. Plus récemment, Reshetenko et al. [71] ont poursuivi les travaux entamés par Cleghorn et al. en reprenant la même technologie de cellule segmentée. Deux essais ont été réalisés au cours de leur étude pour statuer sur l'effet du nombre de canaux (6 ou 10 canaux, design serpentins) sur la distribution des conditions locales. Les auteurs concluent que la

solution à 10 canaux permet d'obtenir les meilleures performances, notamment grâce à une meilleure homogénéité surfacique. Le DLR a développé depuis 2007 un dispositif de cellule segmentée [72] qui a été utilisé dans plusieurs études, permettant notamment de quantifier l'influence de la température ou de la charge sur la répartition de la densité de courant locale [73], ainsi que d'aider à optimiser des stratégies de démarrages rapides à froid de la pile à combustible [74].

### 2.2.1.2 Magnéto-tomographie

Une autre technique pouvant être utilisée pour mesurer les conditions locales du cœur de pile s'appelle la «magnéto-tomographie». Celle-ci consiste à placer des capteurs magnétiques autour du stack en fonctionnement et à mesurer le champ magnétique créé par la pile à combustible. Par l'intermédiaire de la loi de Biot et Savart, on peut donc en déduire la densité de courant à l'intérieur de la pile. Cette technique offre l'avantage d'une mesure parfaitement non-invasive. Néanmoins, son utilisation requiert un large espace autour du stack pour le positionnement des capteurs. De plus, déduire la densité de courant à partir de la mesure du champ magnétique implique la résolution d'un problème inverse, ce qui peut demander un temps de calcul considérable. Hauer et al. [75] semblent avoir été les premiers à mettre au point une mesure utilisant ce dispositif, en 2005. Les auteurs ont mené une étude complète pour élaborer la technique puis l'ont appliqué avec succès pour mesurer la distribution de densité de courant pour une seule cellule. Ils ont également analysé l'influence d'une augmentation du débit d'air sur la répartition de la densité de courant et comparé un fonctionnement en air avec un fonctionnement en oxygène pur. Récemment, Le Ny et al. [76] ont surpassé les travaux de Hauer et al. en développant un banc de mesure nécessitant beaucoup moins de capteurs magnétiques pour remonter à la densité de courant locale sur un stack. Les auteurs ont comparé leurs mesures par magnéto-tomographie avec des mesures *in-situ* (carte S++<sup>®</sup>, cf. paragraphe suivant), montrant une bonne adéquation entre les deux techniques. Parallèlement à ces études, le CEA a développé une technique de mesure du champ magnétique existant à l'intérieur du stack et non pas à l'extérieur comme pour les travaux ci-dessus, basée sur l'utilisation de composants AMR («Anisotropic Magneto Resistivity») [25, 77, 78]. Un banc de test et des composants dédiés rendent possible l'introduction de sondes de mesure de champ magnétique dans le stack bi-cellules, permettant ainsi d'en déduire la distribution locale de la densité de courant. Un champ de compensation est ajouté pour prendre en compte l'effet de la température sur la mesure.

### 2.2.1.3 Carte électronique insérée dans le stack

L'insertion d'une carte électronique avec circuits imprimés dans le stack est une alternative aux deux solutions présentées précédemment, qui ne nécessite pas de modifier des composants du stack ou un large espace autour de la pile à combustible. Afin de remonter à la mesure de la densité de courant, cette carte électronique peut être munie soit de résistances (même principe de mesure que pour la cellule segmentée), soit de sondes à effet Hall (mesure du champ magnétique induit par le courant local qui circule dans la maille). En 1998, Stumper et al. [79] ont élaboré, entre autres, une carte électronique parcourue par un réseau de 121 résistances (11x11). Cette carte est placée entre une des plaques monopolaires et la plaque collectrice de courant associée. Une étude concernant l'influence des polluants (CO) sur la distribution de la densité de courant a ainsi pu être menée par les auteurs grâce à ce dispositif. Sun et al. [80] ont exploité une idée complètement différente afin de mesurer la densité de courant locale. En effet, les auteurs ont

instrumenté un joint d'étanchéité d'une plaque bipolaire de leur stack en le prolongeant par 23 bandelettes électroniques pénétrant dans le cœur de pile et parcourant chaque canal de la plaque cathodique. La faisabilité de cette technique a été démontrée et cette dernière permet de visualiser l'évolution de la densité de courant en une dimension. L'effet de quelques conditions opératoires sur la répartition a été également étudié dans cet article. Sun et al. [81] ont ensuite poursuivi leurs travaux à partir du même dispositif expérimental pour analyser l'effet d'une sollicitation dynamique sur la distribution de la densité de courant locale. Schulze et al. [72] ont certes évalué la technique de mesure par cellule segmentée, mais également par l'intermédiaire d'une carte électronique avec circuits imprimés insérée dans le stack. Selon les auteurs, cette dernière technique permet d'obtenir de meilleurs résultats. La carte électronique utilisée dans ces travaux, parcourue de capteurs à effet Hall, est appliquée pour étudier l'influence de différentes géométries de plaques bipolaires et orientations des écoulements sur la distribution locale du courant. Geske et al. [82] ont développé dans leurs travaux une carte électronique parcourue de 112 résistances. Les auteurs l'ont ensuite intégrée dans un stack de 5 cellules de 200 cm<sup>2</sup> pour observer l'influence d'arrêts/démarrages et d'appels de puissance sur la répartition de la densité de courant. Une entreprise allemande, S++<sup>©</sup> Simulation Services [83], s'est lancée depuis 2008 dans la commercialisation de cartes électroniques avec circuits imprimés dédiées à l'instrumentation de piles à combustible. Trois gammes de produits sont déclinées, dont les deux principales reposent sur les utilisations d'un réseau de résistances («Current Scan Shunt», licence du DLR) et de capteurs à effet Hall («Current Scan Lin»). Plusieurs travaux indépendants accessibles dans la littérature ont déjà utilisé des produits de l'entreprise S++<sup>©</sup> pour accéder aux conditions locales (densité de courant et température) dans un stack. Par exemple, Fink et al. [84] ainsi que Lobato et al. [85, 86] se sont servis de cartes S++<sup>©</sup> pour des essais en stack afin de comparer les mesures avec les prédictions de modèles numériques fluidiques 3D développés en parallèle. Comme beaucoup d'autres études dans la littérature, ils ont notamment analysé les conséquences des choix de conception des plaques bipolaires sur les répartitions de densité de courant et de température. Dans des travaux précédents réalisés conjointement avec Jabbour et al. [87], une carte S++<sup>©</sup> est employée pour quantifier les effets d'une structuration de la GDL (juxtaposition de deux GDL de natures différentes) sur les performances de la pile à combustible ainsi que sur la répartition des conditions locales. Une amélioration de la densité de courant locale dans la zone près de l'entrée air de la cellule avec la GDL structurée par rapport à une GDL uniforme y est démontrée en conditions asséchantes. La technologie développée par l'entreprise S++<sup>©</sup> a donc déjà été appliquée à plusieurs études et a démontré sa capacité à capturer le comportement local du cœur de pile, grâce aux mesures de densité de courant et de température. De plus, c'est une des seules entreprises au monde à commercialiser ce type de produit. C'est pour ces raisons que la carte électronique avec circuits imprimés utilisant des capteurs à effet Hall développée par S++<sup>©</sup> a été retenue pour observer et quantifier les hétérogénéités à la surface d'une cellule de pile à combustible dans ce travail. Le descriptif détaillé de la technologie mise en place par S++<sup>©</sup> est exposé dans la sous-section suivante de ce manuscrit.

A titre d'illustration, certaines techniques de mesure évoquées dans cet état de l'art sont représentées sur la Figure 2.1.

#### 2.2.1.4 Autres techniques de mesures

Si les exemples précédents de techniques expérimentales *in-situ* ne permettent que d'accéder à la densité de courant et/ou la température, d'autres études ont été dévelop-

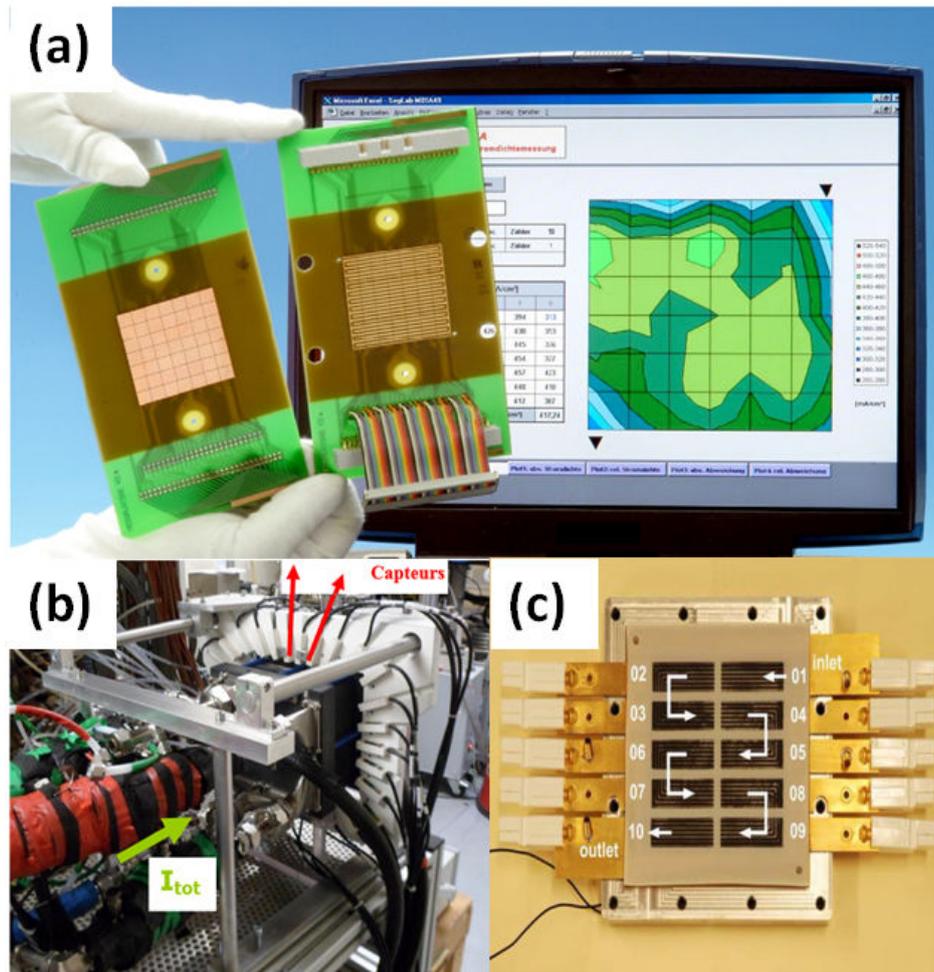


FIGURE 2.1 – Illustration de techniques de mesures *in-situ* permettant d’accéder à la densité de courant locale. (a) : carte électronique (à gauche) et cellule segmentée (à droite) développées par Schulze et al. [72] ; (b) : Dispositif de mesure du champ magnétique autour du stack utilisé par Le Ny et al. [88] ; (c) : cellule segmentée mise au point par Reshетенko et al. [71]

pées pour tenter de mesurer d’autres conditions locales du cœur de pile. En 2009, Hinds et al. [89] ont équipé une plaque bipolaire de mini-capteurs de température et d’humidité relative (HR), pour une seule cellule. Les capteurs d’humidité sont constitués d’un polymère sensible aux variations de  $\pm 1.8\%$  HR, mais ils ne permettent pas de statuer sur la présence d’eau liquide. Les auteurs démontrent la validité du dispositif, lequel permet notamment d’observer une forte augmentation de l’humidité relative le long des canaux de la plaque anodique principalement liée à la diffusion de l’eau à travers la membrane de la cathode vers l’anode. Plus récemment, David et al. [90] ont mis au point un dispositif utilisant des réseaux à fibres de Bragg pour mesurer l’humidité relative locale. Les auteurs comparent d’ailleurs la pertinence des résultats obtenus par cette technique avec ceux obtenus pour des capteurs analogues à ceux utilisés par Hinds et al. Le dispositif développé permet entre autres d’observer l’impact des flux d’eau à travers la membrane sur l’évolution de l’humidité relative locale. Une discussion est aussi menée sur le positionnement des capteurs (dans les canaux ou sur les dents). Sur un autre thème, Rachidi [91] a mis au point dans ses travaux de thèse une technique de mesure du potentiel local dans une cellule dédiée en insérant des micro-fils de tungstène recouverts d’une pellicule dorée. Une approche est développée afin d’en déduire des distributions de densités de

courant locales, et l'étude de l'influence de quelques conditions opératoires sur celles-ci est effectuée par l'auteur.

Enfin, d'autres moyens d'observer des phénomènes ayant lieu dans le cœur de pile consistent à utiliser des matériaux transparents [68] ou encore de l'imagerie neutronique [92], en particulier pour observer les zones où de l'eau liquide se forme.

La sous-section suivante revient sur le choix de la carte S++<sup>®</sup> dans le cadre de cette étude et détaille le fonctionnement de ce dispositif ainsi que ses principales caractéristiques.

## 2.2.2 Méthode retenue dans cette étude : circuit électronique imprimé

Comme évoqué précédemment, la carte S++<sup>®</sup> utilisée dans cette étude fait partie de la gamme «Current Scan Lin» développée par l'entreprise S++<sup>®</sup> Simulation Services. Elle consiste en une carte électronique dorée en surface et segmentée en plusieurs mailles, chacune d'entre elles étant dotée d'un capteur à effet Hall. Le fonctionnement de ce type de capteur est décrit en détail dans l'Annexe A.1 de ce document.

### 2.2.2.1 Caractéristiques techniques de la carte S++<sup>®</sup>

La carte S++<sup>®</sup> utilisée dans le cadre de ces travaux a une surface de 220 cm<sup>2</sup> pour être conforme avec celle des AME étudiés. Elle mesure 3,5 mm d'épaisseur. Elle est divisée en 20x24 segments, qui participent tous à la mesure de la densité de courant locale. La mesure de la température est réalisée par des fils de cuivre qui parcourent la carte. Pour des raisons pratiques d'espace disponible pour le passage des fils, la mesure utilise quatre segments voisins pour obtenir une valeur, ce qui diminue la résolution pour la température à 10x12. Chaque segment a pour dimensions 7 mm x 7 mm, d'où une surface de 0,49 cm<sup>2</sup> par segment. Une photographie de la carte S++<sup>®</sup> utilisée en stack dans cette étude pour accéder aux densités de courant et températures locales est donnée en Figure 2.2.

Les caractéristiques techniques de la carte électronique sont résumées dans le Tableau 2.1. Le logiciel de mesure associé est notamment doté d'une fonctionnalité permettant de corriger la valeur du courant mesurée par la température, puisque cette dernière participe à modifier la perméabilité magnétique locale. La résistance électrique dépend également de la température (équation 2.1), et les valeurs de la résistance de référence  $R(T_0)$  et de la conductivité thermique  $\alpha$  sont déterminées pendant la phase d'étalonnage.

$$R(T) = R(T_0) * (1 + \alpha(T - T_0)) \quad (2.1)$$

	Résolution	Plage de fonctionnement	Délai minimal entre 2 mesures	Précision
Densité de courant	20x24 segments (0,49 cm <sup>2</sup> )	0 - 2,5 A.cm <sup>-2</sup>	2,0 sec	0,01 A (env. 5 % d'erreur)
Température	10x12 segments (1,96 cm <sup>2</sup> )	0 - 100 °C	2,0 sec	1 °C

TABEAU 2.1 – Caractéristiques techniques de la carte S++<sup>®</sup> «Current Scan Lin» utilisée dans cette étude.

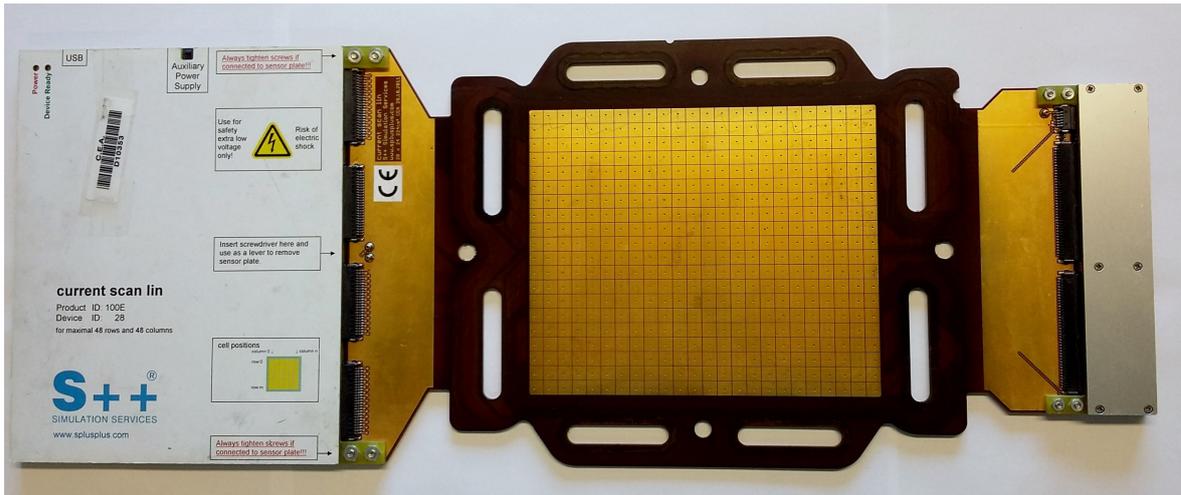


FIGURE 2.2 – Photographie de la carte de mesures *in-situ* S++<sup>®</sup> utilisée dans cette étude. Les 480 segments de mesure (20x24) sont visibles sur la surface de la partie dorée centrale.

A titre d'exemple, deux mesures de la carte électronique sont représentées sur la Figure 2.3. Cela permet de montrer que la carte S++<sup>®</sup> est capable de capturer les hétérogénéités qui existent à la surface de la cellule, tant au niveau de la densité de courant que de la température (points chauds). L'utilisation de cet outil est donc pertinent par rapport à l'objectif fixé dans ce travail.

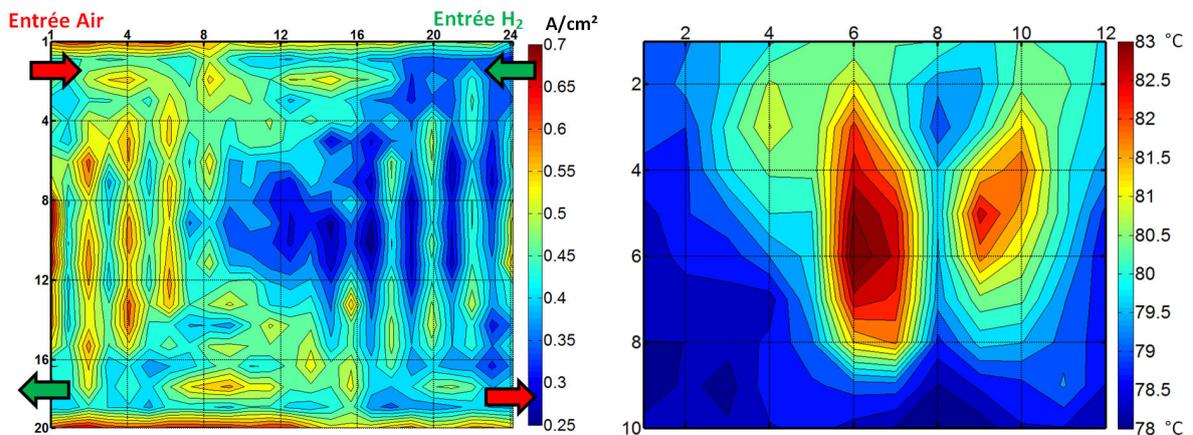


FIGURE 2.3 – Exemple de mesures obtenues par la carte S++<sup>®</sup>, dans les conditions opératoires de référence (80 °C ; 1,5 bar ; 50 % HR ; 1,5 / 2,0 St). A gauche : densité de courant. A droite : température.

### 2.2.2.2 Utilisation de la carte S++<sup>®</sup> en stack et analyse critique

La carte S++<sup>®</sup> est insérée dans le stack, au même endroit qu'un AME classique (c'est-à-dire entourée par deux plaques bipolaires, cf. Figure 2.4). Il est facile de l'inclure dans le stack au moment de son assemblage, et son caractère invasif est réduit. Cependant, elle ne peut pas être alimentée en gaz car elle ne joue en aucun cas le rôle d'un AME.

Malgré ses atouts, l'utilisation de cette carte soulève un certain nombre de difficultés. La densité de courant et la température mesurées par le dispositif sont en réalité le

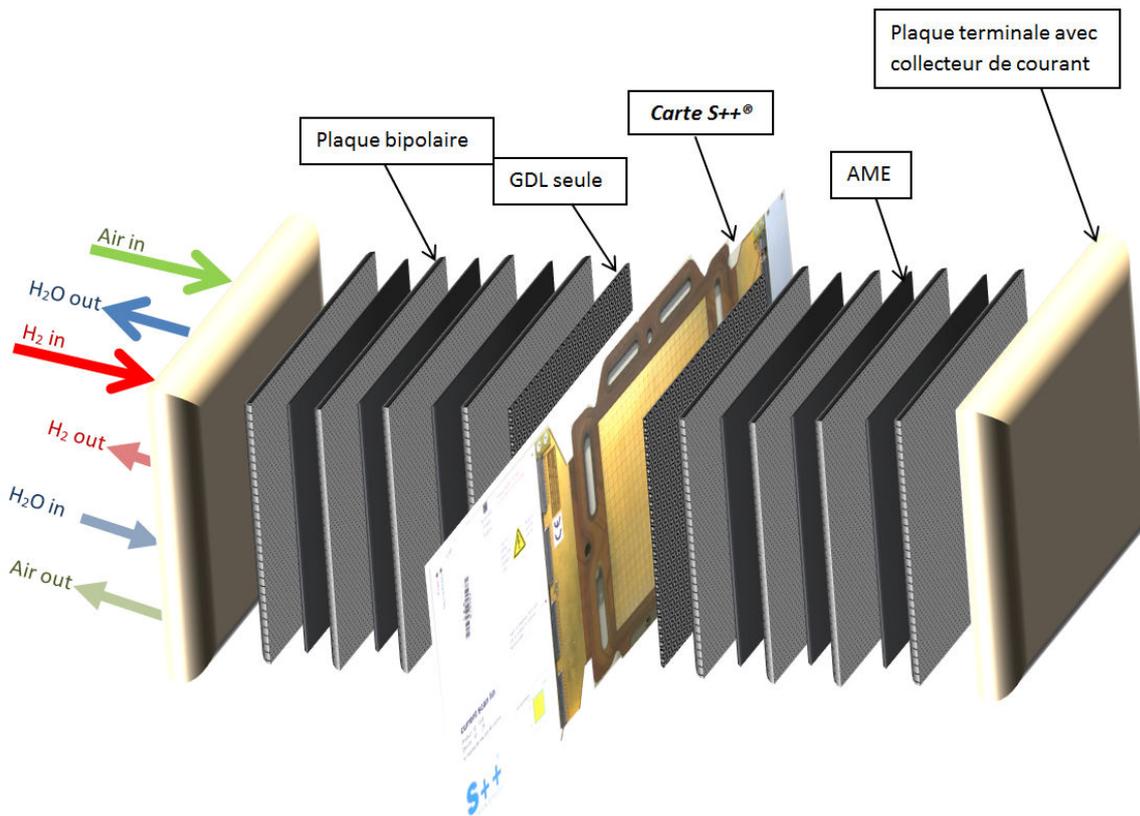


FIGURE 2.4 – Positionnement de la carte S++<sup>®</sup> au centre d'un stack, avec 2 GDL de part et d'autre

résultat d'une moyenne des valeurs pour chaque AME de part et d'autre de la cellule intégrant la S++<sup>®</sup>. Le placement de celle-ci aux extrémités du stack (première ou dernière cellule) doit donc être évité pour ne pas prendre en compte les effets de bord. En outre, puisque la carte électronique remplace un AME, celle-ci est donc entourée par deux circuits de refroidissement circulant dans les deux plaques bipolaires adjacentes. Les travaux de Nandjou et al. [57] ont montré que cela atténue les valeurs de températures mesurées par la carte S++<sup>®</sup> par rapport aux valeurs réelles du cœur de pile des AME voisins.

De plus, malgré une conductivité électrique de la carte S++<sup>®</sup> censée être plus élevée dans l'épaisseur que dans le plan, ainsi qu'un effort réalisé pour isoler électriquement chacun des segments, une étude dédiée a montré qu'il peut y avoir création de courants latéraux à la surface de la carte [93]. L'image de la densité de courant mesurée sera alors affectée et l'information concernant les hétérogénéités peut être dégradée.

D'autre part, la mesure de la densité de courant est dépendante du contact électrique entre les plaques distributrices et les cellules voisines. Puisque les plaques bipolaires sont parcourues de canaux, le contact entre la surface plane de la carte électronique et ces plaques a lieu uniquement sur les dents. Pour remédier à cela, deux GDL sont insérées au contact de la carte électronique, de manière à maximiser le contact électrique avec les plaques bipolaires. Cependant, cette opération se fait au détriment des hétérogénéités mesurées puisque les GDL participent, certes faiblement, à la ré-homogénéisation dans le plan des conditions locales, comme explicité dans le chapitre précédent. L'ajout des GDL ne supprime pas totalement l'effet des dents sur les distributions mesurées de la densité de courant. Afin de lisser davantage leur effet, il est préférable d'appliquer une matrice de coefficients correctifs permettant de ramener la mesure de la densité de courant de chaque segment à la surface réelle de contact. Cette méthode de traitement des données

est appliquée à l'ensemble des résultats présents dans ce manuscrit (cf. Annexe A.1).

Il convient de noter que d'autres effets peuvent apparaître sur les cartographies mesurées et qui ne sont pas liés directement à l'outil de mesure. Les points de soudures existant entre les deux demi-plaques permettant de former une plaque bipolaire sont également problématiques dans le sens où leur conductivité électrique est supérieure à celle des plaques. Elles constituent donc un point préférentiel pour le passage du courant. De même, lors de l'assemblage du stack, celui-ci est pressé puis maintenu par des tirants sur sa périphérie. Le contact électrique est donc meilleur sur les bords, ce qui peut constituer un autre point préférentiel pour le passage du courant et apparaître sur les contours des cartographies de courant mesurées.

Bien que les mesures de la carte S++<sup>©</sup> ne soient qu'une image imparfaite des répartitions spatiales de la densité de courant et de la température, cet outil constitue un moyen efficace d'avoir accès à ces deux conditions locales. De plus, il permet de confronter les résultats du modèle de pile à combustible développé dans l'étude avec des essais expérimentaux afin de valider ses conclusions.

La section suivante est dédiée à la construction de ce modèle permettant de simuler les conditions locales dans le cœur de pile. L'état de l'art des modèles capables de répondre à cet objectif sera d'abord présenté, avant de décrire en détail les équations constitutives de ce modèle numérique.

## 2.3 Modélisation de la répartition des conditions locales

La modélisation du comportement interne d'une pile à combustible permet d'accéder aux conditions locales du cœur de pile et de comprendre les hétérogénéités existant à la surface d'une cellule. C'est une alternative aux essais expérimentaux qui peuvent être longs et coûteux, sans pour autant être exhaustifs. Dans l'idéal, un modèle prédictif donne la possibilité de s'affranchir totalement de l'expérience et de donner rapidement des conseils pour l'application envisagée ou le dimensionnement d'un système futur. Toutefois, durant le processus de création d'un tel modèle, les tests expérimentaux ne doivent pas être négligés et représentent des outils permettant de valider les simulations. Dans cette étude, l'objectif est de parvenir à un modèle prédictif, en utilisant les mesures de la carte S++<sup>©</sup> comme point de comparaison pour les simulations des comportements locaux.

Il paraît logique qu'un modèle construit dans l'optique d'accéder aux conditions locales du cœur de pile soit au minimum 2D pour simuler les répartitions en surface. Certains travaux de la littérature développent des modèles numériques 3D pour répondre à l'objectif. Si ce type de modèle donne une vision précise des comportements locaux dans le stack, les modèles 3D sont complexes et requièrent souvent un temps de calcul long ainsi que des ressources informatiques importantes.

Pour ces raisons, un modèle numérique 2D de la pile à combustible est développé dans cette étude. En réalité, il peut être considéré comme 2D+1D car des phénomènes de transport à travers l'AME sont couplés à la répartition 2D des conditions locales. Le détail du modèle développé dans ces travaux sera exposé en sous-section 2.3.2. Au préalable, un état de l'art des modèles numériques permettant d'accéder aux conditions locales est présenté dans la section 2.3.1.

## 2.3.1 État de l'art sur les modèles permettant de simuler les distributions locales en régime dynamique

### 2.3.1.1 Modèles 2D pour la cellule

Chupin et al. [94] ont développé un modèle analytique 2D, diphasique mais non-dynamique, permettant de simuler les transferts de chaleur et de masse dans le cœur de pile afin d'étudier l'impact des orientations co-flux / contre-flux sur la gestion de l'eau et sur les performances de la pile. La thermique est prise en compte dans le modèle pour permettre de simuler le couplage entre la température, l'eau et la répartition de la densité de courant. Se servant de l'outil développé, les auteurs parviennent à observer le comportement de la densité de courant le long des canaux pour différentes températures et orientations de l'alimentation des gaz, ainsi qu'à prédire l'apparition d'eau liquide (généralement produite sous forme vapeur dans le cœur de pile). En particulier, ils concluent qu'une inversion de la répartition de la densité de courant se produit selon que les conditions opératoires soient asséchantes ou plutôt noyantes. Cependant, pour privilégier la simplicité du modèle, les auteurs négligent un certain nombre de phénomènes physiques du cœur de pile, comme le transport des réactifs à travers les GDL, les pertes de charge dans la cellule ou encore la non-uniformité de la température dans l'épaisseur de celle-ci. Ils supposent également que les géométries des plaques bipolaires anodique et cathodique sont symétriques, ce qui n'est pas le cas dans notre étude.

Inoue et al. [95] ont mis au point un modèle 2D permettant de simuler la répartition d'humidité relative et de densité de courant, à l'anode et à la cathode, selon différentes orientations des flux entrants de gaz et de l'eau de refroidissement. Les auteurs montrent ainsi l'importance des flux de diffusion d'eau à travers la membrane pour équilibrer les profils d'humidité relative entre les deux électrodes.

Lottin et al. [96] ont construit un modèle pseudo-2D dans leurs travaux. Selon la même approche que Chupin et al., seuls les phénomènes physiques du cœur de pile les plus pertinents pour leur étude sont modélisés afin de réduire les temps de calculs. Néanmoins, le modèle est capable de prédire des hétérogénéités locales importantes durant le fonctionnement de la pile dans certaines conditions opératoires. Il permet également de déterminer une expression de la densité de courant limite liée aux phénomènes de transport, uniquement en fonction de la composition des gaz et de la stœchiométrie. Selon d'autres résultats du modèle, le point de condensation de l'eau dans le cœur de pile se déplace vers l'entrée air lorsque le courant demandé augmente. Cependant, le modèle développé demeure isotherme et ne considère pas de pertes de charge dans les canaux.

Jamekhorshid et al. [97] ont élaboré dans leurs travaux un modèle 2D de GDL afin d'étudier les performances de la pile dans des conditions où la GDL cathodique est saturée en eau (noyage) et notamment en termes de répartitions de la densité de courant. Ce modèle permet ainsi d'observer l'évolution de cette grandeur locale le long des canaux de distribution des gaz dans de nombreuses conditions opératoires. En particulier, une soudaine chute de la densité de courant locale est observée par les auteurs à cause du noyage. Cependant, les régimes transitoires ne peuvent pas être simulés, et la température au sein du modèle est supposée constante alors que son influence sur la gestion de l'eau est de premier ordre.

### 2.3.1.2 Modèles 3D

La majorité des modèles 2D décrits dans la littérature donne généralement une représentation linéaire de l'évolution de certaines conditions locales le long des canaux mais

n'affiche pas de cartographies 2D sur l'ensemble de la cellule pour visualiser les hétérogénéités, comme illustré par trois des quatre exemples cités précédemment. Pour obtenir une analyse 2D des hétérogénéités de surface, des travaux utilisant des modèles 3D entrent en jeu.

Fink et al. [84] ont développé un modèle 3D fluide CFD<sup>1</sup> permettant d'accéder aux conditions locales (fractions molaires de gaz, flux d'eau, etc) et à leurs répartitions. Ce modèle résulte en réalité du couplage entre un modèle 1D de couches actives et membrane avec un modèle 3D de GDL. Le premier fournit au deuxième les termes sources (courant, espèces et chaleur) tandis que le modèle 3D génère les conditions limites (concentrations des espèces, fractions des gaz, pressions, températures et potentiel électrique) nécessaires aux calculs du modèle 1D. Les prédictions du modèle sont ensuite confrontées à des résultats expérimentaux et validées.

Lobato et al. [85] ont construit un modèle 3D fluide CFD de demi-pile (une seule électrode) et l'ont appliqué à une PEMFC Haute Température de 50 cm<sup>2</sup>. En particulier, une étude est menée sur le design des canaux de distribution des gaz en comparant les répartitions 2D des conditions locales obtenues pour chaque type de géométrie testée. Par exemple, le modèle prédit que les canaux droits en parallèles impliquent des performances plus faibles que pour une géométrie de canaux en serpentins, car les gaz réactifs ne sont pas suffisamment bien répartis sur l'ensemble de la surface de l'électrode avec ce premier type de géométrie.

Shimpalee et al. [98] ont utilisé un modèle 3D fluide CFD pour étudier l'effet d'un jeu de conditions opératoires sur la distribution de densité de courant locale. Les auteurs démontrent ainsi qu'enlever la MPL améliore légèrement les performances de la cellule, mais au détriment de l'homogénéité de la densité de courant.

Comme le montre cet état de l'art, quelques études ont déjà été consacrées à l'examen du comportement des conditions locales du cœur de pile. Cependant, les hypothèses utilisées pour privilégier le temps de calcul sont souvent restrictives par rapport aux applications potentielles. Dans l'optique de cette étude dédiée à l'analyse des interactions entre l'échelle locale et le niveau du système, le modèle utilisé doit au minimum être dynamique<sup>2</sup>, prendre en compte la thermique ainsi que les phénomènes de transport dans la cellule. Le modèle de la bibliographie qui se rapproche le plus de ces spécifications est celui développé par Fink et al. [84] présenté succinctement dans cette sous-section.

Puisque l'outil numérique exploité dans la présente étude doit pouvoir simuler deux échelles très différentes en interaction, c'est-à-dire à la fois le comportement du cœur de pile et celui du système, sans pour autant être trop gourmand en temps de calcul, un modèle 2D+1D est construit ici plutôt qu'un modèle 3D complet. La principale conséquence de ce choix est que la géométrie exacte des composants de la pile à combustible ne pourra pas être prise en compte mais sera approximée dans le modèle. Les principaux atouts du modèle développé dans ce travail sont qu'il respecte les contraintes énoncées (dynamique, thermique, etc.) et qu'il est conçu avec une vision orientée système pour pouvoir prendre en compte l'effet des conditions opératoires extérieures sur les conditions locales.

Le détail du développement de ce modèle et les principales équations associées sont décrites dans la sous-section suivante. Le modèle a par ailleurs été développé pour permettre la prise en compte des mécanismes de vieillissement afin de répondre à la problé-

1. Computational Fluid Dynamics ou Mécanique des fluides numérique

2. On entend ici par le terme «dynamique» que le modèle doit être capable de simuler un régime opératoire temporel.

matique posée par ce travail de thèse (cf. Chapitre 3).

## 2.3.2 Description du modèle de PEMFC utilisé dans cette étude

Le modèle 2D+1D développé dans cette étude est construit dans l'environnement Matlab/Simulink. Il n'a pas été développé *ab initio* mais s'appuie sur des travaux menés au CEA Grenoble depuis une dizaine d'années [25, 49, 78, 99–101]. Dans la suite, ce modèle sera désigné par «modèle PS++». Après une description générale de ce dernier, une classification par composants de la cellule est faite pour présenter les équations qui leur sont associées dans le modèle. Enfin, les principales hypothèses du modèle sont récapitulées.

### 2.3.2.1 Structure générale et bases du modèle PS++

Tout d'abord, si le modèle est caractérisé de 2D+1D, c'est parce qu'il prend en compte la distribution des fluides dans les canaux des plaques sur toute la surface de la cellule (maillage 2D) ainsi que le transport dans l'épaisseur de la cellule pour chaque maille indépendamment (1D). La structure globale du modèle PS++ est illustrée sur la Figure 2.5. Cette structure est issue de la combinaison de blocs élémentaires, certains utilisés pour les bilans de masse, d'espèces et d'énergie, et d'autres pour les phénomènes de transport dans la cellule, que l'on se place dans le plan (2D) ou dans l'épaisseur (1D). Cette façon de représenter les phénomènes est liée à la théorie des Bond-Graphs, où chaque bloc associé au transport est considéré comme un élément résistif (appelé «R multi-physique») et où chaque bloc lié au bilan est vu comme un élément capacitif (appelé «C multi-physique») [102, 103]. De manière générique, un bloc R permet de calculer un flux à partir d'efforts (pas de notion de causalité), tandis qu'un bloc C réalise un bilan des flux entrants pour calculer un effort (causalité intégrale adoptée dans cette étude). Afin de respecter la causalité physique avec cette représentation, deux éléments de même nature ne peuvent se suivre directement. Le lien doit se faire par l'intermédiaire d'un élément de l'autre famille (par exemple, un bloc R doit être suivi d'un bloc C avant un nouveau bloc R, etc.).

Cette vision implique que ce modèle se place dans la catégorie des «lumped models», c'est-à-dire que l'on discrétise le comportement d'un système physique complexe en une résolution d'équations différentielles ordinaires (ODE) comportant un nombre fini de paramètres. Toutes les équations présentées par la suite et associées à chaque bloc R ou C selon leurs fonctions dans le modèle (Figure 2.5) sont rassemblées en Annexe A.2 de ce manuscrit.

### 2.3.2.2 Modélisation des canaux

#### Bilans dans les canaux : bloc «C\_canal»

Le bloc «C\_canal» permet de réaliser les bilans d'espèce ainsi que les bilans thermiques dans les canaux. Le bilan pour l'espèce  $k$  (équation 2.2) permet de calculer sa quantité molaire résiduelle  $n_k$  (mol) dans la maille  $(m,n)$  des canaux après qu'une certaine quantité de matière ait été véhiculée vers le cœur de pile par le transport dans l'épaisseur (direction perpendiculaire au canaux, notée  $p$ ; cf. paragraphe 2.3.2.3). La coordonnée  $p$  est volontairement omise ici pour privilégier la clarté, l'écoulement dans les canaux étant principalement selon les directions  $m$  et  $n$ .

$$\frac{dn_k}{dt}(m, n) = F_{k,can}(m, n) + F_{k,GDE}(m, n) - F_{k,can}(m - 1, n) \quad (2.2)$$

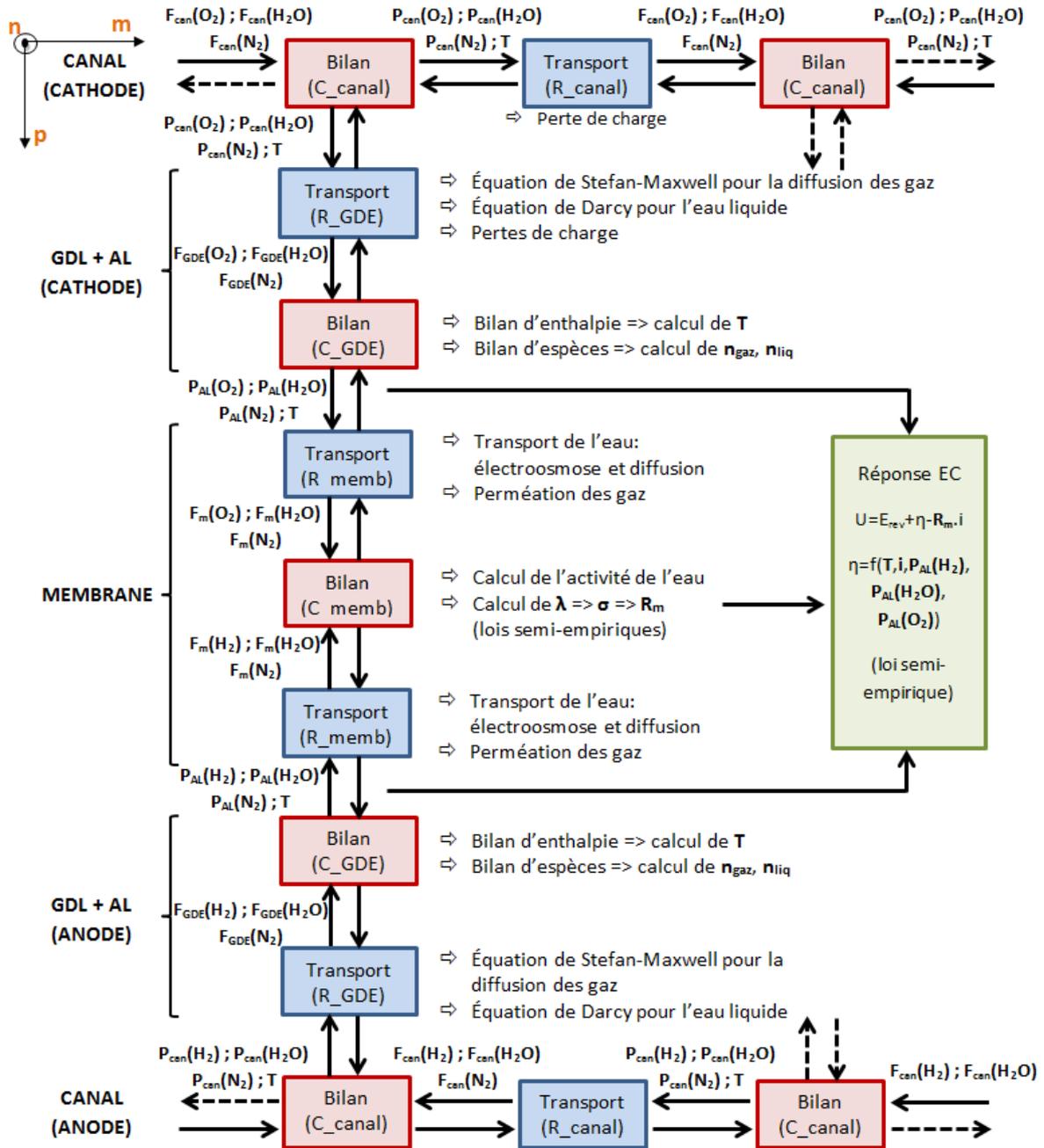


FIGURE 2.5 – Structure générale du modèle PS++. L'axe vertical représente le transport dans l'épaisseur de la cellule (1D), l'axe horizontal le transport dans le plan des plaques bipolaires (2D). Les éléments thermiques en relation avec la plaque bipolaire ont volontairement été dissociés de ce schéma et sont représentés sur la Figure 2.6

avec  $F_{k,can}(m, n)$ ,  $F_{k,can}(m - 1, n)$  et  $F_{k,GDE}(m, n)$  les flux molaires de l'espèce  $k$  ( $mol.s^{-1}$ ) respectivement en direction de la maille suivante du canal, en provenance de la maille précédente du canal (direction horizontale  $m$ ), et en direction de la GDE (transport dans l'épaisseur, direction  $p$ ).

Le bilan thermique pour la maille  $(m, n)$  des canaux est réalisé *via* un bilan enthalpique (équation 2.3), qui permet d'exprimer la variation de l'enthalpie  $H(m, n)$  (J) en fonction entre autres des flux de chaleur  $\dot{Q}_e(m, n)$  (W) échangés avec le canal, de la chaleur asso-

ciée à l'évaporation / condensation de l'eau, des flux  $F_{k,can}(m, n)$  des espèces gazeuses  $k$  ( $\text{mol.s}^{-1}$ ) et des températures  $T_k(m, n)$  de ces espèces ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ). La température pour la maille  $(m, n)$  dans les canaux est obtenue en résolvant numériquement l'équation 2.3.

$$\frac{dH}{dt}(m, n) = \dot{Q}_e(m, n) + \dot{V}(m, n) * dP_{gaz} + \sum_k [(F_{k,can} \tilde{h}_k)(m, n)] - \sum_k [(F_{k,can} \tilde{h}_k)(m-1, n)] + [F_{vap,can}(m, n) - F_{vap,can}(m-1, n)] * L_v \quad (2.3)$$

$L_v$  l'enthalpie latente de vaporisation de l'eau ( $\text{J.mol}^{-1}$ );

$\dot{V}(m, n)$  le débit volumique du fluide ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ).

La variable  $\tilde{h}_k(m, n)$  représente l'enthalpie molaire pour le gaz  $k$ , et son expression est donnée par :

$$\tilde{h}_k(m, n) = Cp_k (T_k(m, n) - T^\circ) \quad (2.4)$$

$Cp_k$  la capacité calorifique de l'espèce  $k$  ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ );

$T^\circ$  la température de référence (298,15 K).

#### Transports dans les canaux : bloc «R\_canal»

Le transport dans les canaux des plaques bipolaires est représenté par le bloc «R\_canal». Ce bloc permet de prendre en compte la perte de pression dans les canaux. Celle-ci est modélisée par une équation semi-empirique pour chaque maille  $(m, n)$  (équation 2.5), qui découle du calcul de la quantité de mouvement pour l'espèce  $k$  avec l'hypothèse d'un écoulement permanent en conduite rectiligne (canaux droits).

$$F_{k,can}(m, n) = \frac{n_k(m, n)}{V} v_{k,can}(m, n) A \\ = x_k(m, n) \frac{P_{gaz}}{RT} (1-s) \left[ \frac{D_h^2}{l} * \frac{1}{32\mu} k_{gaz} * (P_{k,can}(m, n) - P_{k,can}(m-1, n)) \right] A \quad (2.5)$$

$x_k$  la fraction molaire de l'espèce  $k$  (-);

$v_{k,can}$  sa vitesse dans le canal ( $\text{m.s}^{-1}$ );

$A$  la section des canaux de la plaque bipolaire ( $\text{m}^2$ );

$D_h$  le diamètre hydraulique du canal (m);

$l$  la longueur de la section de canal considérée (m);

$\mu$  la viscosité dynamique du gaz ( $\text{Pa.s}$ );

$k_{gaz}$  un coefficient ajusté sur l'expérience (-);

$(P_{k,can}(m, n) - P_{k,can}(m-1, n))$  la perte de charge dans la maille considérée (Pa);

$s$  la fraction d'eau liquide (-).

La prise en compte de l'eau liquide par le facteur  $(1-s)$  permet simplement de traduire le fait que si la maille  $(m, n)$  est complètement remplie d'eau liquide ( $s = 1$ ), alors le flux d'espèce gazeuse dans la maille est nul. A l'inverse, sans eau liquide ( $s = 0$ ), l'espèce  $k$  circule normalement vers la maille suivante. Dans tous les autres cas, on a  $0 < s < 1$ .

Les conditions aux limites pour le calcul dans les canaux sont :

- En entrée (bloc C) : le flux total pour chaque espèce imposé par la courant demandé en fonction de la stœchiométrie (cf. équations 1.10 et 1.11 du Chapitre 2).
- En sortie (bloc R) : les pressions totales à l'anode et à la cathode définies par les conditions opératoires du système PEMFC.

### 2.3.2.3 Modélisation de la GDE (GDL + couche active)

La modélisation de la GDE est réalisée en 1D dans la direction  $p$  perpendiculaire aux canaux. On privilégie donc une direction par rapport aux autres, ces dernières étant négligées (pas de transport dans le plan pour la GDE). L'ensemble des équations données dans cette sous-section étant relatif à la maille  $(m,n)$ , seule la coordonnée  $p$  est conservée pour plus de clarté.

Pour le transport dans l'épaisseur de la cellule, ce sont les pressions partielles des gaz dans les canaux en sortie de chaque bloc «C\_canal» qui jouent le rôle de conditions d'entrée pour le calcul des flux d'espèces dans les GDL. Dans le modèle PS++, les couches actives ne sont pas maillées dans l'épaisseur, elles constituent uniquement une interface entre la GDL et la membrane. Relativement à la structure du modèle dans l'épaisseur, la GDL et la couche active sont alors perçues en tant qu'un seul ensemble appelé GDE («Gas Diffusion Electrode»). La GDE est donc décrite comme l'association de deux blocs, l'un pour le transport des espèces à travers la GDL («R\_GDE») et l'autre pour le bilan dans la GDE («C\_GDE»). Il convient de noter ici que la MPL n'est pas modélisée en tant que telle, mais elle est associée à la GDL (modification de l'épaisseur) et ses propriétés (conductivité, tortuosité, etc.) sont moyennées dans les coefficients effectifs de la GDL.

#### Transports dans la GDE : bloc «R\_GDE»

Le transport des gaz dans le bloc «R\_GDE» est modélisé par l'association des mécanismes de Stefan-Maxwell (collisions entre particules) et de Knudsen (collisions des particules avec les parois), ce qui permet de calculer la diffusion pour un mélange multi-espèces dans un milieu poreux. La corrélation de Young et Todd est ajoutée au modèle de diffusion car elle permet de prendre en compte la convection ainsi que l'influence du milieu poreux [104]. Le transport des espèces liquides est quant à lui décrit par la loi de Darcy. Les expressions de la diffusion telle que prises en compte dans le modèle pour la GDE sont données par les équations 2.6, 2.7 et 2.8 pour les gaz, et par l'équation 2.9 pour l'eau liquide.

$$\begin{cases} \frac{\rho \epsilon}{\tau^2} \cdot \frac{dx_k}{dp}(p) = \sum_{\substack{j \in \{O_2, N_2, H_2, Vap\} \\ j \neq k}} \left( \frac{(x_k f_{j,GDE})(p)}{DA_{jk}} - \frac{(x_j f_{k,GDE})(p)}{DA_{kj}} \right) \\ \frac{\epsilon}{\tau^2} \cdot \frac{dP_{k,GDE}}{dp}(p) = -A_A \sum_{k \in \{O_2, N_2, H_2, Vap\}} M_k^{\frac{1}{2}} f_{k,GDE}(p) \end{cases} \quad (2.6)$$

Où les coefficients de la matrice DA sont définis par :

$$\begin{cases} \frac{1}{(DA)_{kj}} = \frac{1}{D_{kj}} + \frac{1}{D_k^K} \\ D_i^K = \frac{2}{3} * R_p * \frac{8RT}{\pi M_k}^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (2.7)$$

Et où le coefficient  $A_A$  est défini par :

$$\begin{cases} \frac{1}{A_A} = \frac{1}{A_C} + \frac{1}{A_K} \\ A_C = \frac{1}{C_g R_p^2 \sum_k x_k M_k^{\frac{1}{2}}} \\ A_K = \frac{3}{4R_p} \cdot \left( \frac{\pi RT}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (2.8)$$

$\rho$  la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ );

$\epsilon$  la porosité du milieu (-);

$\tau$  la tortuosité du milieu (-);

$f_{k,\text{GDE}}$  la densité de flux molaire de l'espèce gazeuse  $k$  dans la GDE ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ );

$M_k$  sa masse molaire ( $\text{kg.mol}^{-1}$ );

$R_p$  le rayon des pores<sup>3</sup> (m);

$C_g$  la concentration des gaz ( $\text{mol.m}^{-3}$ ).

$$f_{liq,\text{GDE}} = - \frac{\rho_{liq} s^3 K \Delta P_{liq}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \mu_{liq}} \quad (2.9)$$

$f_{liq,\text{GDE}}$  la densité de flux molaire d'eau liquide dans la GDE ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ );

$K$  la perméabilité relative de la GDL (-);

$M_{\text{H}_2\text{O}}$  la masse molaire de l'eau ( $\text{kg.mol}^{-1}$ );

$\mu_{liq}$  la viscosité dynamique de l'eau liquide (Pa.s);

$\rho_{liq}$  la masse volumique de l'eau liquide ( $\text{kg.m}^{-3}$ );

$P_{liq}$  la pression de l'eau liquide (Pa), définie par l'équation 2.10 en fonction de la pression capillaire  $P_{cap}$  (Pa) donnée par Leverett [100] et de la pression de saturation  $P_{sat}$  (Pa).

$$P_{liq} = P_{gaz} - P_{cap} \text{ avec } \begin{cases} P_{gaz} = P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{O}_2} + P_{vap} \\ P_{vap} = P_{sat} \text{ si } P_{\text{H}_2\text{O}} \geq P_{sat} \left( P_{vap} = P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} RT}{V} \text{ sinon} \right) \end{cases} \quad (2.10)$$

#### Bilans dans la GDE : bloc «C\_GDE»

Le bilan d'espèce réalisé dans le bloc «C\_GDE» permet de calculer les quantités de matière de chaque fluide dans la GDE pour la maille (m,n) (équation 2.11). L'expression du flux sortant des réactifs et produits  $F_{k,\text{AL}}$  est liée à la consommation des espèces par la réaction électrochimique et dépend de la densité de courant  $i(p)$  ( $\text{A.m}^{-2}$ ) de la maille (m,n,p) *via* la loi de Faraday (équation 2.12) :

$$\frac{dn_k}{dt}(p) = F_{k,\text{GDE}}(p) - F_{k,\text{AL}}(p) \quad (2.11)$$

$$\begin{cases} f_{\text{H}_2,\text{AL}}(p) = -\frac{1}{2F} i(p) \\ f_{\text{O}_2,\text{AL}}(p) = -\frac{1}{4F} i(p) \\ f_{\text{H}_2\text{O},\text{AL}}(p) = \frac{1}{2F} i(p) \end{cases} \quad (2.12)$$

Le bloc «C\_GDE» réalise également le bilan d'enthalpie, qui permet de calculer la température de chaque fluide dans la GDE pour la maille (m,n), de manière similaire au bloc «C\_canal» (équation 2.13). Le terme  $\dot{Q}_e$  est la somme des flux de chaleur en provenance des autres composants ( $\dot{Q}_e = \dot{Q}_{e,\text{membrane}} + \dot{Q}_{e,\text{canal}} + \dot{Q}_{e,\text{PB}}$ ), tandis que le terme  $\dot{Q}_{s,\text{EC}}$  est le flux de chaleur produit par la réaction électrochimique (cf. paragraphe 2.3.2.5).

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt}(p) = & \dot{Q}_e(p) + \dot{Q}_{s,\text{EC}}(p) + \dot{V}(p) * dP_{gaz} + \sum_k [(F_{k,\text{GDE}} \tilde{h}_k)(p)] \\ & - \sum_k [(F_{k,\text{AL}} \tilde{h}_k)(p)] + [F_{vap,\text{GDE}}(p) - F_{vap,\text{AL}}(p)] * L_v \end{aligned} \quad (2.13)$$

Les variables d'effort issues du bloc «C\_GDE» sont ensuite utilisées comme entrées pour d'une part le transport dans l'épaisseur de la membrane, et d'autre part le calcul de la réponse électrochimique pour chaque maille.

### 2.3.2.4 Modélisation de la membrane

La modélisation de la membrane avec le formalisme adopté est réalisée à travers un enchaînement «R-C-R» des blocs élémentaires «R\_membrane» et «C\_membrane».

#### Transports dans la membrane : bloc «R\_membrane»

Le bloc «R\_membrane», qui prend en entrée les conditions locales déterminées dans chaque électrode par le bloc «C\_GDE», permet de modéliser le transport de l'eau et des gaz à travers la membrane. L'électrosmose de l'eau se traduit mathématiquement par l'équation 2.14, tandis que la diffusion de l'eau s'exprime par l'équation 2.15. Ces deux équations font intervenir la teneur en eau de la membrane<sup>4</sup>  $\lambda_k$  à l'interface avec l'électrode  $k$ , calculée par l'intermédiaire de l'équation 2.16.

$$\begin{cases} f_{eo} = \frac{a_{eo}i}{F} \\ a_{eo} = 1 + 0.028\lambda_k + 0.0026\lambda_k^2 \end{cases} \quad (2.14)$$

$f_{eo}$  la densité de flux d'électrosmose de l'eau ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ );

$a_{eo}$  un coefficient d'électrosmose semi-empirique donné en fonction du chargement en eau de la membrane  $\lambda_k$  à l'électrode  $k$  (-) [105];

$i$  la densité de courant de la maille ( $\text{A.cm}^{-2}$ ).

$$\begin{cases} f_d = D_w(\lambda_k) \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dp} \\ D_w(\lambda_k) = (6,707.10^{-8}\lambda_k + 6,387.10^{-7}).\exp\left(-\frac{2416}{T}\right) \end{cases} \quad (2.15)$$

$f_d$  la densité de flux de diffusion de l'eau ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ );

$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dp}$  le gradient de concentration d'eau ( $\text{mol.m}^{-4}$ ) de part et d'autre de la membrane;

$D_w$  un coefficient de diffusion ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) déterminé de manière semi-empirique par Gerbaux [106].

$$\lambda_k = \begin{cases} 0,043 + 17,81a_k - 39,85a_k^2 + 36,0a_k^3 \\ 14 + 1,4(a_k - 1) \text{ si } a_k \geq 1 \end{cases} \quad (2.16)$$

$a_k$  l'activité de l'eau sous forme vapeur (-).

Le bloc «R\_membrane» permet également de prendre en compte le transport des gaz (azote, dihydrogène, dioxygène) à travers la membrane, qui se produit par perméation. Comme mentionné dans le Chapitre 1, l'électrolyte est idéalement imperméable au passage des gaz, mais en réalité un faible flux d'espèces a lieu, dont l'amplitude dépend des pressions partielles des espèces de part et d'autre de la membrane. La modélisation de ce flux est réalisée en utilisant entre autres la loi de Henry (équation 2.17). Dans ce chapitre, seule la perméation de l'azote est considérée, avant de rajouter celle des autres gaz dans le Chapitre 3. Les valeurs des coefficients de solubilité et de diffusion pour les différentes espèces mises en jeu sont listées en Annexe A.4.

$$f_{perm, k}^{c \rightarrow a} = \frac{D_k}{e_m} (H_k^c P_k^c - H_k^a P_k^a) \quad (2.17)$$

4. La teneur en eau de la membrane est définie comme le nombre moyen de molécules d'eau par site sulfoné du polymère. Elle ne possède pas d'unité.

$f_{perm, k}^{c-a}$  la densité du flux de perméation du gaz  $k$  de la cathode vers l'anode ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ );

$D_k$  le coefficient de diffusion de l'espèce  $k$  ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ );

$H_k^j$  le coefficient de solubilité de l'espèce  $k$  à l'électrode  $j$  ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$ );

$P_k^j$  la pression partielle de l'espèce  $k$  à l'électrode  $j$  (Pa);

$e_m$  l'épaisseur de la membrane (m);

Enfin, la résistance de la membrane  $R_m$  est calculée dans le bloc «R\_membrane» à partir de la conductivité protonique de la membrane  $\sigma(\lambda_k)$  à l'interface avec l'électrode  $k$  ( $\text{S.m}^{-1}$ ), qui dépend de  $\lambda_k$  le chargement en eau de la membrane à l'interface avec l'électrode  $k$  (-) et  $T_k$  la température dans la couche active de l'électrode  $k$  (K). La conductivité protonique est obtenue suivant une réponse semi-empirique déterminée par Sone et al. (équation 2.18) [107].

$$\begin{cases} R_m = \frac{e_m}{\sigma(\lambda_k)} \\ \sigma(\lambda_k) = (33,75\lambda_k - 21,41) \exp\left(-\frac{1268}{T_k}\right) \end{cases} \quad (2.18)$$

#### Bilans dans la membrane : bloc «C\_membrane»

Le bloc «C\_membrane» permet de réaliser le lien entre les deux blocs «R\_membrane» de chaque électrode. Les bilans d'espèces sont résolus par l'intermédiaire de l'équation 2.19 pour l'espèce gazeuse  $k$  tandis que ceux pour l'eau liquide sont résolus *via* l'équation 2.20.

$$\frac{dn_k}{dt}(p) = f_{perm, k}(p) - f_{perm, k}(p-1) \quad (2.19)$$

$$\frac{dn_{liq}}{dt}(p) = (F_d + F_{eo})(p) - (F_d + F_{eo})(p-1) \quad (2.20)$$

Un bilan enthalpique est effectué pour calculer la température de la membrane (équation 2.21), où le terme source  $\dot{Q}_{s,membrane} = R_m I^2$  est la production de chaleur par effet Joule. La teneur en eau au sein du composant (différent de celui aux interfaces) est calculée de manière dynamique pour respecter les teneurs en eau de chaque électrode.

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt}(p) &= \dot{Q}_e(p) + \dot{Q}_{s,membrane}(p) \\ &+ Cp_{liq}(F_{eo} + F_d)(p) * \sum_k (T_m - T_k)(p) \\ &- Cp_{liq}(F_{eo} + F_d)(p-1) * \sum_k (T_m - T_k)(p-1) \end{aligned} \quad (2.21)$$

$H$  l'enthalpie (J);

$Cp_{liq}$  la capacité calorifique de l'eau liquide ( $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ );

$T_m$  la température de la membrane (K);

$T_k$  la température dans la couche active de l'électrode  $k$  (K);

$\dot{Q}_e$  l'ensemble des flux de chaleur échangés avec la membrane (W);

$R_m$  la résistance de la membrane (ohm);

$I$  le courant (A);

### 2.3.2.5 Modélisation de la réponse électrochimique de l'AME

Un bloc spécifique est dédié au calcul de la réponse électrochimique dans le modèle PS++. Comme explicité dans le Chapitre 1, le calcul de la tension de cellule  $U$  (V) dans le modèle dépend de la tension à l'équilibre  $U_{rev}$  (V), de la perte ohmique  $R_{ohm}I_{cell}$  (V) et de la surtension  $\eta$  (V) :

$$U = U_{rev} + \eta(i) - R_{ohm}I_{cell} \quad (2.22)$$

avec (cf. Chapitre 1, l'activité des gaz ayant été remplacée par son expression en fonction de la pression partielle) :

$$U_{rev} = U^\circ + \frac{RT}{nF} \log \left( \frac{\left(\frac{P_{O_2}^*}{P^\circ}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_{H_2}^*}{P^\circ}}{\frac{P_{H_2O}^*}{P^\circ}} \right)_{i=0} \quad (2.23)$$

La résistance ohmique  $R_{ohm}$  englobe la résistance de la membrane  $R_m$  et l'ensemble des résistances de contact  $R_{cc}$  entre composants :

$$R_{ohm} = R_m + R_{cc} \quad (2.24)$$

Une loi semi-empirique, qui découle de la loi de Butler-Volmer (cf. Annexe A.3), permet d'exprimer la surtension par maille en fonction des conditions locales des couches actives anodique et cathodique (équation 2.25).

$$\eta(i) = \beta_1 + \beta_2.T + \beta_3.T \ln(i) + \beta_4.T \ln\left(\frac{P_{O_2}^*}{P^\circ}\right) + \beta_5.T \ln\left(\frac{P_{H_2}^*}{P^\circ}\right) \quad (2.25)$$

L'expression de la surtension dépend entre autres de la densité de courant locale  $i$ , que l'on cherche à déterminer. On obtient alors un système d'équations couplées, dont la résolution implique d'adopter l'hypothèse de l'uniformité du potentiel électrique à la surface de la cellule ainsi que l'ajout d'une dynamique *via* une capacité globale  $C$  (F). Cela permet, en fermant le système, d'en déduire les densités de courant par maille pour égaliser le potentiel de toutes les mailles (équation 2.26). Cette hypothèse d'uniformité du potentiel est la plupart du temps validée pour une pile à combustible, mais peut être remise en cause lorsque des hétérogénéités fortes de densités de courant apparaissent à la surface de la cellule [108, 109].

$$\begin{cases} U_{cell} = U(m, n) \\ I_{cell} = \sum_{m,n} i(m, n)S \\ U(m, n) = \frac{1}{C} \int \left( \frac{I_{cell}}{S} - i(m, n) \right) dt \end{cases} \quad (2.26)$$

$U(m, n)$  la tension de la maille (m,n) (V) ;

$i(m, n)$  la densité de courant de la maille (m,n) ( $A.m^{-2}$ ).

Afin de corriger les pertes ohmiques et ioniques simulées par le modèle PS++, quatre autres coefficients ( $\beta_6, \beta_7, \beta_8, \beta_9$ ) sont ajoutés à l'expression de la tension de la cellule. Plus précisément, bien que seuls les cinq premiers coefficients  $\beta_i$  découlent mathématiquement de la loi physique de Butler-Volmer (Annexe A.3), le rôle de ces coefficients supplémentaires est de réduire l'écart entre le modèle et les tests engendré par les hypothèses simplificatrices adoptées dans le modèle (cf. paragraphe 2.3.2.7). L'expression finale de la réponse électrochimique de l'AME est alors donnée par l'équation 2.27. De

plus, pour prendre en compte l'effet de l'eau liquide sur la réponse électrochimique, la surface dans la couche active est multipliée par la fraction d'eau liquide  $s$ , permettant ainsi de traduire un moins bon accès des gaz aux sites réactifs lorsque la maille comporte de l'eau liquide.

$$U_{cell} = U^\circ + \frac{RT}{nF} \log \left( \frac{\left( \frac{P_{O_2}^*}{P^\circ} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_{H_2}^*}{P^\circ}}{\frac{P_{H_2O}^*}{P^\circ}} \right)_{i=0} + \left[ \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot T \ln(i) + \beta_4 \cdot T \ln\left(\frac{P_{O_2}^*}{P^\circ}\right) + \beta_5 \cdot T \ln\left(\frac{P_{H_2}^*}{P^\circ}\right) \right] - R_{ohm} I + \left[ \beta_6 \cdot T \ln\left(\frac{P_{H_2O}^*}{P^\circ}\right) + \beta_7 \cdot \frac{i}{\sigma_c} + \beta_8 \cdot \frac{i}{\sigma_a} + \beta_9 \cdot i \right] \quad (2.27)$$

La réaction électrochimique du cœur de pile produit de la chaleur. Le terme source  $\dot{Q}_s$  (W) représente le flux de chaleur généré, calculé par l'équation 2.28 à partir du PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur, c'est-à-dire en supposant que l'eau est produite sous forme vapeur).

$$\begin{aligned} \dot{Q}_s &= (1.2517 - U_{cell}) I_{cell} \\ &= (1.2517 - U_{rev} + \eta) I_{cell} + R_m I_{cell}^2 + R_{cc} I_{cell}^2 \\ &= \dot{Q}_{s,EC} + \dot{Q}_{s,membrane} + \dot{Q}_{s,contacts\ électriques} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Le cœur de pile ainsi modélisé fonctionne en parallèle avec un autre module dédié aux échanges thermiques (hors GDE et canaux).

### 2.3.2.6 Modélisation des échanges thermiques (hors GDE et canaux)

Au sein du modèle PS++, la plaque bipolaire est considérée comme l'élément central des échanges de chaleur. La gestion de ces flux se fait donc en interaction avec les autres composants du modèle (plaques terminales, circuit de refroidissement, GDE, canaux). La plaque bipolaire reçoit tous les flux de chaleur en provenance de ces composants et le bilan thermique réalisé pour la plaque permet de déterminer la répartition de température. Les différentes sources de chaleur dans le modèle sont celle dégagée par la réaction électrochimique, celle produite par effet Joule dans la membrane et celle induite par le changement d'état de l'eau (condensation ou évaporation).

Deux blocs élémentaires, «R\_th» et «C\_th», sont dédiés aux échanges thermiques dans le modèle. La modélisation du circuit de refroidissement est spécifique (blocs «R\_CW» et «C\_CW») et sera détaillée dans le paragraphe 2.3.3.3.

#### Transferts de chaleur : bloc «R\_th»

L'élément «R\_th» est utilisé pour simuler à la fois les transferts de chaleur dans le plan (conduction thermique) et dans l'épaisseur (conduction et/ou convection). L'expression des flux de chaleur  $\dot{Q}$  (W) en fonction de la température  $T$  (K) de chacun des composants  $k$  considérés dépend du mode de transfert thermique (équation 2.29) :

$$\begin{cases} \dot{Q}_{cond,plan}(m, n, p) = -\Lambda_k S(m, n, p) \frac{T_k(m, n, p) - T_k(m-1, n-1, p)}{l(m, n, p)} \\ \dot{Q}_{cond,ep}(m, n, p) = -\Lambda_k S(m, n, p) \frac{T_k(m, n, p) - T_k(m, n, p-1)}{ep(m, n, p)} \\ \dot{Q}_{conv}(m, n, p) = h_k S(m, n, p) [T_k(m, n, p) - T_k(m, n, p-1)] \end{cases} \quad (2.29)$$

$\Lambda_k$  la conductivité thermique associée au composant  $k$  ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ );

$h_k$  le coefficient d'échange thermique par convection associé au composant  $k$  ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ );

$S(m, n, p)$  les surfaces d'échange ( $\text{m}^2$ ).

**Bilans thermiques : bloc «C\_th»**

L'élément «C\_th» permet de réaliser des bilans thermiques, et ainsi de déterminer les températures résultant de l'ensemble des flux de chaleur  $\dot{Q}$  (W) en interaction avec le composant considéré (équation 2.30) :

$$mCp \frac{dT}{dt}(m, n, p) = \dot{Q}_{e,canal}(m, n, p) + \dot{Q}_{e,GDE}(m, n, p) + \dot{Q}_{e,CW}(m, n, p) + \dot{Q}_{e,ext}(m, n, p) \\ + [\dot{Q}_{cond,plan}(m-1, n, p) + \dot{Q}_{cond,plan}(m, n-1, p) + \dot{Q}_{cond,plan}(m, n, p) \\ + \dot{Q}_{cond,plan}(m-1, n-1, p)] \quad (2.30)$$

La Figure 2.6 permet de résumer le rôle et l'agencement du module thermique, ainsi que les différents échanges de chaleur entre composants, pour un maillage 3x3. Le composant GDE tel que représenté sur la Figure 2.6 ne possède pas le bloc R\_GDE dans le plan car comme exposé précédemment et illustré par la Figure 2.5, il n'y a pas de transport d'espèces dans le plan de l'AME mais uniquement dans son épaisseur.

Le modèle PS++ ne prend pas en compte d'effet lié au stack, c'est-à-dire que toutes les cellules sont supposées se comporter de manière parfaitement identique au sein d'un même stack. Par contre, un effet stack est inclus dans le module thermique. Si l'empilement comporte  $n$  cellules, alors le modèle prend en compte  $n + 1$  plaques bipolaires et circuits de refroidissement. Par conséquent, les plaques aux extrémités reçoivent un flux de chaleur supplémentaire (échanges avec l'extérieur).

Le module thermique du modèle PS++ permet ainsi de prendre en compte les différents échanges thermiques à l'échelle du stack et de la cellule. Le paragraphe suivant permet de revenir sur les hypothèses adoptées dans le modèle PS++.

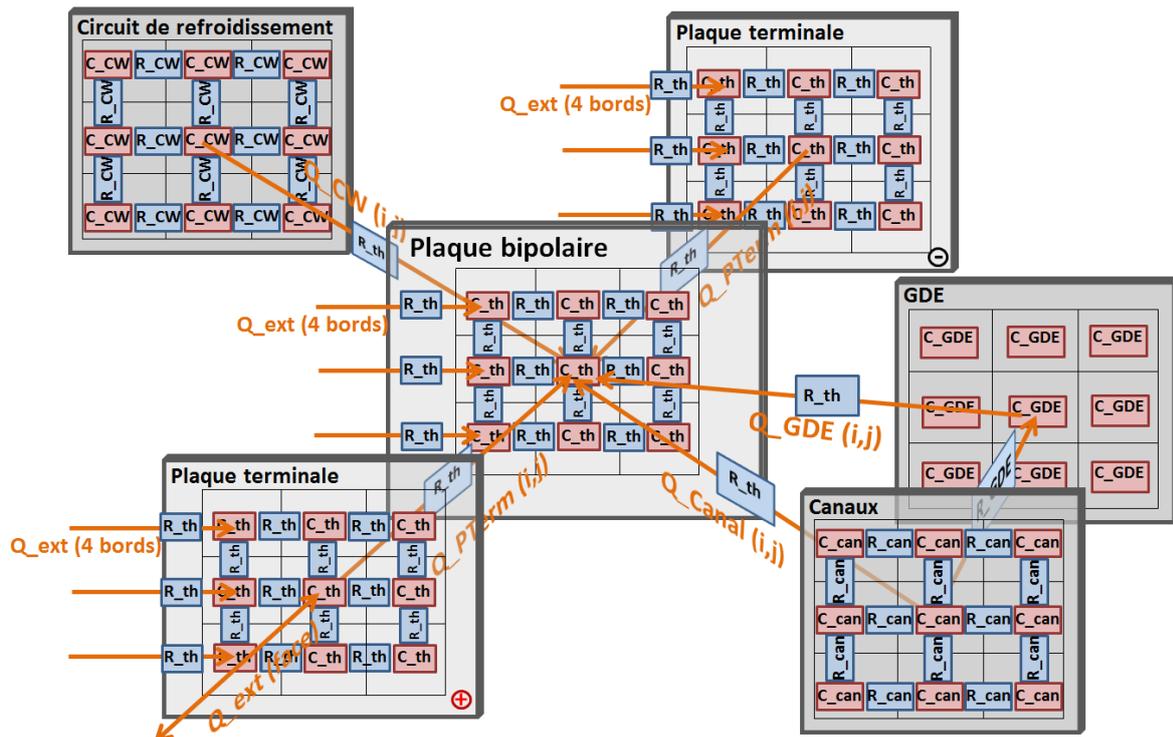


FIGURE 2.6 – Modélisation des échanges thermiques entre composants tels que pris en compte dans le modèle PS++, la plaque bipolaire étant l'élément central de ces interactions. Pour plus de clarté, seule la moitié d'une cellule (anode ou cathode) est représentée sur ce schéma (une seule couche GDE et pas de couche Membrane).

### 2.3.2.7 Hypothèses du modèle PS++

Les hypothèses adoptées dans le modèle PS++, certaines déjà mentionnées précédemment, sont récapitulées ci-dessous :

- La géométrie exacte des composants n'est pas prise en compte.  
La géométrie des plaques bipolaires est relativement complexe et possède une influence certaine sur le fonctionnement de la pile. Elle est prise en compte de manière simplifiée dans le modèle pour conserver un temps de calcul raisonnable. Si l'on veut néanmoins améliorer cet aspect pour dégager des conclusions pertinentes du modèle PS++, des adaptations sont nécessaires. Celles-ci sont détaillées dans la sous-section suivante. Dans tous les cas, une maille du modèle représente toujours une moyenne entre les dents et les canaux présents dans cette maille.
- Les efforts mécaniques sont négligés.  
Premièrement, aucun effet dent/canal n'est considéré. En d'autres termes, le modèle ne prend pas en compte la compression de la GDL au niveau des dents. Or, des études ont montré qu'au niveau de l'appui sur les dents, la conductivité électrique de la GDL est accrue [110] alors que le transport de l'oxygène est ralenti, malgré la ré-homogénéisation dans la couche de diffusion. Deuxièmement, la cohésion du stack est expérimentalement assurée par les tirants qui maintiennent les cellules sur toute sa superficie. Les zones sur les bords de la cellule peuvent alors être sur-contraintes. Cette compression, qui augmente la conductivité électrique des bords de l'électrode, n'est pas prise en compte dans le modèle PS++.
- La couche de diffusion MPL n'est pas modélisée.  
Pour simplifier l'étude, la MPL n'est pas prise en compte en tant que composant du

modèle. En ajustant les propriétés de la GDL (tortuosité, porosité, épaisseur, etc.), il est néanmoins possible d'inclure de manière indirecte les conséquences de sa présence sur les propriétés de transport du modèle.

- La couche active de chaque électrode est perçue uniquement comme une interface. La couche active du modèle PS++ n'a donc pas d'épaisseur et aucun phénomène de transport n'y est considéré. Néanmoins, la correction de la réponse électrochimique par l'introduction des coefficients  $\beta_7$ ,  $\beta_8$  et  $\beta_9$  permet de prendre en compte indirectement des propriétés de transport.
- Le potentiel est supposé uniforme sur l'ensemble de la surface de la cellule.
- Les effets 3D liés à l'empilement des cellules et les comportements éventuellement différents entre cellules d'un même stack ne sont pas pris en compte dans le modèle. Ce dernier fonctionne donc avec une notion de cellule équivalente.

### 2.3.3 Améliorations du modèle et prise en compte de l'influence de la géométrie réelle

Dans le cadre de ces travaux, des améliorations et nouvelles fonctionnalités ont été apportées au modèle PS++ pour répondre à l'objectif visé. Tous les essais réalisés au cours de cette étude pour améliorer la compréhension des mécanismes locaux ont été effectués avec une géométrie spécifique de plaques bipolaires, développée au CEA. Celle-ci a un effet non négligeable sur la répartition des conditions locales dans le cœur de pile. Il est donc important de prendre en compte les propriétés de cette géométrie dans le modèle PS++ afin d'obtenir un modèle prédictif dont les simulations sont comparables avec les résultats expérimentaux. Le paragraphe suivant permet de présenter cette géométrie, avant d'exposer le développement.

#### 2.3.3.1 Géométrie des plaques bipolaires

Plusieurs types de designs de plaques bipolaires existent pour les piles à combustible PEMFC. Parmi ceux-ci, les plus courants sont les canaux droits parallèles et les canaux en serpentins parallèles.

Le but de la géométrie des plaques est d'homogénéiser la distribution des gaz réactifs à la surface de l'électrode, tout en optimisant les pertes de charge. L'avantage de la géométrie en serpentins est qu'il est possible d'appliquer plus d'allers-retours ("passes") à l'hydrogène qu'à l'oxygène, pour minimiser l'écart de pression entre les deux électrodes. En effet, la perte de charge concernant l'hydrogène est moins importante que celle de l'oxygène pour un parcours de longueur égale dans les canaux. Cependant, la difficulté est que les géométries entre les côtés anodique et cathodique ne sont pas complètement décorrélées. En effet, le fluide de refroidissement doit pouvoir circuler entre les deux demi-plaques et donc la superposition des deux géométries ne doit pas bloquer son passage. De plus, les transferts électriques dans l'épaisseur de la plaque sont dépendants des points de contact entre les deux demi-plaques, ce qui doit être considéré également lors de la conception des géométries.

Dans cette étude, le design utilisé pour les plaques bipolaires est basé sur les serpentins parallèles. La demi-plaque anodique est parcourue par 12 canaux en parallèle, qui serpentent suivant 5 passes. La demi-plaque cathodique est quant-à-elle parcourue par 20 canaux en parallèle qui serpentent suivant 3 passes. Les gaz sont alimentés en flux croisés (entrées et sorties opposées). Cette géométrie est illustrée sur la Figure 2.7.

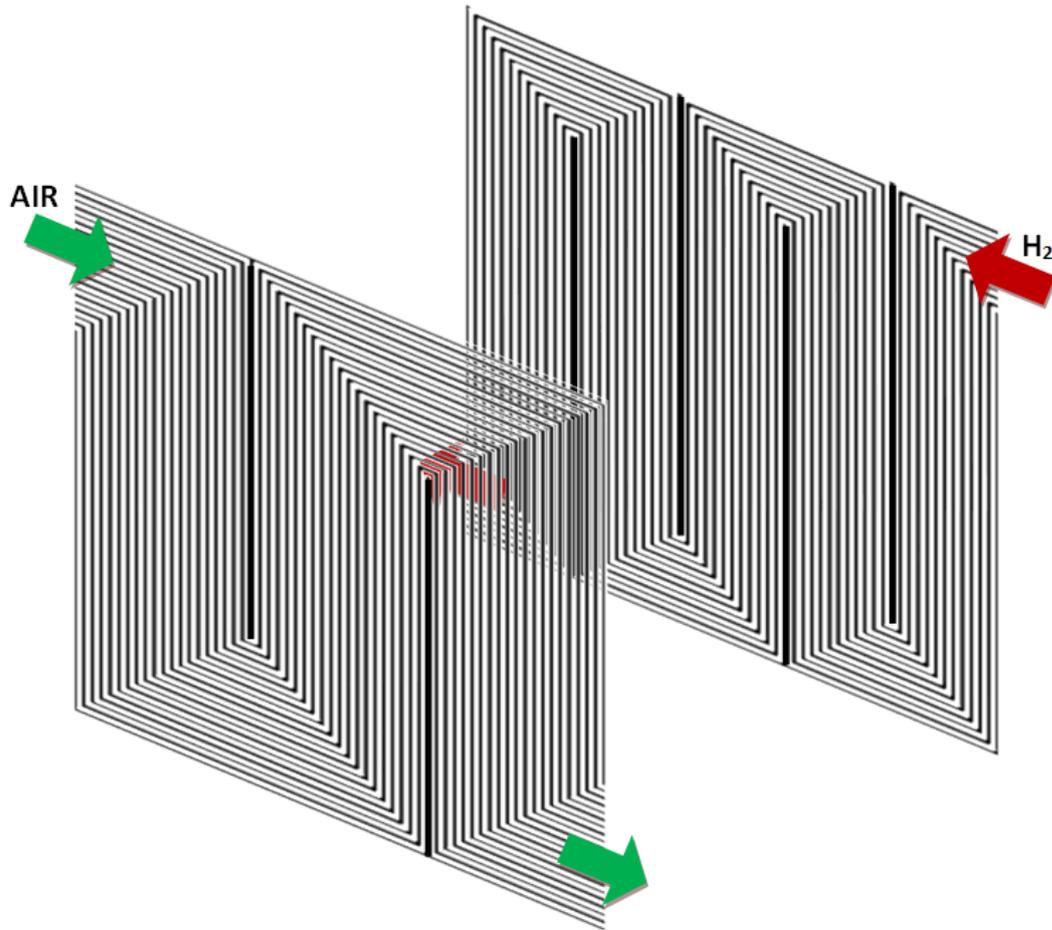


FIGURE 2.7 – Schéma illustrant la géométrie des plaques bipolaires utilisées pour les tests expérimentaux de cette étude (au 1er plan : demi-plaque cathodique ; au 2nd plan : demi-plaque anodique). Le circuit de refroidissement est inclus entre les deux demi-plaques et le flux circulant dans ce circuit est fonction de leur géométrie respective (négatif de la superposition des géométries anodique et cathodique).

### 2.3.3.2 Prise en compte de la géométrie en serpentins dans le modèle PS++ : conséquences pour les gaz

Suite aux travaux de Gerard [25, 78], le modèle PS++ est capable de prendre en compte des canaux en serpentins ainsi que des effets 3D liés au stack. Néanmoins, le module 2D de canaux en serpentins parallèles a dû être adapté pour les besoins de cette étude. Celui-ci a été amélioré de manière à être complètement générique, c'est-à-dire de façon à ce que le nombre de canaux, l'orientation des gaz entrants (co-flux ou flux croisés) et le nombre de passes puissent être modifiés. La géométrie simulée a ainsi pu être adaptée au design des plaques bipolaires utilisées. De plus, la construction du module a été revue, permettant d'améliorer les temps de calculs. Ce paragraphe détaille les étapes de son développement.

La modélisation de la géométrie en serpentins impose une modification de la structure du module de plaque bipolaire dans le modèle PS++. Les gaz réactifs doivent désormais pouvoir circuler dans les deux directions (horizontale et verticale) contrairement au cas droit où les gaz circulaient horizontalement uniquement. Chaque maille des canaux de la plaque bipolaire est munie d'un bloc «R\_canal» supplémentaire, permettant

un déplacement dans la direction horizontale ou verticale (pour les canaux droits, seule la direction horizontale est nécessaire). Mathématiquement, les changements de direction sont gérés par l'ordre des flux qui entrent dans les blocs ainsi que par l'intermédiaire de deux matrices  $M_x$  et  $M_y$  (une pour chaque direction du plan) construites et intégrées au modèle PS++. Les équations de transport du bloc «R\_canal» (cf. équation 2.5) sont alors adaptées pour exprimer les flux en fonction de ces deux matrices (équation 2.31).

$$\begin{cases} F_{k,can\ serpentin}(m+1, n) = M_x(m, n) * F_{k,can\ droits}(m+1, n) \\ F_{k,can\ serpentin}(m, n+1) = M_y(m, n) * F_{k,can\ droits}(m, n+1) \end{cases} \quad (2.31)$$

La matrice  $M_x$  est associée à la direction horizontale (longueur de la cellule, x) et ses coefficients valent 0 ou 1 selon que l'écoulement soit vertical ou horizontal. A l'inverse, la matrice  $M_y$  caractérise la direction verticale (largeur de la cellule, y) et ses coefficients valent 0 ou 1 selon que l'écoulement soit horizontal ou vertical. Quatre combinaisons sont possibles, dont les effets sur l'écoulement sont résumés dans l'équation 2.32 :

$$\begin{cases} M_x(m, n) = 0 \text{ et } M_y(m, n) = 0 : \text{Orientation } \curvearrowright \text{ (changement de direction)} \\ M_x(m, n) = 0 \text{ et } M_y(m, n) = 1 : \text{Orientation } \downarrow \text{ ou } \uparrow \text{ selon le signe de } \Delta P \\ M_x(m, n) = 1 \text{ et } M_y(m, n) = 0 : \text{Orientation } \leftarrow \text{ ou } \rightarrow \text{ selon le signe de } \Delta P \\ M_x(m, n) = 1 \text{ et } M_y(m, n) = 1 : \text{Orientation } \curvearrowleft \text{ (changement de direction)} \end{cases} \quad (2.32)$$

La Figure 2.8 illustre la modification de la structure originelle. A chaque motif C-R est ainsi associé une combinaison de 0 et de 1 pour générer les matrices  $M_x$  et  $M_y$ , ce qui permet d'orienter les flux. Ces matrices sont spécifiques à chaque demi-plaque à cause des géométries différentes entre la cathode et l'anode, ce qui nécessite de créer un couple ( $M_x, M_y$ ) pour chaque compartiment.

Pour se rapprocher du cas réel tout en conservant un temps de calcul raisonnable, le nombre de mailles en 2D simulées est déterminé par le Plus Petit Commun Multiple (PPCM) entre le nombre de passes pour chaque électrode. Pour prendre en compte la géométrie des plaques, le maillage adapté est déterminé par PPCM(3 passes à la cathode, 5 passes à l'anode), ce qui donne 15 mailles sur la longueur de la cellule et 13 mailles sur sa largeur (cette dernière valeur est définie pour respecter le rapport de dimensions de la cellule). Ce maillage minimal implique que 5 canaux équivalents sont modélisés à la cathode sur les 20 existants, ou autrement dit que 4 canaux sont moyennés dans chaque maille. De même, 3 canaux équivalents sont modélisés à l'anode sur les 15 existants, soit une moyenne de 5 canaux par maille. Il est possible d'augmenter le nombre de mailles pour diminuer le nombre de canaux moyennés par maille ou pour améliorer la résolution, mais alors la rapidité du modèle est remise en question.

### 2.3.3.3 Prise en compte de la géométrie en serpentins dans le modèle PS++ : conséquences pour le fluide de refroidissement

Dans la géométrie réelle, l'écoulement du fluide de refroidissement au sein des plaques bipolaires est entièrement conditionné par le design de chacune des deux demi-plaques (Figure 2.9). Cela a une conséquence significative sur la distribution de la température à la surface de la cellule.

Avec le modèle initial, l'écoulement du liquide de refroidissement dans le modèle était considéré rectiligne et uniforme avec une perte de charge constante entre l'entrée et la sortie de la plaque. Cela ne permettait pas de retrouver les points chauds qui se forment à la surface de la cellule durant son fonctionnement, car ceux-ci sont majoritairement dus

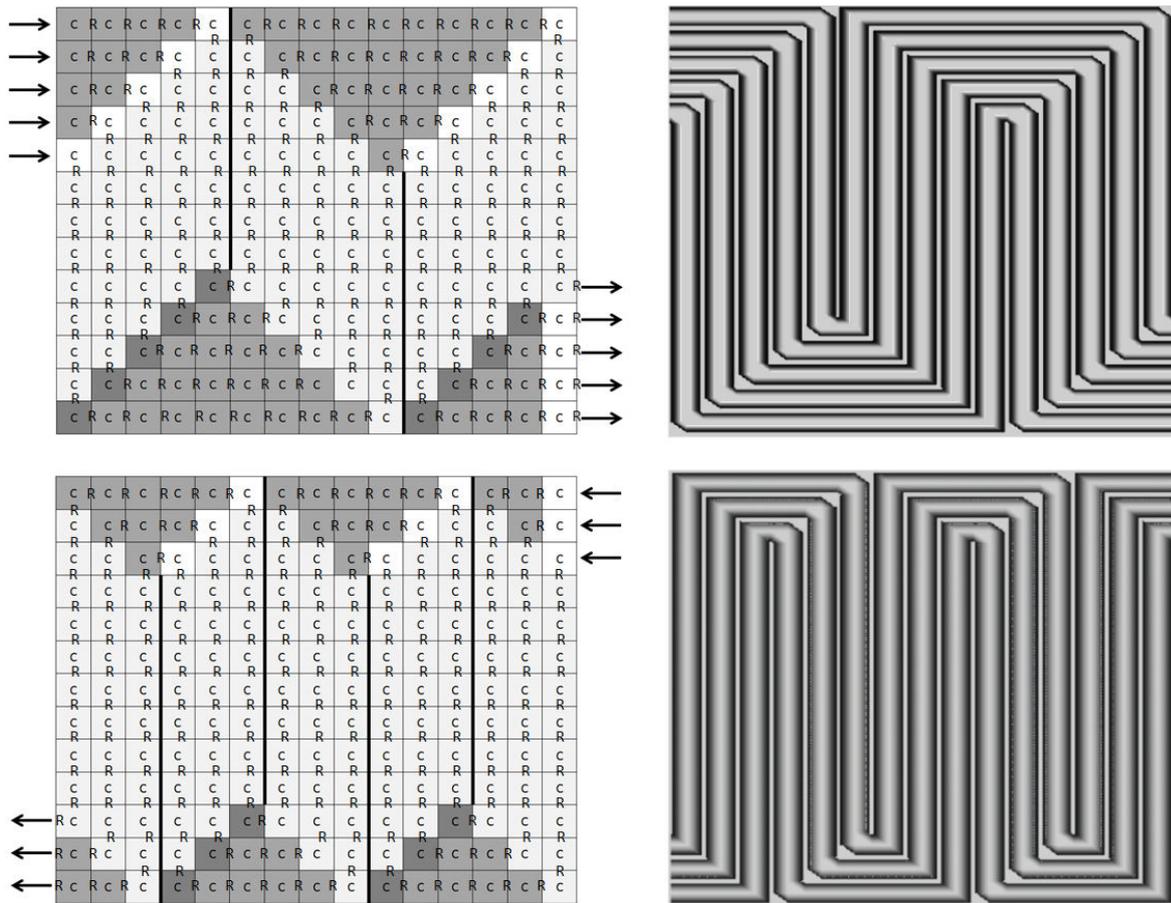


FIGURE 2.8 – Illustration de la structure du module de canaux en serpents (ligne supérieure : cathode ; ligne inférieure : anode). La colonne de gauche représente les matrices des canaux découpées par maille (13x15), exprimées en fonction des blocs élémentaires  $R_{\text{canal}}$  ( $R$ ) et  $C_{\text{canal}}$  ( $C$ ) et permettant de symboliser la physique de l'écoulement en serpents. C'est à partir de ces matrices générées pour une géométrie choisie en amont que les matrices  $M_x$  et  $M_y$  sont créées (isolation de motifs répétables). La colonne de droite donne un aperçu du résultat obtenu dans le modèle.

aux zones où le débit du fluide de refroidissement est faible à cause de pertes de charge locales importantes engendrées par le design [57].

Deux matrices de coefficients de débit,  $Cq_x$  et  $Cq_y$  ont donc été introduites dans le modèle PS++ pour prendre en compte l'écoulement réel du fluide de refroidissement. Pour déterminer ces coefficients, un modèle CFD permettant de simuler les écoulements des fluides dans les plaques bipolaires a été construit par Nandjou et al. ([57]). Plus précisément, ce modèle permet de déterminer les champs de pression et de vitesses (horizontales et verticales) pour le fluide de refroidissement à l'intérieur des plaques bipolaires, en résolvant les équations de la fluidique sur la géométrie exacte de la plaque bipolaire (Figure 2.10). Ces champs doivent ensuite être interpolés et moyennés de façon à être cohérents avec le maillage du modèle PS++ (remontée d'échelle). En effet, les résultats donnés par le modèle CFD sont définis sur un maillage qui contient une centaine de milliers de points, et une adaptation à l'échelle du modèle PS++ (13x15 mailles) est nécessaire. On obtient ainsi deux matrices de vitesse  $V_x$  et  $V_y$  pour les directions horizontale et verticale de l'écoulement du flux de refroidissement, ainsi qu'une matrice de perte de charge  $\Delta P$ . Les matrices  $Cq_x$  et  $Cq_y$  sont alors définies comme proportionnelles au rapport de la vi-

tesse  $V$  du liquide de refroidissement ( $\text{m.s}^{-1}$ ) sur la perte de charge  $\Delta P$  (Pa) pour chaque maille et pour chaque direction  $m$  ou  $n$  (équation 2.33).

$$\begin{cases} Cq_x(m, n) = \frac{l}{A} \frac{V_x(m, n)}{P(m, n) - P(m-1, n)} \\ Cq_y(m, n) = \frac{l}{A} \frac{V_y(m, n)}{P(m, n) - P(m, n-1)} \end{cases} \quad (2.33)$$

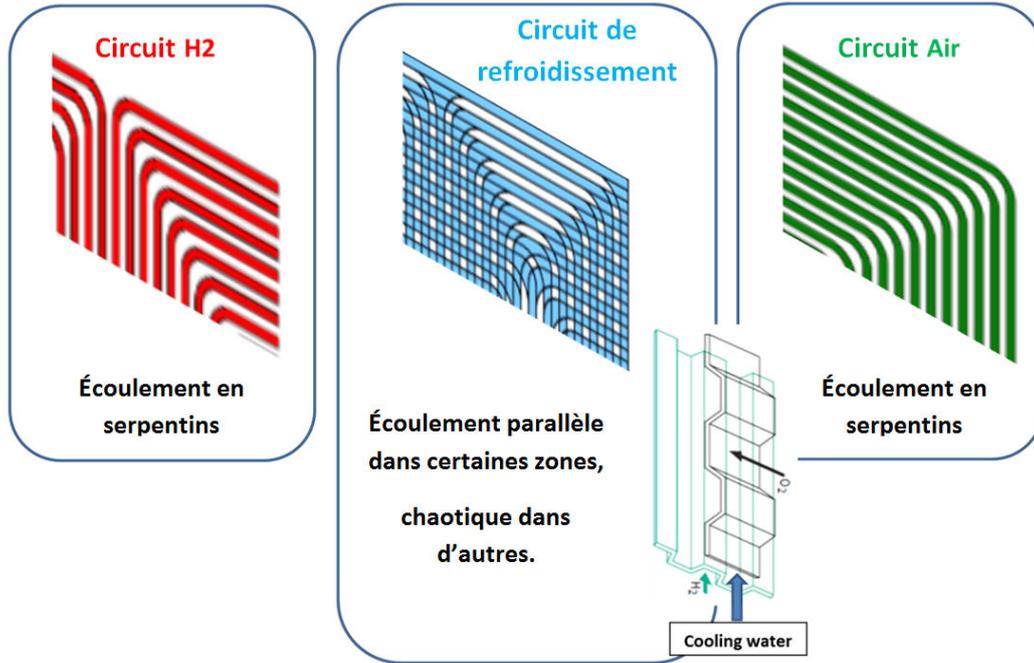


FIGURE 2.9 – Illustration de la géométrie subie par le circuit de refroidissement dans la plaque bipolaire (résultat de la superposition entre les circuits anodique et cathodique)

Ces deux matrices sont intégrées dans le nouveau module de refroidissement des plaques bipolaires du modèle PS++, *via* la création des blocs «R\_CW» et «C\_CW». Le premier de ces deux blocs permet de calculer les flux dans les directions horizontale et verticale (équation 2.34), puis le second réalise le bilan enthalpique de la maille (équation 2.35).

$$\begin{cases} F_{CW,x} = \frac{P_x}{RT} \int (V_x) dS \\ F_{CW,y} = \frac{P_y}{RT} \int (V_y) dS \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} V_x(m+1, n) = \frac{A}{l} Cq_x(m, n) [P_x(m+1, n) - P_x(m, n)] \\ V_y(m, n+1) = \frac{A}{l} Cq_y(m, n) [P_y(m, n+1) - P_y(m, n)] \end{cases} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt}(m, n, p) = \dot{Q}_{ext} + \sum_k (F_k \tilde{h}_k)(m, n, p) \\ - \sum_k (F_k \tilde{h}_k)(m-1, n, p) - \sum_k (F_k \tilde{h}_k)(m, n-1, p) \end{aligned} \quad (2.35)$$

La Figure 2.11 illustre la nouvelle structure du circuit de refroidissement, où un élément «R» a été modifié pour chaque maille afin d'autoriser les changements de direction, de manière similaire à la construction du module serpentins pour les canaux. Cependant ici, les flux ont un degré de liberté supplémentaire dans certaines régions spécifiques du circuit de refroidissement où, à l'image du design réel, le fluide peut aller dans chacune des deux directions à la fois (verticale et horizontale). En d'autres termes, la superposition des géométries anodique et cathodique donne naissance à des zones où il existe plusieurs

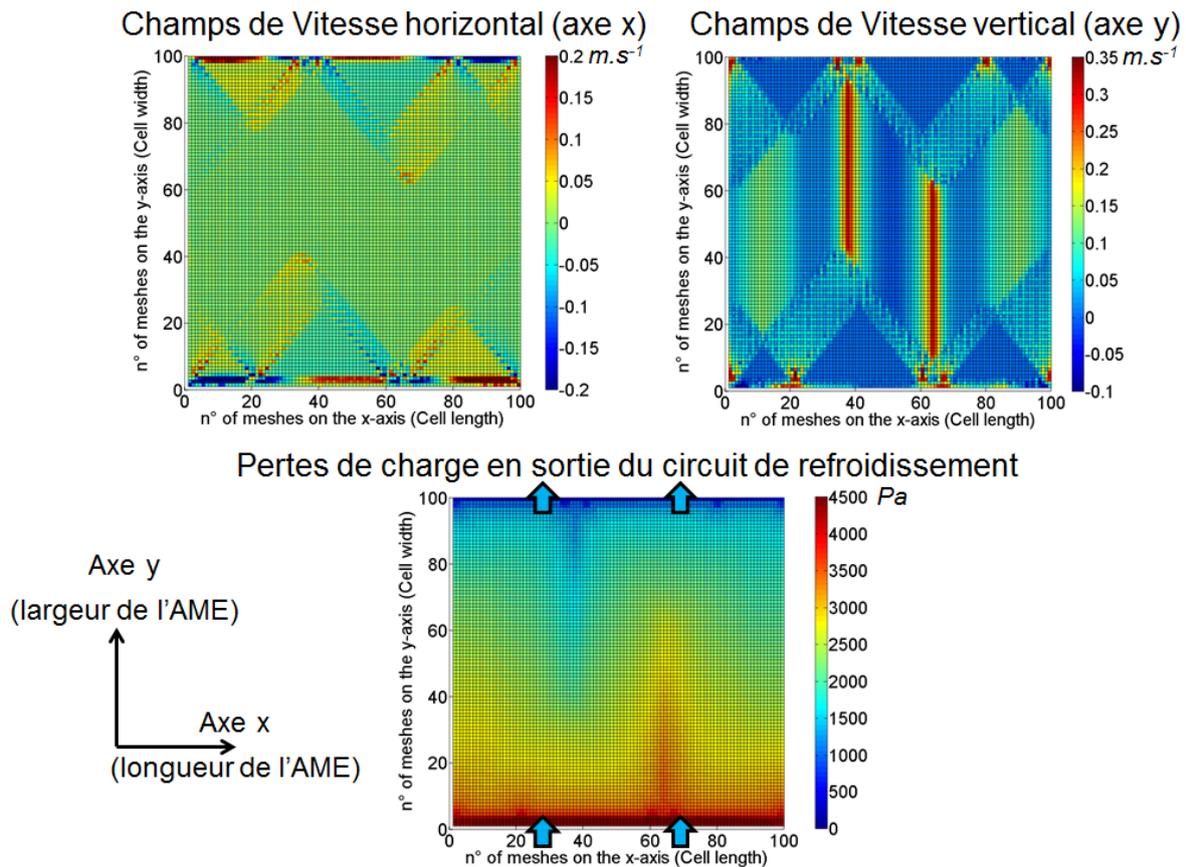


FIGURE 2.10 – Champs de vitesses et de pressions pour l'eau de refroidissement, obtenus par calculs CFD ([57])

voies pour le liquide (cf. Figure 2.9). Ce sont alors les pertes de charge qui déterminent le chemin privilégié, contrairement aux canaux des gaz. Si le coefficient de débit  $Cq_y(m, n)$  est très faible comparé aux coefficients  $Cq_y(m, n-1)$  et  $Cq_y(m, n+1)$ , par exemple à cause d'une perte de charge anormalement élevée dans la maille  $(m, n)$  due à la géométrie, alors le fluide s'orientera préférentiellement vers les colonnes  $n-1$  ou  $n+1$  plutôt que la colonne  $n$  pour contourner «l'obstacle». Dans ce cas, un point chaud pourra être observé à proximité de cette zone de faible écoulement.

Le modèle PS++ est donc désormais adapté pour simuler les hétérogénéités du cœur de pile et apte à être confronté aux tests expérimentaux menés dans cette étude. La section suivante permet de présenter les tests réalisés pour l'observation des conditions locales, qui servent en premier lieu à ajuster les différents coefficients semi-empiriques du modèle, puis à valider les distributions 2D de la densité de courant et de la température dans différentes conditions opératoires.

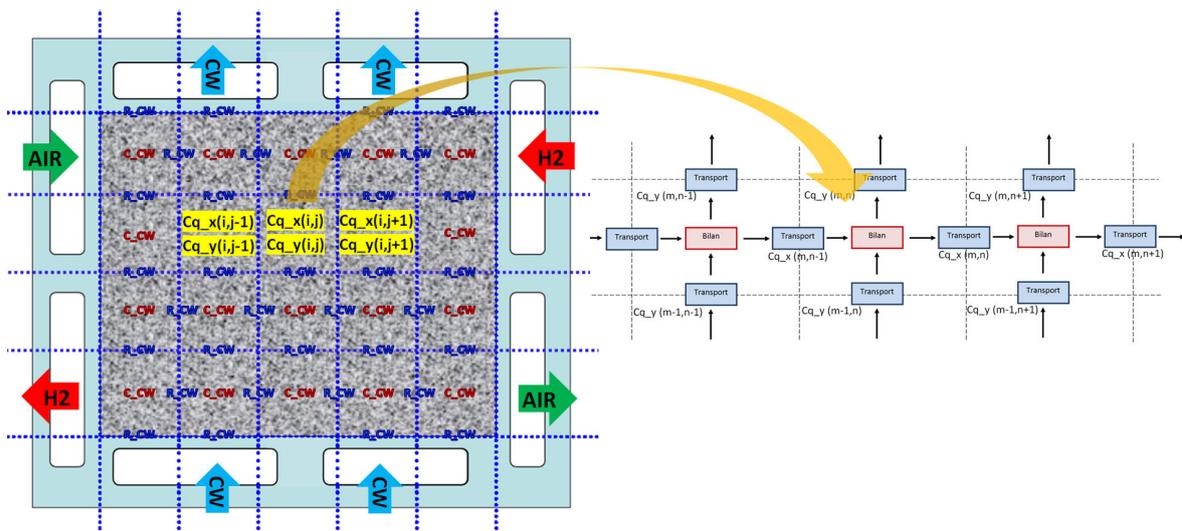


FIGURE 2.11 – Illustration de la nouvelle structure du module de circuit de refroidissement dans le modèle PS++

## 2.4 Validation du modèle développé et exploitation pour améliorer la compréhension des mécanismes locaux

Une pile à combustible PEMFC de six cellules a été assemblée avec la carte de mesures *in-situ* S++<sup>®</sup> en son centre puis testée. Plusieurs conditions opératoires ont été appliquées au stack et leurs effets sur les distributions locales (densité de courant et température) ont pu être analysés, avant d’être comparés avec les prédictions du modèle PS++. La sous-section suivante précise les caractéristiques de ce test expérimental.

### 2.4.1 Présentation du test réalisé

L’essai a été mené sur un banc de test du CEA de 1,5 kW (Figure 2.12). Les plaques bipolaires utilisées sont en acier inoxydable SS316L. Elles sont parcourues de canaux en serpentins, comme décrit dans la section 2.3.3. Les Assemblages Membrane-Électrodes sont fabriqués au CEA, à partir de membranes Nafion<sup>®</sup> de 25  $\mu\text{m}$  d’épaisseur et de GDL de type 24BC. Les membranes sont renforcées et fournies par Dupont<sup>™</sup>. Les chargements en catalyseur pour les couches actives sont de 0,1  $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  à l’anode (Platine) et de 0,5  $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$  à la cathode (alliage Platine/Cobalt). La surface des AME est de 220  $\text{cm}^2$ .

Le stack fonctionne sous dihydrogène pur à l’anode et sous air comprimé à la cathode (pas de polluant). La régulation thermique est assurée par un groupe frigorifique, qui fait circuler de l’eau à l’intérieur des plaques bipolaires avec un débit fixe de 800  $\text{NL.h}^{-1}$ .

Après avoir été assemblé, le stack est conditionné durant 24 heures à 80 °C et 80 % d’humidité pour amener la membrane à un niveau d’hydratation acceptable. Puis une dizaine de courbes de polarisation sont tracées dans des conditions très différentes afin d’observer l’effet de ces dernières sur les performances de la pile à combustible (Tableau 2.2). Une partie de ces conditions ont aussi été retenues car elles sont susceptibles d’être rencontrées dans le domaine aéronautique et en particulier pour le système PEMFC développé par Zodiac Aerospace en partenariat avec le CEA (conditions «Aéro1» à «Aéro4»). Chacune des courbes de polarisation est réalisée avec le même protocole, consistant à laisser une phase de stabilisation de 30 minutes dans les conditions de la mesure, puis à

augmenter le courant jusqu'à sa valeur maximum, avant de descendre par paliers de  $0,05 \text{ A.cm}^{-2}$  jusqu'au courant nul. Chaque palier est maintenu pendant deux minutes, et la mesure est effectuée à la fin de celui-ci. En deçà d'une densité de courant de  $0,05 \text{ A.cm}^{-2}$ , la diminution du courant est réalisée par paliers de  $0,005 \text{ A.cm}^{-2}$ . Lors de la courbe de polarisation, le débit varie avec le courant mais un débit minimal est imposé qui correspond à celui calculé pour un courant de  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ . A la fin de toutes les mesures, une dernière courbe de polarisation dans les conditions de référence est réalisée pour être comparée avec celle effectuée en début de test. La différence permet de statuer sur la perte de performances occasionnée par l'essai.

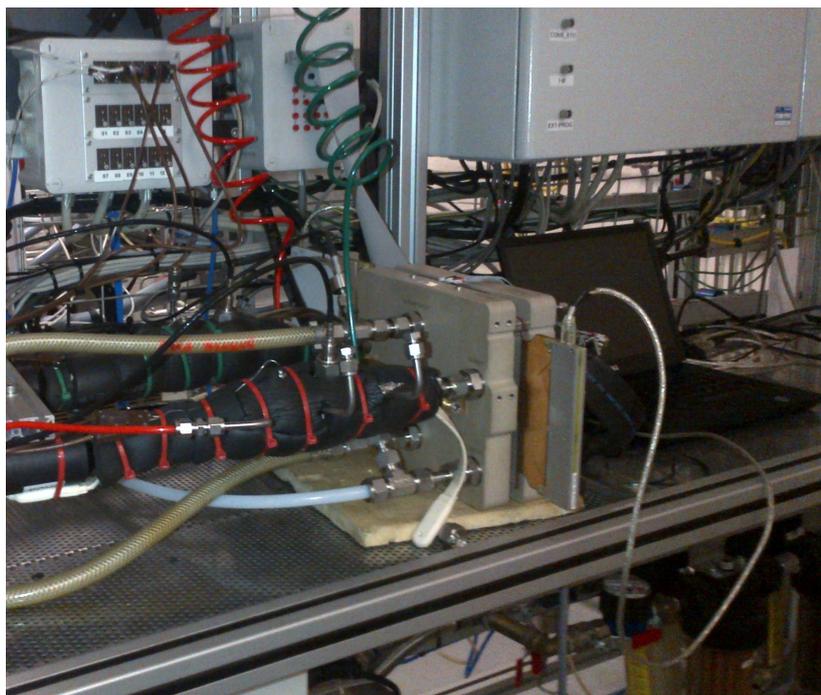


FIGURE 2.12 – Photo du banc de test 1,5 kW du CEA LITEN sur lequel a été conduit l'essai en stack 6 cellules dans différentes conditions opératoires

L'ensemble des courbes de polarisation pour cet essai sont représentées en Figure 2.13. On observe que les performances les plus élevées sont atteintes pour les conditions *Référence* et *HR élevée*, alors que les moins bonnes performances sont obtenues pour les conditions *Asséchantes* et *Aéro 1*. Les tendances obtenues sont conformes avec ce qui a été présenté dans le Chapitre 1. En effet, bien que toutes les conditions soient couplées, on retrouve néanmoins le fait qu'augmenter la pression ainsi que l'humidité relative permet d'améliorer les performances, à autres conditions fixées. Les conditions rencontrées dans le domaine automobile (*Référence*) sont également moins sévères pour une pile à combustible que celles de l'aéronautique (*Aéro 1* à *Aéro 4*).

Les essais permettent tout d'abord d'ajuster différents paramètres du modèle PS++. Cela est détaillé dans la sous-section suivante.

#### 2.4.2 Ajustement de paramètres du modèle sur ce test

Le modèle PS++ est un modèle qui demeure semi-empirique, c'est-à-dire que malgré qu'il soit basé majoritairement sur des équations théoriques, quelques-unes d'entre elles impliquent des coefficients qui doivent être déterminés par l'expérience.

Condition opératoire	Température (°C)	Humidité Relative (%) Anode/Cathode	Pression (bar)	Stœchiométrie (-) Anode/Cathode
Référence	80	50 / 50	1,5	1,5 / 2,0
St_air élevée	80	50 / 50	1,5	1,5 / 2,5
Asséchante	80	25 / 25	1,5	1,5 / 2,0
HR élevée	60	90 / 90	1,5	1,5 / 2,0
Aéro 1	80	50 / 30	1,3	1,5 / 1,8
Aéro 2a	65	50 / 50	1,2	1,5 / 1,8
Aéro 2b	65	50 / 50	1,3	1,5 / 1,8
Aéro 3	60	50 / 50	1,3	1,5 / 1,8
Aéro 4a	45	90 / 90	1,2	1,5 / 1,8
Aéro 4b	45	90 / 90	1,3	1,5 / 1,8
T élevée	90	50 / 50	1,5	1,5 / 2,0

TABLEAU 2.2 – Conditions opératoires pour le test de performances avec le stack 6 cellules. Les valeurs de température sont mesurées en sortie de pile, celles de pression et d'humidité relative en entrée.

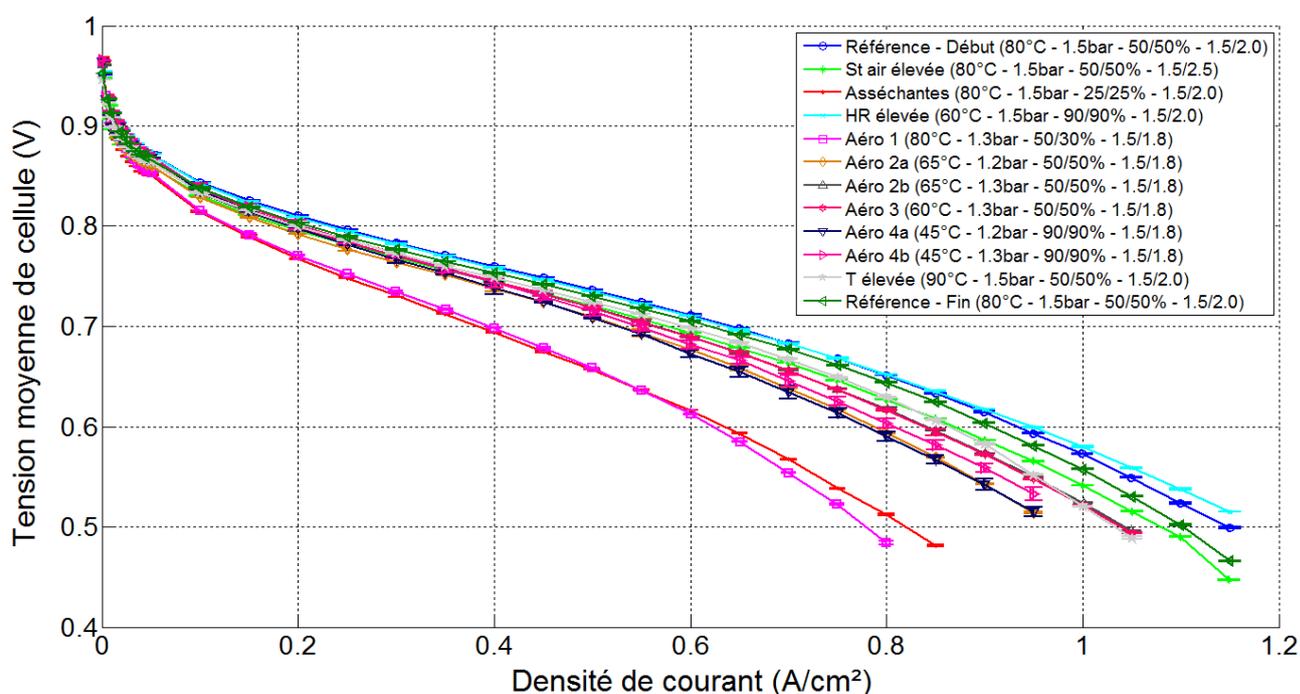


FIGURE 2.13 – Ensemble des courbes de polarisation mesurées pour le test 6 cellules

C'est en particulier le cas pour les coefficients  $\beta_i$  de la réponse électrochimique. Pour ajuster ces coefficients, un script Matlab est utilisé. La procédure est la suivante (Figure 2.14). Pour chaque palier de courant de chaque courbe de polarisation mesurée expérimentalement, les conditions de la mesure (courant, température, pression, etc.) sont utilisées pour simuler la réponse en tension de la pile à combustible grâce au modèle PS++, à partir d'un jeu de coefficients  $\beta_i$  initiaux *ad hoc* (cf. équation 2.27). Cette valeur de tension simulée est comparée à la tension mesurée dans les mêmes conditions. Le script détermine ensuite le jeu de coefficients permettant de minimiser l'écart entre les deux tensions. Enfin, une moyenne sur l'ensemble des paliers et des conditions est réalisée, afin d'obtenir le

jeu de coefficients  $\beta_i$  optimal sur l'ensemble des points. Plusieurs itérations peuvent être nécessaires pour améliorer la précision du résultat. De plus, des bornes sont fixées pour chaque coefficient, afin de respecter le sens physique associé [25]. Le script réalisé fait appel à la fonction d'optimisation "fmincon" de l'Optimization Toolbox de Matlab® pour tenir compte de ces bornes durant l'opération. Le résultat de l'ajustement des coefficients  $\beta_i$  par rapport à l'essai réalisé est résumé dans le Tableau 2.3.

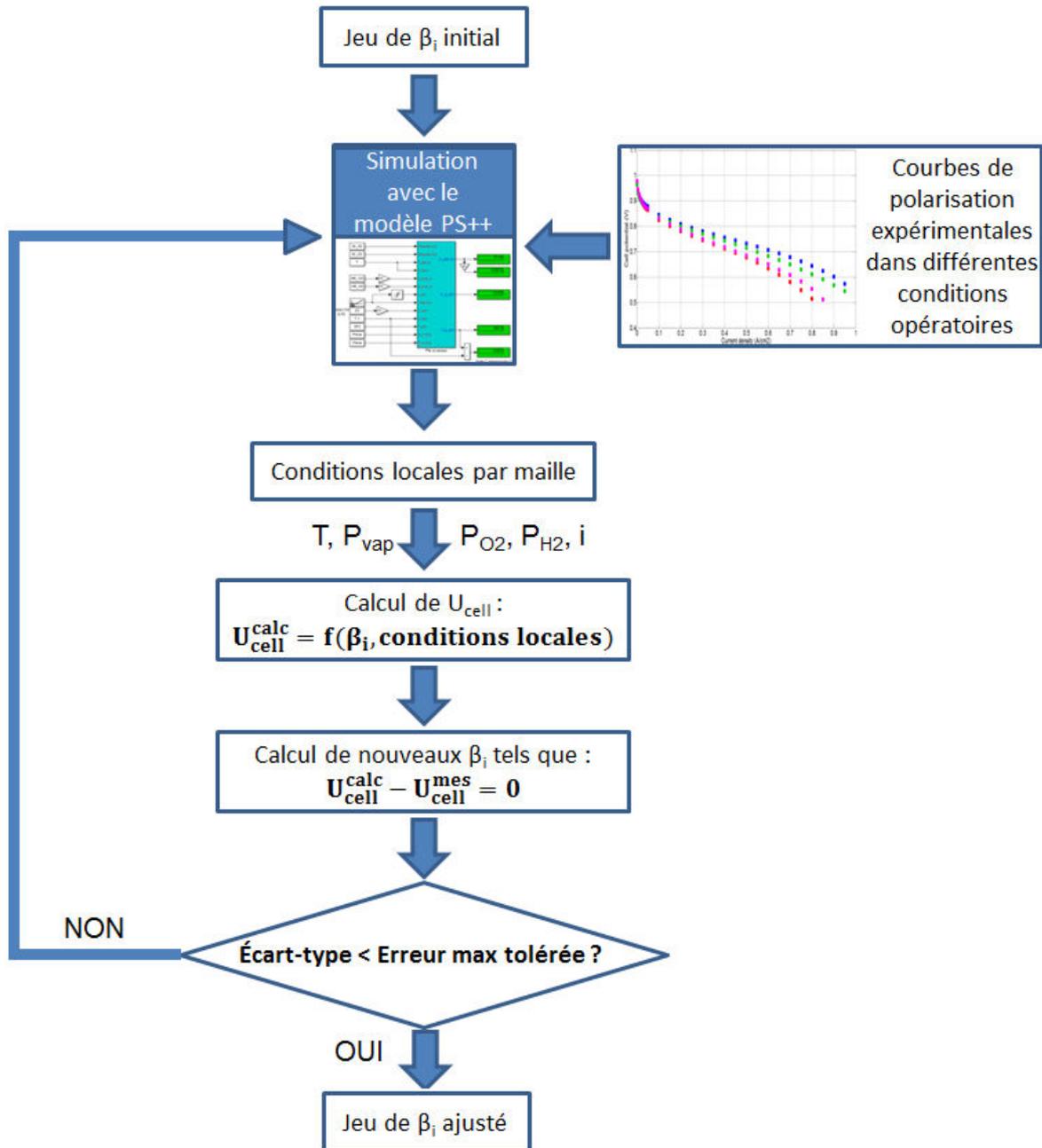


FIGURE 2.14 – Illustration de la procédure suivie pour ajuster les coefficients  $\beta_i$  de la réponse électrochimique du modèle PS++ sur les résultats expérimentaux. L'erreur maximale tolérée est fixée à 20 mV dans cette étude.

D'autre part, les coefficients de débit introduits dans plusieurs lois utilisées par le modèle PS++ (canaux en serpents et circuit de refroidissement notamment) doivent

Coefficient $\beta_i$	Bornes	Valeur ajustée
$\beta_1$	$-10 \leq \beta_1 \leq 0$	- 0,94492
$\beta_2$	$0 \leq \beta_2 \leq 1.10^{-02}$	$1,0524.10^{-03}$
$\beta_3$	$-1.10^{-02} \leq \beta_3 \leq 0$	$- 8,6193.10^{-06}$
$\beta_4$	$0 \leq \beta_4 \leq 1.10^{-02}$	$1,3221.10^{-04}$
$\beta_5$	$0 \leq \beta_5 \leq 1.10^{-02}$	$2,4044.10^{-09}$
$\beta_6$	$-1.10^{-02} \leq \beta_6 \leq 0$	$- 3,278.10^{-10}$
$\beta_7$	$-1.10^{-02} \leq \beta_7 \leq 0$	$- 1,1624.10^{-04}$
$\beta_8$	$-1.10^{-02} \leq \beta_8 \leq 0$	$- 5,9912.10^{-10}$
$\beta_9$	$-1.10^{-02} \leq \beta_9 \leq 0$	$- 7,4083.10^{-10}$

TABLEAU 2.3 – Valeurs des coefficients de la réponse électrochimiques dans le modèle PS++ après ajustement sur les résultats du test du stack 6 cellules, avec indication du domaine de validité pour chaque coefficient.

être ajustés sur le test expérimental. Les pertes de charge globales pour chaque circuit sont mesurées sur le stack 6 cellules, en mesurant les pressions d'entrée et de sortie pour chaque fluide. Pour l'anode et la cathode, on obtient respectivement 18 mbar et 61 mbar à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ . Afin de retrouver ces valeurs dans le modèle, les valeurs respectives de  $5,068.10^{-8}$  et  $5,047.10^{-8}$  (-) sont adoptées pour les deux coefficients  $Cq_{gaz}$  relatifs aux canaux de distribution de chaque gaz réactif.

La perte de charge totale obtenue pour l'eau de refroidissement est de 45 mbar pour le stack 6 cellules. La remontée d'échelle entre le modèle CFD et le modèle PS++ se faisant par l'intermédiaire d'une moyenne, on a donc une perte d'information sur les matrices  $Cq_x$  et  $Cq_y$  du circuit de refroidissement. Celle-ci est compensée par l'ajustement globale des deux matrices, en définissant un facteur multiplicatif commun permettant de retrouver la même perte de charge totale simulée que celle expérimentale, ainsi que la même température de sortie (353 K) pour un débit d'entrée imposé ( $20 \text{ NL.h}^{-1}$  par cellule) et une température d'entrée fixe (352 K). La Figure 2.15 permet d'illustrer les valeurs des matrices  $Cq_x$  et  $Cq_y$  après leur ajustement suivant l'équation 2.33.

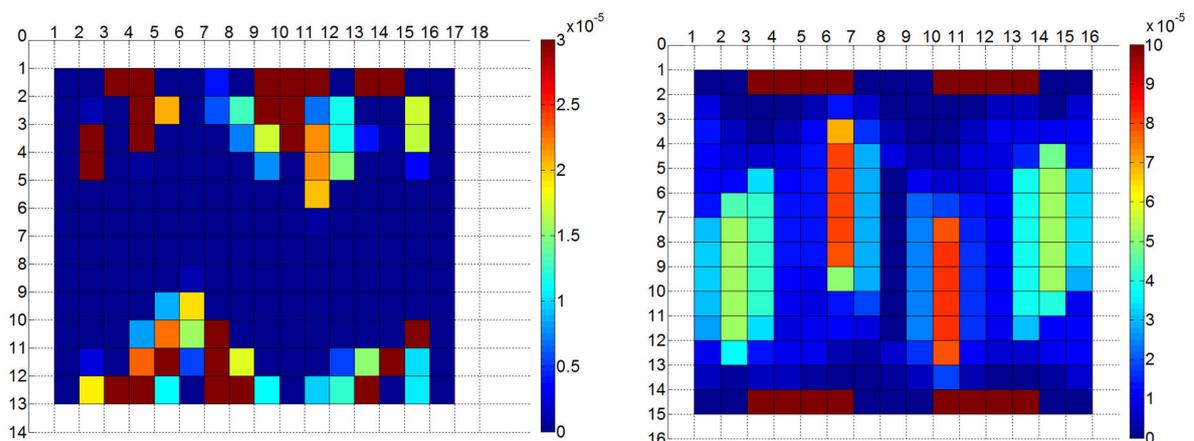


FIGURE 2.15 – Matrices  $Cq_x$  (à gauche) et  $Cq_y$  (à droite) utilisées pour modéliser la fluidique de l'eau de refroidissement, après ajustement sur l'expérience. Unités :  $\text{m}^2.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Une fois l'opération d'ajustement sur l'expérience achevée, le modèle PS++ peut être exploité pour simuler le fonctionnement du stack 6 cellules et le comportement des condi-

tions locales. Dans la sous-section suivante, l'influence des conditions opératoires sur les hétérogénéités locales est étudiée, et une comparaison entre les prédictions du modèle et les mesures de la carte S++<sup>©</sup> est réalisée.

### 2.4.3 Validation du modèle PS++ et exploitation

Premièrement, les simulations du modèle PS++ concernant les distributions de la densité de courant et de la température sont comparées avec les mesures de la carte électronique insérée dans le stack 6 cellules, dans trois conditions opératoires très différentes. Ces deux variables, seules conditions locales mesurées par la carte S++<sup>©</sup>, jouent donc le rôle de marqueurs pour statuer sur la validité du modèle. Comme la densité de courant est l'image de toutes les autres conditions locales du cœur de pile, la validation de sa distribution permet d'envisager l'exploitation d'autres conditions locales calculées mais difficilement mesurables expérimentalement. L'influence des conditions opératoires est enfin discutée.

#### 2.4.3.1 Confrontation des prédictions du modèle avec les mesures de la carte S++<sup>©</sup>

Des simulations sont effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que celles du stack 6 cellules (cf. Tableau 2.2), avec un maillage 13x15 mailles permettant une bonne approximation de la géométrie réelle<sup>5</sup>. Les distributions de la densité de courant et de la température sont tracées et comparées aux cartographies expérimentales (Figures 2.16 et 2.17). Les données sont moyennées *a posteriori* sur un maillage commun pour assurer une meilleure comparaison (13x15 mailles pour la densité de courant, 10x12 pour la température). Les trois conditions comparées permettent de tester la sensibilité à l'humidité relative (25% ; 50% ; 90%).

Les tendances observées pour la densité de courant sont globalement respectées (Figure 2.16), pour un même courant total produit ( $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ ). Dans les conditions *Asséchantes* («Dry»), celle-ci est plus élevée proche de la sortie air et plus faible près de l'entrée air, alors que ce comportement est inversé dans les conditions *HR élevée* («Wet»). Quelques différences émergent cependant entre les mesures et la simulation. En particulier, la simulation donne des cartographies relativement semblables entre les conditions asséchantes et celles de référence, alors que l'inversion de comportement entrée/sortie pour les mesures expérimentales intervient entre les conditions *HR élevée* et celles de référence. Dans les deux cas néanmoins, la tendance obtenue pour le cas de référence situe bien cette condition opératoire en tant que situation intermédiaire. Les différences constatées sont probablement dues aux approximations adoptées, à la fois pour le modèle et pour la carte S++<sup>©</sup>. Les cartographies expérimentales montrent également une forte concentration de densité de courant sur les bords, pouvant jouer sur les distributions. Comme le modèle ne prend pas en compte d'effets mécaniques, le fléchissement des plaques terminales entraîne un moins bon contact électrique entre celles-ci et la carte de mesures au centre. Il ne permet pas de retrouver une aussi large zone de faible densité de courant au milieu des cartographies simulées. Pourtant, un creux apparaît tout de même sur les distributions prédites. Celui-ci est en réalité la conséquence d'un point chaud central, observé sur les mesures de la température (Figure 2.17). Cela permet de montrer que la faible densité de courant mesurée au centre n'est pas uniquement la conséquence d'effets mécaniques mais également d'éventuels effets thermiques. Cependant, cette zone

---

5. Les simulations en 13x15 mailles nécessitent environ 2 jours de calculs pour simuler 500 secondes. Configuration matérielle : Intel<sup>®</sup> Core<sup>™</sup> 2 Quad CPU 2.7 GHz, 8 Go RAM, 64 bits

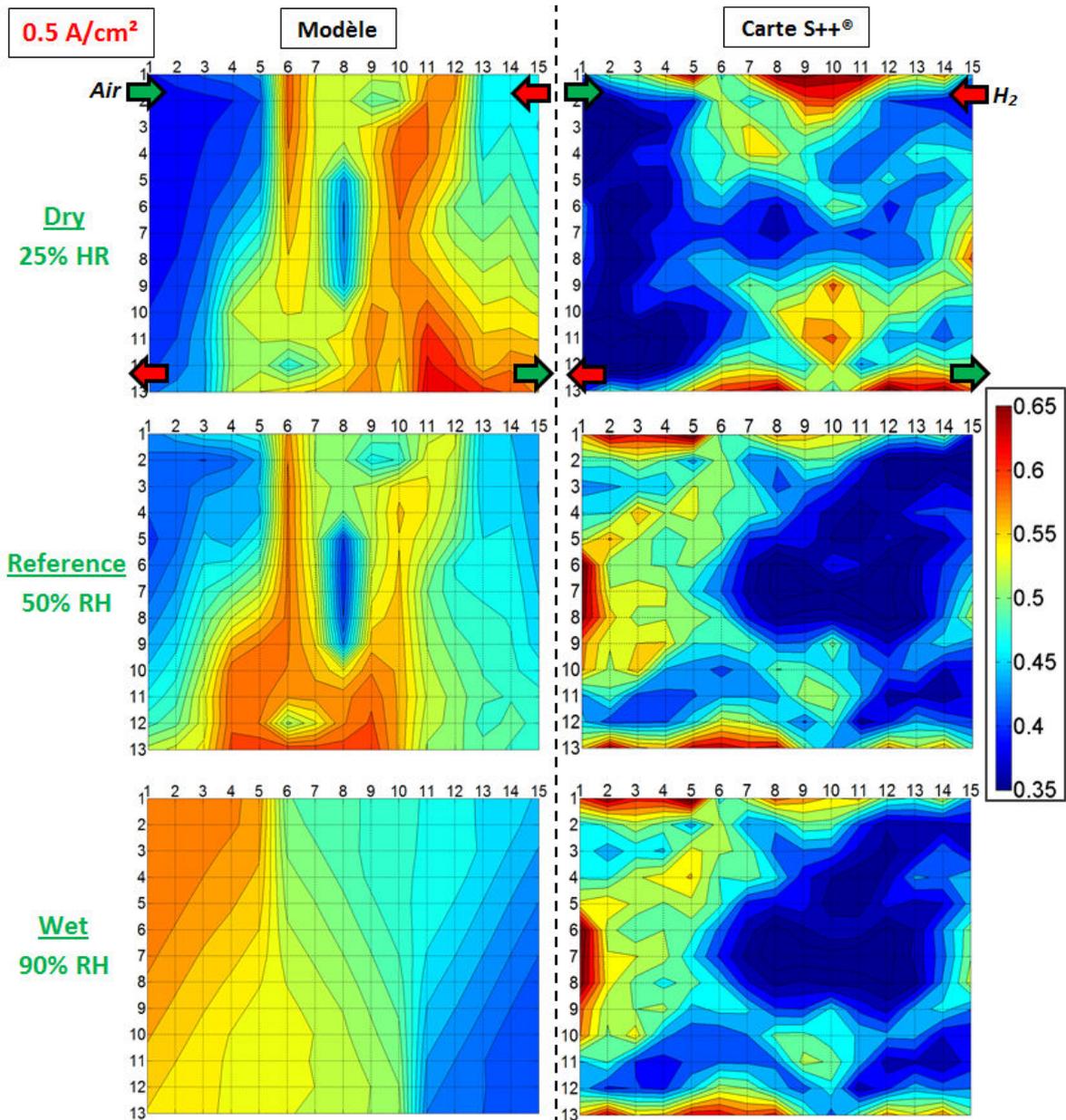


FIGURE 2.16 – Comparaison des distributions de la densité de courant entre les prédictions du modèle PS++ (à gauche) et les mesures de la carte S++® (à droite), pour 3 conditions opératoires

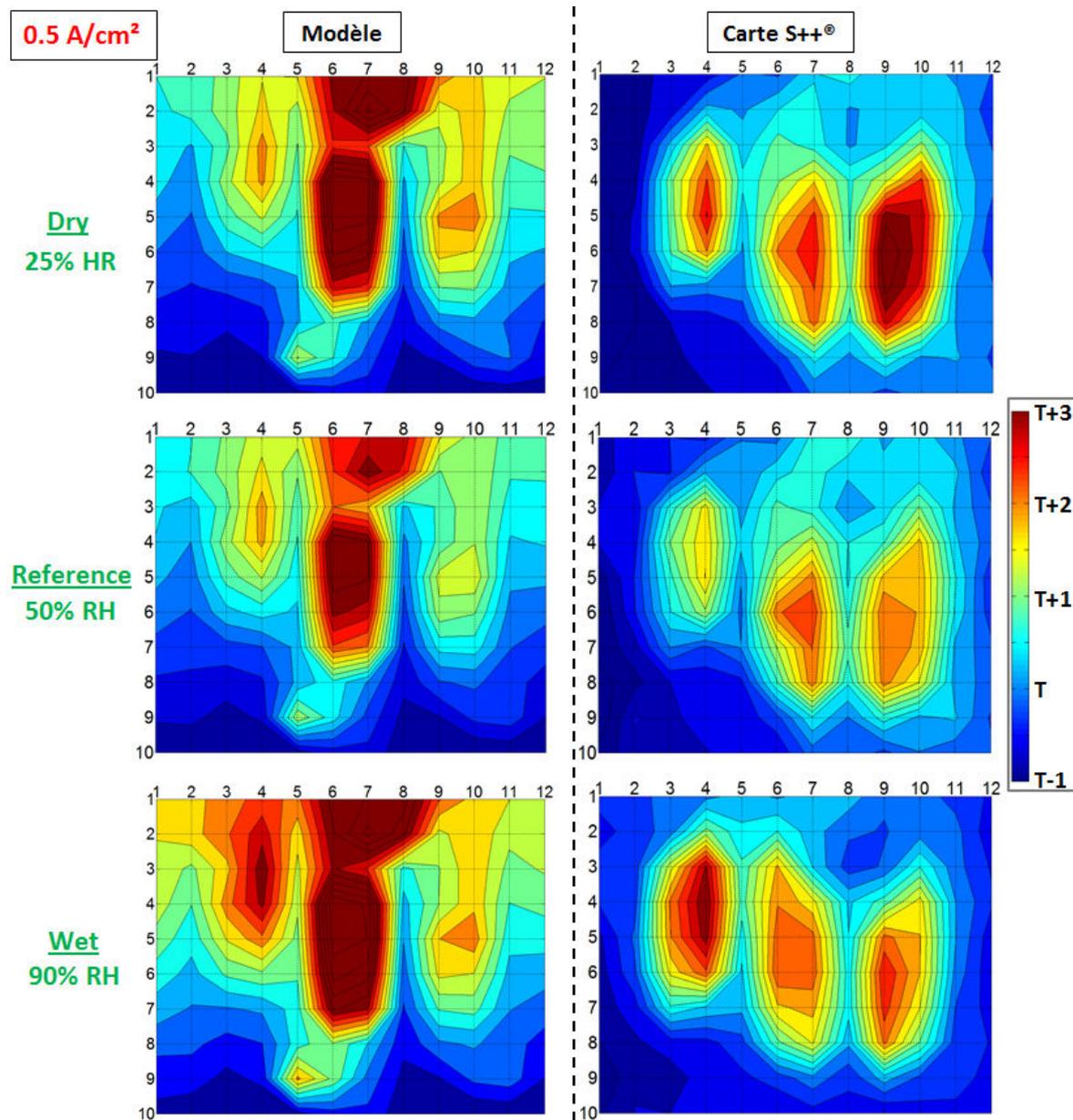


FIGURE 2.17 – Comparaison des distributions de la température des plaques bipolaires entre les prédictions du modèle PS++ (à gauche) et les mesures de la carte S++<sup>®</sup> (à droite), pour 3 conditions opératoires. La température T de la légende renvoie aux valeurs de 80 °C (conditions Asséchantes "Dry", conditions Référence) et 60 °C (conditions HR élevée "Wet").

centrale de faible densité de courant n'est pas observée dans la condition *HR élevée* par la simulation, alors qu'elle l'est dans l'expérience. Cela provient probablement du fait que la température est inférieure aux autres cas dans ces conditions (60 °C). En effet, le modèle prédit que cela cause l'apparition d'eau liquide à la surface de la cellule, ce qui compense les conséquences de la présence d'un point chaud (dont l'amplitude est diminuée par ailleurs) en assurant une bonne humidité de la membrane. La distribution de la densité de courant est alors pilotée par l'évolution de la fraction molaire d'oxygène le long des canaux. La Figure 2.18 permet de donner une représentation plus quantitative des performances expérimentales de chaque zone (surface de la cellule divisée en trois parties : entrée air, milieu, sortie air) pour les trois conditions à HR différente, en traçant les courbes de polarisation locales grâce à la carte S++<sup>®</sup>. On retrouve sur cette figure les mêmes conclusions que ci-dessus, avec une inversion marquée du comportement de l'entrée air lorsque l'on passe des conditions asséchantes aux conditions plus humides.

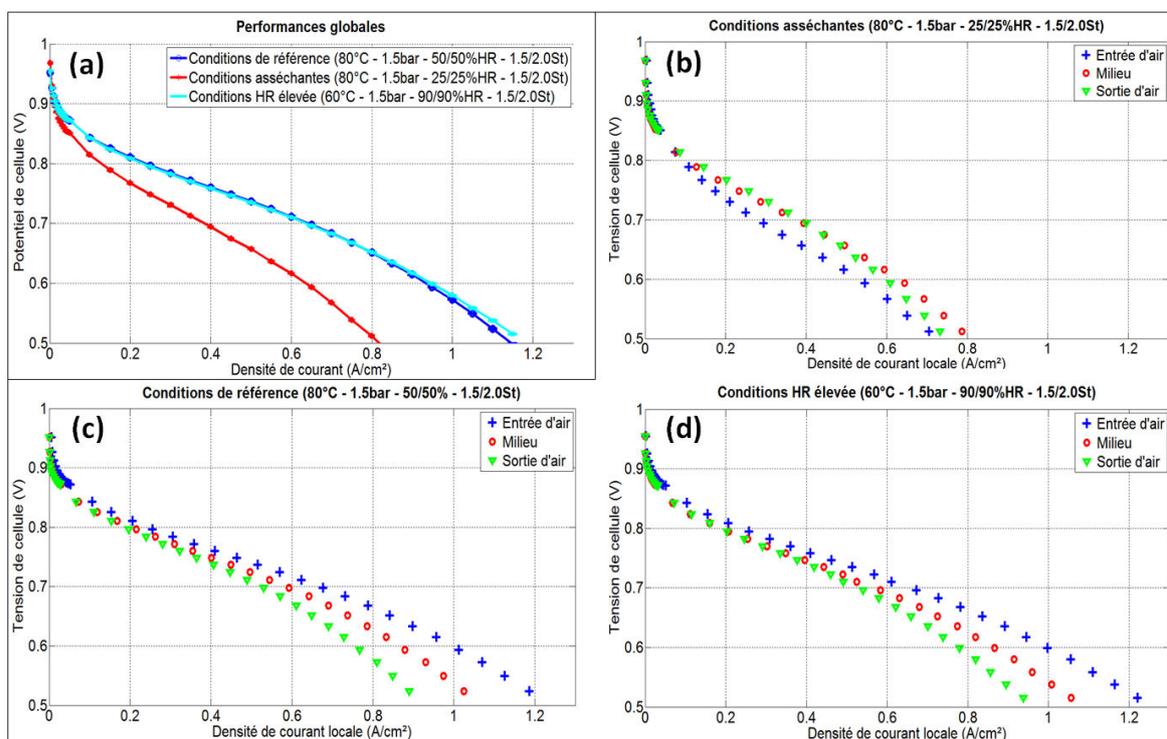


FIGURE 2.18 – Tracé de courbes de polarisation locales pour le test en stack 6 cellules dans des conditions d'humidité différentes afin de quantifier les effets sur les performances locales de trois zones (entrée air, milieu, sortie air). (a) : Courbes de polarisation globales (cellule complète); (b) : Courbes de polarisation locales dans les conditions asséchantes; (c) : Courbes de polarisation locales dans les conditions de référence; (d) : Courbes de polarisation locales dans les conditions HR élevée

Les distributions de température pour les plaques bipolaires illustrées par la Figure 2.17 sont proches des mesures de la carte S++<sup>®</sup>, notamment grâce au raffinement de la fluidique du circuit de refroidissement dans le modèle PS++. En effet, sans cet ajout, la température prédite aurait été quasiment homogène sur la surface de la cellule au niveau des plaques bipolaires. Le modèle permet de retrouver les trois points chauds qui se distinguent nettement sur les cartographies, même si l'amplitude du point chaud central est surestimée. De plus, des effets de bords apparaissent sur les simulations, surtout dans la

région supérieure (sortie) du circuit de refroidissement où un point chaud artificiel est créé. La cause de son apparition est liée au fait que le modèle ne prend pas en compte la présence d'un canal supplémentaire qui parcourt toute la périphérie des plaques bipolaires. En effet, puisque dans le design réel l'eau de refroidissement ne peut évacuer du circuit que par deux ouvertures sur la partie supérieure des plaques, pour certains canaux le fluide est alors forcé de changer de direction pour converger vers la sortie la plus proche. Cela augmente donc localement les pertes de charge et risque d'augmenter la température. Le canal périphérique aide alors à évacuer la chaleur de ces zones. Le modèle néglige ce canal pour conserver un temps de calcul raisonnable, mais tient néanmoins compte de l'emplacement de ces deux sorties, causant l'apparition d'un point chaud artificiel. Pour être cohérent avec la géométrie réelle, les coefficients de pertes de charge horizontales (matrice  $Cq_x$ ) ont été modifiés sur la ligne correspondant à la sortie du circuit pour simuler une évacuation de chaleur plus importante. Malgré cela, le point chaud du bord est toujours présent.

Ainsi, le modèle PS++ a montré sa capacité à reproduire de bonnes tendances sur les distributions par rapport aux mesures expérimentales de la carte S++<sup>®</sup>, et ce pour trois conditions très différentes. On considère donc que les prédictions des distributions des conditions locales simulées par le modèle sont validées. Le paragraphe suivant permet d'exploiter les avantages du modèle PS++ en analysant les répartitions d'autres conditions locales, pour faire le lien avec les différences de performances constatées dans les différentes conditions mesurées.

#### 2.4.3.2 Accès aux conditions locales grâce au modèle PS++

Dans un premier temps, on ne considère plus que la condition de référence, à un point de fonctionnement fixé ( $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ ). Le modèle PS++ est démarré avec une configuration en serpentins et  $13 \times 15$  mailles jusqu'à ce qu'il atteigne un état d'équilibre.

Les fractions molaires dans les couches actives et le long des canaux sont tracées pour l'anode (Figure 2.19) et la cathode (Figure 2.20). Sur cette dernière, on peut voir que la fraction molaire d'oxygène décroît continûment le long des canaux, à cause de la consommation des espèces par les réactions électrochimiques. Dans le même temps, la fraction molaire de vapeur d'eau à la cathode augmente entre l'entrée et la sortie air de par la production d'eau par les réactions électrochimiques. Néanmoins, une baisse de la fraction molaire de cette espèce peut être observée dans la région qui correspond à l'entrée  $\text{H}_2$ . Ceci est la conséquence du transport d'eau à travers la membrane (Figure 2.21), qui tend à amener de l'eau de la cathode vers l'anode dans cette région dû à un gradient de concentration (rétro-diffusion) puisque l'hydrogène qui entre dans la pile est assez peu chargé en eau (50% HR). Le même mécanisme intervient d'ailleurs pour le transport d'eau de l'anode vers la cathode dans la région de la sortie  $\text{H}_2$  (correspondant à l'entrée air). Le profil de la fraction molaire d'hydrogène (Figure 2.19) est la conséquence directe de celui de la fraction molaire de vapeur d'eau à l'anode, puisque  $X_{\text{H}_2} + X_{\text{vap}} \approx 1$ . Ces évolutions prédites par le modèle PS++ correspondent avec les résultats d'une autre étude indépendante qui utilise une approche différente [84].

L'évolution des humidités relatives dans les couches actives représentée sur la Figure 2.22 peut être corrélée avec les évolutions des fractions molaires de vapeur d'eau observées sur les Figures 2.19 et 2.20, mais il y a également un effet de la température. Les pressions partielles d'hydrogène et d'air représentées sur la Figure 2.22 diminuent linéairement entre l'entrée et la sortie de chaque électrode à cause des pertes de charge induites

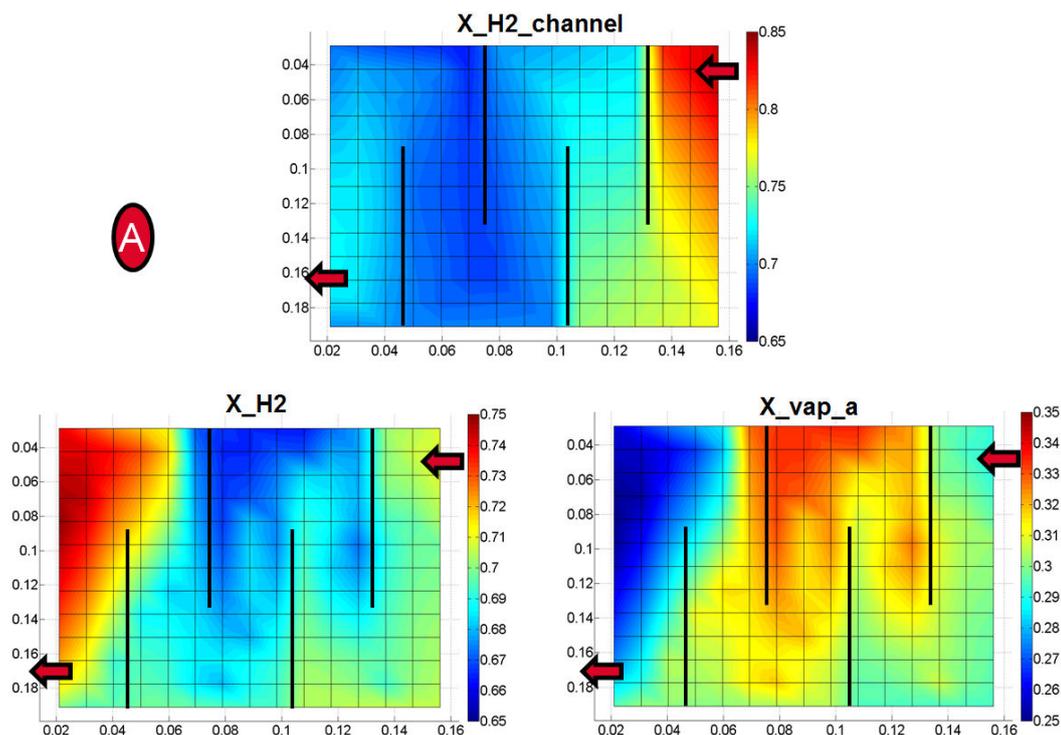


FIGURE 2.19 – Distributions des fractions molaires locales des gaz calculées par le modèle à l’anode dans les conditions de référence à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ , le long des canaux (en haut) et dans la couche active (en bas)

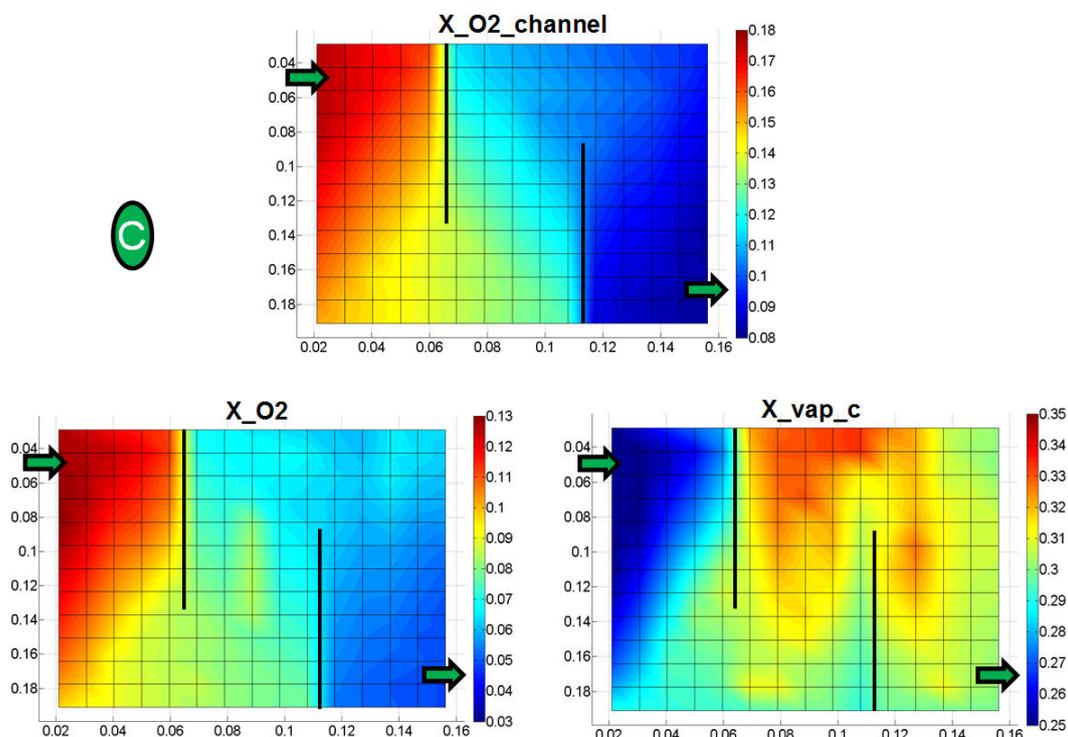


FIGURE 2.20 – Distributions des fractions molaires locales des gaz calculées par le modèle à la cathode dans les conditions de référence à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ , le long des canaux (en haut) et dans la couche active (en bas)

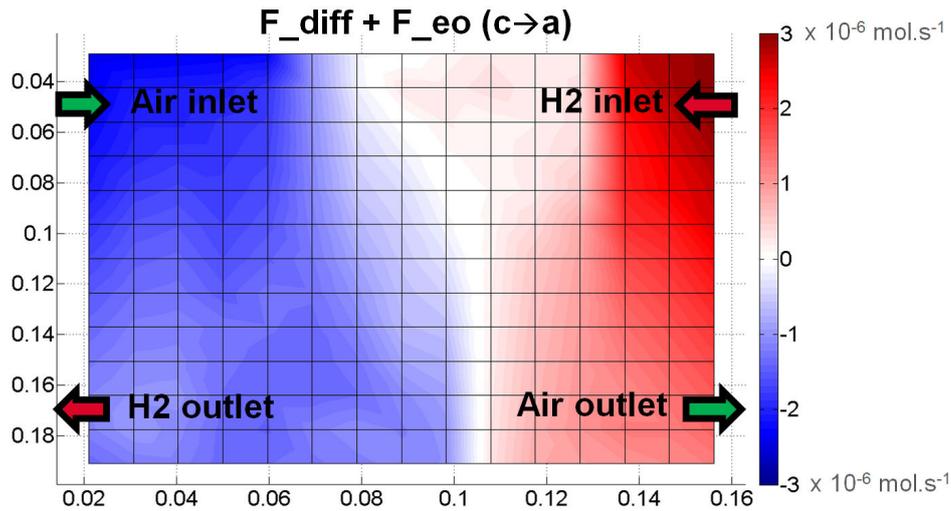


FIGURE 2.21 – Distributions des flux d'eau à travers la membrane calculées par le modèle dans les conditions de référence à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ , représentés avec la convention d'un signe positif (rouge) pour un flux allant de la cathode vers l'anode.

par la géométrie des plaques bipolaires. Ces pertes de charge totales sont d'ailleurs en accord avec les valeurs mesurées expérimentalement, suite à la procédure d'ajustement du modèle PS++. Le nombre de passes pour les serpentins (5 à l'anode, 3 à la cathode) se distingue nettement sur ces profils.

Comme observé sur la Figure 2.16 dans les conditions de référence, le modèle prédit une densité de courant faible proche de l'entrée air, à cause entre autres d'une HR plus faible dans cette région (Figure 2.22). La densité de courant est également atténuée près de la sortie air, cette fois-ci majoritairement parce que cette région est appauvrie en  $\text{O}_2$  (Figure 2.20). Comme on l'a vu sur la Figure 2.17, les cartographies de températures présentent des points chauds, conséquences du design des plaques bipolaires et de la production de chaleur par l'électrochimie. Une forte influence des points chauds sur la distribution de la densité de courant peut être remarquée (surtout concernant le point chaud central), en la diminuant localement. En comparant ce comportement avec les distributions de l'humidité relative (Figure 2.22), ces diminutions locales de la densité de courant peuvent s'expliquer par une diminution de la teneur en eau de la membrane et donc de la conductivité protonique, diminuant ainsi la production locale de courant.

Afin de comprendre en quoi les conditions locales peuvent expliquer les différences de distributions de la densité de courant entre les trois conditions opératoires Asséchante, Référence, Noyante, l'humidité relative et la saturation en eau liquide (variable  $s$ ) prédites par le modèle PS++ sont tracées dans chaque cas (Figure 2.23). La vapeur d'eau condense dans les régions de la surface où l'HR prédite par le modèle atteint 100 %. Dans les conditions asséchantes, le modèle ne prédit aucune trace d'eau liquide dans les couches actives. Dans les conditions de référence, la sortie air uniquement voit l'apparition d'eau liquide et dans une petite zone seulement. Dans les deux cas, l'humidité relative augmente globalement entre l'entrée et la sortie air, même si elle fluctue sur le chemin à cause de la température (points chauds) et du transport d'eau à travers la membrane comme mentionné précédemment. En comparant avec les cartographies de densité de courant de la Figure 2.16, on peut donc en conclure que pour ces deux conditions opératoires, le régime est principalement contrôlé par l'humidité relative. En d'autres termes, les variations de l'HR affectent directement la densité de courant, surtout *via* une modification de

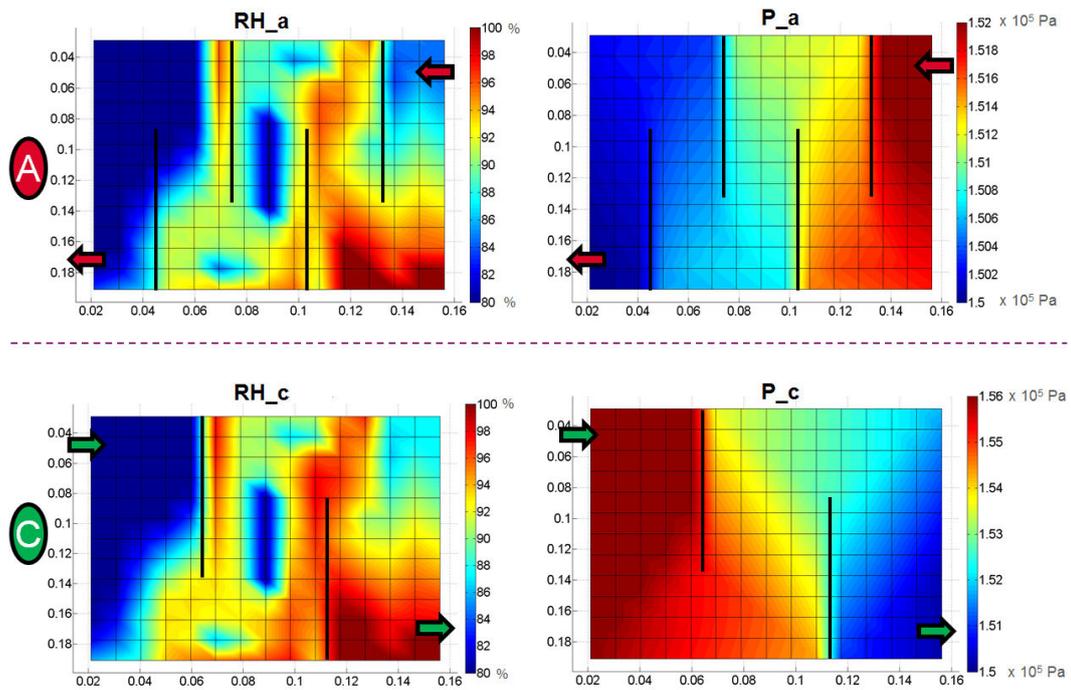


FIGURE 2.22 – Distributions des humidités relatives et pressions partielles des gaz calculées par le modèle dans les couches actives pour les conditions de référence

la conductivité protonique de la membrane. Dans les conditions HR élevée cependant, le modèle prédit la présence d'eau liquide sur l'intégralité de la surface de l'électrode. Une faible diminution de la quantité d'eau peut être observée aux endroits des points chauds. Pour cette condition opératoire, l'humidité relative ne façonne plus directement le profil de la densité de courant. Celui-ci est maintenant principalement contrôlé par la fraction molaire d'oxygène (Figure 2.20), ce qui lisse beaucoup plus la distribution observée. Attention toutefois, l'analyse menée ici est effectuée à une densité de courant fixe de  $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Pour des valeurs plus élevées, ces conclusions peuvent être altérées car davantage d'eau liquide est produite, ce qui peut provoquer des bouchons d'eau près de la sortie air et donc diminuer localement la densité de courant produite (dégradations réversibles, cf. Chapitre 3). Les conclusions tirées dans ce paragraphe sont néanmoins en accord avec des travaux indépendants [58].

Ainsi, les conditions locales (fractions molaires, humidité relative, température, etc.) sont d'autant plus intéressantes à étudier qu'elles peuvent apporter des informations complémentaires permettant d'expliquer la distribution de la densité de courant, comme illustré précédemment au travers des trois conditions opératoires examinées. De plus, le modèle développé donne la possibilité d'étudier les effets de la structuration des propriétés d'un composant. Par exemple dans [87], le modèle a permis d'analyser l'effet bénéfique d'une structuration de la porosité de la GDL sur l'homogénéisation de la densité de courant en conditions asséchantes.

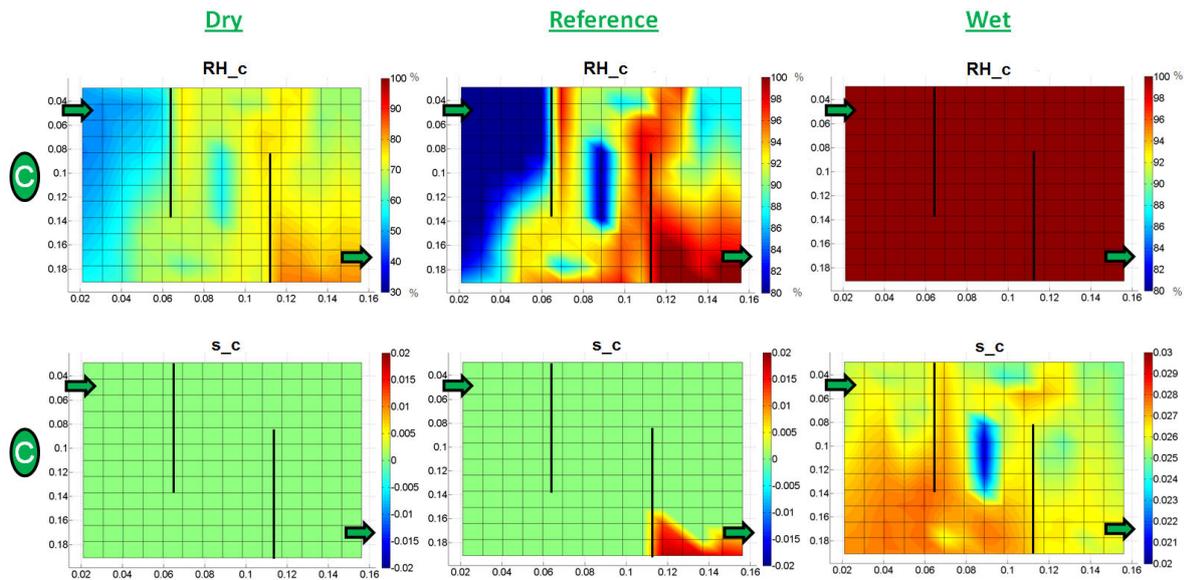


FIGURE 2.23 – Distributions de l’humidité relative et de la saturation en eau liquide calculées par le modèle dans les couches actives dans 3 conditions différentes

## 2.5 Conclusions

Au cours de ce chapitre, un état de l’art des techniques expérimentales et numériques a été présenté pour permettre d’accéder à la connaissance du comportement des conditions locales dans le cœur d’une pile à combustible. Dans cette étude, ces deux domaines sont explorés conjointement. L’utilisation d’une carte de mesures électronique (carte S++<sup>®</sup>) insérée au centre d’un stack de 6 cellules permet d’observer les distributions de la densité de courant et de la température, en fonction de plusieurs conditions opératoires. Cet outil permet principalement ici d’obtenir un point de comparaison avec les prédictions du modèle développé en parallèle, afin de valider ses conclusions. Ce modèle, faisant partie de la catégorie des «lumped models», est réalisé sous l’environnement Matlab/Simulink et possède une structure en blocs inspirée de la théorie des Bond-Graphs. Il est semi-empirique et de dimension 2D dans le plan et 1D dans l’épaisseur. Comme tout modèle, des hypothèses sont adaptées lors de sa construction. Un travail spécifique a été mené dans cette étude afin de l’améliorer et notamment de prendre en compte l’effet de la géométrie réelle des plaques bipolaires sur les répartitions locales. Avant l’exploitation du modèle, celui-ci doit être ajusté expérimentalement pour caler les différents paramètres empiriques sur le test en stack 6 cellules. Une fois cette opération réalisée, le modèle est simulé dans trois conditions différentes et ses prédictions en termes de distributions de densité de courant et de température sont confrontées aux mesures expérimentales. Même si quelques différences entre cartographies peuvent être relevées, les tendances prédites sont en accord avec les mesures, permettant ainsi de valider le modèle. Celui-ci est ensuite exploité pour accéder à d’autres conditions locales, ce qui offre la possibilité d’étudier leur comportement et des interactions potentielles. En particulier, le modèle démontre la forte dépendance de la distribution de la densité de courant à celle de la fraction molaire d’oxygène en conditions suffisamment humides ou à celle de l’humidité relative en conditions asséchantes.

Ces conditions locales hétérogènes dans le cœur de pile ont une influence sur les mécanismes de dégradation locaux. Le chapitre suivant est dédié à l’étude de ces méca-

nismes et aux conséquences sur la durabilité de la pile à combustible. Plusieurs approches numériques pour prendre en compte la dégradation dans le modèle PS++ introduit dans ce chapitre sont présentées dans le Chapitre 3 (cf. Figure 2.24).

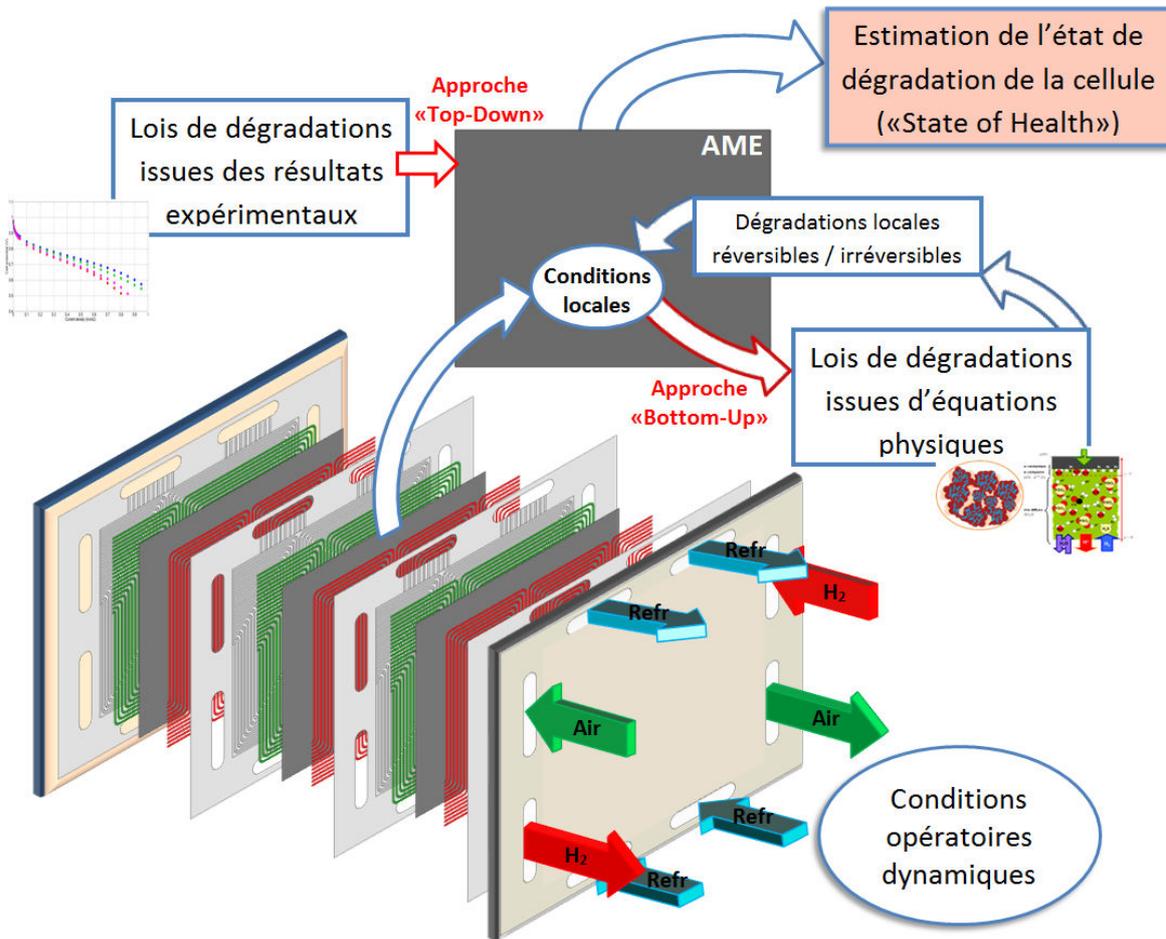


FIGURE 2.24 – Illustration des approches de modélisation «Top-down» et «Bottom-up» développées au Chapitre 3.

# Chapitre 3

## Étude du vieillissement de la pile à combustible

### Sommaire

---

<b>3.1 Mécanismes de dégradation dans une pile à combustible PEMFC</b> . . . . .	<b>81</b>
3.1.1 Dégradation de la membrane . . . . .	82
3.1.2 Dégradation de la couche active . . . . .	83
3.1.3 Dégradation de la GDL . . . . .	85
3.1.4 Interférences entre mécanismes . . . . .	85
<b>3.2 Mesures des dégradations : tests expérimentaux réalisés</b> . . . . .	<b>86</b>
3.2.1 Effets d'un régime stationnaire sur le vieillissement (test n°1) . . . . .	86
3.2.2 Effets d'un régime dynamique sur le vieillissement (test n°2) . . . . .	98
3.2.3 Bilan : comparaison des deux modes de fonctionnement testés . . . . .	109
<b>3.3 Prise en compte du vieillissement dans le modèle de pile développé</b> . . . . .	<b>110</b>
3.3.1 Approche théorique : «Bottom-Up» . . . . .	111
3.3.2 Approche empirique : «Top-Down» . . . . .	117
<b>3.4 Comparaison des deux approches numériques développées et résultats</b> . . . . .	<b>123</b>
3.4.1 Comparaison des deux approches pour le régime stabilisé . . . . .	123
3.4.2 Comparaison des deux approches pour le régime dynamique . . . . .	127
3.4.3 Bilan . . . . .	131
<b>3.5 Conclusions</b> . . . . .	<b>134</b>

---

La problématique du vieillissement des piles à combustible est complexe. En effet, plusieurs mécanismes de dégradation réversibles et irréversibles interviennent dans une cellule de pile à combustible, affectant la plupart de ses composants. Ils sont généralement couplés (les uns pouvant influencer les autres), et dépendent des conditions locales. A l'image de ces dernières, les dégradations sont souvent hétérogènes à la surface de la cellule. En d'autres termes, certaines zones peuvent se détériorer beaucoup plus rapidement que d'autres. Les variations de régimes de fonctionnement, en changeant les conditions locales du cœur de pile, impactent donc les mécanismes de dégradation et peuvent faire varier la durée de vie. Comme explicité dans le Chapitre 1, l'application du système PEMFC à l'aéronautique nécessite d'avoir un système avec une durée de vie minimale assurée et surtout fiable. Il est donc fondamental de pouvoir déterminer l'effet du fonctionnement macroscopique de la pile sur sa durabilité.

Après avoir décrit les différents mécanismes de dégradation existant dans une pile à combustible PEMFC (section 3.1), une étude expérimentale dédiée au vieillissement est présentée (section 3.2). Deux tests de vieillissement ont été menés, avec des régimes de fonctionnement différents. Ceux-ci, grâce à l'utilisation de la carte S++<sup>®</sup>, ont pour but de mesurer les effets des conditions opératoires sur certaines conditions locales et sur leur évolution dans le temps. De plus, des caractérisations spécifiques sont réalisées afin de déterminer les dégradations qui interviennent lors de ces tests. Les résultats obtenus permettent d'ajuster le modèle PS++ développé en parallèle pour y inclure ces mécanismes, puis de le valider. Une double approche est envisagée pour l'ajout de mécanismes de dégradation dans le modèle, l'une physique et l'autre empirique (section 3.3). Des résultats sont donnés pour chaque approche, avant de figer le module de dégradation qui sera exploité dans le Chapitre 4.

### 3.1 Mécanismes de dégradation dans une pile à combustible PEMFC

Avant d'aborder les phénomènes de dégradation pour la pile, il convient de mettre en lumière la nuance entre dégradations réversibles et dégradations irréversibles.

Les dégradations réversibles désignent l'ensemble des processus qui diminuent temporairement les performances de la pile. Les performances initiales peuvent ensuite être récupérées, par exemple en purgeant la pile à combustible avec un gaz neutre (azote) pour chasser l'eau liquide, les polluants, etc. Parmi les dégradations réversibles, on peut citer par exemple :

- l'inaccessibilité partielle des sites réactifs aux gaz en raison d'un mauvais drainage de l'eau liquide dans le cœur de la pile,
- l'augmentation de la résistance protonique de la membrane liée à une mauvaise humidification,
- la stratification de l'azote à l'anode,
- l'empoisonnement des sites actifs (monoxyde de carbone CO, dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>, etc.).

Les dégradations irréversibles désignent l'ensemble des processus détériorant de manière définitive les performances de la pile, par endommagement des matériaux ou changement de structure. Seules ces dégradations contribuent au vieillissement réel de la pile.

On compte trois processus majeurs contribuant au vieillissement de la pile. Les mécanismes de vieillissement affectent principalement la membrane, la couche active et la

GDL. Ces dégradations sont décrites de manière plus détaillée dans les paragraphes suivants.

### 3.1.1 Dégradation de la membrane

Plusieurs causes peuvent provoquer une détérioration de la membrane [46, 47, 60, 111–113].

Pour une PEMFC, le polymère constituant la membrane est généralement un acide perfluorosulfoné (de type Nafion<sup>®</sup> par exemple). Il s'agit d'un enchainement de groupes  $\text{CF}$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_3$  et  $\text{SO}_3^-$ , répartis en chaînes principales et chaînes pendantes. Ces chaînes pendantes, constituées du groupement sulfonique  $\text{SO}_3\text{H}$ , sont le vecteur d'échange des protons  $\text{H}^+$  d'une couche active à l'autre.

La membrane n'étant pas parfaitement imperméable aux gaz réactifs  $\text{H}_2$  et  $\text{O}_2$ , il existe toujours un faible transport de ces gaz à travers celle-ci. En particulier, la perméation conduit à la formation lente de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (à l'anode ou à la cathode). Coulon [60] a montré que la décomposition de ces molécules d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicaux libres  $\text{OH}^\bullet$  est favorisée à haut potentiel et catalysée par la présence d'ions fer ou cuivre dans le milieu, due à la corrosion éventuelle de composants du système (des plaques bipolaires par exemple). Les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  attaquent alors les chaînes pendantes de la membrane, dégradant ainsi la structure du Nafion<sup>®</sup>. Cette dégradation chimique peut, à terme, provoquer localement l'apparition d'un trou dans la membrane. Celui-ci entraîne alors la réaction locale de combustion entre le dioxygène et le dihydrogène, produisant une augmentation de la température locale et donc un agrandissement de ce trou initial. Ce mécanisme explique l'évolution souvent exponentielle de la perméation d'une cellule de pile à combustible lorsque cette dégradation a lieu. A terme, la membrane ne remplit plus son rôle de séparation entre les deux compartiments et la cellule est alors considérée en fin de vie.

Une membrane peut aussi se détériorer à cause d'une sollicitation mécanique inhabituelle. C'est par exemple le cas si les pressions à l'anode et à la cathode sont très différentes. La différence de force exercée de part et d'autre contribue alors grandement à la fragilisation de la membrane. La stratégie de commande du système doit donc assurer que de telles différences de pression ne se produisent pas. Une autre source de fragilisation de la membrane est liée à l'assemblage et au passage du stack. Si la compression n'est pas appliquée de manière plane et homogène, certaines zones sont sur-contraintes, ce qui peut entraîner une déformation locale de la membrane.

L'humidité relative du milieu a également une grande influence sur la tenue mécanique de la membrane. Par exemple, une variation cyclique de l'humidité relative des gaz d'entrée provoque une alternance de gonflements et de rétrécissements de la membrane à cause des fluctuations de la teneur en eau, ce qui peut engendrer l'apparition de fissures au sein du polymère. Les zones fissurées sont des endroits privilégiés pour le développement d'autres dégradations. Pour limiter ce phénomène, la gestion de l'eau dans la membrane est prépondérante. Plus la membrane est sèche, plus la perte de performance est élevée, mais une humidification trop importante comporte le risque de noyer l'électrode et de favoriser la création de bouchons [60, 114]. La température et l'humidité relative sont donc des paramètres qui influencent grandement les dégradations de la membrane.

Le suivi de l'évolution de trois paramètres peut révéler une dégradation de la membrane :

- une augmentation du courant de perméation (créé par le flux de perméation des réactifs) à travers celle-ci

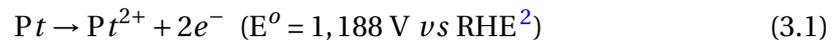
- une augmentation de sa résistance électrique
- une augmentation de la quantité de fluorure (ions  $F^-$ ) rejetée lors du fonctionnement de la pile, la structure du Nafion<sup>®</sup> étant composée de groupes  $CF_x$  comme décrit précédemment<sup>1</sup>.

### 3.1.2 Dégradation de la couche active

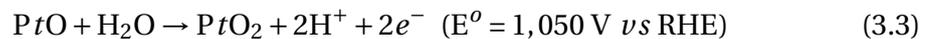
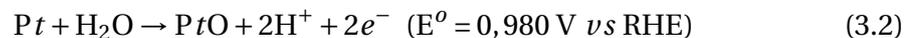
#### 3.1.2.1 Dégradation de la surface du catalyseur

Dans le cas d'une pile de type PEMFC, la dégradation de la surface du catalyseur désigne la perte de surface active de platine ainsi que l'altération de ses propriétés (activité catalytique par exemple). La surface active désigne la surface développée totale par opposition à la surface géométrique de l'électrode, et permet de caractériser la surface de platine participant aux réactions chimiques. Son utilisation prend tout son sens ici puisque la structure de la couche active est un amas poreux. La perte de surface active de platine peut être provoquée par différents mécanismes de dégradation :

- Par transformation chimique et électrochimique des nanoparticules de platine en une espèce pouvant être évacuée par l'eau du milieu ou qui est réduite au contact de protons dans la membrane [115]. Deux processus chimiques peuvent intervenir dans ce cas :
  - la dissolution du platine peut conduire à la formation d'ions  $Pt^{2+}$  (ou  $Pt^{4+}$ ) suivant la réaction 3.1.



- l'oxydation du platine peut conduire à la formation des espèces PtO et PtO<sub>2</sub> selon les réactions suivantes (équations 3.2 et 3.3) :



- Par la coalescence des particules de catalyseur et le processus de maturation d'Ostwald [116]. Lorsque deux particules solides de platine placées à proximité l'une de l'autre sont de tailles différentes (une grosse et une petite), la grosse a tendance à «absorber» la petite de manière à réduire sa surface active pour diminuer son niveau d'énergie. Plus précisément, plus une particule est petite et plus son potentiel chimique est élevé. La dissolution du platine est donc favorisée pour les petites particules, et le  $Pt^{2+}$  (ou  $Pt^{4+}$ ) peut se redéposer sur les particules avoisinantes plus grosses et donc plus stables (Figure 3.1). Or, plus la surface active est grande (donc plus la particule est petite), meilleures sont les performances car la vitesse apparente des réactions chimiques est alors augmentée. Ainsi, même si ce phénomène de maturation se fait sans perte de matière, il contribue à diminuer irréversiblement les performances de la pile en diminuant la surface active de platine disponible.

Ces mécanismes conduisent donc à diminuer la surface active du platine catalysant la réaction, diminuant ainsi de manière irréversible les performances de la pile dans le temps. Les facteurs reconnus augmentant la perte de surface active sont les potentiels et températures élevés, ainsi que les cycles sur ces grandeurs.

1. Le polymère constituant la membrane est également présent sous forme de ionomère dans la couche active pour permettre le transport des protons vers les sites actifs. Les fluorures rejetés peuvent donc aussi provenir d'une dégradation de la couche active, même si ce mécanisme est *a priori* de second ordre.

2. Reversible Hydrogen Electrode

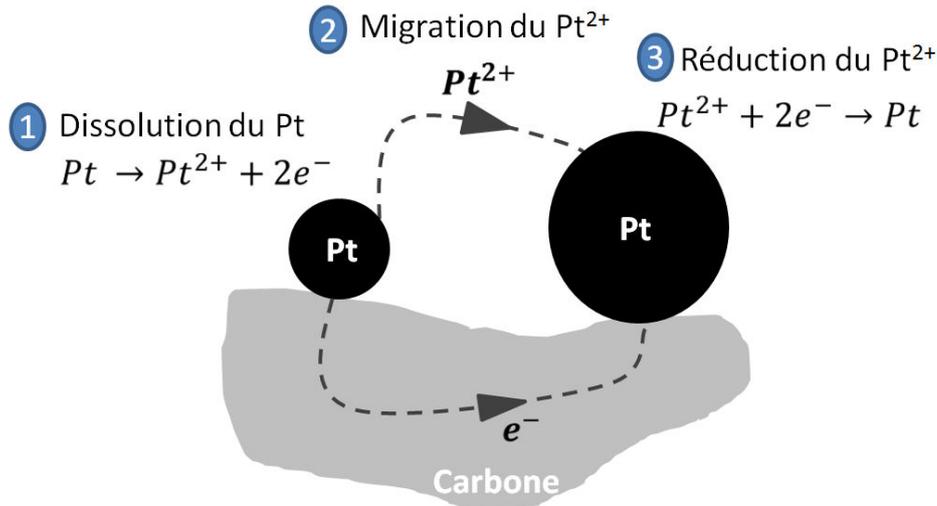
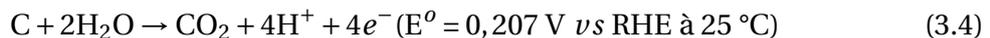


FIGURE 3.1 – Illustration du principe de maturation d'Ostwald

### 3.1.2.2 Corrosion du support carbone des électrodes

Le carbone utilisé comme support de catalyseur est thermodynamiquement instable aux conditions typiques de fonctionnement à la cathode. En effet, le potentiel d'équilibre  $E^{\circ} = 0,207 \text{ V } \nu s \text{ RHE}$  de la réaction d'oxydation du carbone en  $\text{CO}_2$  (équation 3.4) est inférieur aux valeurs habituelles rencontrées dans une cellule de pile à combustible (0,5 V à 1,0 V en fonctionnement nominal). Cela implique donc que ce mécanisme est toujours activé puisque la réaction 3.4 est favorisée dans le sens direct pour des potentiels supérieurs à 0,207 V. De plus, le platine catalyse cette réaction de corrosion. Cependant, le mécanisme demeure de faible impact en général, malgré la présence d'eau liquide et de catalyseur.



La corrosion du support carbone peut toutefois être accélérée à fort potentiel (régime à l'OCV) ou lorsqu'un front oxygène / hydrogène apparaît à l'anode [46, 117–119]. Celui-ci peut provenir par exemple d'un appauvrissement local en hydrogène à l'anode suite à un fort appel de puissance, provoquant une perméation massive d'oxygène de la cathode vers l'anode par différence de pression partielle de part et d'autre de la membrane (Figure 3.2). Un front  $\text{O}_2 / \text{H}_2$  est également très susceptible de se produire à l'anode suite à un cycle d'arrêt / démarrage, durant lequel le compartiment est alimenté en hydrogène lors du démarrage alors que de l'oxygène est toujours présent à l'anode suite à l'arrêt. Lorsqu'un tel front apparaît, la cellule de la pile est scindée en plusieurs zones de fonctionnement (cf. Figure 3.2). La zone «Anode 2», occupée par l'oxygène, devient une zone de fort potentiel où une réaction de réduction a lieu. La corrosion du carbone dans la zone «Cathode 2» intervient alors pour fournir les protons à la zone «Anode 2». Le phénomène de corrosion du carbone s'intensifie également avec la température.

Le désagrègement d'un amas de carbone peut entraîner à son tour une perte de platine, ce qui participe au vieillissement et à la perte de performances. La dégradation du carbone modifie également la structure du réseau, provoquant l'agglomération de certaines particules de platine en favorisant le phénomène de maturation d'Ostwald, ou encore altérant la morphologie des pores [120]. On parle alors de coalescence ou de «Pt coarsening».

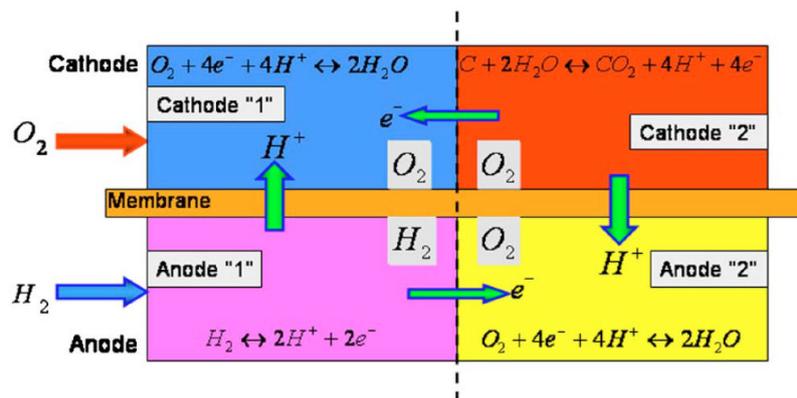


FIGURE 3.2 – Illustration de l'effet d'un front oxygène / hydrogène à l'anode sur la corrosion du carbone (image extraite de [117]).

### 3.1.3 Dégradation de la GDL

Les conditions de fonctionnement de la pile et son vieillissement peuvent changer progressivement le caractère hydrophobe de la GDL. La perte d'hydrophobicité induit un déséquilibre de la gestion de l'eau et porte atteinte aux performances de la pile, car l'eau du cœur de pile est plus difficilement évacuée [121]. De plus, la corrosion du carbone décrite au paragraphe précédent est intensifiée par ce changement de comportement [50].

La dégradation de la GDL peut également se traduire par une modification de sa structure, ce qui fait évoluer la taille des pores. Cela modifie aussi la gestion de l'eau, et peut contribuer à augmenter la résistance de contact électrique de la cellule.

### 3.1.4 Interférences entre mécanismes

Les différents mécanismes de dégradation majeurs pouvant avoir lieu au sein de la pile à combustible et qui accélèrent son vieillissement ont donc été passés en revue dans les paragraphes précédents. S'ils ont été listés séparément ici, il convient cependant de noter qu'ils sont généralement couplés et interdépendants, c'est-à-dire que l'amplification d'un des mécanismes peut avoir une conséquence sur les autres.

En effet, bien que la présence d'un catalyseur soit indispensable pour que la pile à combustible soit performante, paradoxalement celui-ci, en accélérant certaines réactions chimiques ayant lieu dans la pile, facilite également des réactions parasites liées aux dégradations. En d'autres termes, il y a compétition entre la catalyse des réactions de fonctionnement de la pile et l'augmentation de la cinétique de certaines réactions chimiques dégradantes pour les composants, comme c'est le cas pour la corrosion du carbone par exemple. D'autre part, un accroissement de la perméabilité de la membrane augmente la présence d'oxygène à l'anode, ce qui favorise la corrosion du support carbone à la cathode en plus de la formation d' $H_2O_2$  [108]. On peut également citer le mécanisme de dissolution et recristallisation du platine dans la membrane, qui peut fragiliser mécaniquement cette dernière. Deux schémas de ces inter-dépendances entre mécanismes de dégradation sont rassemblés dans l'Annexe A.5 de ce manuscrit.

Il n'est donc pas toujours immédiat de savoir quel mécanisme est prépondérant dans des conditions données. Ces mécanismes de dégradation sont de plus très dépendants du mode de fonctionnement imposé par le système, qui peut les amplifier ou au contraire les inhiber [50, 112]. Afin de quantifier l'effet de plusieurs régimes de fonctionnement sur la

durabilité de la pile à combustible, à la manière de Pei et al. [53] (cf. Chapitre 1), plusieurs essais expérimentaux sont réalisés dans cette étude. Mais à la différence de Pei et al. [53], l'objectif ici est, grâce à l'utilisation du dispositif de mesures *in-situ*, d'approfondir l'analyse en statuant sur l'influence que possède le régime de fonctionnement sur les distributions de certaines conditions locales. De plus, ces tests ont pour vocation à servir de référence pour ajuster les modules de dégradation ajoutés au modèle PS++, de manière à créer un modèle prédictif. Ce modèle doit également permettre de simuler le comportement des autres conditions locales non accessibles directement par l'expérience. Les deux tests réalisés dans cette étude sont décrits dans la section suivante.

## 3.2 Mesures des dégradations : tests expérimentaux réalisés

Deux tests de vieillissement ont été menés dans cette étude :

- **Test n°1** : Fonctionnement en régime stabilisé durant 2000 heures, dans des conditions aéronautiques (conditions *Aéro 1*), à une densité de courant de  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ .
- **Test n°2** : Fonctionnement en régime dynamique (cycles sur le courant et l'humidité relative) durant 2000 heures, dans des conditions aéronautiques (conditions *Aéro 1* avec HR variable à la cathode), pour une densité de courant variant de  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$  à  $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Les deux stacks testés possèdent 30 cellules chacun et les AME utilisés sont produits au CEA (mêmes compositions pour les deux essais). Une carte S++<sup>®</sup> est insérée dans chacun des stacks. En début d'essai, chaque stack est conditionné durant 24 heures dans des conditions stabilisées proches des conditions de *Référence*, à  $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ .

Les méthodes de suivi des dégradations dans une pile à combustible PEMFC et appliquées lors des deux tests sont détaillées dans l'Annexe A.6. Les sous-sections suivantes sont consacrées aux résultats obtenus lors des essais de vieillissement effectués.

### 3.2.1 Effets d'un régime stationnaire sur le vieillissement (test n°1)

Les plaques bipolaires utilisées possèdent la géométrie présentée plus tôt au cours de cette étude (cf. Chapitre 2), et la carte S++<sup>®</sup> est intégrée au centre du stack (Figure 3.3). Les conditions opératoires du test sont de type aéronautique (conditions *Aéro1* du Tableau 2.2) et la pile fonctionne en régime stabilisé à  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ . Le Tableau 3.1 permet de présenter les caractéristiques des composants du cœur de pile.

	Anode	Cathode	Membrane
Surface (cm <sup>2</sup> )	220	220	220
Type de catalyseur	Pt	Pt <sub>3</sub> Co	-
Chargement en catalyseur (mg <sub>Pt</sub> .cm <sup>-2</sup> )	0,1	0,4	-
Type de GDL	24BC	24BC	-
Type de membrane	-	-	Nafion <sup>®</sup> HP
Épaisseur de la membrane (µm)	-	-	25

TABLEAU 3.1 – Caractéristiques des composants utilisés pour le test de vieillissement n°1

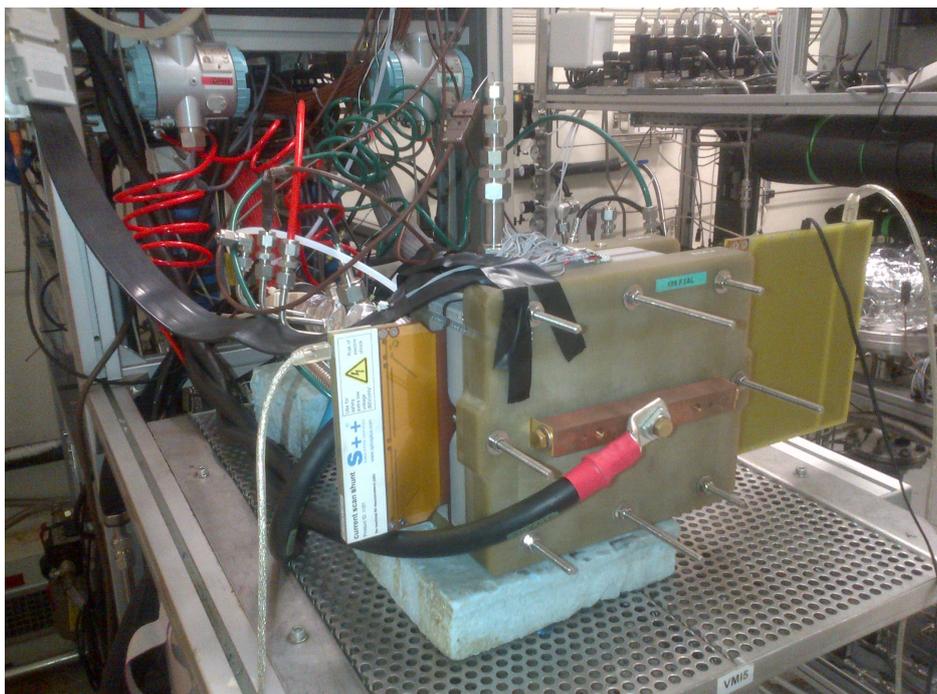


FIGURE 3.3 – Photo du stack 30 cellules avec carte S++<sup>©</sup> utilisé pour le test de vieillissement n°1

### 3.2.1.1 Évolution des performances et densités de courant

L'évolution des tensions de cellules au cours des 2000 heures de l'essai est représentée sur la Figure 3.4. Après chaque période de vieillissement continu de 200 heures (sauf arrêt du banc), l'essai est interrompu pour effectuer des caractérisations électrochimiques. On note la récupération partielle de performances suite à ces arrêts, car le balayage à l'azote de la cathode pendant les caractérisations permet probablement d'effacer une partie des dégradations réversibles. Dans l'ensemble, une perte de performance non négligeable est constatée. Le cas de la cellule 1, dont les performances chutent nettement en fin d'essai, est particulier et probablement lié à la position de cette cellule (effet de bord et entrées des gaz).

Le tracé des courbes de polarisation dans les conditions de l'essai (Figure 3.5) permet de quantifier la perte de performance du stack durant le test, qui est de 92 mV à 0,5 A.cm<sup>-2</sup> (soit 46 μV.h<sup>-1</sup>). On observe une forte baisse des performances entre le début du test et la fin de la première période de vieillissement de 200 heures. Celle-ci est peut-être due à des réorganisations structurales du catalyseur. Par exemple, le mécanisme de maturation d'Ostwald intervient en ramenant la population de particules vers un état d'équilibre au cours des premières centaines d'heures de la vie de la pile à combustible [59, 122]. Cette hypothèse sera vérifiée au cours de l'analyse *post-mortem* (cf. sous-section 3.2.1.3).

Les distributions de la densité de courant mesurées par la carte S++<sup>©</sup> sont représentées sur la Figure 3.6, en début et fin de test. Les conditions du test étant relativement asséchantes (30% HR à la cathode), la distribution de courant initiale montre logiquement une densité de courant plus élevée en sortie air qu'en entrée air. Avec le vieillissement, la densité de courant se déplace vers la sortie air, accentuant davantage la différence entrée / sortie. La Figure 3.7, qui montre l'évolution de la densité de courant de trois zones de la carte (entrée air, zone centrale, sortie air) durant les 2000 heures de test, permet de confirmer une diminution de 20% de la densité de courant en entrée air et une augmentation

de 5% en sortie air. Cette conclusion est étayée par la Figure 3.8, qui représente l'évolution des densités de courant pour les mêmes zones mais adimensionnée par rapport aux valeurs en début de vie.

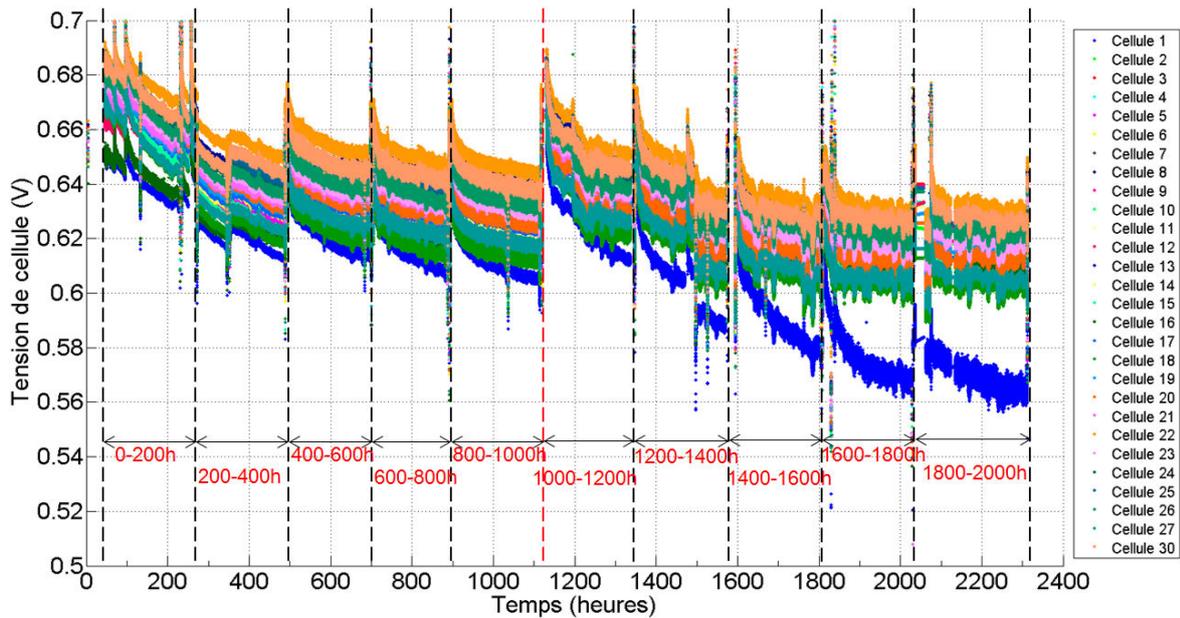


FIGURE 3.4 – Évolution des tensions de cellule durant les 2000 heures du test de vieillissement n°1. Rappel des conditions : 80 °C ; 1,3 bar ; HR 50%-30% ; Stœchiométrie 1,5-1,8.

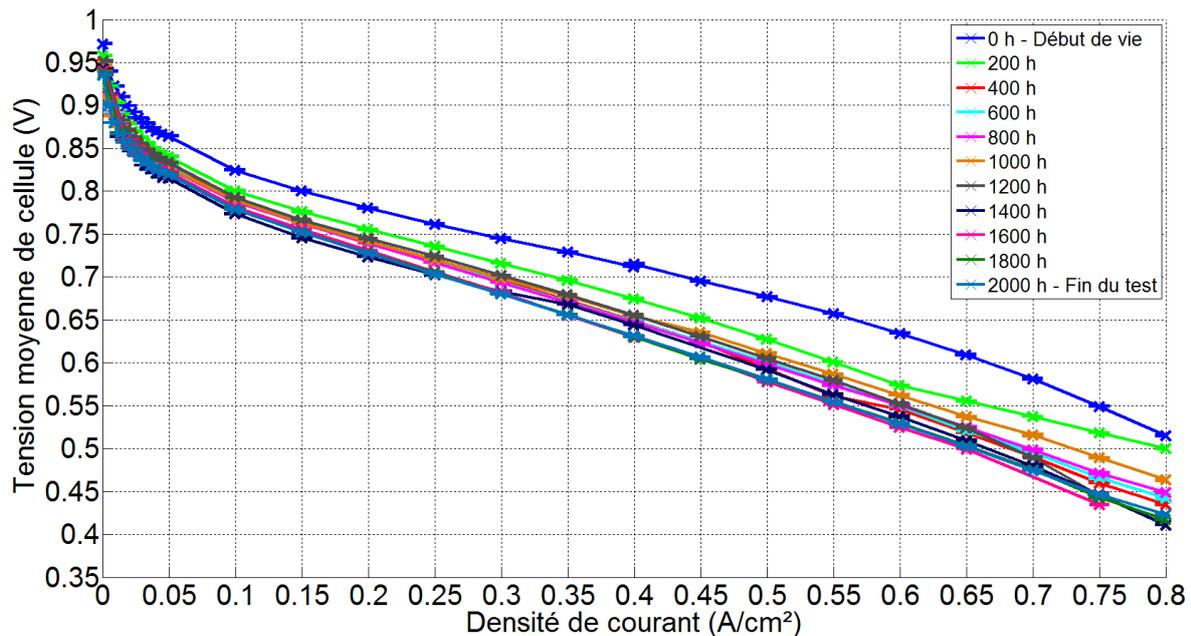


FIGURE 3.5 – Évolution des courbes de polarisation mesurées dans les conditions «Aero1» pour le test de vieillissement n°1.

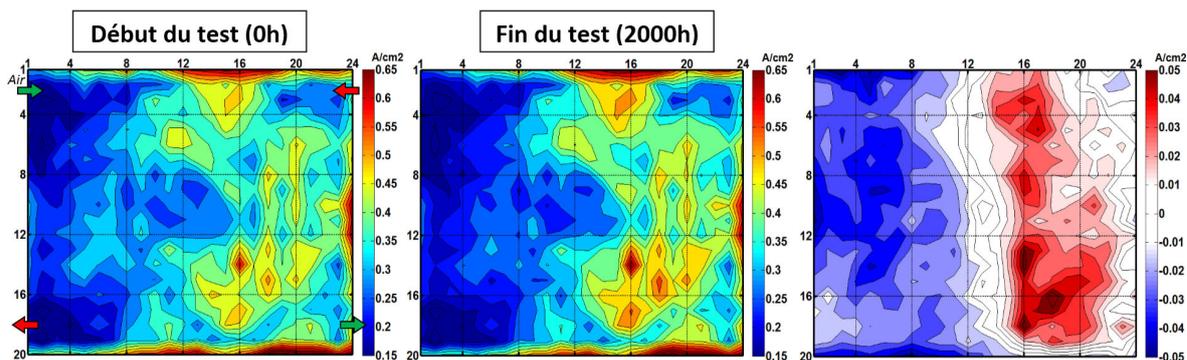


FIGURE 3.6 – Cartographies de densité de courant mesurées par la carte S++<sup>®</sup> à  $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le début et la fin du test n°1. L'image de droite représente la cartographie en début de test soustraite à celle en fin de test (en rouge : valeurs positives ; en bleu : valeurs négatives).

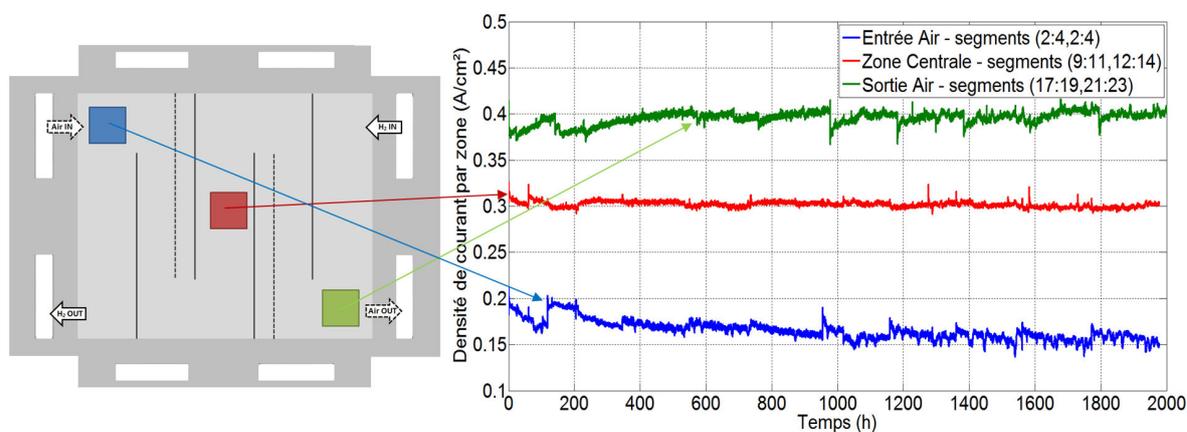


FIGURE 3.7 – Évolution des densités de courant par zones mesurées par la carte S++<sup>®</sup> au cours du test n°1

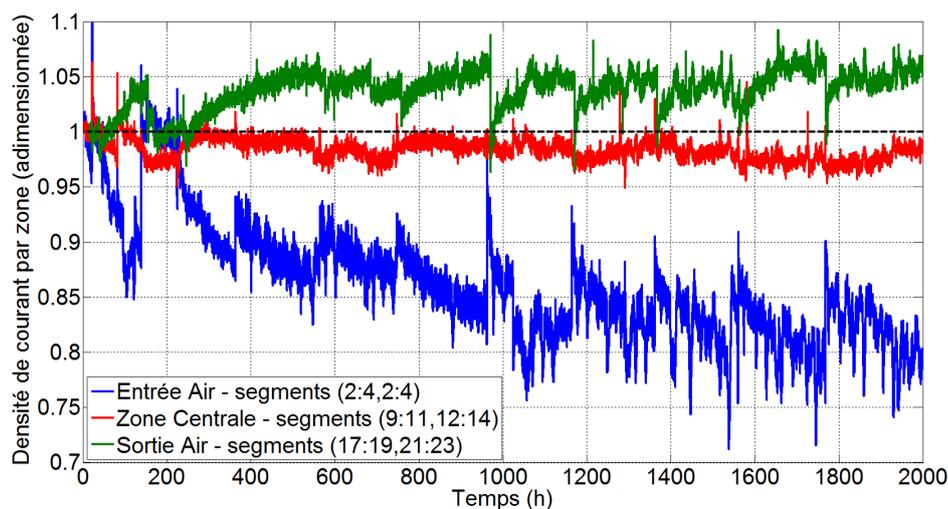


FIGURE 3.8 – Évolution des densités de courant par zones mesurées par la carte S++<sup>®</sup> au cours du test n°1. Les données ont été adimensionnées par rapport aux valeurs en début de test, afin de mettre en lumière les évolutions de chacune des trois zones.

### 3.2.1.2 Caractérisations électrochimiques et chromatographie ionique

Le résultat des voltampérométries est affiché sur la Figure 3.9, où une moyenne des mesures sur les cellules 1, 7, 15, 20, 25 et 30 du stack est calculée.

La perte moyenne de surface active totale (anode + cathode), ici exprimée en termes de facteur de rugosité<sup>3</sup>, est estimée à environ 13%. En traçant l'évolution des surfaces actives individuellement pour les six cellules (Figure 3.10), on remarque une forte dispersion des mesures, même en début de vie. Cela est sous doute lié au processus de fabrication des AME. La mesure du facteur de rugosité en fin de test pour la cellule 1 n'a pas pu être réalisée car la perméation de la cellule était trop importante, perturbant l'allure de la voltampérométrie cyclique. De plus, on retrouve sur l'évolution du facteur de rugosité de la Figure 3.9 une forte diminution entre le début du test et la première caractérisation (200 h), ce qui est cohérent avec la chute de performances observée sur la Figure 3.5.

D'autre part, on observe sur la Figure 3.9 une forte augmentation du courant de perméation moyen à partir de 1000 heures de test. Toutefois l'évolution constatée a une allure davantage quadratique qu'exponentielle. En traçant l'évolution des perméations individuellement pour les six cellules (Figure 3.10), on remarque que certaines d'entre elles ne montrent aucun signe de dégradation de la membrane (cellules 15, 20, 25) alors que les autres ont une perméation qui augmente dans le temps (cellules 1, 7, 30), synonyme de détérioration. Les cellules 1 et 30 semblent être les plus touchées par une dégradation de la membrane, ce qui peut s'expliquer par des effets de bords du stack. L'évolution de la perméation pour la cellule 7 demeure cependant inexplicée.

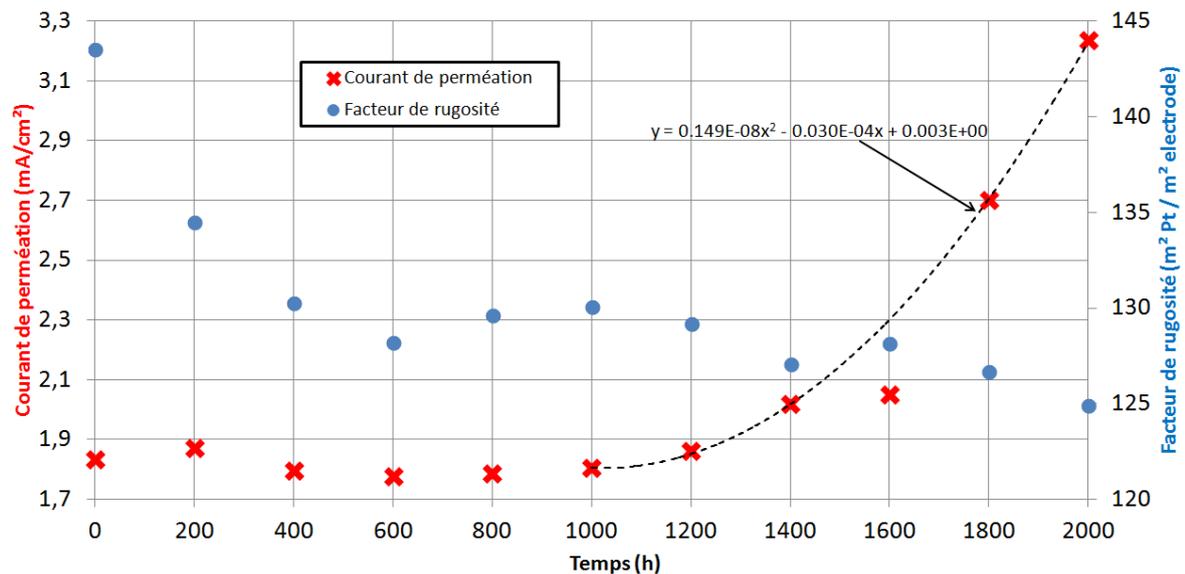


FIGURE 3.9 – Résultat des voltampérométries linéaire et cyclique moyennées sur les cellules 1, 7, 15, 20, 25 et 30 pour le test de vieillissement n°1

Lors de la phase de caractérisations toutes les 200 heures de l'essai, l'eau en sortie de pile (anode et cathode) a été prélevée. La mesure par chromatographie ionique de la quantité de fluorures (ions  $F^-$ ) contenus dans ces eaux, ainsi que la durée du prélèvement et la masse d'eau collectée, permettent d'établir le graphique de la Figure 3.11, qui donne la vitesse d'évacuation des fluorures (en  $g \cdot h^{-1} \cdot cm^{-2}$ ) durant les 2000 heures

3. Le facteur de rugosité est défini comme le rapport entre la surface active de catalyseur et la surface totale de l'électrode ( $220 \text{ cm}^2$  dans cette étude).

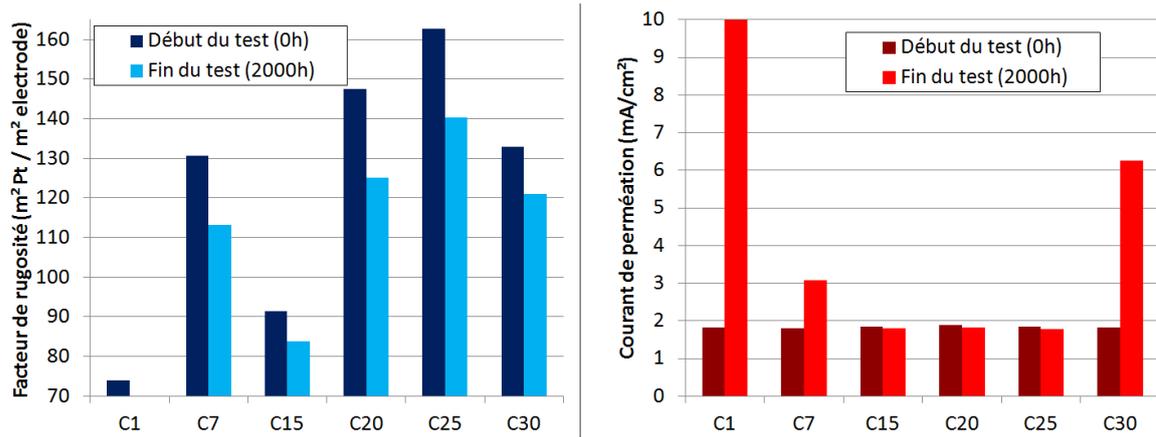


FIGURE 3.10 – Résultat des voltampérométries linéaire et cyclique sur les cellules 1, 7, 15, 20, 25 et 30 pour le test de vieillissement n°1. Le courant de perméation mesuré à 2000h pour la cellule 1 ( $90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) a été écrêté afin de conserver une échelle permettant de distinguer les valeurs des autres cellules.

du test. Les mesures à 0, 200, 400, 1400 et 1600 heures n’ont pas été effectuées. Les résultats permettent néanmoins de montrer que les valeurs obtenues sont relativement faibles par rapport aux valeurs généralement rencontrées dans la littérature [63, 123–126]. Cela signifie donc que la dégradation du polymère est relativement limitée lors de ce test stationnaire. De plus, on observe quasiment aucune évolution des quantités évacuées. Cela semblerait confirmer que le cas des cellules 1 et 30 est isolé. En effet, l’eau collectée en sortie de stack étant l’image de la contribution de l’ensemble des cellules, la forte augmentation des cellules 1 et 30 n’impacte pas la moyenne réalisée sur toutes les quantités obtenues au niveau du stack.

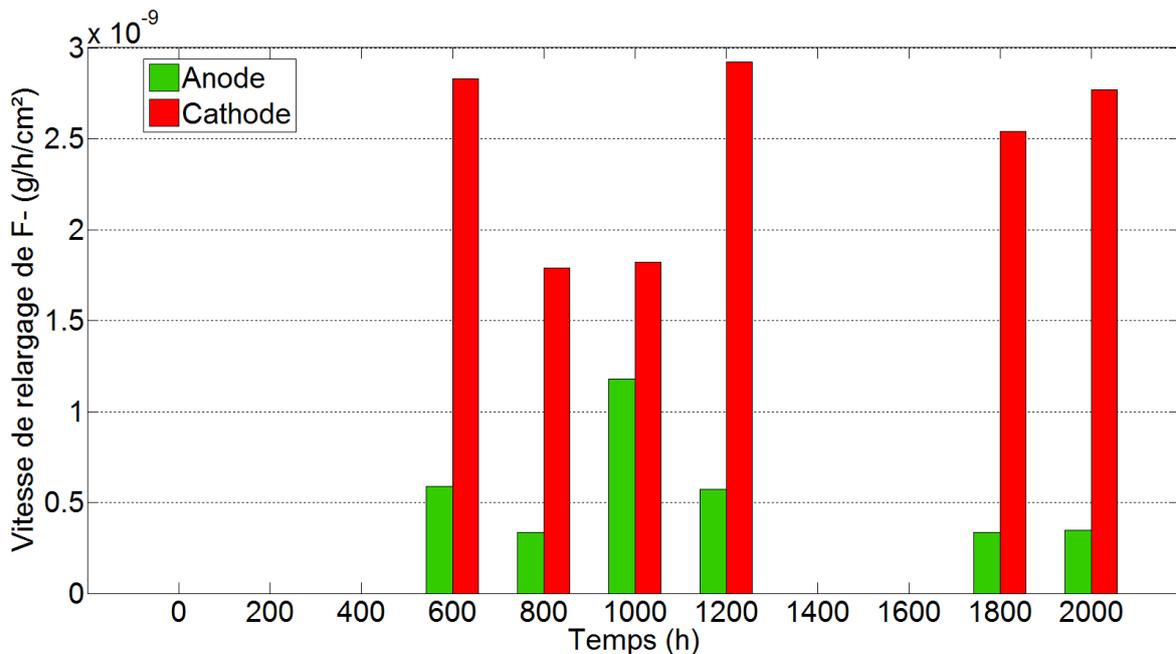


FIGURE 3.11 – Résultats des mesures des quantités de fluorures en sortie de pile pour le test de vieillissement n°1.

### 3.2.1.3 Analyses *post-mortem*

Concernant les analyses *post-mortem*, la caméra infrarouge a tout d'abord été utilisée pour tenter de localiser les zones dégradées des membranes des cellules 1, 7, 20 et 30. La Figure 3.12 permet de montrer les résultats pour les AME des cellules 7 et 30, comparées à celle de la cellule 20 pour laquelle les mesures de perméation sont restées constantes durant les 2000 heures de test (membrane non dégradée). Pour l'AME intact, aucun point chaud n'est détecté à la surface de l'électrode par la caméra thermique. Pour les autres, des points chauds apparaissent, dont l'amplitude est liée à l'état de perméabilité de l'AME. Ces points chauds sont localisés à proximité de la sortie hydrogène (entrée air) pour les AME lorsque assemblés en stack, quasiment au niveau du renfort latéral et à environ 2/3 de la longueur de la cellule. Les images obtenues pour la cellule 1, qui ne sont pas présentées ici, montrent la même localisation du point chaud mais avec un maximum beaucoup plus élevé. Cette observation montre que cette zone est sujette à des contraintes supplémentaires (mécaniques, thermiques ou chimiques), ce qui peut provoquer un vieillissement accéléré de la membrane. Comme vu dans le Chapitre 2, un flux d'eau a lieu de l'anode vers la cathode dans la zone de la sortie hydrogène. C'est également une zone où la perméation d'oxygène est facilitée car la différence de pressions partielles entre les deux électrodes est légèrement plus importante. La dégradation chimique de la membrane est donc susceptible de se produire à cet endroit (cf. section 3.1). Il se peut aussi qu'une fuite entre les deux compartiments ait lieu au niveau de la jonction avec le renfort latéral lors de l'assemblage de certains AME, provoquant un échauffement local. Ces différentes raisons peuvent contribuer à justifier le phénomène observé pour les cellules 1, 7 et 30 lors de ce test n°1.

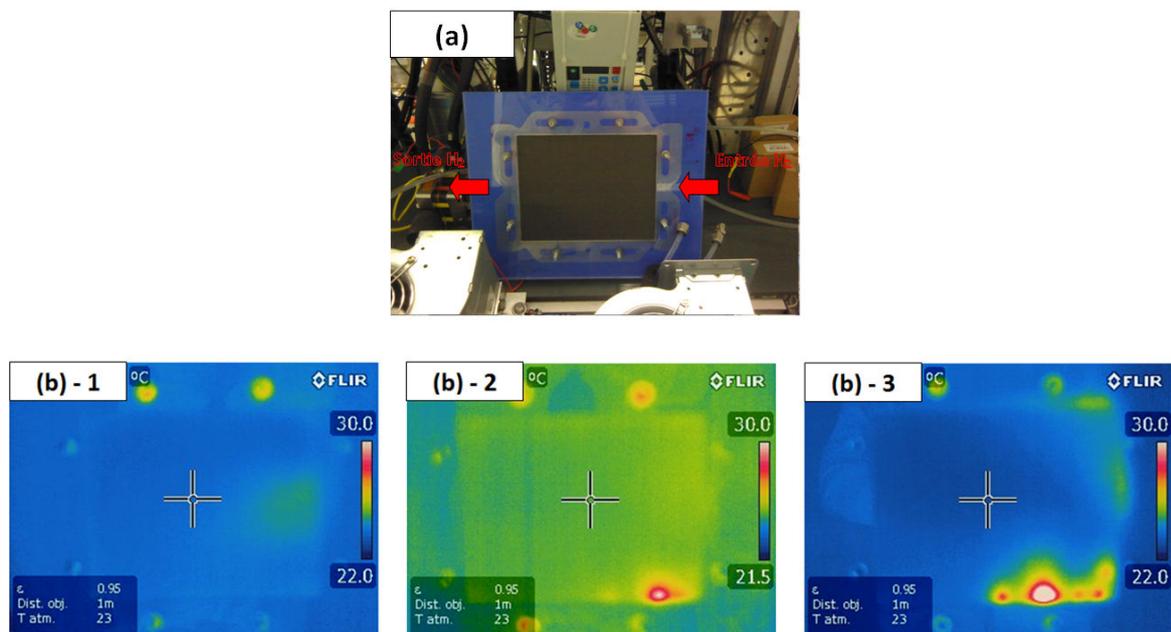


FIGURE 3.12 – Résultats de l'analyse par caméra infrarouge appliquée au test de vieillissement n°1. (a) : photo du montage et orientation du flux d' $H_2$ ; (b)-1 : Résultats pour l'AME vieilli n°20; (b)-2 : Résultats pour l'AME vieilli n°7; (b)-3 : Résultats pour l'AME vieilli n°30.

Des essais ont ensuite été menés concernant la découpe de certaines zones d'AME pour une caractérisation *post-mortem* localisée. Trois zones principales ont été choisies :

l'entrée et la sortie air (pour vérifier les tendances mesurées par la carte S++<sup>®</sup> et tenter d'expliquer le déplacement de la densité de courant au cours du vieillissement) ainsi que la zone centrale (pour analyser l'effet du point chaud central sur les matériaux). Pour certains AME vieilliss du stack 30 cellules, ces zones ont été observées au microscope (microscope optique, MEB et MET). Pour d'autres, les zones découpées ont été caractérisées en fonctionnement par l'intermédiaire d'un montage en mini-pile (cf Annexe A.6).

Les mesures par microscopie à balayage (MEB) sur les trois zones définies ci-dessus ont été effectuées pour la cellule 18 du stack. Les échantillons découpés ont une longueur de 8 mm. La Figure 3.13 permet de comparer sur environ 2 mm (juxtaposition de 3 images de MEB à l'échelle 100 µm) les allures des trois zones<sup>4</sup>. On observe sur la Figure 2.17 que la zone centrale, qui coïncide avec le point chaud principal de la cellule, présente davantage de délaminations (décollements des couches actives et apparition d'un espace entre la membrane et celles-ci). Cependant, les observations MEB à une échelle plus fine (10 µm) n'apportent pas d'éléments supplémentaires permettant de comparer les effets du vieillissement pour les trois zones. Entre autres, on n'observe pas de variation significative d'épaisseurs des différentes couches (membrane, couches actives, etc.).

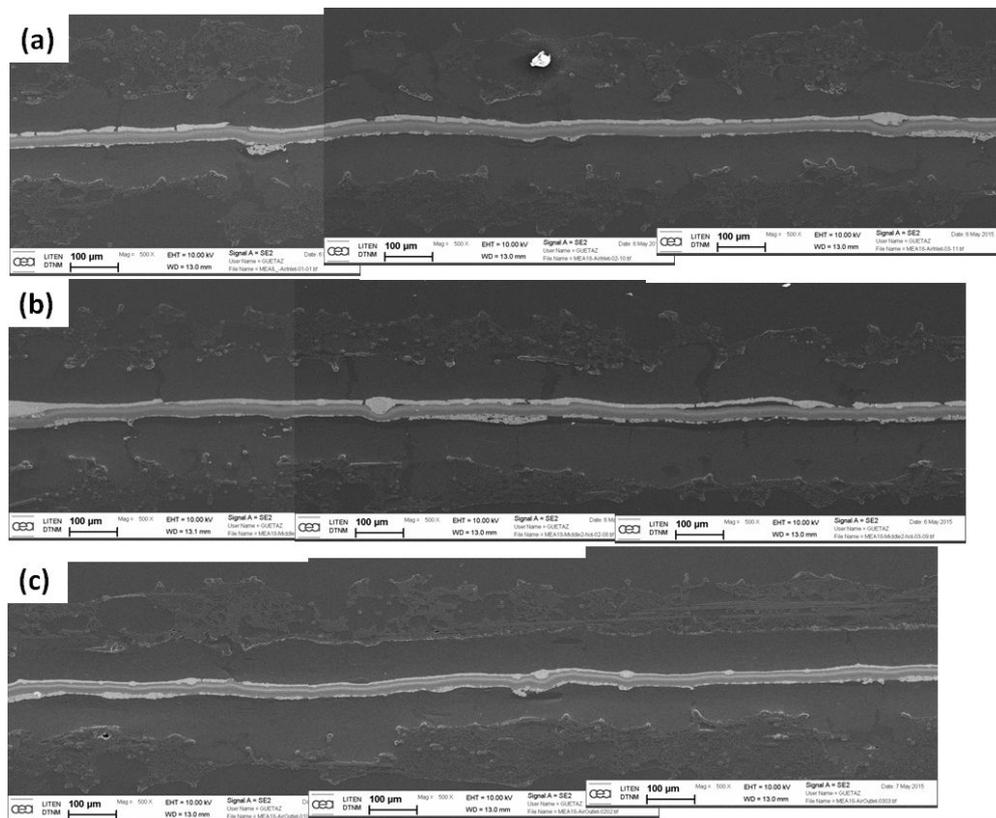


FIGURE 3.13 – Résultats de l'observation au MEB de trois zones de la cellule 18 pour le test de vieillissement n°1 (échelle 100µm). La cathode est en haut pour ces clichés. (a) : Entrée Air ; (b) : Zone centrale ; (c) : Sortie Air.

Les mesures par microscopie à transmission (MET) sont effectuées sur deux zones correspondant à l'entrée et à la sortie air. Il est possible de réaliser une analyse par EDX

4. L'observation au MEB de zones d'un AME neuf n'a pas été effectuée dans le cadre de cette étude, mais les travaux publiés par Guetaz et al. [122] donnent un exemple d'image enregistrée suite à l'observation d'un AME de composition similaire.

sur les images durant leur observation (cf Annexe A.6). L'analyse des échantillons correspondant à l'entrée et à la sortie air montre dans les deux cas la présence de cobalt piégé dans le renfort de la membrane. Or ce composé n'est présent à l'état neuf que dans la couche active à la cathode (catalyseur  $\text{Pt}_3\text{Co}$ ). Cela semble donc indiquer une dissolution du cobalt lors du vieillissement. Les proportions mesurées par rapport au soufre contenu dans le ionomère sont de 30 % de Co dans le renfort en entrée air et de 10 % de Co en sortie air. De plus, les résultats de l'EDX appliquée à la couche active de l'entrée air montrent que les particules possèdent une composition standard pour le catalyseur  $\text{Pt}_3\text{Co}$ , c'est-à-dire 75 % de platine pour 25 % de cobalt. En sortie air, ce rapport est très légèrement modifié et passe à 77 % de Pt pour 23 % de Co (résultat confirmé sur plusieurs images). Cela signifierait donc que la dissolution du cobalt est très légèrement plus élevée près de la sortie air. Ces constats peuvent s'interpréter de la façon suivante. Le cobalt se dissout durant le vieillissement de la pile à combustible, et la réaction de dissolution est accélérée dans les zones où la quantité d'eau est élevée (sortie air). Le mécanisme de transport du Co est ensuite lié aux flux d'eau entre les électrodes. Ceux-ci étant plus faibles près de l'entrée air, le cobalt reste plus facilement piégé dans le renfort de la membrane. Dubau et al. [127] ont mis en évidence au cours d'essais expérimentaux la dissolution et migration du cobalt dans le cœur de pile, mais sans distinguer les zones entrée et sortie air.

Les images de la couche active cathodique pour les deux zones considérées issues des observation MET permettent de calculer une distribution en taille des particules. Comme l'illustre la Figure 3.14, les résultats (certes très proches mais confirmés sur plusieurs images et plusieurs distributions en tailles) montrent une disparition des plus petites particules en sortie air par rapport à l'entrée, ainsi qu'une légère augmentation en taille. Il semblerait donc que le mécanisme de maturation d'Ostwald, responsable de ce changement de distribution, intervienne préférentiellement près de la sortie air. Les fortes quantités d'eau dans cette zone peuvent, comme pour le cobalt, expliquer une dissolution des plus petites particules de platine, pour se redéposer sur d'autres de diamètre plus élevé.

Pour quantifier localement les dégradations observées, le fonctionnement des trois zones découpées pour plusieurs AME vieillis du stack est évalué en utilisant un montage en mini-pile. Le dispositif et le protocole de mesure sont détaillés dans l'Annexe A.6. Le résultat des mesures sur cinq cellules du stack (5, 10, 15, 20, 30) ainsi que pour un AME neuf du CEA est illustré sur la Figure 3.15. La surface active étant supposée homogène pour un AME neuf, l'écart entre les mesures pour les trois zones donne une estimation de l'incertitude de mesure, qui est d'environ 4% ici. Il est difficile de dégager une tendance générale des résultats présentés sur la Figure 3.15, car le comportement entre les cinq cellules mesurées est différent. Trois des cinq cellules vieilles (n°5, 10 et 30) semblent montrer que la zone la moins dégradée est la zone centrale. Les allures de la courbe de coulométrie pour chaque échantillon et chaque cellule sont représentées sur la Figure 3.16. Tous les échantillons pour les cellules vieilles présentent deux pics plus marqués que pour l'AME neuf, signifiant probablement que la quantité de cobalt de la couche active cathodique a diminué. De plus, excepté pour la cellule 20 qui ne montre aucun signe de dégradation au cours de l'essai, on remarque que la plupart des échantillons correspondant à la sortie air pour les cellules vieilles présentent un deuxième pic beaucoup plus prononcé que le premier. Or, il a été montré qu'un deuxième pic plus fin est le signe d'une activité diminuée de la facette (111) du platine [128–131]. Le mécanisme de la maturation d'Ostwald peut être responsable de cette diminution d'activité en impliquant une augmentation de la taille des particules, observation confirmée par les images obtenues par microscopie MET. La dissolution du cobalt peut également intervenir car elle provoque un changement l'état de surface de la particule de  $\text{Pt}_3\text{Co}$ .

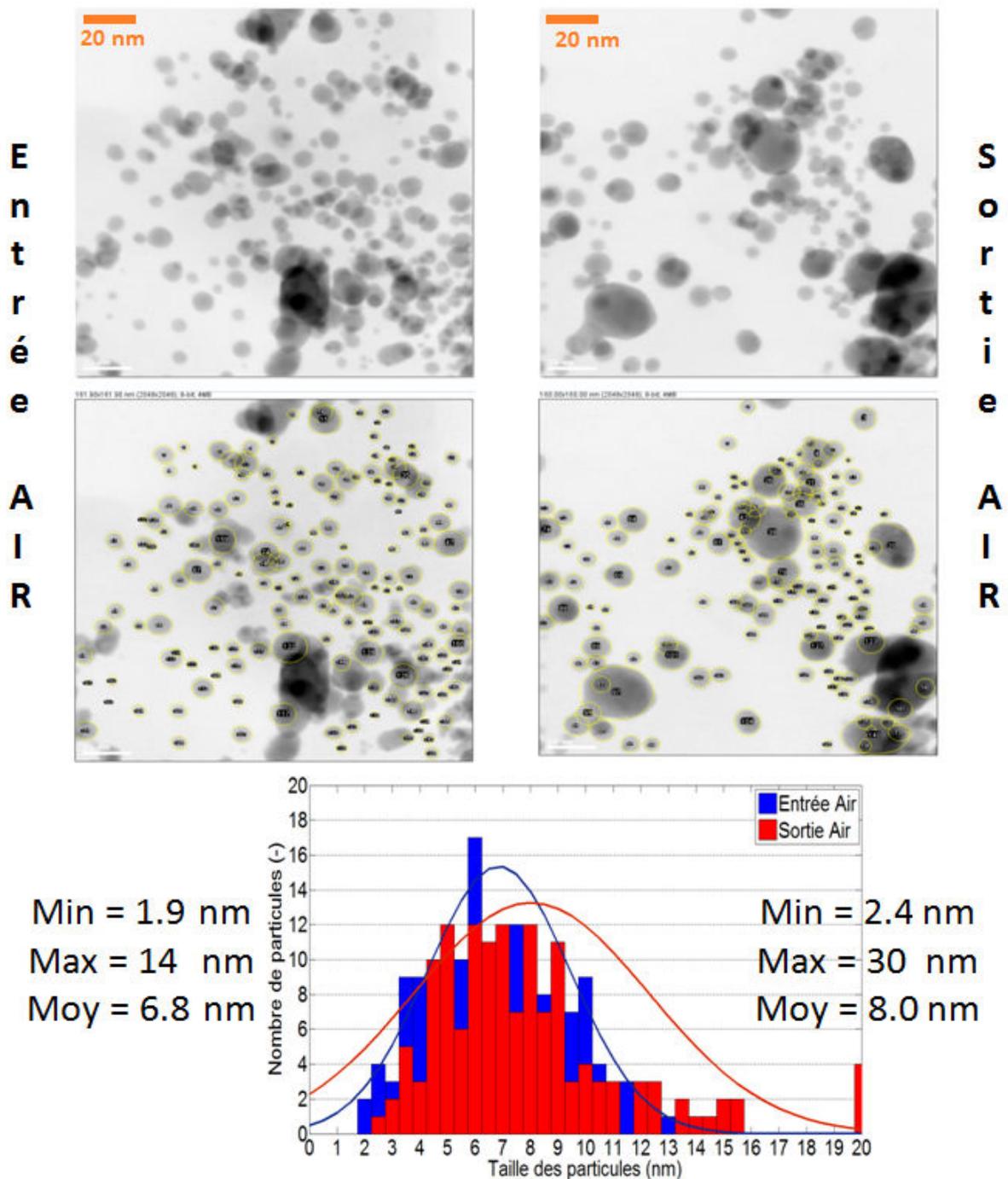


FIGURE 3.14 – Résultats des observations par microscopie en transmission (MET) pour le test de vieillissement n°1. Deux échantillons sont observés : l'entrée air (colonne de gauche) et la sortie air (colonne de droite). Les deux images de microscopie du bas, identiques à celles du haut, illustrent l'étape de sélection des particules afin de les dénombrer.

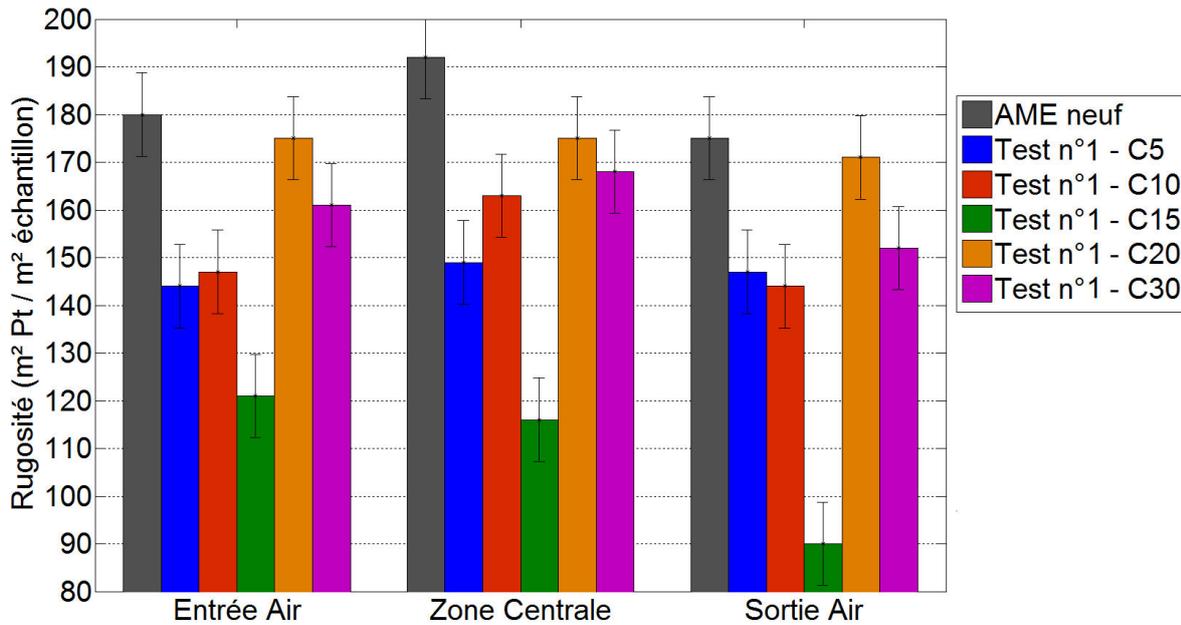


FIGURE 3.15 – Résultats de la mesure de surface active locale à la cathode en mini-pile pour le test de vieillissement n°1.

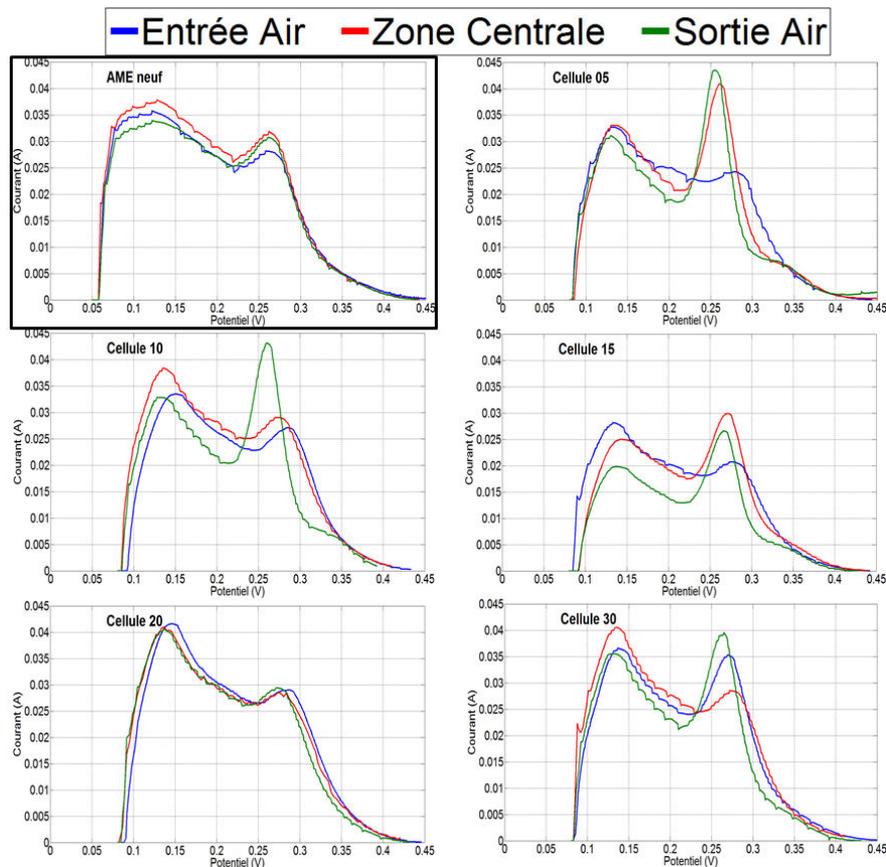


FIGURE 3.16 – Allures des surfaces actives locales à la cathode en mini-pile pour le test de vieillissement n°1. Les profils obtenus pour les 3 zones (entrée air, milieu, sortie air) sont superposés pour chacune des 6 cellules mesurées (AME neuf, C5, C10, C15, C20, C30).

En conclusion, le test de vieillissement en fonctionnement stationnaire semble montrer une dégradation relativement faible en moyenne, mais néanmoins observable. Le Tableau 3.2 permet de récapituler les différentes conclusions obtenues pour ce test de vieillissement n°1. La mesure du caractère hydrophobe en surface de plusieurs GDL en fin de test ne montre aucune perte d'hydrophobicité. Aucune mesure spécifique n'a été réalisée pour statuer sur la corrosion du carbone lors de cet essai. Néanmoins, l'absence de passages à haut potentiel et d'arrêts fréquents limite sans doute ce mécanisme ici, et ne joue probablement qu'un rôle moindre dans la perte de surface active constatée.

<i>Influence du régime stabilisé</i>	Observation	Zone la plus dégradée / Période	Mesures permettant de statuer
<b>Perte de surface active</b>	Quantité élevée de cobalt dans le renfort de la membrane	Sortie air / 0 - 400 h	MET (EDX)
	Diminution du facteur de rugosité	Sortie air / 0 - 400 h	CV globale et locale (Figures 3.9 et 3.16), MET (Figure 3.14)
	Légère augmentation de la taille des particules	Sortie air / 0 - 400 h	Pic sur les CV locales (Figure 3.16), MET (Figure 3.14)
<b>Dégradation de la membrane</b>	Faible évolution des quantités de fluorures évacuées et de la perméation globale	-	LSV (Figure 3.9), chromatographie ionique (Figure 3.11)
	Quelques cellules endommagées	Sortie H <sub>2</sub> / 1000 - 2000 h	LSV (Figure 3.10), caméra thermique sur cellules endommagées (Figure 3.12)
	Pas de diminution d'épaisseur	-	MEB (Figure 3.13)
<b>Effets sur la GDL</b>	Pas de perte d'hydrophobicité en surface	-	Observation du comportement de gouttes d'eau en surface ( <i>post-mortem</i> )
<b>Effets sur le support carbone</b>	Aucune mesure spécifique réalisée	-	-

TABLEAU 3.2 – Récapitulatif des observations relatives au test de vieillissement n°1

Pour évaluer l'impact du mode de fonctionnement de la pile à combustible sur sa durée de vie, un second test est réalisé en régime dynamique (cycles).

### 3.2.2 Effets d'un régime dynamique sur le vieillissement (test n°2)

Le test de vieillissement précédent a été dédié à l'étude du fonctionnement prolongé en conditions stabilisées. Le test de vieillissement n°2 permet maintenant d'observer les conséquences d'un fonctionnement dynamique sur le comportement de la pile à combustible. Le cycle choisi pour l'étude et appliqué à la pile est inspiré du cycle standardisé NEDC («New European Driving Cycle» ou Nouveau Cycle Européen de Conduite). Celui-ci permet, sur une durée de vingt minutes, d'illustrer des variations significatives du régime de vitesse d'un véhicule automobile. Dans ces travaux, l'allure générale et la durée du cycle européen sont respectées, mais des modifications y sont apportées :

- Le cycle est exprimé directement en courant délivré par la pile, et non pas en vitesse du véhicule ni en puissance. Les valeurs des paliers de courant sont ajustées pour avoir une densité de courant maximale  $i_{max}$  de  $0,8 \text{ A.cm}^{-2}$ . Les proportions avec le cycle originel sont conservées.
- La valeur de la densité de courant minimale  $i_{min}$  est fixée à  $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ , alors que le cycle NEDC impose des passages par le régime nul. Ceci est adopté pour éviter d'ajouter l'effet sévère d'un fonctionnement à l'OCV sur la durabilité de la pile à combustible, ce qui rendrait l'analyse plus complexe.
- Les changements de paliers de densité de courant sont réalisés en adoptant un retard d'application du courant de 5 secondes. Cela signifie que les débits des gaz réactifs sont ajustés 5 secondes avant que la consigne de courant ne soit effectivement appliquée. Cette stratégie permet entre autres d'éviter ou du moins de réduire la formation de zones transitoires sous-alimentées en gaz («fuel starvation» ou «O<sub>2</sub> starvation»), qui accélèrent la dégradation de la pile à combustible.
- Les conditions définies pour effectuer les cycles sur le banc de test sont les conditions *Aéro1* du Tableau 2.2. Cependant, l'humidité relative de la cathode est modifiée pour être conforme avec le système développé par Zodiac Aerospace. Celle-ci est fixée à 50% pendant la majeure partie du cycle, avec un passage à 30% lors de la phase du cycle à forte densité de courant. Cela permet d'être davantage représentatif d'un système réel dédié aux transports. Le banc d'essai est asservi pour que, malgré la dynamique rapide des cycles, toutes les autres conditions soient maintenues aussi constantes que possible.

L'allure du cycle appliqué pour ce test n°2 est représentée sur la Figure 3.17.

Le stack testé comporte 30 cellules, avec la carte S++<sup>®</sup> insérée au centre. Comme pour le test n°1, les AME utilisés sont fournis par le CEA et leur composition est identique. Les sous-sections suivantes permettent de détailler les différents résultats obtenus au cours de l'essai.

#### 3.2.2.1 Évolution des performances et des densités de courant

Le test de vieillissement a duré 2000 heures, ce qui a permis de faire subir au stack 6034 cycles tels que définis précédemment. Au bout de 1400 heures de test, la cellule n°15 (cellule au voisinage de la carte S++<sup>®</sup>) a montré une perméation beaucoup trop importante, ne permettant plus de fonctionner. Afin de poursuivre l'essai, le stack a été ouvert et cette cellule, ainsi que les plaques bipolaires voisines, ont été retirées du stack. La période de test entre 1400 et 2000 heures a donc été effectuée avec un stack de 29 cellules uniquement. Initialement, l'objectif du test était d'atteindre 2500 heures de fonctionnement mais les cellules n°16 et 20 ont montré les mêmes signes de dégradation que la cellule n°15 peu après 2000 heures, entraînant la fin de l'essai.

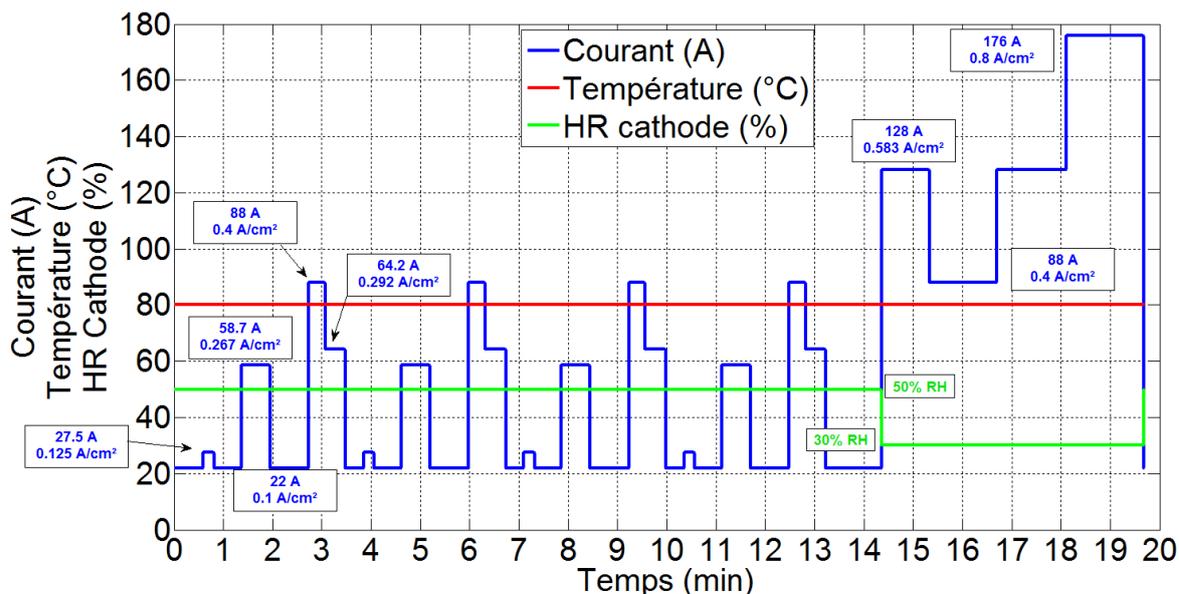


FIGURE 3.17 – Cycle appliqué au test de vieillissement n°2 et inspiré du cycle européen NEDC. La densité de courant et l'humidité relative à la cathode imposées à la pile varient lors de cycle.

L'évolution des tensions des cellules du stack dans le temps est tracée sur la Figure 3.18 pour ce test n°2. On y retrouve le comportement dynamique lié au profil de courant imposé, avec plusieurs niveaux selon les paliers de courant. Contrairement au test précédent, la récupération des performances après effacement des dégradations réversibles (saut de potentiel, cf. Figure 3.4) n'est quasiment pas visible pour ce test, malgré un arrêt de la pile avec balayage à l'azote effectué à la fin de chaque période de 200 heures. Cela est probablement dû à la dynamique du cycle, dont les différents niveaux de courant permettent en partie d'effacer ce type de dégradation au cours de l'essai. Seule la dégradation irréversible est alors observée (cf. Figure 3.18).

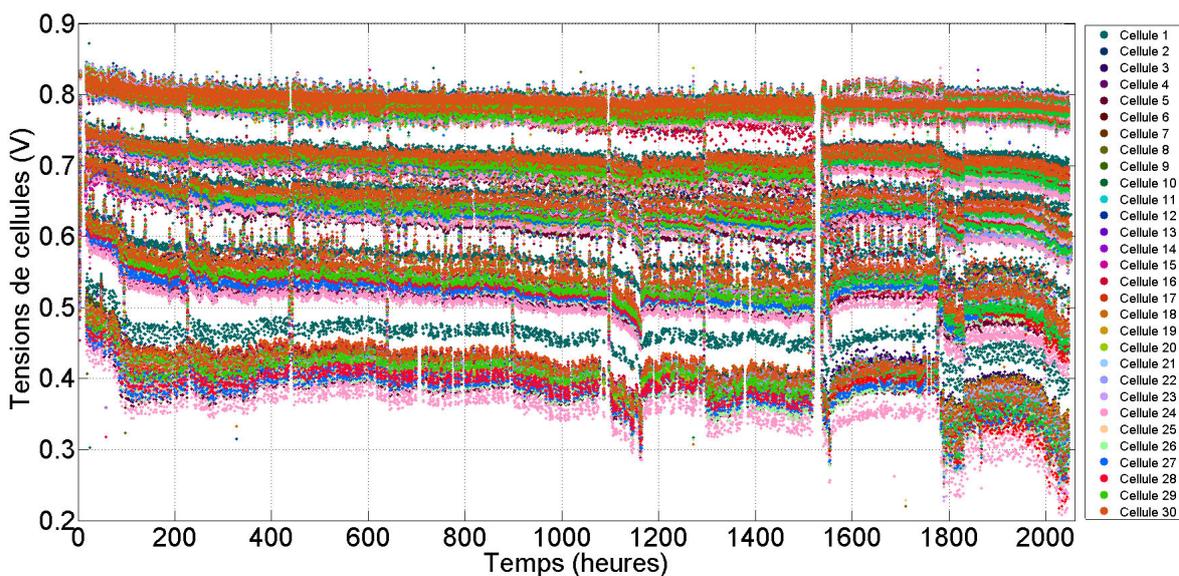


FIGURE 3.18 – Évolution des tensions de cellule durant les 2000 heures du test n°2. A partir de 1400 heures, le stack ne comporte plus que 29 cellules.

Comme pour le test en fonctionnement stationnaire, l'évolution des courbes de polarisation mesurées dans les conditions du test (*Aéro1*) au cours des 2000 heures de l'essai sont superposées sur une même figure (Figure 3.19). La perte de performances est estimée à 88 mV à  $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  dans ces conditions (soit  $44 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

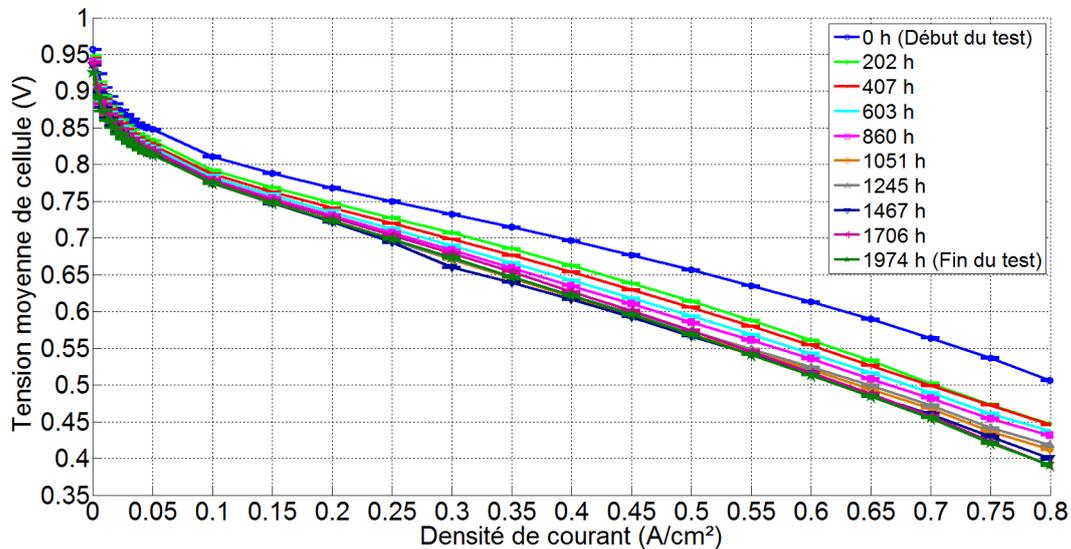


FIGURE 3.19 – Évolution des courbes de polarisation mesurées dans les conditions «Aéro1» au cours du test n°2

L'évolution des cartographies de densité de courant entre le début et la fin du test est représentée sur la Figure 3.20. Les cartographies sont prises au point  $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  lors de la phase à forte puissance ( $\text{HR}_c$  de 30 %). Les conditions opératoires étant les mêmes que celles du test n°1, il est logique de retrouver une distribution similaire de la densité de courant, typique d'une condition asséchante. La cartographie relative obtenue par soustraction entre début et fin du test montre un léger déplacement de la densité de courant de l'entrée air jusqu'à la sortie air similaire au test précédent (20 % de diminution pour l'entrée air). La Figure 3.21 permet de confirmer cela. Celle-ci a été tracée en considérant les mêmes zones que pour la Figure 3.7, uniquement pour les cartographies correspondant au palier de densité de courant moyenne de  $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  lors de la phase à forte puissance ( $\text{HR}_c$  de 30 %). Cependant, le fait de retirer la cellule 15 du stack a perturbé l'évolution des distributions à partir de 1400 heures, comme le montre la Figure 3.21.

Puisque la mesure de la carte *in-situ* est une moyenne des distributions de courant pour les deux cellules adjacentes, la comparaison des cartographies mesurées juste avant et juste après avoir ôté la cellule 15 peut permettre de localiser la zone dégradée de cette cellule. Le résultat de la soustraction de ces deux cartographies, affiché sur la Figure 3.22, met en évidence un regain de la distribution de courant près de la sortie hydrogène, ce qui semblerait indiquer que cette zone soit responsable de la forte augmentation de la perméation pour la cellule 15.

### 3.2.2.2 Caractérisations électrochimiques

Des voltampérométries linéaire et cyclique ont été réalisées toutes les 200 heures au cours de l'essai, pour les cellules n°1, 7, 15, 20, 25 et 30. L'évolution de ces voltampérométries, moyennées sur les six cellules, est représentée sur la Figure 3.23.

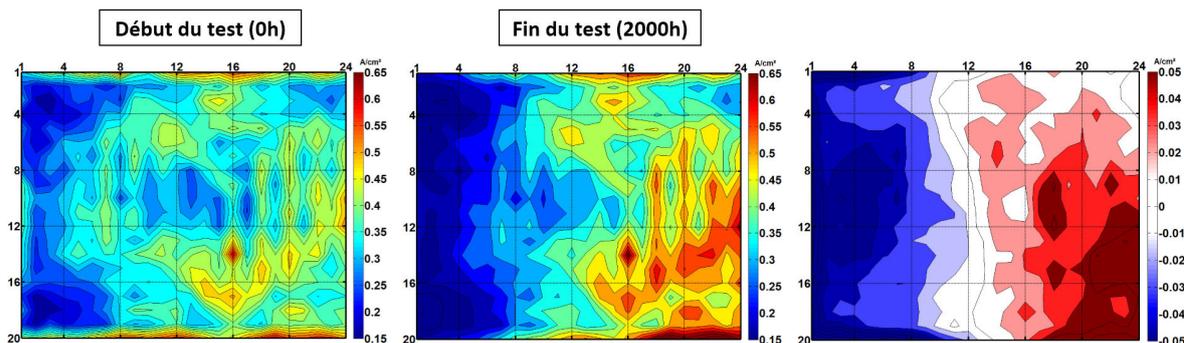


FIGURE 3.20 – Évolution des cartographies de densités de courant à  $0.4 \text{ A.cm}^{-2}$  entre le début et fin d'essai pour le test n°2. Le schéma de droite représente la cartographie en début de vie soustraite à celle en fin de test.

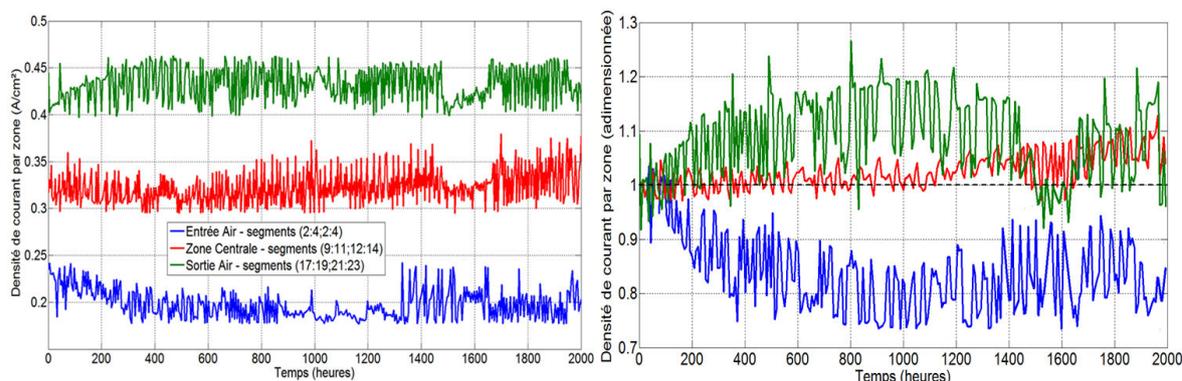


FIGURE 3.21 – Évolution de la densité de courant pendant le test n°2 pour les mêmes zones que celles définies pour le test n°1 (Entrée Air / Zone Centrale / Sortie Air). A gauche : évolution des zones en  $\text{A.cm}^{-2}$ . A droite : évolution adimensionnée par rapport aux valeurs initiales.

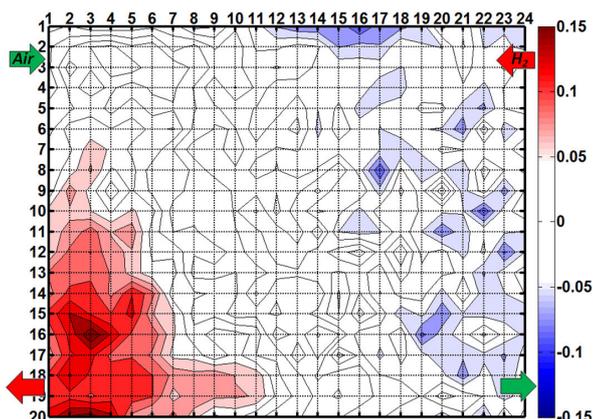


FIGURE 3.22 – Soustraction des cartographies de densités de courant mesurées par la carte S++<sup>®</sup> avant et après le changement de cellule 15 durant le test n°2. L'échelle choisie implique que les couleurs rouges désignent les zones où la densité de courant est supérieure après le changement.

On observe une discontinuité dans l'évolution du courant de perméation à partir de 1400 heures, instant à partir duquel la cellule 15 a été enlevée du stack. Puis la courbe augmente à nouveau fortement en fin de test. L'allure obtenue suit une tendance expo-

entielle beaucoup plus marquée que dans le cas du test n°1.

L'évolution de la surface active (facteur de rugosité) montre une décroissance lente sur la majeure partie de l'essai, mais qui s'accélère à partir de 1400 heures pour atteindre une perte totale estimée à 10 %. Contrairement au test en régime stabilisé, ici l'absence de perte de surface active en début de test ne permet plus d'expliquer la chute des performances constatée (cf. Figure 3.19). De plus, les valeurs du facteur de rugosité en début de vie semblent anormalement faibles par rapport à celles du test n°1 et aux données de la littérature. Malgré la même composition entre les deux lots de 30 AME utilisés pour les tests, un éventuel changement dans le procédé de fabrication des AME pourrait être à l'origine de cette différence. Il se pourrait également que la mesure par CV en début de vie (point expérimental «0 h») sous-estime la rugosité des cellules mesurées, pour une raison qui demeure inconnue.

En fin de test, toutes les cellules ont été caractérisées, permettant d'évaluer l'hétérogénéité de leur état de vieillissement (Figure 3.24). Il s'avère que celle-ci est conséquente, tant pour la CV que la LSV. La mesure de LSV pour la cellule 15 à 1400 heures est reportée sur la Figure 3.24b pour la donnée de fin de test. Les mesures de surface active pour les cellules 15, 16 et 20 n'ont pas pu être exploitées en fin de test à cause de la perméation très élevée de ces trois cellules. Il est d'ailleurs probable que la cellule 15, en se détériorant et en chauffant localement à cause de la perméation, ait engendré une faiblesse sur la cellule voisine (n°16). Aucune hypothèse ne permet cependant d'expliquer la dégradation très élevée de la cellule 20.

Comme pour le test n°1, l'analyse par chromatographie ionique des eaux prélevées durant l'essai permet de suivre l'évolution des quantités de fluorures évacuées. La Figure 3.25 montre cette évolution. Les ordres de grandeur obtenus sont plus élevés que pour le test stationnaire, signe que des contraintes supplémentaires s'exercent sur les membranes. De plus, l'évolution des quantités mesurées est en accord avec celle du courant de perméation, et la même décroissance est constatée après que la cellule 15 ait été retirée du stack.

Dans l'ensemble, même si le nombre de mesures disponibles par LSV pour le test n°1 ne permet pas de conclure avec certitude, il semble que les membranes des cellules ont été davantage dégradées lors du test n°2 qu'en fonctionnement stationnaire. Le cycle sur l'humidité relative à la cathode est sans doute en cause.

### 3.2.2.3 Analyses *post-mortem*

Suite au désassemblage du stack en fin de test, une étude par caméra infrarouge a été effectuée. Ces mesures permettent de localiser les zones dégradées sur les cellules présentant une forte perméation et de confirmer les mesures de la carte S++<sup>®</sup>. Contrairement au test n°1 où la perméation des cellules est restée globalement limitée, ici une analyse statistique plus poussée a été réalisée afin de localiser les zones de faiblesse. Neuf cellules du stack (1, 6, 7, 13, 16, 20, 22, 28, 29) ont été sélectionnées suite aux résultats des voltampérométries linéaires en fin de vie. La caméra thermique étant dotée d'un pointeur laser, il est possible de viser précisément la zone la plus chaude repérée par la caméra. Les positions des différents points chauds détectés sont superposées sur une même figure (Figure 3.26a). On observe que pour la majorité des cellules, la zone de faiblesse détectée se situe dans le coin inférieur droit, qui correspond à la zone proche de la sortie hydrogène lorsque l'AME est insérée dans le stack. La densité de courant au niveau de cette

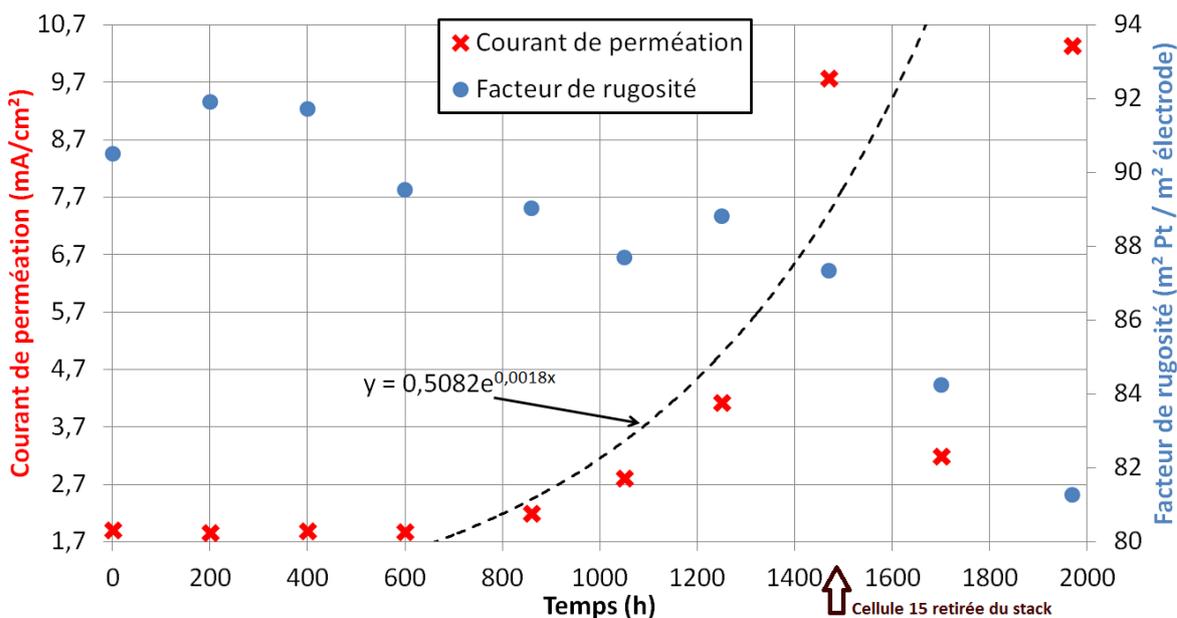


FIGURE 3.23 – Évolution globale des caractérisations électrochimiques (CV et LSV) pour le test n°2, moyennée sur les six cellules suivies durant l’essai (cellules 1, 7, 15, 20, 25, 30).

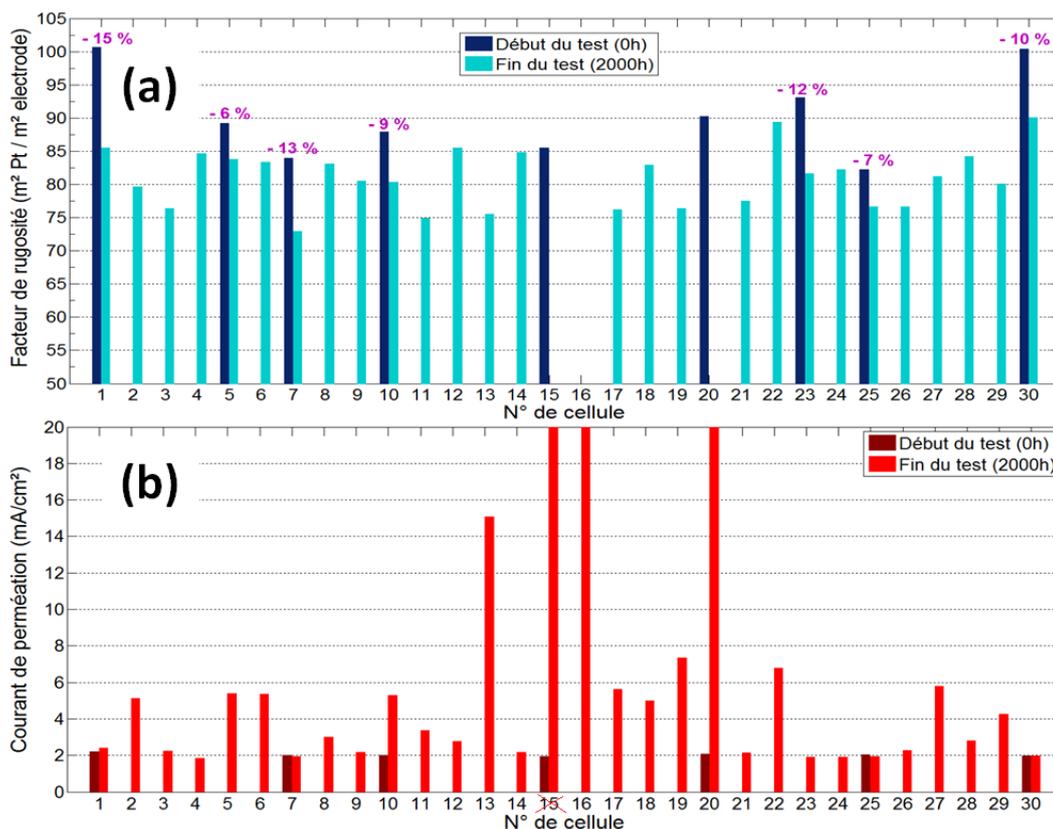


FIGURE 3.24 – Comparaison des caractérisations électrochimiques (CV et LSV) entre début et fin du test n°2. (a) : Résultats des CV (facteur de rugosité) ; (b) : Résultats des LSV (courant de perméation). Pour les LSV, l’axe des ordonnées a été borné à  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour distinguer les évolutions de toutes les cellules.

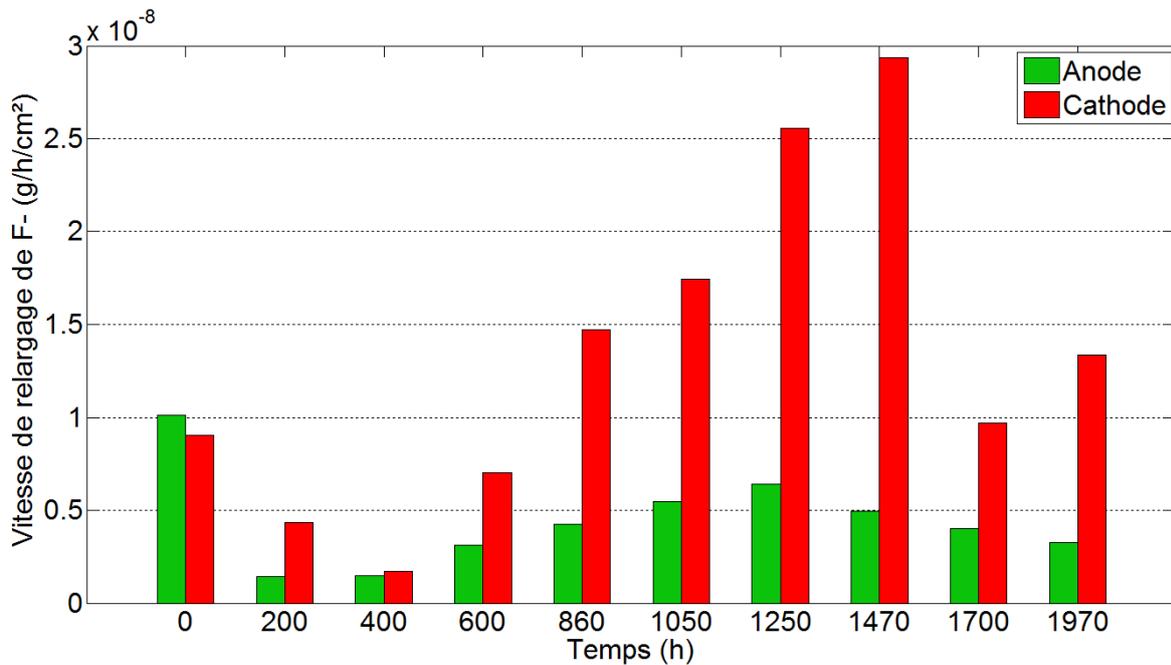


FIGURE 3.25 – Évolution des quantités de fluorures évacuées durant le test de vieillissement n°2.

zone de perméation importante est diminuée par rapport au reste de la cellule, et ôter la cellule défectueuse du stack permet de ré-augmenter la densité de courant locale (cf. Figure 3.22). De plus, la zone détectée est la même que pour les AME 1, 7 et 30 du stack vieilli en régime stabilisé. Il semblerait donc que, dans les conditions des tests réalisés et pour la géométrie des plaques bipolaires considérée, la zone où se dégrade la membrane correspond à la sortie hydrogène (proche de l'entrée air).

Les Figures 3.26b et 3.26c permettent de se concentrer sur cette zone pour l'AME 13. A l'endroit où le point chaud est détecté, on observe sur la GDL un dépôt noir (cela est valable également pour les autres AME de ce stack). Ce dépôt correspond au revêtement carboné des dents des plaques bipolaires. Deux hypothèses peuvent alors être avancées. Il se peut premièrement qu'une compression anormale de la zone lors de l'assemblage imprime ce revêtement dans la GDL et crée ainsi une faiblesse initiale dans la membrane. En deuxième hypothèse, il est possible que la zone se dégrade à cause de conditions locales défavorables (flux d'eau important, fraction molaire d'oxygène élevée, etc.) liées au fonctionnement du stack. La chaleur liée à la perméation provoque ensuite le dépôt du revêtement de la plaque bipolaire à cet endroit. Pour le moment, le mécanisme exact n'a pas été identifié. Les mesures locales de température par la carte S++<sup>®</sup> n'apportent pas d'information supplémentaire, probablement car le point chaud est trop localisé pour avoir une influence à l'échelle du dispositif de mesure (1 cm<sup>2</sup>).

Des observations au microscope à balayage ont été réalisées sur l'AME 18 du stack en fin d'essai (Figure 3.27). Le protocole est le même que pour le test de vieillissement n°1, et les trois zones sélectionnées sont situées aux mêmes endroits que précédemment (entrée air, milieu, sortie air). Les images ne semblent pas montrer de différence majeure entre ces trois zones. Par contre et contrairement au régime stabilisé, des mesures d'épaisseur de membrane sur plusieurs images pour chaque zone permettent de conclure à une perte d'épaisseur côté cathodique suite à l'essai en régime dynamique, de l'ordre de 2,5 µm à 3,0 µm (pour une épaisseur initiale de 25 µm). Cela semble donc confirmer que les conditions

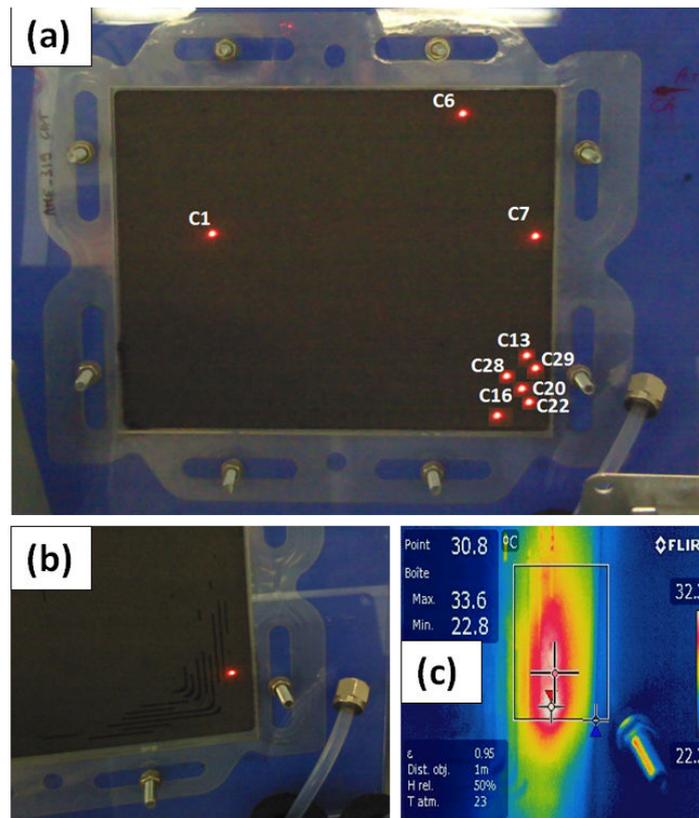


FIGURE 3.26 – Résultats de l’observation par caméra thermique de plusieurs AME du test de vieillissement n°2. (a) : superposition des points chauds détectés pour les 9 AME observés ; (b) Zoom sur la zone où se concentrent les points chauds pour l’AME 13 ; (c) Image infrarouge correspondant à la photo (b).

du test n°2 sont plus sévères concernant la dégradation de la membrane.

La caractérisation locale en mini-pile par voltampérométrie a ensuite été appliquée à plusieurs AME du stack, toujours pour les trois mêmes zones (entrée air / milieu / sortie air). Pour pouvoir comparer les résultats avec le test n°1, les AME 5, 10, 20 et 30 ont été sélectionnés. L’AME 15 ayant été endommagé lors du désassemblage, l’AME 25 a été ajouté à la place pour conserver une statistique sur cinq cellules. Les mesures de facteur de rugosité pour la cathode sont données sur la Figure 3.28. Les valeurs obtenues sont plus faibles que pour le test en régime stabilisé, mais les valeurs initiales sur la cellule globale sont également inférieures au test n°1. Comme pour l’essai précédent, la Figure 3.28 ne permet pas de conclure de façon évidente sur l’état des différentes zones, même si les échantillons en sortie air semblent avoir perdu davantage de surface active.

Pour tenter d’obtenir plus d’information, les allures des voltampérométries cycliques après traitement pour les cinq cellules sélectionnées ainsi que pour l’AME neuf sont représentées sur la Figure 3.29. A la différence du premier test, les hétérogénéités entre zones sont beaucoup moins marquées. Seule la cellule 30 possède un comportement semblable à celui observé sur la Figure 3.16, c’est-à-dire un second pic prononcé pour l’échantillon en sortie air. La dissolution du catalyseur ainsi que la maturation d’Ostwald sembleraient donc moins actives lors de la sollicitation dynamique pour ce test n°2.

D’autre part, les allures obtenues en mini-pile pour quelques AME de cet essai ont pu être comparées à des mesures de voltampérométrie cyclique réalisées en fin de vie sur les cellules complètes en stack et dans les mêmes conditions. Les résultats pour les

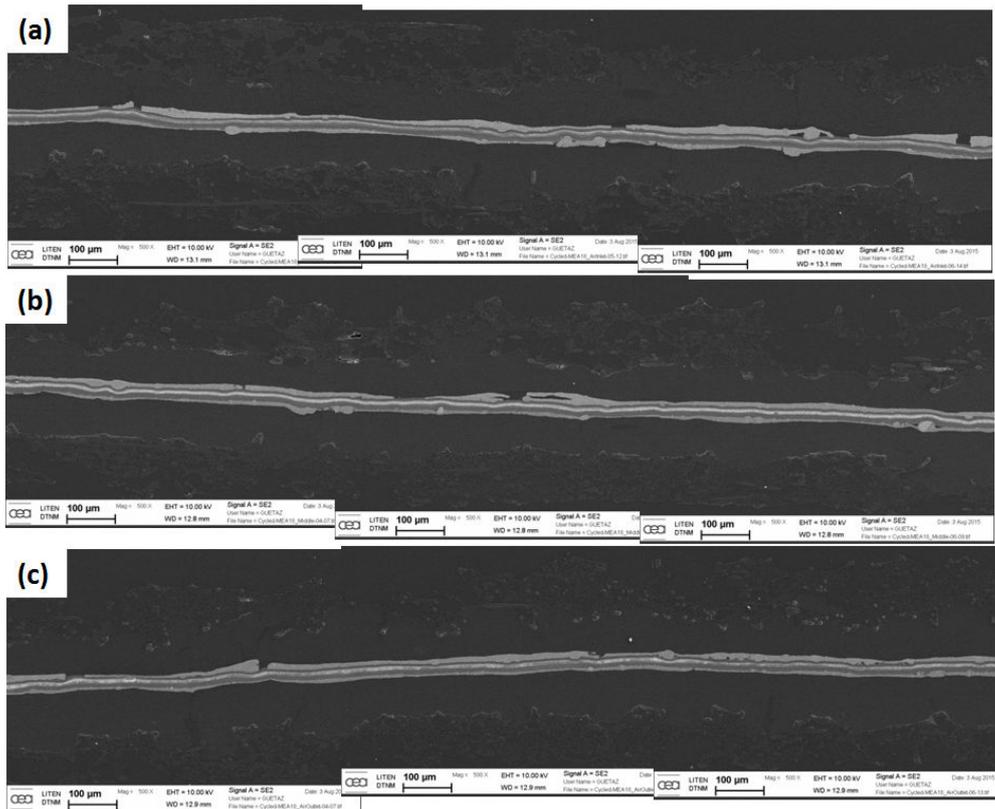


FIGURE 3.27 – Résultats de l’observation au MEB de trois zones de la cellule 18 pour le test de vieillissement n°2 (échelle 100μm). La cathode est en haut pour ces clichés. (a) : Entrée Air ; (b) : Zone centrale ; (c) : Sortie Air.

cellules 10, 25 et 30 sont superposées aux allures en mini-pile sur la Figure 3.29 (courbes noires en pointillés). On constate tout d’abord une bonne adéquation entre les allures, signe que les données issues de la caractérisation locale en mini-pile sont fiables. Les pics importants observés sur la cellule 30 ne sont pas présents sur l’allure pour la cellule complète, montrant que le phénomène de diminution d’activité catalytique pour cet AME demeure localisé et ne suffit pas pour changer le comportement global.

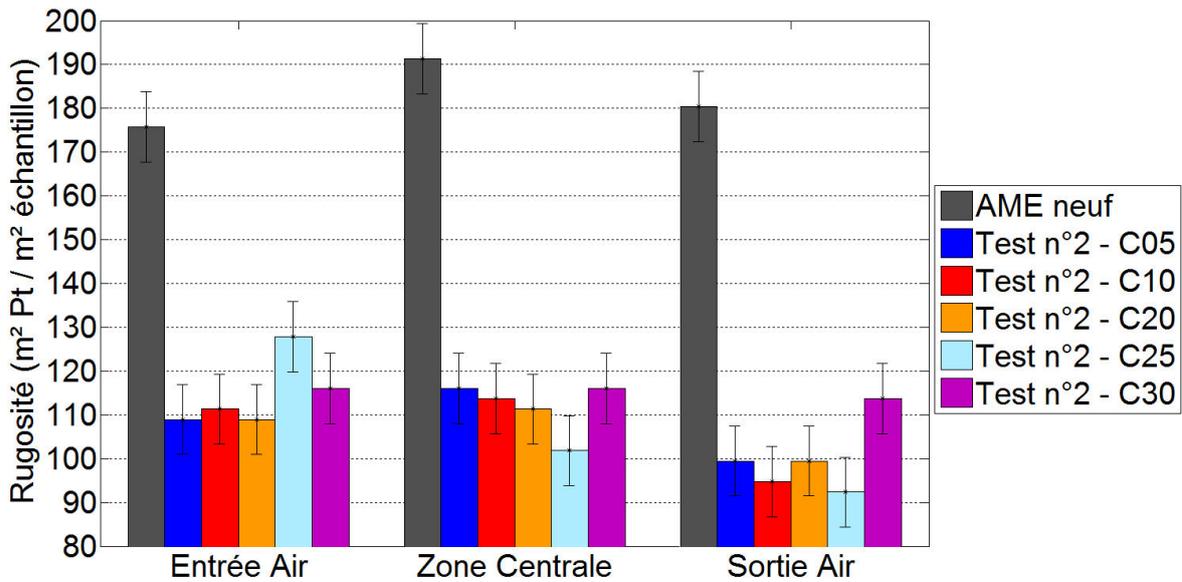


FIGURE 3.28 – Mesures du facteur de rugosité local à la cathode par essais en mini-pile pour le test de vieillissement n°2. Les barres d'erreur sont déterminées par l'écart-type des mesures pour l'AME neuf.

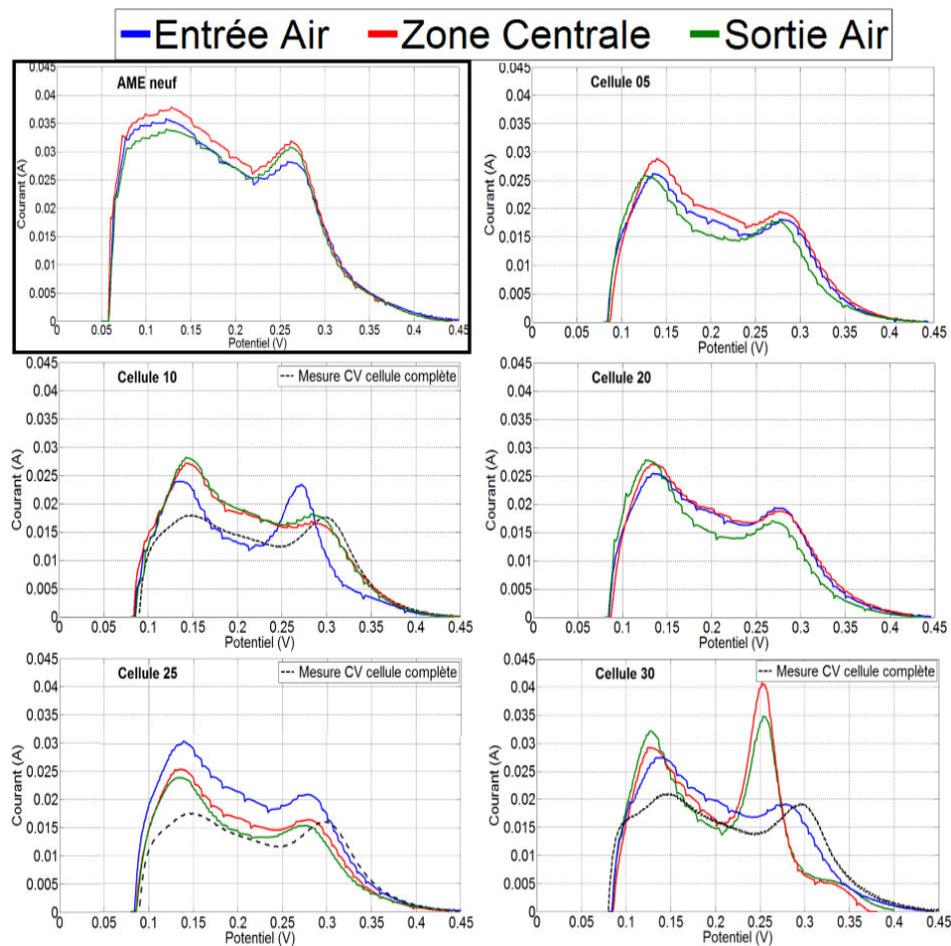


FIGURE 3.29 – Allures des CV locales obtenues en mini-pile pour le test de vieillissement n°2.

Ainsi, les évolutions constatées lors de ce test de vieillissement en régime dynamique montrent que la dégradation des performances demeure globalement modérée. Néanmoins, plusieurs cellules du stack montrent des signes de dégradation avancée en fin de test, notamment en termes de percement des cellules (dégradation de la membrane) qui a provoqué l'arrêt du test. Le Tableau 3.3 permet de résumer les différentes observations relatives à ce test n°2. Comme pour le test n°1, les GDL vieilles ne montrent aucun signe de perte d'hydrophobie en surface. Aucune mesure n'a été effectuée pour statuer sur la corrosion du carbone lors de cet essai.

<i>Influence du régime dynamique</i>	Observation	Zone la plus dégradée / Période	Mesures permettant de statuer
<b>Perte de surface active</b>	Diminution du facteur de rugosité modérée	Sortie air / 1200 - 2000 h	CV globale et locale (Figures 3.23 et 3.28)
	Augmentation de la taille des particules <i>a priori</i> inexistante	-	Aucun pic observé sur les CV locales pour la majorité des cellules (Figure 3.29)
<b>Dégradation de la membrane</b>	Forte évolution des quantités de fluorures évacuées et de la perméation	- / 600 - 2000 h	LSV (Figure 3.24), chromatographie ionique (Figure 3.25)
	Plusieurs cellules endommagées	Sortie H <sub>2</sub> / 600 - 2000 h	LSV (Figure 3.24), caméra thermique sur cellules endommagées (Figure 3.26)
	Faible perte d'épaisseur	Homogène / -	MEB (Figure 3.27)
<b>Effets sur la GDL</b>	Pas de perte d'hydrophobie en surface	-	Observation du comportement de gouttes d'eau en surface ( <i>post-mortem</i> )
<b>Effets sur le support carbone</b>	Aucune mesure spécifique réalisée	-	-

TABLEAU 3.3 – Récapitulatif des observations relatives au test de vieillissement n°2

Une comparaison des résultats obtenus pour les deux essais est réalisée dans la sous-section suivante.

### 3.2.3 Bilan : comparaison des deux modes de fonctionnement testés

Au travers des deux tests de vieillissement menés, une comparaison des régimes de fonctionnement stabilisé et dynamique dans des conditions similaires peut être effectuée. Le Tableau 3.4 résume les principales données obtenues pour ces deux essais. Au niveau général, la perte de performance est comparable, même si légèrement supérieure pour le régime stabilisé. La perte de surface active n'est pas significative pour les deux tests, mais la dégradation membrane domine pour le test en régime dynamique.

	Test n°1 (stabilisé)	Test n°2 (dynamique)
Perte de performance globale, dans les conditions <i>Aéro1</i> et à 0,5 A.cm <sup>-2</sup>	92 mV (46 μV.h <sup>-1</sup> )	88 mV (44 μV.h <sup>-1</sup> )
Plage de potentiel moyenne	100 % du temps entre 0,6 V et 0,7 V	66 % du temps au-dessus de 0,7 V
Perte de surface active moyenne	13 %	10 %
Courant de perméation moyen à 1400 h de fonctionnement	2 mA.cm <sup>-2</sup>	8 mA.cm <sup>-2</sup>

TABLEAU 3.4 – Comparaison des principaux résultats obtenus pour chacun des deux tests de vieillissement réalisés.

Pour les deux tests, les analyses *post-mortem* permettent de donner une indication sur les zones qui subissent le plus de dégradations. Les mesures en mini-pile ainsi que les observations par microscopie pour le régime stabilisé convergent en indiquant que la zone proche de la sortie air est le siège majoritaire de la perte de surface active, phénomène restant faible cependant. Les observations à l'aide de la caméra thermique permettent de conclure que pour les deux tests mais surtout pour celui en régime dynamique, la zone proche de la sortie hydrogène (voisine de l'entrée d'air) subit le plus de dégradations de la membrane.

Pour le fonctionnement en régime dynamique, il semble que les cycles de potentiel ainsi que la fluctuation en humidité relative sont responsables d'une dégradation de la membrane plus prononcée, entraînant des gonflements et rétrécissements à répétition de celle-ci (cf. état de l'art de la section 3.1). Si le gradient d'eau important qui existe entre les électrodes proche de l'entrée air joue sans doute un rôle non négligeable, la dégradation chimique de la membrane se cumule probablement à l'effet des cycles hydriques pour expliquer l'emplacement de la zone dégradée (sortie hydrogène). Le mécanisme suivant est proposé. La teneur en oxygène étant élevée près de l'entrée air, la perméation d'hydrogène permet alors la formation de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> préférentiellement dans cette zone à la cathode, soit par recombinaison directe avec l'oxygène, soit par la réaction de réduction de l'oxygène à deux électrons. De plus, il est régulièrement observé qu'avec la géométrie des plaques bipolaires utilisées dans cette étude, de l'eau liquide stagne par gravité au voisinage des sorties des gaz. La corrosion des plaques bipolaires dans cette zone est donc facilitée, et est d'autant plus importante que le potentiel est élevé (expliquant ainsi la dégradation plus importante pour le test dynamique). Les ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> issus de la corrosion catalysent alors la dégradation du ionomère. Les mesures de fluorures, qui montrent une quantité plus élevée dans les eaux évacuées à la cathode qu'à l'anode, semblent confirmer que l'attaque chimique a lieu à la cathode. Il convient cependant de noter que le mécanisme d'apparition du peroxyde d'hydrogène ainsi que l'électrode où celui-ci se forme reste sujet à débat dans la littérature [132–135].

Concernant la perte de surface active, il convient tout d'abord de rappeler que cette perte demeure relativement faible pour les deux tests (un peu plus de 10 %). Les évolutions moyennes sont très différentes (cf. Figures 3.9 et 3.23). La forte décroissance du facteur de rugosité sur les 400 premières heures du fonctionnement en régime stationnaire a d'abord été considérée comme suffisamment marquée pour justifier la chute de performances observée sur l'évolution des courbes de polarisation (cf. Figure 3.5). Mais cette justification est remise en cause par le fonctionnement en régime dynamique, où la chute de performances ne correspond plus à une diminution du facteur de rugosité (cf. Figure 3.23). En réalité, il s'avère que malgré des facteurs de rugosité initiaux très différents (140 en moyenne pour le test n°1 contre 90 pour le test n°2), la différence entre les performances initiales des deux stacks n'est pas significative (2 mV de différence à 0,5 A.cm<sup>-2</sup>). Cela signifie donc que la faible diminution de la surface active au cours de ces deux essais ne suffit pas à justifier la perte de performances globale observée (90 mV environ). Les deux tests réalisés ne permettent d'obtenir qu'un aperçu des mécanismes de dégradation de la surface active, qui demeurent faibles sur une durée de 2000 heures dans les conditions adoptées. L'arrêt des deux essais apparaît davantage lié à la dégradation de la membrane, qui entraîne le dysfonctionnement de cellules entières et donc du stack.

Pour les deux tests, la dégradation de la GDL semble de second ordre car le fait de plonger certains AME dans l'eau après désassemblage des stacks ne montre aucune perte d'hydrophobicité en surface. Concernant le support carbone des électrodes, aucun phénomène observable ne permet de conclure à une dégradation de celui-ci. D'après l'état de l'art (cf. section 3.1), l'absence de passages longs à l'OCV ainsi qu'un nombre d'arrêts / démarrages limité permettent de supposer que ce type de dégradation est d'ampleur réduite durant cette campagne d'essais.

Ainsi, après avoir mené des tests de vieillissement dans deux régimes de fonctionnement très différents, plusieurs mécanismes de dégradation ont été mis en évidence. Grâce aux analyses effectuées, il est possible d'expliquer en partie les effets du régime de fonctionnement sur ces mécanismes. Ces tests permettent également de servir de référence pour l'ajout de phénomènes de vieillissement dans le modèle PS++. En effet, ils offrent la possibilité de dégager des lois empiriques d'évolutions de certains paramètres à implémenter dans le modèle mais aussi de valider les différents mécanismes modélisés. La prise en compte du vieillissement dans le modèle PS++ fait l'objet de la partie suivante.

### 3.3 Prise en compte du vieillissement dans le modèle de pile développé

L'objectif de cette section est de présenter les travaux effectués consistant à rajouter des mécanismes de dégradation au modèle PS++. Pour cela, deux approches différentes ont été employées. La première est désignée dans cette étude par approche «Bottom-Up». Il s'agit d'inclure dans le modèle les équations mathématiques régissant le mécanisme de dégradation que l'on souhaite ajouter. Certains travaux publiés se basent sur cette approche pour étudier le vieillissement de la pile à combustible. Kulikovsky [136] a construit un modèle purement théorique pour étudier l'effet des dégradations du catalyseur et de la GDL sur les performances de la pile, et en particulier leur influence sur la répartition du courant. Jouin et al. [137, 138] ont couplé l'ajout de mécanismes de dégradation dans un modèle de pile à une approche de simulation par réseaux de neurones, permettant le pronostic de la santé du dispositif après une phase d'apprentissage en début de test. Pohl et

al. [139] ont utilisé des équations aux dérivées partielles pour prendre en compte l'évolution de la densité de courant et la dégradation de la membrane, puis les auteurs exploitent une approche de temps dual pour dissocier les dynamiques des différents mécanismes de vieillissement.

La deuxième approche, qualifiée de «Top-Down» ici, est une méthode basée sur l'expérience plutôt que sur la théorie. Il s'agit de se baser sur les tests expérimentaux présentés dans la section précédente et d'en déduire des lois empiriques permettant de décrire le comportement de certains mécanismes de vieillissement. Ces lois empiriques sont ensuite ajoutées au modèle. Fowler et al. [140] ont utilisé cette approche pour ajouter une composante traduisant la perte de surface active dans la réponse électrochimique semi-empirique de leur modèle. Soltani et al. [141] ont établi des lois polynomiales macroscopiques suite à la caractérisation d'un stack dans différentes conditions opératoires, permettant de traduire une baisse de tension ainsi qu'une évolution de la température.

Les constructions des deux approches sont tout d'abord successivement présentées, puis une étude comparative des résultats obtenus grâce à chacune d'entre elles est menée.

### 3.3.1 Approche théorique : «Bottom-Up»

Au regard des essais réalisés dans ces travaux, deux mécanismes semblent être prépondérants pour les régimes de fonctionnement stabilisé et dynamique : la dégradation de la membrane et la perte de surface active. D'autre part, des essais menés au CEA en parallèle de ces travaux ont montré que la perte de performances due à la dégradation de la GDL est négligeable dans les conditions du cycle prévu pour l'application aéronautique. Enfin, étant donné que le cycle développé par Zodiac Aerospace comporte relativement peu de périodes à l'OCV et d'arrêts / démarrages fréquents comparativement à une application automobile (cf. Chapitre 4), il semble pertinent de négliger la corrosion du carbone dans le modèle. En première approche et dans le cadre de cette étude, seules les dégradations de la membrane et de la surface active seront retenues pour l'approche «Bottom-Up».

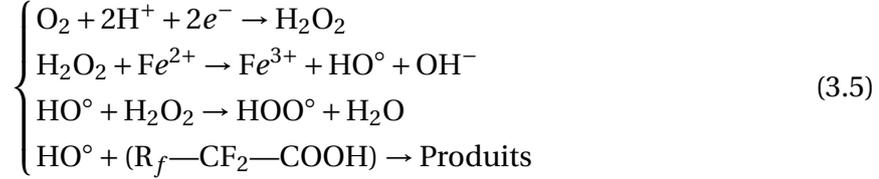
#### 3.3.1.1 Ajout d'un mécanisme de dégradation de la membrane dans le modèle PS++

Tout d'abord, il convient de noter que l'on se limite ici à la dégradation chimique de la membrane, sans aborder sa dégradation mécanique. En effet, d'après les essais menés dans cette étude ainsi que ceux de la littérature, la dégradation chimique semble jouer un rôle important dans le vieillissement de la membrane. De plus, le modèle PS++ n'est pas adapté pour simuler des efforts de compression s'exerçant sur la membrane et du champ de contraintes résultant, ni à modéliser des cycles de gonflements et rétrécissements du polymère.

#### Construction du module de dégradation chimique

Comme mentionné dans l'état de l'art de ce chapitre, la première étape qui ouvre la voie à l'attaque chimique de la membrane est la perméation des réactifs à travers celle-ci. Jusqu'alors, seule la perméation de l'azote était prise en compte dans le modèle PS++ (cf. Chapitre 2). L'équation 2.17, permettant de calculer la densité de flux d'une espèce traversant la membrane en fonction des concentrations de cette espèce de part et d'autre de l'électrolyte, a donc été généralisée pour pouvoir être appliquée à l'oxygène et l'hydrogène. Les coefficients de solubilité et de diffusion pour ces deux espèces sont donnés en Annexe A.4.

Les travaux de Chandesris et al. [142] ont permis de résumer en une liste relativement exhaustive les mécanismes réactionnels conduisant successivement à la formation du peroxyde d'hydrogène, à sa décomposition en radicaux catalysée par les ions Fenton, puis à l'attaque des chaînes pendantes de la membrane par ces radicaux. Une étude bibliographique est réalisée par les auteurs sur les constantes cinétiques des étapes réactionnelles afin de sélectionner les réactions chimiques dont la cinétique est dominante. Les principales équations retenues sont alors, en conservant la notation utilisée par Chandesris et al. :



La vitesse de consommation des chaînes pendantes ( $\text{R}_f\text{—CF}_2\text{—COOH}$ ) correspond à la vitesse d'évacuation des fluorures  $\nu_{\text{F}^-}$  ( $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) que l'on cherche à déterminer. Or, en considérant le système de quatre équations précédent, il est possible de relier par une relation de proportionnalité la vitesse  $\nu_{\text{F}^-}$  à celle de la réaction de production de peroxyde d'hydrogène (première équation du système 3.5). En combinant l'expression de cette dernière proposée par Sethuraman et al. [133] et l'équation 2.17, la vitesse  $\nu_{\text{F}^-}$  peut ainsi s'écrire sous la forme d'une relation physique dépendant des conditions locales (température T, tension  $U_{rev} - \eta$ ) et du flux de perméation d'hydrogène local  $F_{perm, \text{H}_2}$  :

$$\nu_{\text{F}^-} = A F_{perm, \text{H}_2}^{a \rightarrow c} \exp\left(\alpha \frac{F(U_{rev} - \eta)}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.6)$$

avec A une constante (-),  $\alpha$  le coefficient de symétrie du processus d'évacuation des fluorures et  $E_a$  l'énergie d'activation équivalente associée au processus global d'évacuation des fluorures ( $\text{J.mol}^{-1}$ ). Ces trois paramètres devront être déterminés par la suite.

Connaissant désormais l'expression de la vitesse  $\nu_{\text{F}^-}$ , il est possible de relier cette grandeur à une variation locale de l'épaisseur de la membrane  $e_m$  pour simuler son amincissement dû à l'attaque des radicaux, selon l'expression [142] :

$$\frac{de_m}{dt} = \frac{V_{\text{N-F}^-}}{M_{\text{F}^-}} \nu_{\text{F}^-} = 4,6e^{-3} \nu_{\text{F}^-} \quad (3.7)$$

$V_{\text{N-F}^-}$  le volume de Nafion<sup>®</sup> contenu dans une mole de fluorures (-) ;

$M_{\text{F}^-}$  la masse molaire des fluorures ( $\text{g.mol}^{-1}$ ).

Les équations 3.6 et 3.7 sont ajoutées dans le modèle PS++ par l'intermédiaire d'un bloc spécifique fonctionnant en parallèle des blocs R\_membrane. La diminution d'épaisseur dans le modèle affecte uniquement le calcul de la perméation des gaz, mais elle n'est pas considérée dans le calcul de la résistance protonique de la membrane. En effet, les mesures réalisées durant les essais montrent une évolution nette de la perméation, contrairement aux spectres d'impédance électrochimique et en particulier de la résistance à haute fréquence qui ne varie pas<sup>5</sup>.

5. Les mesures par spectroscopie d'impédance ne montrant pas d'évolution particulière au cours des tests réalisés, celles-ci ne sont pas incluses dans l'étude par souci de clarté.

La transport des gaz réactifs par perméation à travers la membrane étant désormais pris en compte dans le modèle PS++, il est possible de définir un courant de perméation  $I_p$  (A). Celui-ci est simplement défini à partir de la loi de Faraday et du flux de perméation d'hydrogène, ce dernier dépendant de l'épaisseur de la membrane :

$$I_p = 2F * F_{perm, H_2}^{a \rightarrow c} \quad (3.8)$$

Ce courant de perméation a plusieurs fonctions dans le modèle PS++. D'une part, il permet de comparer facilement la réponse du modèle avec les valeurs expérimentales du courant de perméation déterminées suite aux voltampérométries linéaires. D'autre part, afin de traduire l'influence du courant de perméation sur la réponse électrochimique, la densité de courant de perméation est ajoutée à la densité de courant électrochimique dans le calcul de la surtension d'activation (équation 3.9) ainsi que dans le calcul de la chaleur émise par la réaction électrochimique (équation 3.10) :

$$U_{cell} = U^\circ + \frac{RT}{nF} \log \left( \frac{\left( \frac{P_{O_2}^*}{P^\circ} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_{H_2}^*}{P^\circ}}{\frac{P_{H_2O}^*}{P^\circ}} \right)_{i=0} + \left[ \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot T \ln(i + i_p) + \beta_4 \cdot T \ln\left(\frac{P_{O_2}^*}{P^\circ}\right) + \beta_5 \cdot T \ln\left(\frac{P_{H_2}^*}{P^\circ}\right) \right] - R_{ohm} I + \left[ \beta_6 \cdot T \ln\left(\frac{P_{H_2O}^*}{P^\circ}\right) + \beta_7 \cdot \frac{i}{\sigma_c} + \beta_8 \cdot \frac{i}{\sigma_a} + \beta_9 \cdot i \right] \quad (3.9)$$

$$\dot{Q}_s = (1.2517 - U_{cell}) * i_{cell} * S + 1.2517 * i_p * S \quad (3.10)$$

### Ajustement des paramètres sur des essais expérimentaux

Afin de caler les paramètres  $A$ ,  $\alpha$  et  $E_a$  de l'expression de la vitesse d'évacuation des fluorures (cf. équation 3.6), une campagne spécifique d'essais a été réalisée en parallèle de cette étude. Les détails de cette campagne d'essais sont fournis dans l'Annexe A.6.

L'étude du comportement des membranes des piles testées dans ce contexte a permis d'isoler les principales conditions locales qui influent sur la vitesse d'évacuation des fluorures (pression partielle d'oxygène à la cathode  $P_{O_2}$  (Pa), température  $T$  (K), tension de la cellule  $U_{cell}$  (V)).

En particulier, la mesure des quantités de fluorures évacuées lors des différents paliers de courant permet d'isoler la composante de la vitesse  $v_F^-$  dépendant de la tension, les autres paramètres étant fixés. Cette analyse permet alors de déterminer une valeur de 0,54 pour le paramètre  $\alpha$ , valeur qui semble réaliste pour un coefficient de symétrie de réaction.

La campagne de tests réalisée n'a en revanche pas permis d'acquérir suffisamment de données pour ajuster l'énergie d'activation, car elle n'a été effectuée que pour une seule température (95°C). Une valeur de 31 kJ.mol<sup>-1</sup> peut néanmoins être obtenue dans la littérature, grâce à des données expérimentales de vitesses d'évacuation de fluorures à plusieurs températures publiées par LaConti et al. [143].

Une fois les paramètres  $\alpha$  et  $E_a$  déterminés, les résultats des tests de vieillissement en termes d'évolution de la perméation et de quantité d'ions fluor évacués permettent de déterminer le coefficient  $A$  de la loi semi-empirique (équation 3.6). Les différences de comportement constatées entre cellules d'un même stack posent toutefois la question de savoir quelle cellule ou groupe de cellules considérer pour ajuster l'évolution de la perméation. Si l'on choisit de ne pas prendre en compte les cellules ayant percé au cours de l'essai (cellule 1 pour le test n°1, cellules 15-16-20 pour le test n°2), le courant de perméation demeure quasiment constant. A l'inverse, se baser sur les cellules ayant percé semble être trop pessimiste. Deux cas extrêmes doivent alors être considérés, afin de donner une

gamme de durée de vie. En première approche, l'évolution moyenne de toutes les cellules est basée sur le test n°2, ce qui permet d'obtenir une valeur de  $A$  de  $1,57 \cdot 10^{-2}$ .

Le résultat de l'ajustement du module de dégradation de la membrane en termes d'effet sur le courant de perméation est représenté sur la Figure 3.30 pour le test n°2, en considérant une moyenne sur l'ensemble des cellules du stack (cellules ayant percé comprises). On constate une bonne adéquation entre les courbes, même si la loi adoptée prévoit une accélération de la dégradation plus tardive mais également plus prononcée entre 1200 et 2000 heures.

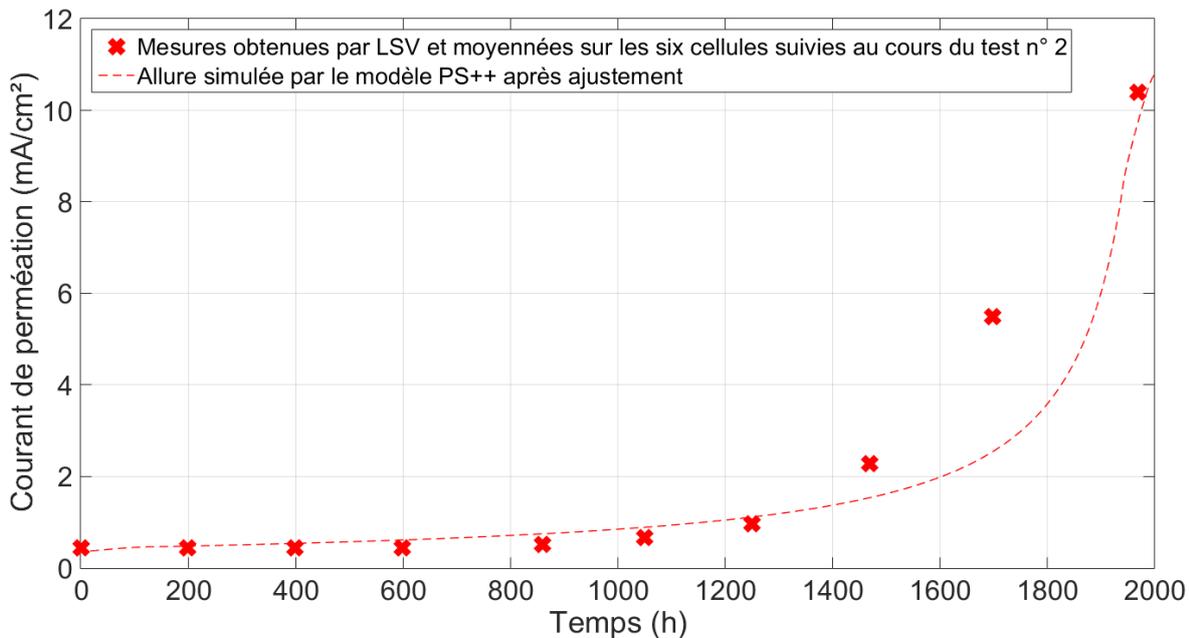


FIGURE 3.30 – Résultat de l'ajustement des paramètres de la loi de dégradation de la membrane dans le modèle PS++ par rapport à l'évolution mesurée pour le test de vieillissement n°2.

### 3.3.1.2 Ajout d'un mécanisme de perte de surface active dans le modèle PS++

#### Construction d'un module de dissolution

Dans un premier temps, seule la dissolution du platine est envisagée pour modéliser la perte de surface active (cf. équations 3.2 et 3.3). Or, un modèle développé au CEA depuis une dizaine d'années, appelé «MEMEPhys» puis plus récemment «Edmond», est doté d'un module de dissolution du platine [50, 144–146]. Ce modèle étant théorique et fonctionnant à une échelle nanoscopique (modélisation de la double couche électrochimique), les équations développées dépendent des potentiels locaux aux interfaces. Le modèle PS++ développé dans cette étude n'est pas directement compatible avec cette approche. Un couplage indirect entre les deux modèles a alors été réalisé [49].

Pour cela, les paramètres locaux jouant un rôle de premier ordre dans la dissolution au sein du modèle Edmond ont été isolés. A l'origine (cf. [49]), quatre paramètres ont été choisis : la pression partielle d'oxygène, la température et l'humidité relative de la couche active cathodique, ainsi que la densité de courant locale. Depuis, ces travaux ont été poursuivis en parallèle, et le choix de ces paramètres a été affiné. En particulier, la pression partielle de l'oxygène et l'humidité relative ont été remplacées respectivement par les fractions molaires d'oxygène et de vapeur d'eau dans la couche active cathodique. La tension locale de la cellule par maille ( $U_{rev} + \eta$ ) a été substituée au courant local. Enfin, le nombre

de paramètres sélectionnés est passé de quatre à cinq en ajoutant une dépendance au rayon des particules de platine. En effet, le rayon a une influence importante sur la vitesse de dissolution, car plus la particule est petite et plus celle-ci se dissout rapidement.

Ensuite, plusieurs centaines de simulations ont été lancées avec le modèle Edmond pour faire varier ces paramètres indépendamment sur des gammes étendues représentatives. Pour chaque simulation, la valeur du taux de variation du rayon des particules est enregistrée afin de construire une matrice à autant de dimensions que de paramètres sélectionnés (4 à l'origine, 5 désormais). Cette dernière permet donc d'accéder à une unique valeur du taux de variation du rayon des particules de platine pour un jeu de paramètres donné parmi ceux retenus. Cette matrice peut alors être intégrée à la réponse électrochimique du modèle PS++ sous forme de «Look-up Table». Quelques adaptations sont toutefois nécessaires.

Plutôt que de raisonner en évolution du rayon, le choix de faire varier le nombre de particules est adopté. Pour cela, on définit des populations de particules ayant chacune un rayon fixe pour l'ensemble des particules de la population. Cela permet, en dupliquant la table autant de fois qu'il y a de populations, de fixer le cinquième paramètre pour chaque table, augmentant ainsi la rapidité du calcul. En première approche, seules deux populations de particules sont implémentées. En sortie de chaque table, la variation du rayon  $dr_k$  de la population  $k$  est ramenée à une variation du nombre de particules  $dNb\_Pt_k$  de cette population, puis intégrée pour obtenir le nombre de particules au temps  $t$ , ce nombre étant lui-même adimensionné pour obtenir un taux de dégradation  $\tau_{degr}$  compris entre 0 et 1 (équation 3.11). Ce taux de dégradation devient ensuite une entrée de la réponse électrochimique du modèle PS++, en multipliant la surface équivalente de chaque maille pour prendre en compte la diminution locale irréversible de la surface active dans le calcul de la tension de cellule<sup>6</sup> (équation 3.12). L'impact de la perte de surface active sur l'évolution des performances dans le temps simulée par le modèle PS++ est ainsi pris en compte.

$$\begin{cases} dNb\_Pt_k = \frac{\rho_{Pt,k}}{m_{Pt,k}} * 4\pi r_k^2 * dr_k \\ Nb\_Pt_k = \int_0^t Nb\_Pt_k(t) dt \\ \tau_{degr} = \frac{\sum Nb\_Pt_k * S\_Pt_k}{S\_tot_{ini}} \end{cases} \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} U_{cell} = U^\circ + \frac{RT}{nF} \log \left( \frac{\left( \frac{P_{O_2}^*}{P^\circ} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P_{H_2}^*}{P^\circ}}{\frac{P_{H_2O}^*}{P^\circ}} \right)_{i=0} + \left[ \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot T \ln \left( \frac{i + i_p}{\tau_{degr}} \right) + \beta_4 \cdot T \ln \left( \frac{P_{O_2}^*}{P^\circ} \right) + \beta_5 \cdot T \ln \left( \frac{P_{H_2}^*}{P^\circ} \right) \right] \\ - R_{ohm} I + \left[ \beta_6 \cdot T \ln \left( \frac{P_{H_2O}^*}{P^\circ} \right) + \beta_7 \cdot \frac{i}{\sigma_c * \tau_{degr}} + \beta_8 \cdot \frac{i}{\sigma_a * \tau_{degr}} + \beta_9 \cdot \frac{i}{\tau_{degr}} \right] \end{aligned} \quad (3.12)$$

Cette remontée d'échelles entre deux modèles multi-physique permet ainsi de restituer le comportement de la dissolution du platine issu du modèle à l'échelle nanoscopique dans le modèle PS++. Il reste cependant à caler certains paramètres de ces lois physiques.

6. L'hypothèse faite alors est que la dissolution du platine est le mécanisme qui représente à lui seul la perte totale de surface active.

### Ajustement des paramètres du module

L'introduction des deux populations de particules dans le modèle nécessite de définir les proportions des particules dans chaque population, ainsi que le rayon de ces particules. Un facteur supplémentaire est également ajouté pour ajuster les vitesses de dissolution de chaque population. Pour caler tous ces paramètres, l'évolution moyenne de la surface active mesurée par voltampérométrie cyclique sur le test de vieillissement n°1 est utilisée. Pour la population de particules ayant le plus gros diamètre, la valeur de 8 nm est retenue car elle correspond à la moyenne des tailles de particules généralement rencontrée en début de vie pour un catalyseur de type Pt<sub>3</sub>Co. Puis une étude de sensibilité permet de déterminer les autres paramètres :

- Le diamètre de la population des petites particules est fixé à 1,9 nm.
- Les proportions sont fixées à 2/3 des particules totales pour la population des petites particules et 1/3 pour la population des particules les plus grosses.
- La cinétique de la dégradation des particules les plus petites est accélérée de 2,5 fois par rapport aux plus grosses.

Ces valeurs permettent d'obtenir une bonne adéquation entre l'évolution de la surface dégradée  $S * \tau_{\text{degr}}$  simulée par le modèle et l'évolution de la surface active moyenne pour le test de vieillissement en régime stationnaire (Figure 3.31). Il convient de remarquer que modéliser uniquement deux populations de particules suffit à retrouver le changement de pente observé expérimentalement entre le début de l'essai et 600 heures de fonctionnement. L'évolution des deux populations simulées dans les conditions du test n°1 est représentée sur la Figure 3.32 (avec un maillage de 8x9 éléments). La diminution de la population des plus grosses particules est faible car celles-ci sont plus stables que les petites.

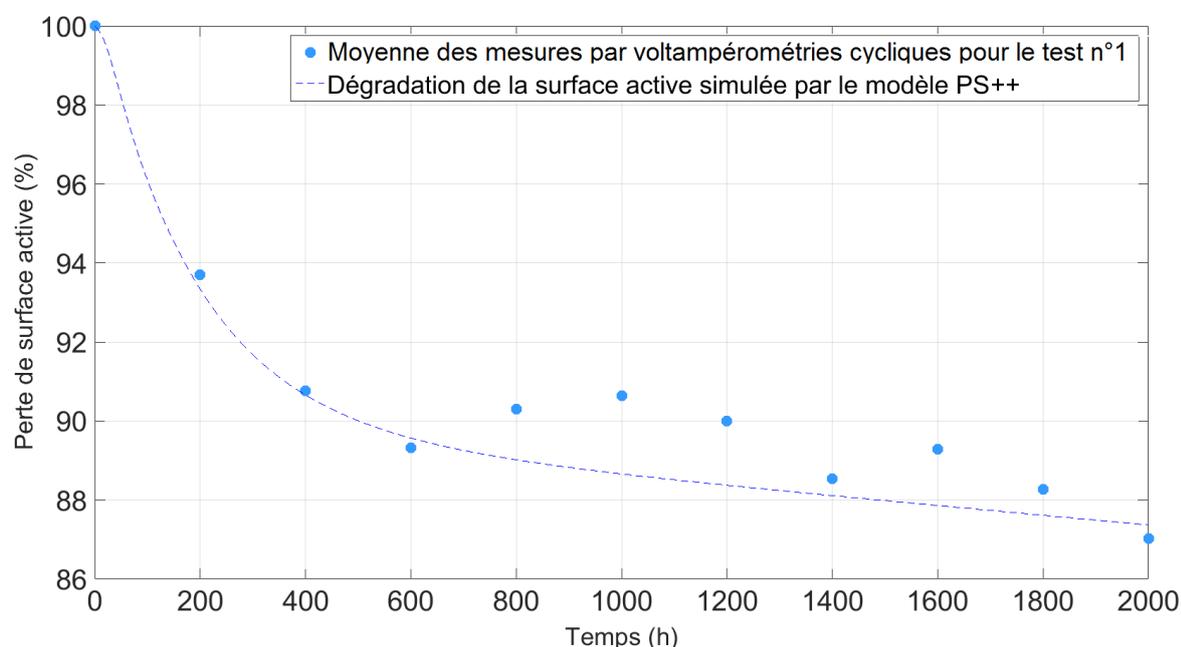


FIGURE 3.31 – Résultat de l'ajustement des paramètres de la loi de dégradation de la surface active dans le modèle PS++ par rapport à l'évolution mesurée pour le test de vieillissement n°1.

Malgré la bonne adéquation entre les évolutions, les valeurs obtenues pour les différents paramètres peuvent être discutées. En effet, les petites particules devraient être minoritaires si l'on se fie à la distribution des tailles mesurées expérimentalement pour

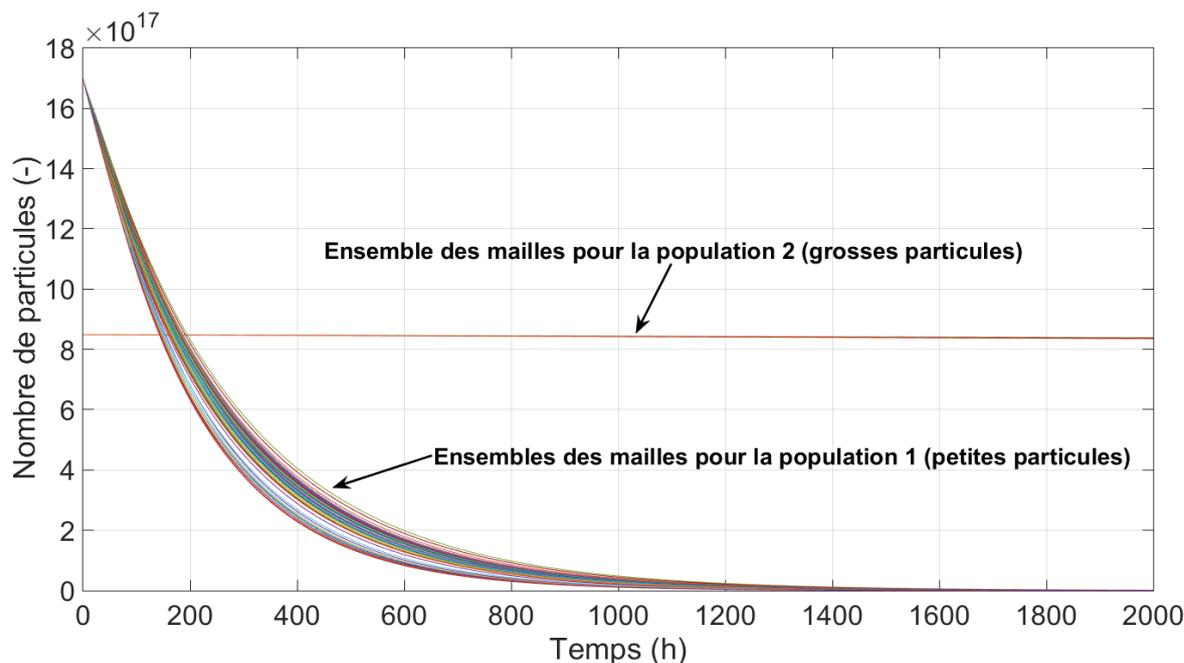


FIGURE 3.32 – Évolution des populations de particules simulée par le modèle PS++ pour le calage de la perte de surface active (dans les mêmes conditions que le test de vieillissement n°1).

le catalyseur neuf [122]. La surestimation de la population des petites particules est peut-être due au fait que le catalyseur utilisé expérimentalement est un alliage de platine et de cobalt ( $\text{Pt}_3\text{Co}$ ) alors que l'on considère dans le modèle que le catalyseur est exclusivement composé de platine (pas de dissolution de cobalt). L'absence de maturation d'Ostwald dans le modèle peut aussi expliquer cette surestimation.

Une première approche pour prendre en compte le vieillissement dans le modèle PS++ a donc été décrite dans cette sous-section. Un module de dégradation a été construit et ajusté sur les essais expérimentaux. Dans la sous-section suivante, une seconde approche est présentée.

### 3.3.2 Approche empirique : «Top-Down»

Comme mentionné précédemment, l'approche «Top-Down» a pour objectif de se servir des données expérimentales et des comportements observés afin de bâtir des lois semi-empiriques.

La piste explorée *via* cette approche est d'utiliser la perte de performances mesurée pour chacun des tests, selon les conditions opératoires et régimes de fonctionnement adoptés. En effet, comme décrit dans le Chapitre 2, la réponse électrochimique du modèle PS++ est semi-empirique et dépend de coefficients  $\beta_i$ , dont les valeurs sont ajustées sur les performances de la pile en début de test. Mais il est possible d'ajuster les valeurs de ces coefficients à d'autres instants de la durée de vie de la pile pour lesquels des courbes de polarisation ont été enregistrées, afin d'observer l'évolution de ces valeurs dans le temps. L'objectif premier est donc de déterminer si des lois d'évolutions temporelles de certains des coefficients  $\beta_i$  peuvent être déduites de ces mesures de performances (réalisées par intervalles de 200 heures lors des tests effectués dans cette étude).

### 3.3.2.1 Calage avec $\beta_2$ et $\beta_3$ uniquement

D'après la loi de Butler-Volmer (cf. Annexe A.3), les coefficients  $\beta_i$  possèdent chacun une expression littérale en fonction de divers paramètres physiques. En examinant ces expressions, il s'avère que seuls  $\beta_2$  et  $\beta_3$  ont une dépendance au vieillissement, alors que les autres ne s'expriment qu'en fonction de constantes (coefficients de transferts de charge  $\alpha_i$ , constante de Faraday, constante des gaz parfaits, etc.) [99, 140]. Plus précisément,  $\beta_2$  étant lié aux constantes de réaction  $k_i$ , il devrait évoluer avec le vieillissement. En effet, la dégradation des couches actives est susceptible de réduire la surface disponible pour les réactions catalytiques à cause de la dissolution du platine et du réarrangement des particules, entraînant une diminution des sites réactionnels. Le coefficient  $\beta_3$  est indirectement lié à la densité de courant locale et à la surface du catalyseur. Ce coefficient devrait donc également évoluer avec le vieillissement de la couche catalytique. Ainsi, seules les évolutions de  $\beta_2$  et  $\beta_3$  seront étudiées. La question qui se pose alors est : l'ajustement de ces coefficients est-il suffisant pour retrouver avec le modèle PS++ la perte de performances constatée expérimentalement ?

La procédure adoptée est la suivante. L'ensemble des coefficients  $\beta_i$  est d'abord ajusté sur les performances initiales pour les deux tests (5 courbes de polarisation), pour prendre en compte des paramètres spécifiques aux stacks testés (Tableau 3.5). Tous ces coefficients sont ensuite conservés constants exceptés les deux coefficients sélectionnés  $\beta_2$  et  $\beta_3$ . Les performances mesurées toutes les 200 heures (2 courbes de polarisation dans les conditions *Référence* et *AéroI*) sont donc ajustées avec pour seules variables  $\beta_2$  et  $\beta_3$ , aucun phénomène de dégradation n'étant pris en compte par ailleurs. Dans un premier temps, la démarche est appliquée uniquement au test de vieillissement n°1 (régime stabilisé). En fin de procédure, une vérification des performances simulées avec les valeurs des coefficients  $\beta_i$  obtenues est réalisée en les superposant aux courbes de polarisation expérimentale (Figure 3.33). Malgré une bonne adéquation des courbes en début de vie, des différences émergent dès 1000 heures (essentiellement pour les conditions *AéroI*), qui augmentent avec le temps (environ 30 mV d'écart à 2000 h à 0,5 A.cm<sup>-2</sup>). Avec les coefficients retenus, le modèle PS++ tend donc à surestimer les performances par rapport aux mesures dans des conditions asséchantes. Néanmoins, une corrélation entre perte de surface active et perte de performance semble bien exister pour le cas du test n°1.

Coefficient $\beta_i$	Valeur ajustée pour le test n°1	Valeur ajustée pour le test n°2
$\beta_1$	- 0,8820	- 0,9201
$\beta_2$	1,2374.10 <sup>-03</sup>	1,3711.10 <sup>-03</sup>
$\beta_3$	- 3,8527.10 <sup>-05</sup>	- 3,6120.10 <sup>-05</sup>
$\beta_4$	1,1565.10 <sup>-04</sup>	1,0732.10 <sup>-04</sup>
$\beta_5$	1,0708.10 <sup>-07</sup>	1,0927.10 <sup>-07</sup>
$\beta_6$	- 6,0802.10 <sup>-08</sup>	- 5,9993.10 <sup>-08</sup>
$\beta_7$	- 6,6298.10 <sup>-06</sup>	- 2,8765.10 <sup>-05</sup>
$\beta_8$	- 8,0587.10 <sup>-05</sup>	- 5,0029.10 <sup>-05</sup>
$\beta_9$	- 1,3221.10 <sup>-06</sup>	- 4,7721.10 <sup>-06</sup>

TABLEAU 3.5 – Valeurs des coefficients  $\beta$  issues de la procédure d'ajustement des performances initiales sur les deux tests de vieillissement réalisés dans cette étude.

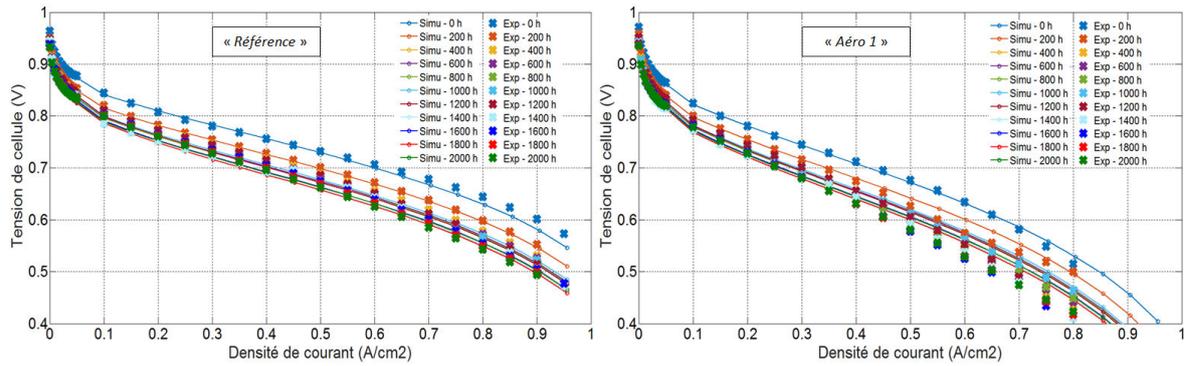


FIGURE 3.33 – Comparaison de l'évolution des performances mesurées lors du test de vieillissement n°1 et simulées par l'approche «Top-Down» en ne faisant varier que 2 coefficients  $\beta_2$  et  $\beta_3$ , sans aucun mécanisme de dégradation considéré par ailleurs. A gauche : courbes de polarisation dans les conditions *Référence*; A droite : courbes de polarisation dans les conditions *Aéro I*.

Il est intéressant d'étudier les variations obtenues pour ces deux coefficients. Celles-ci sont tracées sur la Figure 3.34 pour le test de vieillissement n°1. Le coefficient  $\beta_2$  décroît légèrement au cours des 2000 heures (- 6 %), mais cette faible diminution garde une forte influence sur le processus d'activation. A l'inverse, le coefficient  $\beta_3$  augmente relativement fortement au cours du test (+ 200 %), et la forme de l'évolution observée rappelle celle mesurée pour le facteur de rugosité du test n°1 (cf. Figure 3.9) même si inversée ici. Il est en fait possible de relier l'évolution de  $\beta_3$  à celle de la surface active. En effet, la démarche employée jusqu'ici a été de supposer la surface active constante au cours du test et les effets des dégradations de la couche active ont été ajustés par l'intermédiaire du coefficient  $\beta_3$ . Mais si l'on suppose désormais que ce coefficient ne doit pas varier (comme prédit par la loi de Butler-Volmer) et que les évolutions constatées sont en réalité liées à la surface active, alors on peut lier les évolutions de ces deux paramètres grâce à l'équation 3.13. L'évolution de la surface active obtenue par ce biais est comparée aux mesures expérimentales de voltampérométries cycliques (Figure 3.35). L'allure des deux courbes est quasiment identique. Cela montre que, dans le cas du test n°1 et grâce au modèle PS++, il est possible de déduire la perte de surface active occasionnée par le fonctionnement à partir uniquement de la perte de performances mesurée au cours de l'essai.

$$\begin{cases} \beta_{3,degr} T \ln\left(\frac{I}{S_{ini}}\right) = \beta_{3,ini} T \ln\left(\frac{I}{S_{degr}}\right) \\ \text{donc } S_{degr} = S_{ini} \frac{\beta_{3,degr}}{\beta_{3,ini}} I^{1 - \frac{\beta_{3,degr}}{\beta_{3,ini}}} \end{cases} \quad (3.13)$$

Les évolutions des coefficients  $\beta_2$  et  $\beta_3$  obtenues jusqu'à présent concernent un vieillissement en régime stabilisé. Il peut être intéressant de voir si celles-ci sont modifiées lorsque la sollicitation devient dynamique. Pour cela, la même démarche a été appliquée pour le test de vieillissement n°2. En appliquant la même méthode que précédemment, l'évolution de la surface active lors de ce deuxième test est extrapolée à partir de l'évolution du coefficient  $\beta_3$  (Figure 3.36). Malgré l'efficacité de l'approche, permettant de retrouver la perte de la surface active pour le test n°1 sans module de dégradation ajouté au modèle, celle-ci ne fonctionne pas correctement pour le test de vieillissement n°2. En effet, comme constaté expérimentalement, la surface active demeure quasiment constante durant les premières centaines d'heures de l'essai alors que les performances de la pile diminuent. Il convient néanmoins de rappeler ici que l'ajustement du coefficient  $\beta_3$  est effectué sur les

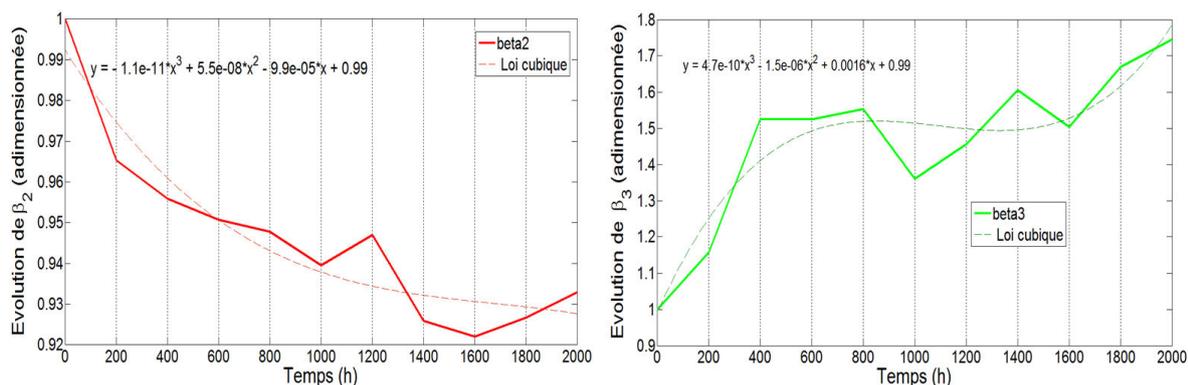


FIGURE 3.34 – Évolutions des coefficients  $\beta_2$  (à gauche) et  $\beta_3$  (à droite) pour suivre l'évolution des performances mesurées lors du test de vieillissement n°1.

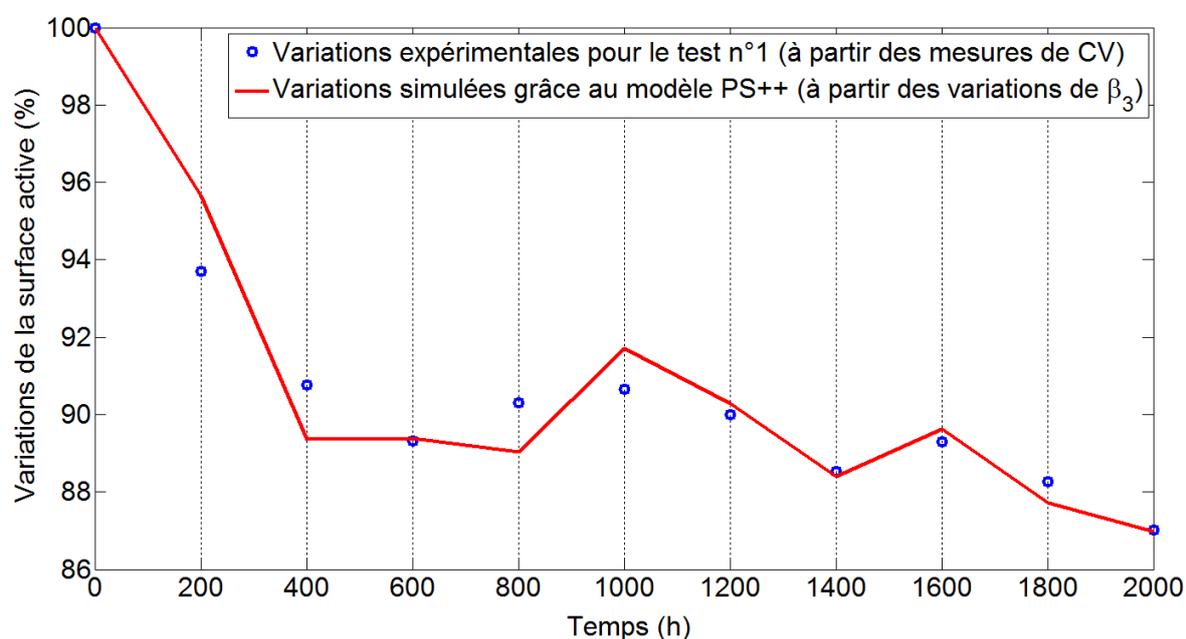


FIGURE 3.35 – Corrélation entre l'évolution de la surface active de platine déduite de celle du coefficient  $\beta_3$  après ajustement des performances et les mesures de voltampérométrie cyclique pour le test de vieillissement n°1

perdes de performances de la pile (courbes de polarisation) et donne une image globale de la perte de surface active, qui peut être différente de celle obtenue par les CV.

En faisant l'exercice de modifier la valeur initiale de la surface active (cf. Figure 3.36), l'évolution extrapolée devient plus proche des mesures expérimentales. Cette observation irait dans le sens de l'hypothèse d'une mesure erronée de la surface active en début de vie (point «0 h»), sous-estimée d'environ 12 %. Le fait d'avoir un facteur de rugosité initial relativement faible pour le test dynamique est peut-être aussi une des causes de l'absence de chute de surface active sur les premières centaines d'heures de l'essai.

Pour compléter les résultats obtenus, l'approche «Top-Down» est réitérée pour les deux tests mais cette fois-ci en prenant en compte l'ensemble des coefficients  $\beta_i$ . L'objectif est notamment de voir les évolutions des coefficients qui ne sont pas liés à la perte de surface active, et également de voir si les évolutions de  $\beta_2$  et  $\beta_3$  sont conservées.

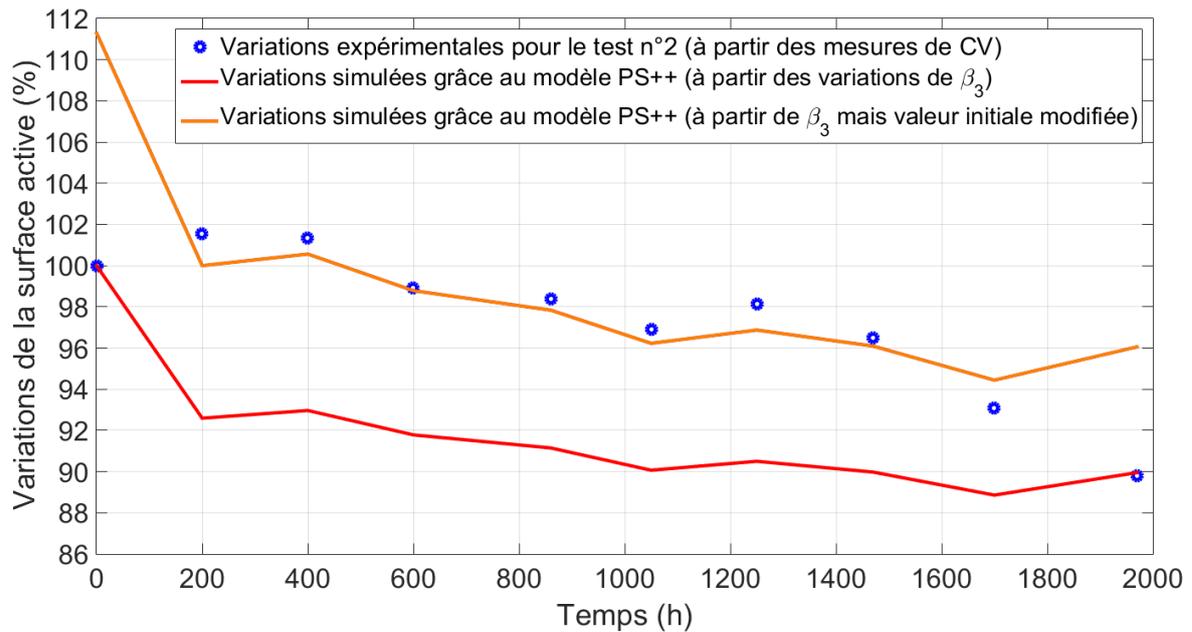


FIGURE 3.36 – Corrélation entre l'évolution de la surface active de platine déduite de celle du coefficient  $\beta_3$  après ajustement des performances et les mesures de voltampérométrie cyclique pour le test de vieillissement n°2.

### 3.3.2.2 Calage avec tous les coefficients $\beta_i$

Dans un second temps, tous les coefficients  $\beta_i$  sont libres de varier à partir des valeurs initiales (cf. Table 3.5). Les performances simulées en utilisant les valeurs obtenues en fin de procédure sont ensuite vérifiées en les superposant aux courbes de polarisation expérimentales (Figure 3.37). Par rapport au cas précédent, l'adéquation entre le modèle et les essais est meilleure, à la fois pour les deux régimes de fonctionnement et les deux jeux de conditions opératoires.

Il est alors intéressant d'observer l'évolution de l'ensemble des coefficients  $\beta_i$  au cours du temps (Figure 3.38). Tout d'abord, il s'avère que les évolutions des coefficients  $\beta_2$  et  $\beta_3$  ne sont plus exactement les mêmes que dans le cas d'application précédent, mais les tendances restent néanmoins similaires (cf. Figure 3.34). D'autre part, les allures obtenues montrent que certains coefficients ont des évolutions très similaires entre les deux régimes de fonctionnement ( $\beta_1$  à  $\beta_4$ ), ce qui signifie que des lois d'évolutions génériques peuvent en être déduites. L'objectif ici est de privilégier la simplicité, raison pour laquelle les courbes de tendances déterminées ne doivent pas être d'ordre supérieur à 3. Les équations résultantes sont données par le système d'équations 3.14 et dépendent toutes du temps  $t$  de l'essai (en heures).

Eût égard aux faibles valeurs du paramètre  $\beta_5$  pour les deux tests, il a été décidé dans la suite de ces travaux de négliger l'évolution de ce coefficient (valeur fixée à la valeur initiale). Les allures des courbes pour  $\beta_6$  et  $\beta_8$  semblent quasiment antagonistes. Ces deux coefficients servent à ajuster les pertes par résistance protonique, respectivement à la cathode et à l'anode. Or, la membrane polymère étant suffisamment fine pour tous les essais de cette étude (25  $\mu\text{m}$ ), les conductivités protoniques de la membrane à l'interface avec chacune des électrodes sont souvent très proches. Il semble donc que le coefficient pour la perte protonique à l'anode ( $\beta_8$ ) puisse être enlevé de la procédure de calage. En réitérant la procédure pour les deux tests sans ce coefficient, on obtient des allures similaires au premier ajustement pour les autres coefficients ainsi qu'une évolution de  $\beta_6$  qui peut

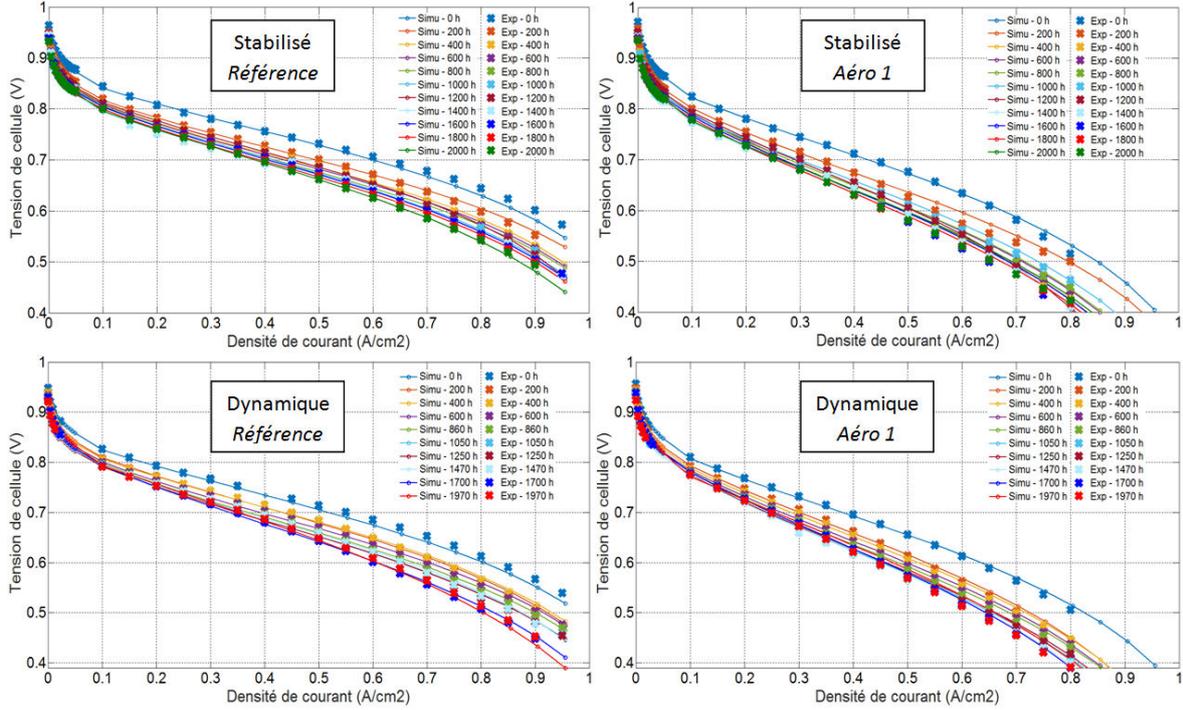


FIGURE 3.37 – Comparaison de l’évolution des performances mesurées lors des deux tests de vieillissement et simulées par l’approche «Top-Down» en faisant varier tous les coefficients  $\beta_i$ , sans aucun mécanisme de dégradation considéré par ailleurs. Ligne supérieure : test en régime stabilisé; Ligne inférieure : test en régime dynamique. A gauche : courbes de polarisation dans les conditions *Référence*; A droite : courbes de polarisation dans les conditions *Aéro 1*.

 tre traduite par une loi polynomiale d’ordre 1 (cf. système 3.14). Quant au coefficient  $\beta_7$ , son allure semble étrange et l’évolution (mis à part les pics en milieu d’essais) demeure faible pour les deux tests. Il est donc fixé à sa valeur initiale dans la suite.

Enfin, l’allure de l’évolution du coefficient  $\beta_9$  permettant de corriger les pertes ohmiques est semblable pour les deux tests, mais semble dépendre davantage de la valeur initiale<sup>7</sup>. Une loi d’évolution dépendant de la valeur initiale  $\beta_{9,ini}$  de ce coefficient (différente selon le régime considéré) peut alors être établie (cf. système 3.14).

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta_1(t) = 2,364 \cdot 10^{-4} * t - 9,011 \cdot 10^{-1} \\ \beta_2(t) = -5,993 \cdot 10^{-7} * t + 1,223 \cdot 10^{-3} \\ \beta_3(t) = -9,379 \cdot 10^{-15} * t^3 + 3,336 \cdot 10^{-11} * t^2 - 3,728 \cdot 10^{-8} * t - 3,458 \cdot 10^{-5} \\ \beta_4(t) = -6,058 \cdot 10^{-14} * t^3 + 2,142 \cdot 10^{-10} * t^2 - 2,327 \cdot 10^{-7} * t + 1,155 \cdot 10^{-4} \\ \beta_5(t) = \beta_{5, ini} \\ \beta_6(t) = -4,038 \cdot 10^{-8} * t - 2,461 \cdot 10^{-5} \\ \beta_7(t) = \beta_{7, ini} \\ \beta_8(t) = 0 \\ \beta_9(t) = -1,497 \cdot 10^{-9} * t + \beta_{9, ini} \end{array} \right. \quad (3.14)$$

7. Des mesures par spectroscopie d’impédance électrochimique (non montrées ici pour plus de lisibilité) montrent que le stack utilisé pour le test dynamique est plus résistif que celui pour le test stabilisé, confirmant les évolutions de la Figure 3.38.

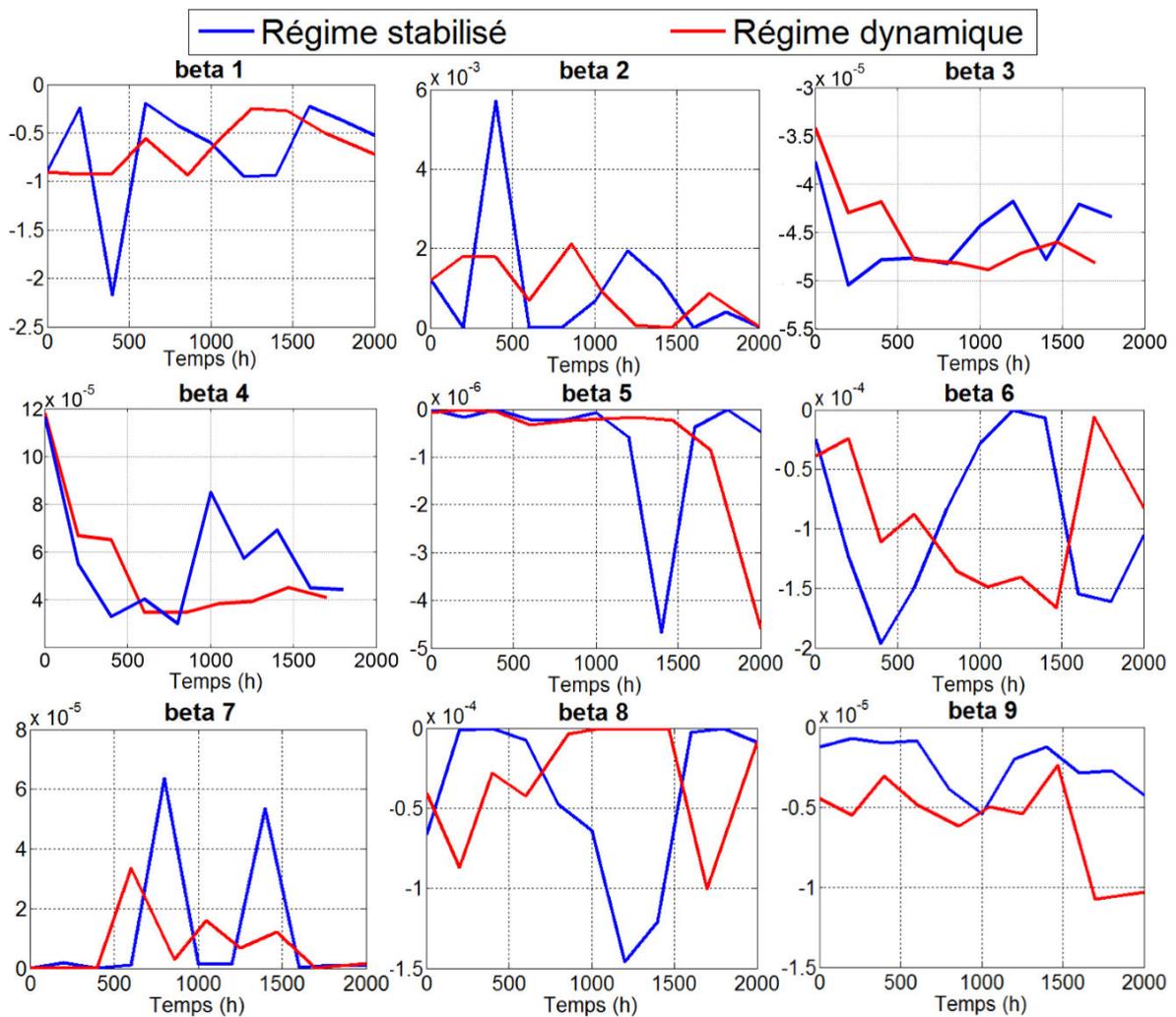


FIGURE 3.38 – Comparaison des évolutions de tous les coefficients  $\beta_i$  obtenues par l’approche «Top-Down» pour les 2 essais de vieillissement.

Les deux approches utilisées permettant d’ajouter l’aspect vieillissement dans le modèle PS++ ont donc été présentées. Dans la section suivante, une comparaison de celles-ci est réalisée en termes de résultats simulés mis en regards des observations expérimentales.

### 3.4 Comparaison des deux approches numériques développées et résultats

Les deux approches numériques développées sont successivement appliquées aux deux régimes de fonctionnement étudiés par l’intermédiaire du modèle PS++.

#### 3.4.1 Comparaison des deux approches pour le régime stabilisé

##### 3.4.1.1 Approche «Bottom-Up» (physique)

Le fonctionnement lors du test n°1 est simulé avec le modèle PS++, en utilisant uniquement le module de dégradation de la surface active construit dans la partie «Bottom-

Up» de ce chapitre. Étant donnée la faible perméation observée pendant cet essai, on néglige ici la dégradation de la membrane.

La réponse en tension obtenue en fin de simulation est comparée à la tension moyenne de cellule du stack sur la Figure 3.39. On constate que la chute de tension simulée est beaucoup plus faible que l'évolution expérimentale, malgré une perte de surface active simulée de 13 % identique au test. Cela signifie que la perte de surface active mesurée par CV ne représente pas la surface active totale perdue de manière réversible et irréversible. En effet, la tension simulée en se calant uniquement sur la perte de surface active mesurée par CV semble se rapprocher davantage de la perte de tension après effacement des pertes réversibles (pollution par oxydes de platine par exemple) comme constaté sur la Figure 3.39. Ce point mériterait une étude approfondie pour confirmation.

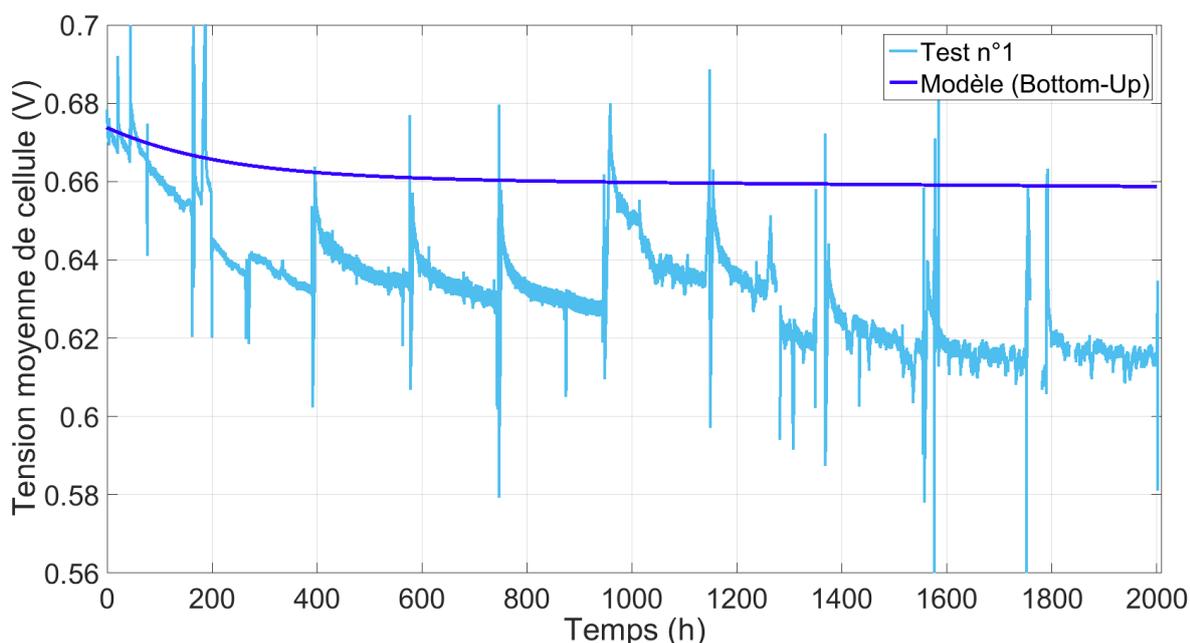


FIGURE 3.39 – Simulation de la tension de cellule moyenne du test n°1 grâce à l'approche «Bottom-Up» et comparaison avec la tension mesurée lors de l'essai.

Les évolutions de la densité de courant simulée sont représentées sur la Figure 3.40. Celles-ci sont certes faibles compte tenu de la sous-estimation de la baisse de tension, mais permettent néanmoins de retrouver des tendances similaires aux mesures de la carte S++<sup>®</sup> (cf. Figure 3.6). La densité de courant se déplace effectivement depuis l'entrée air vers la sortie air.

Si l'on trace la cartographie de perte de surface active en fin de vie (Figure 3.41a), on remarque que cette perte est globalement homogène (seulement 0,6 % d'écart entre la zone la moins dégradée et celle qui l'est le plus). La dissolution du catalyseur simulée est toutefois légèrement plus accrue près de la sortie air dans les conditions du test, confirmant les observations *post-mortem*.

Parmi l'ensemble des conditions locales simulées par le modèle, celle qui semble être la plus corrélée à la répartition de la perte de surface active est l'humidité relative dans la couche active cathodique (cf. Figure 3.41b). En effet, la zone en sortie air atteint des valeurs élevées d'humidité (jusqu'à 85 %), ce qui participe probablement à accélérer la dissolution du catalyseur.

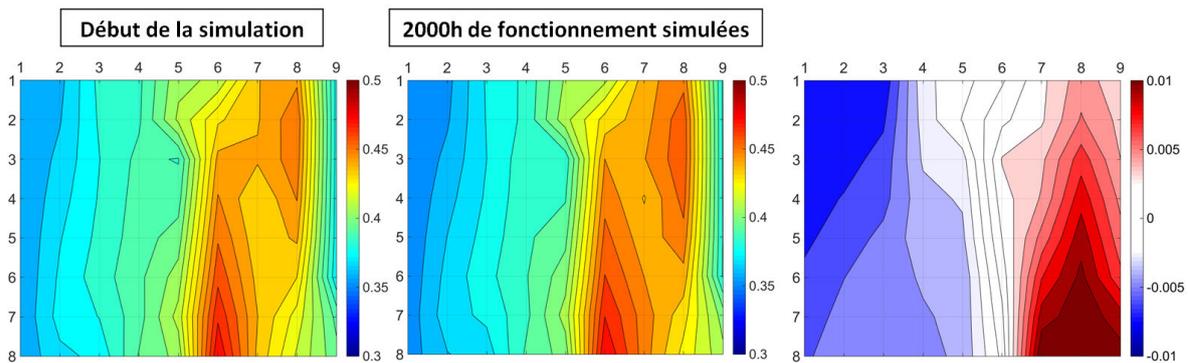


FIGURE 3.40 – Simulation de l'évolution de la densité de courant ( $A \cdot cm^{-2}$ ) du test n°1 grâce à l'approche «Bottom-Up». La figure de droite représente la cartographie en début de vie soustraite à celle obtenue après 2000 heures de fonctionnement simulées.

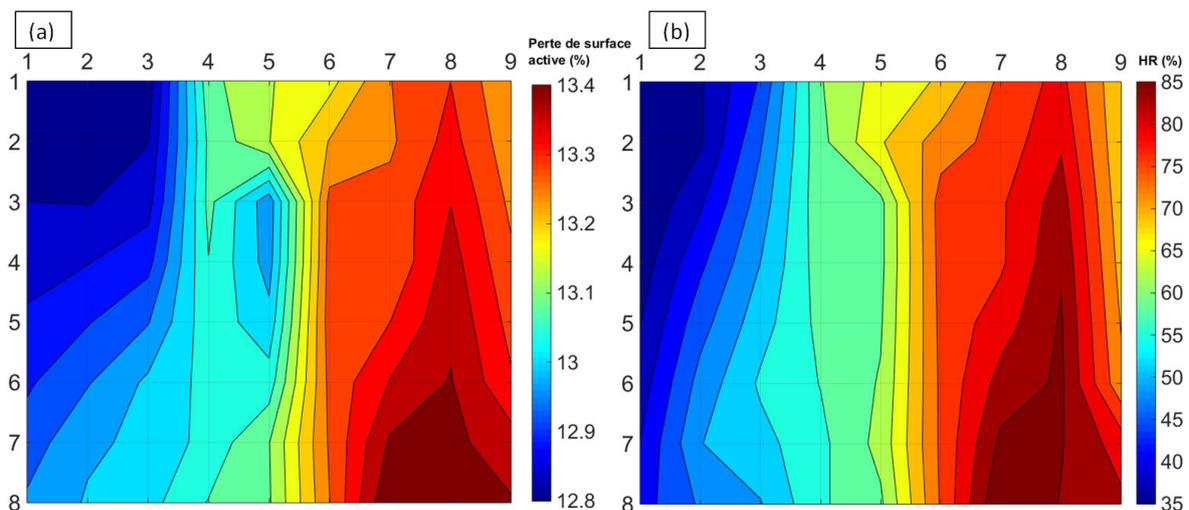


FIGURE 3.41 – (a) : Cartographie de perte de surface active simulée grâce à l'approche «Bottom-Up» pour le test n°1 (distribution après 2000 h). (b) : Cartographie d'humidité relative dans la couche active cathodique en fin de simulation.

### 3.4.1.2 Approche «Top-Down» (empirique)

Pour ce même test, le module de dégradation du modèle construit par l'approche «Top-Down» est exploité. Pour cela, les lois d'évolution des coefficients  $\beta_i$  en fonction du temps sont implémentées, puis une simulation est effectuée avec un maillage de 8x9 mailles dans les mêmes conditions que le test n°1. Ces lois d'évolution étant décorréliées des conditions locales, le vieillissement modélisé agit de manière homogène. La Figure 3.41a permet cependant de penser que cette hypothèse est justifiée.

La réponse en tension du modèle est représentée sur la Figure 3.42, sur laquelle est superposée l'évolution de la tension moyenne de cellule mesurée pour le stack. Contrairement au cas précédent, la diminution de la tension simulée est conséquente et se rapproche davantage du comportement expérimental. La pente est cependant légèrement plus accentuée par la simulation.

Les distributions de la densité de courant en début de simulation et après 2000 heures simulées sont représentées sur la Figure 3.43. On y retrouve aussi un déplacement de la

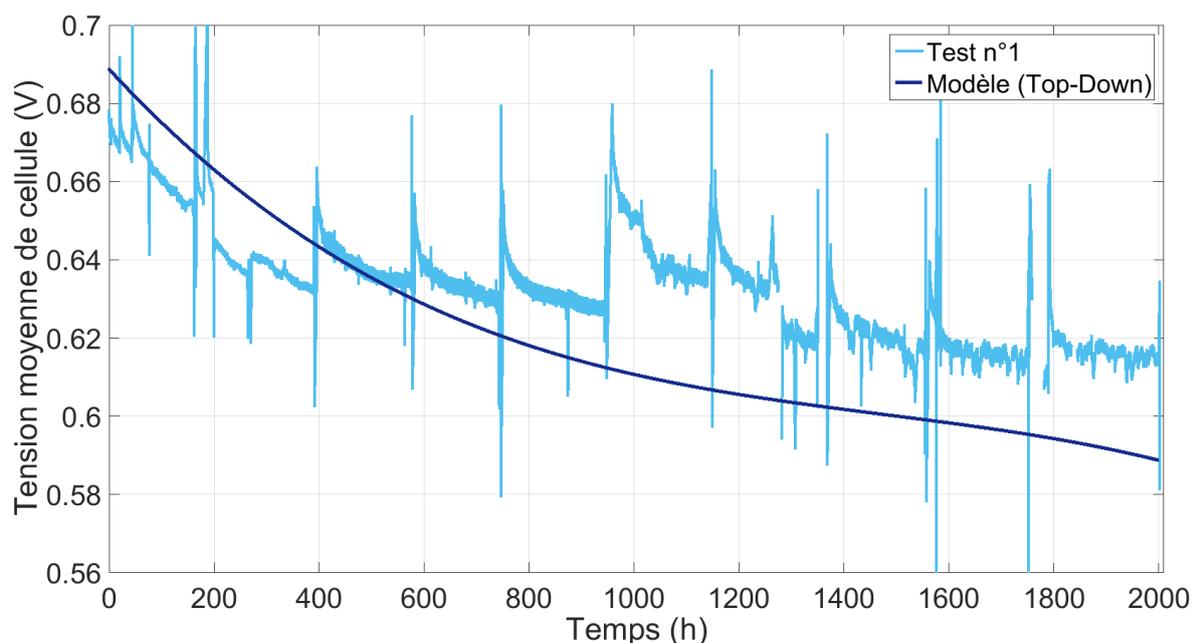


FIGURE 3.42 – Simulation de la tension de cellule moyenne du test n°1 grâce à l’approche «Top-Down» et comparaison avec la tension mesurée lors de l’essai.

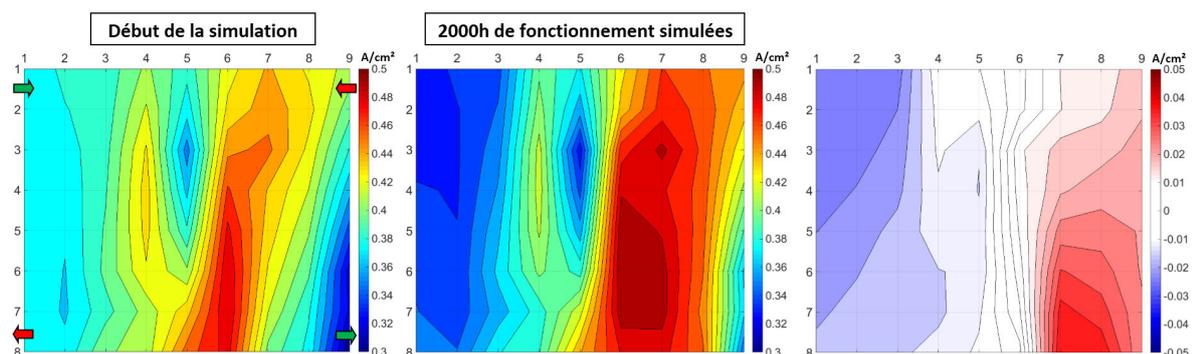


FIGURE 3.43 – Simulation de l’évolution de la densité de courant du test n°1 grâce à l’approche «Top-Down». La figure de droite représente la cartographie en début de vie soustraite à celle obtenue après 2000 heures de fonctionnement simulées.

densité de courant de l’entrée air vers la sortie air, comme dans le cas précédent et ce bien que les coefficients  $\beta_i$  ne dépendent pas des conditions locales.

Le comportement des conditions locales durant la simulation ne montre pas de déplacement vers la sortie air comme observé pour la densité de courant, ne permettant pas d’expliquer le phénomène pour cette dernière. Une hypothèse est que ce déplacement de la densité de courant serait directement lié à la baisse de tension. En d’autres termes, le vieillissement amplifierait les hétérogénéités existant en début de vie pour des conditions opératoires données, même avec une dégradation homogène.

Ainsi, malgré le fait que les deux approches numériques construites dans cette étude soient très différentes sur la méthode de fonctionnement, celles-ci permettent toutes les deux de retrouver une baisse de performances dans le temps et le déplacement de la densité de courant vers la sortie air. L’exercice de comparaison des deux approches est renouvelé dans la sous-section suivante pour le cas du test n°2 (régime dynamique).

### 3.4.2 Comparaison des deux approches pour le régime dynamique

La difficulté rencontrée pour la simulation du régime dynamique avec le modèle PS++ est que l'utilisation du maillage le plus réaliste (13x15 mailles) par rapport à la géométrie employée dans l'étude demande un temps de calcul beaucoup plus important qu'en régime stabilisé. Cela est lié à l'utilisation d'un pas de temps dynamique dans la résolution numérique. Les changements fréquents de conditions empêchent ce pas de temps de tendre vers une valeur grande, ce qui est le cas lors de la simulation d'un régime stabilisé.

Pour ces contraintes de temps et de mémoire disponible, des solutions doivent être recherchées. La procédure suivante est adoptée. En faisant l'hypothèse que les mécanismes de dégradation sont linéaires par tranches de 200 heures, on simule un cycle équivalent à chacune de ces périodes et on relève les taux de dégradation (pour la surface active et l'épaisseur de la membrane), avant d'interpoler un comportement linéaire sur la période. De plus, le maillage est réduit à 3x3 mailles.

#### 3.4.2.1 Approche «Bottom-Up» (physique)

Contrairement au régime stabilisé, le module de dégradation de la membrane est activé ici. L'évolution de la perméation est calée sur la moyenne des six cellules suivies lors du test de vieillissement n°2 (cellules ayant percées comprises).

En suivant la procédure décrite précédemment, l'évolution de la tension de cellule obtenue par la simulation est comparée à celle de l'essai (Figure 3.44). Les valeurs de tension relevées sont celles qui concernent le palier de densité de courant de  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$  lors du passage à fort courant ( $\text{HR}_c$  de 30 %). Comme dans le cas du premier test, on constate que la prise en compte du vieillissement avec l'approche «Bottom-Up» calée sur les mesures de CV sous-estime de manière conséquente la diminution de la tension au cours du temps. La tendance à une chute plus sévère en début de vie est néanmoins retrouvée sur les 200 premières heures. Le module de dégradation de la membrane permet également de retrouver une baisse des performances plus accentuée à partir du moment où le courant de perméation augmente fortement (environ 1400 heures, cf. Figure 3.30). Cette accentuation correspond approximativement au moment où la dégradation de la cellule 15 a entraîné l'arrêt du stack. Mais à nouveau, la chute de tension est sous-estimée par le modèle, malgré des valeurs de courant de perméation cohérentes avec les données expérimentales.

En termes d'évolution de la densité de courant, l'approche permet de retrouver le déplacement de l'entrée air vers la sortie air constaté expérimentalement (Figure 3.45). Comme pour le cas du régime stabilisé, l'amplitude de la différence de cartographies n'est pas aussi importante que celle relevée lors de l'essai.

La simulation permet d'accéder aux comportements des deux mécanismes de dégradation implémentés. Les répartitions de la perte de surface active et du courant de perméation en fin de simulation (2000 heures équivalentes) sont données respectivement sur les Figures 3.46a et 3.46b. L'évolution du courant de perméation est conforme aux mesures expérimentales pour le test n°2, néanmoins de la perte de surface active est davantage similaire au vieillissement en régime stabilisé. En effet, le modèle PS++ prédit le même comportement pour la surface active par dissolution du platine dans les deux régimes stationnaire et dynamique. Cela signifie que l'effet de la dynamique sur la surface

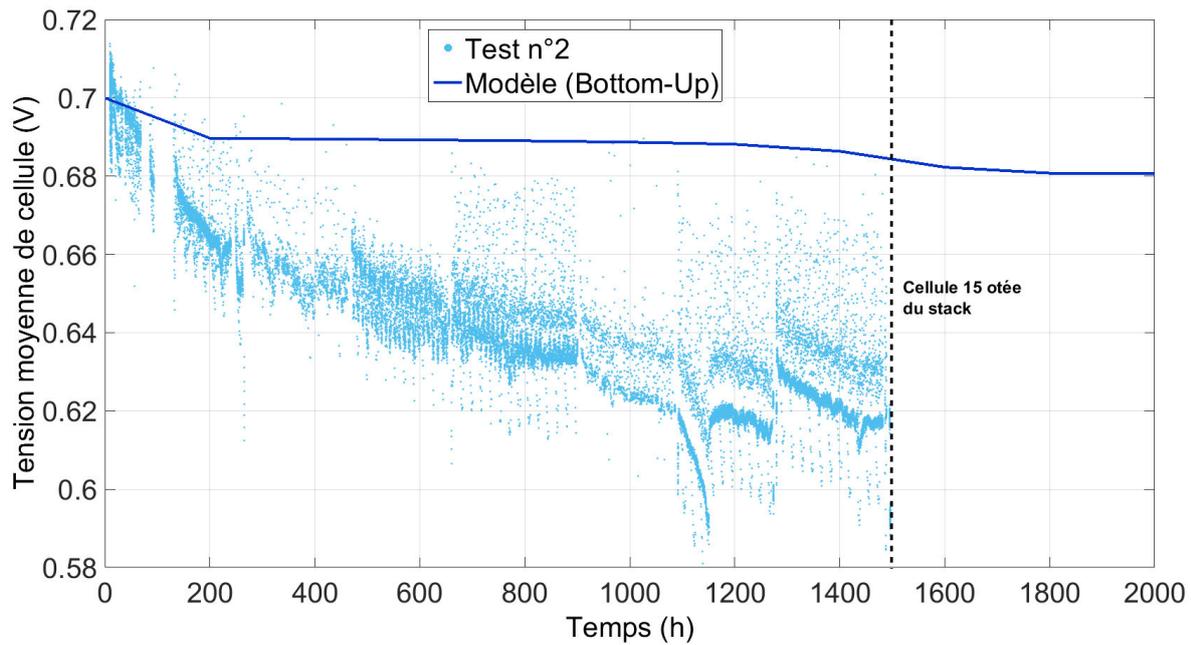


FIGURE 3.44 – Simulation de la tension de cellule moyenne du test n°2 grâce à l’approche «Bottom-Up et comparaison avec la tension mesurée lors de l’essai. Cette comparaison est effectuée au palier de  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$  lors du passage à fort courant ( $\text{HR}_c$  de 30 %).

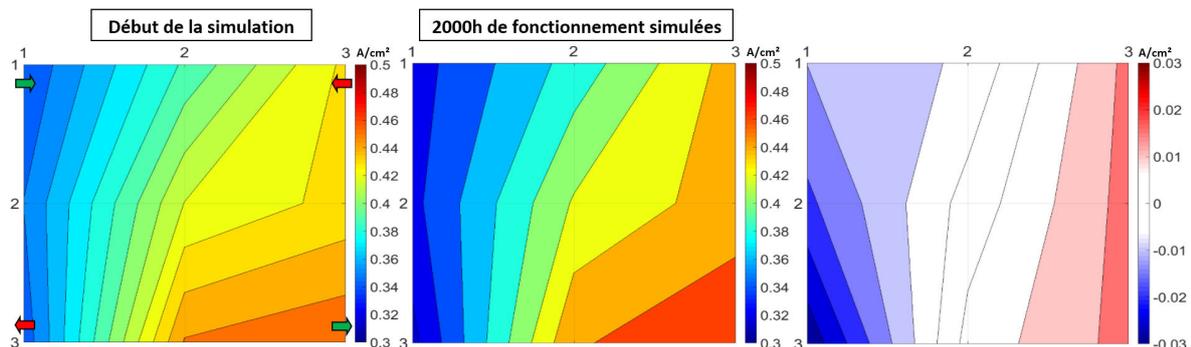


FIGURE 3.45 – Simulation de l’évolution de la densité de courant du test n°2 grâce à l’approche «Bottom-Up», au palier correspondant à une densité de courant globale de  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$  avec  $\text{HR}_c = 30 \%$ . La figure de droite représente la cartographie en début de vie soustraite à celle obtenue après 2000 heures de fonctionnement simulées.

active ne doit pas être ajusté sur les CV, ou bien que la mesure de surface active au démarrage du test n°2 est erronée (soit par erreur de manipulation, soit à cause du facteur de rugosité initial faible).

La distribution de la perte de surface active est similaire à celle obtenue pour le test en régime stabilisé. La dissolution du platine semble en effet être légèrement plus importante près de la sortie air. Cependant, la perte semble plus homogène, ce qui est probablement lié au maillage moins fin utilisé. La cartographie du courant de perméation en fin de simulation (cf. Figure 3.46b) montre deux zones de faiblesse, correspondant aux sorties des deux gaz (air et  $\text{H}_2$ ). Une cartographie intermédiaire permet de conclure que le point proche de la sortie hydrogène se dégrade le premier. Il convient de remarquer que l’ensemble de la cellule équivalente simulée voit sa perméation augmenter, ce qui n’est pas totalement fidèle par rapport aux constatations expérimentales (trous isolés).

Le mécanisme modélisé dans le modèle semble ainsi être apte à déterminer les zones de faiblesses principales à la surface de l'AME, qui coïncident avec les mesures de la caméra infrarouge, sans pour autant donner une représentation parfaitement juste du reste de la cellule.

Afin d'expliquer les localisations privilégiées de ces mécanismes, les conditions locales simulées lors d'un cycle du test n°2 sont examinées. En particulier, il s'avère que l'évolution de la teneur en eau de la membrane côté cathodique apporte des informations intéressantes. L'évolution de cette grandeur est tracée sur la Figure 3.47 pour le cycle équivalent correspondant à la première période de vieillissement (0 - 200 h) et pour celui de la dernière période (1700 - 1970 h). La maille correspondant à la sortie hydrogène semble être une de celles les plus soumises à des cycles hydriques d'amplitude importante (près de 30 %). Cette amplitude augmente de plus avec le vieillissement (près de 40 % lors de la dernière période). Bien que ce type d'effet mécanique ne soit pas pris en compte dans le modèle PS++, la fragilisation mécanique potentielle de la zone rejoint les mesures par caméra thermique. Étant en outre une des mailles les plus sèches, la fraction molaire d'hydrogène y est élevée, ce qui augmente la perméation. D'autre part, le modèle montre la présence d'eau liquide dans la maille correspondant à la sortie air et qui se forme durant la partie du cycle à bas courant, favorisant la corrosion de la plaque bipolaire. La dégradation chimique de la membrane est donc sans doute accélérée dans cette zone.

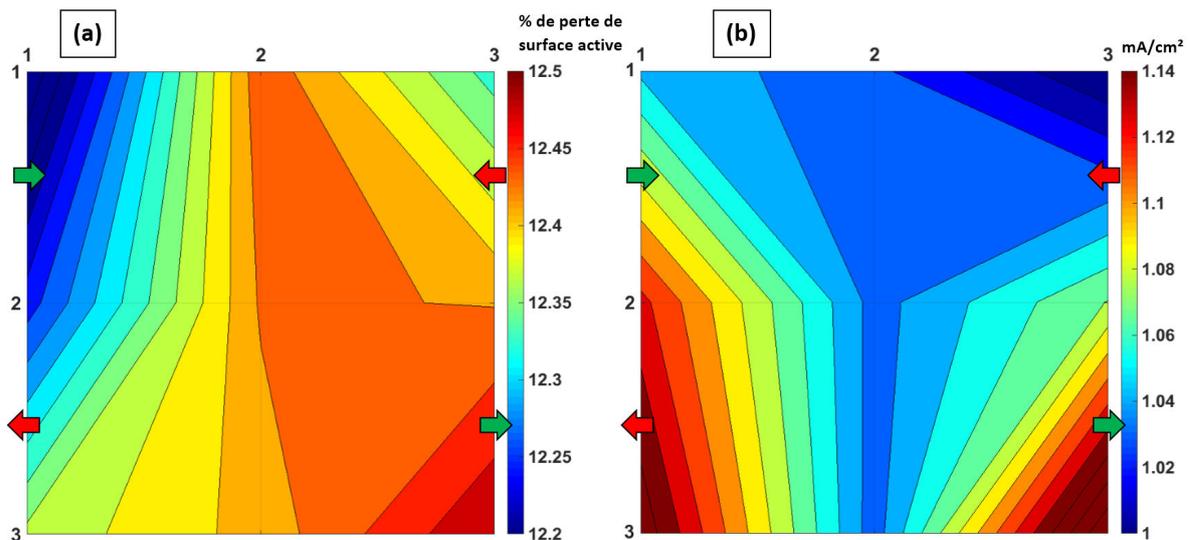


FIGURE 3.46 – (a) : Répartition de la perte de surface active simulée grâce à l'approche «Bottom-Up» pour le test n°2 (distribution après 2000 h). (b) : Répartition du courant de perméation en fin de simulation.

L'approche «Bottom-Up» appliquée au test en régime dynamique montre globalement les mêmes atouts et défauts que pour le test en régime stabilisé. Celle-ci sous-estime la perte de performances durant l'essai, mais donne la possibilité d'observer les zones privilégiées où opèrent les différents mécanismes de dégradation. Néanmoins ici, l'évolution de la perte de surface active prédite par le modèle au cours des 2000 heures se montre moins fidèle aux mesures expérimentales.

L'approche «Top-Down» pour le test n°2 est étudiée dans le paragraphe suivant.

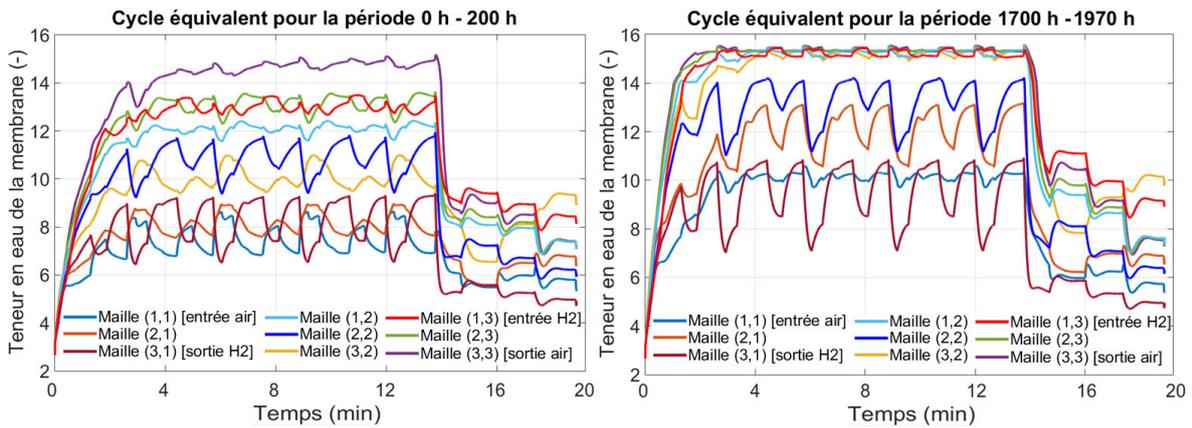


FIGURE 3.47 – Évolution par maille de la teneur en eau de la membrane (côté cathode) simulée grâce à l’approche «Bottom-Up» pour le test n°2. Les évolutions sont tracées pour le cycle équivalent correspondant à la période 0 - 200 h (à gauche) et celui correspondant à la période 1700 - 1970 h (à droite).

### 3.4.2.2 Approche «Top-Down» (empirique)

L'évolution de la tension moyenne de cellule est prédite ici grâce aux mêmes lois d'évolution des coefficients  $\beta_i$  que pour l'essai en régime stabilisé. Le résultat est tracé sur la Figure 3.48, où la tension mesurée expérimentalement a été ajoutée. On observe une bonne adéquation entre les courbes, signe que l'approche est pertinente pour retrouver la perte de performances en régime dynamique par la simulation.

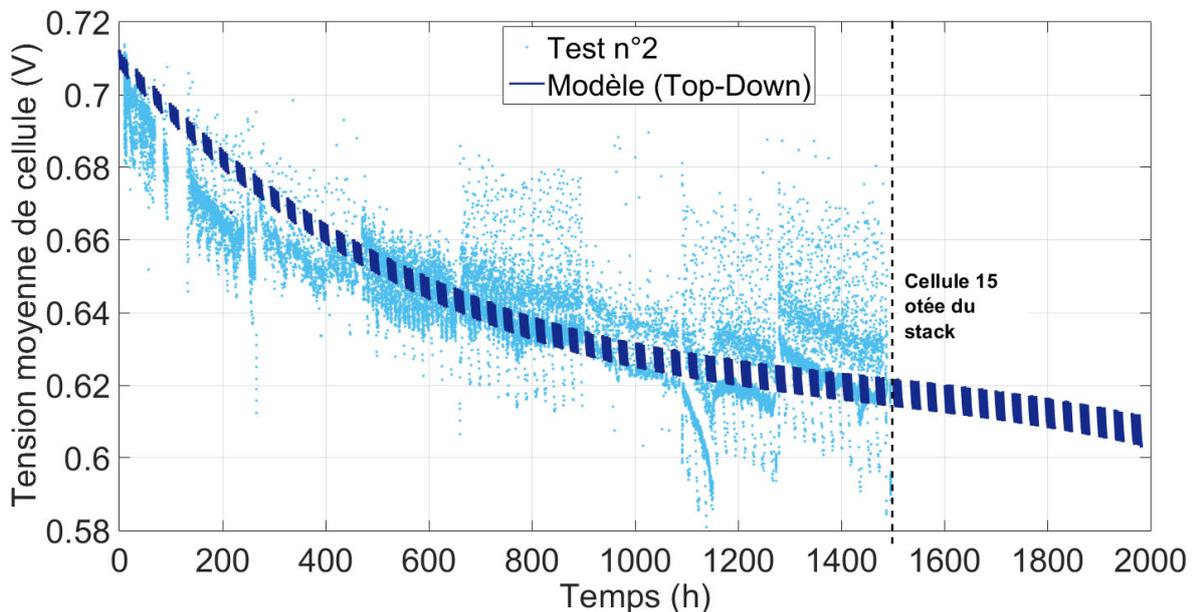


FIGURE 3.48 – Simulation de la tension de cellule moyenne du test n°2 grâce à l’approche «Top-Down» et comparaison avec la tension mesurée lors de l’essai.

Les distributions de densité de courant en début et fin de simulation sont représentées sur la Figure 3.49. Ces cartographies correspondent au palier de densité de courant de  $0,4 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  lorsque l'humidité relative de la cathode est à 30 %. Les lois déterminées

pour les coefficients de la réponse électrochimique permettent facilement de simuler le cycle équivalent en fin de test, sans devoir suivre l'ensemble du profil. Une simulation sur un maillage plus fin (5x6 mailles) après 2000 heures équivalentes de vieillissement peut alors être réalisée. Le déplacement de la densité de courant est de nouveau observé avec l'approche «Top-Down», comme le montre la cartographie relative de la Figure 3.49. Cependant, l'amplitude de la différence est plus faible que celle mesurée par la carte de mesures *in-situ*. Cet écart est probablement lié à l'absence de mécanisme de dégradation local dans cette approche, ne permettant pas d'observer l'effet du changement des conditions locales sur la densité de courant simulée.

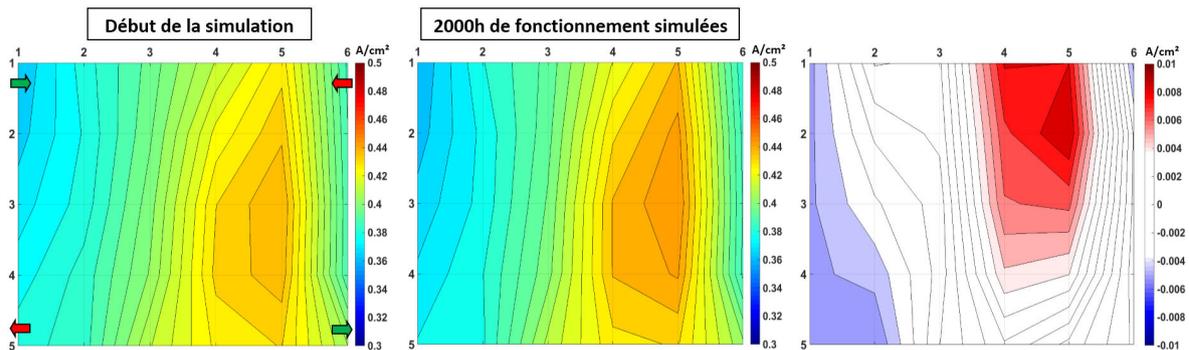


FIGURE 3.49 – Simulation de l'évolution de la densité de courant du test n°2 grâce à l'approche «Top-Down». La figure de droite représente la cartographie en début de vie soustraite à celle obtenue après 2000 heures de fonctionnement simulées.

Comme dans le cas du régime stabilisé, l'approche numérique qualifiée de «Top-Down» permet quasiment de retrouver l'évolution de performances observée expérimentalement pour le test n°2, tant au niveau global que local.

### 3.4.3 Bilan

Les deux approches numériques introduites dans cette section ont été appliquées aux deux essais de 2000 heures réalisés dans ces travaux. Les résultats obtenus permettent de déterminer les avantages et défauts de chaque approche.

#### 3.4.3.1 Analyse comparative des deux approches et discussion

L'approche «Bottom-Up», ajustée sur les CV mesurées, sous-estime la diminution de potentiel pour les deux tests, bien que l'amplitude globale des phénomènes de dégradation soit cohérente avec les résultats expérimentaux. On peut également critiquer l'évolution de la perte de surface active dans le cas dynamique. En effet, si la valeur finale de la perte de surface simulée est comparable avec celle obtenue grâce aux voltampérométries réalisées, la perte de surface active en début de simulation est sur-estimée par rapport au plateau initial observé expérimentalement.

Certaines hypothèses du modèle PS++ utilisées dans la construction du module de dégradation physique peuvent être à l'origine de ces erreurs. Premièrement, on néglige la présence du cobalt, qui modifie pourtant la coulométrie des réactions d'adsorption à la surface du catalyseur. Deuxièmement, le fait de considérer uniquement la dissolution du catalyseur en tant que mécanisme de dégradation de la surface active peut sous-estimer la perte globale. Troisièmement, la perte de surface active de catalyseur est directement

traduite en perte de surface totale de l'électrode dans le modèle, et ce mélange d'échelles physiques peut modifier l'influence de la dégradation sur la réponse électrochimique.

L'approche «Bottom-Up» apparaît cependant pertinente pour simuler le comportement local des mécanismes de dégradation. Bien que le maillage utilisé soit rendu moins fin pour réduire les temps de simulation, les localisations principales de la perte de surface active et de la dégradation de la membrane sont estimées correctement par le modèle PS++. Le lien avec les conditions locales permet d'éclairer un peu plus le fonctionnement de ces deux mécanismes.

L'approche «Top-Down» permet quant à elle de simuler une diminution du potentiel au cours du temps davantage conforme aux évolutions des deux tests. Cependant, cette approche ne permet pas d'obtenir d'informations sur les mécanismes de dégradations, notamment concernant leurs distributions. La simulation d'une cellule dont la membrane se perce et provoque une chute brutale de tension est de plus impossible avec cette approche.

L'ensemble des résultats obtenus en utilisant les deux approches donne lieu à un certain nombre d'interrogations. Parmi celles-ci, l'utilisation des mesures des voltampérométries cycliques pour ajuster le module de perte de surface active peut être remise en cause. En effet, les résultats obtenus grâce à l'approche «Top-Down» pour le test n°1 montrent que l'essentiel de la perte de performances peut être traduit en termes de perte de surface active (cf. paragraphe 3.3.2.1). Or, se baser sur les mesures de cette surface obtenues par voltampérométrie cyclique pour ajuster le module de dégradation avec l'approche «Bottom-Up» ne permet pas de retrouver par simulation la baisse de tension observée (cf. Figure 3.39).

Ce raisonnement semble donc indiquer que la valeur de surface active mesurée par CV sur-estime la valeur réelle de surface restante. Plusieurs explications peuvent appuyer cette hypothèse. Tout d'abord, la mesure de surface active par voltampérométrie cyclique est effectuée dans cette étude avec des conditions opératoires différentes de celles des tests. Ces conditions favorisent une hydratation élevée du cœur de pile (60 °C, 50 % HR pour chaque électrode), contrairement aux conditions asséchantes des essais réalisés (80 °C, 50 % HR à l'anode et 30 % HR à la cathode). La surface active de catalyseur accessible aux gaz dépend de l'hydratation locale, et la valeur de la surface mesurée est d'autant plus élevée que cette hydratation est importante. Des mesures de CV réalisées en fin de test dans les conditions des essais (non montrées ici) permettent d'estimer une sur-estimation de la surface active restante entre 5 et 10 % avec les mesures réalisées. D'autre part, la mesure par voltampérométrie cyclique est réalisée dans ces travaux en alimentant l'anode en hydrogène et la cathode en azote. Cette procédure implique donc d'arrêter la pile à combustible et de revenir à l'OCV. De plus, la rampe en tension effectuée lors des voltampérométries peut «nettoyer» la surface du catalyseur (en faisant disparaître la couche d'oxydes de platine par exemple). Ces opérations contribuent à effacer une grande partie des dégradations réversibles. On remarque d'ailleurs sur la Figure 3.39 que la courbe de tension simulée coïncide dans la plupart des cas avec le sommet du pic de tension obtenu en début de chaque nouvelle période de vieillissement. La voltampérométrie cyclique telle qu'effectuée dans ces essais aurait donc davantage une valeur qualitative (évolutions) que quantitative.

Afin de remédier au problème des mesures par voltampérométrie cyclique qui ne peuvent être utilisées pour retrouver la perte de performance constatée sur les courbes

de polarisation expérimentales, un couplage entre les deux approches développées est effectué.

### 3.4.3.2 Choix effectués pour l'utilisation finale

Une première façon de coupler les deux approches serait de conserver des lois pour certains coefficients  $\beta_i$  («Top-Down»), fonctionnant en parallèle des modules de dégradations implémentés («Bottom-Up»). Cette démarche n'est pas retenue dans la suite pour les raisons suivantes. D'une part, les lois d'évolution des coefficients  $\beta_i$  sont issues d'une campagne de mesures où le banc de test, les AME, la géométrie des plaques bipolaires et les conditions opératoires sont identiques pour chaque essai réalisé. Contrairement à l'approche «Bottom-Up» qui peut être appliquée à toute nouvelle pile (à l'ajustement des cinétiques près), l'approche «Top-Down» n'offre aucune garantie de fonctionner correctement hors du cadre défini ici. Sa prédictibilité n'est donc pas assurée. D'autre part, les lois du système 3.14 montrent une bonne adéquation sur la durée des essais (2000 heures), mais la stabilité du modèle n'est pas assurée au-delà de ce temps. Pour remédier à cela, des lois d'évolution dépendant des conditions locales plutôt que du temps seraient préférables, mais de telles lois n'ont pas pu être déterminées dans ces travaux.

Une autre façon de coupler les deux approches est alors élaborée afin de privilégier la prédictibilité du modèle, en donnant davantage de poids à l'approche «Bottom-Up». Dans un premier temps, l'approche «Top-Down» est utilisée pour ajuster les performances de l'essai en régime stabilisé dans le temps<sup>8</sup>, en ne permettant qu'aux coefficients  $\beta_2$  et  $\beta_3$  de varier. Après avoir vérifié que la procédure permet de retrouver la perte de performances mesurée, l'évolution obtenue pour le coefficient  $\beta_3$  est exploitée afin d'en déduire une perte de surface active globale (cf. équation 3.13). L'allure obtenue (cf. Figure 3.50b) sert ensuite de base à l'ajustement du module de dégradation, permettant d'obtenir de nouvelles valeurs pour les rayons initiaux des deux populations de particules considérées. Les valeurs de diamètre de 2 nm et 4 nm sont alors retenues respectivement pour la population des petites et grosses particules. Enfin, la cinétique de dégradation pour chacune des populations est ajustée pour retrouver la baisse de tension observée pour le test n°1 (cf. Figure 3.50a). La vitesse de dégradation des particules les plus petites est accélérée de 2,2 fois par rapport aux plus grosses. La proportion des particules dans chaque population (2/3 de petites, 1/3 de grosses) n'est pas modifiée. On vérifie enfin que la distribution de densité de courant et son évolution avec le vieillissement sont conservées en utilisant ce nouveau jeu de paramètres pour l'approche «Bottom-Up» (cf. Figure 3.51), les coefficients  $\beta_i$  demeurant désormais fixes.

Par la façon choisie de coupler les deux approches développées, le modèle PS++ devient capable de modéliser les phénomènes principaux liés au vieillissement de la pile à combustible. Il peut désormais être exploité pour l'application aéronautique définie par Zodiac Aerospace, ce qui est l'objet du chapitre suivant.

8. L'évolution mesurée de la surface active pour le test en régime dynamique étant sujette à des doutes, le test en régime stabilisé sert de référence pour le couplage.

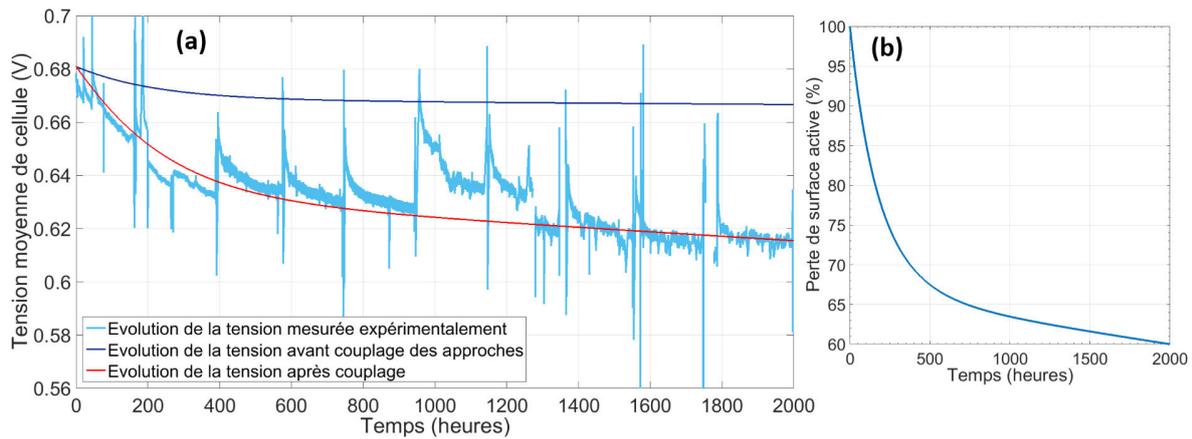


FIGURE 3.50 – Comparaison de la baisse de tension observée pour le test n°1 et des simulations avant et après couplage des approches «Top-Down» et «Bottom-Up».

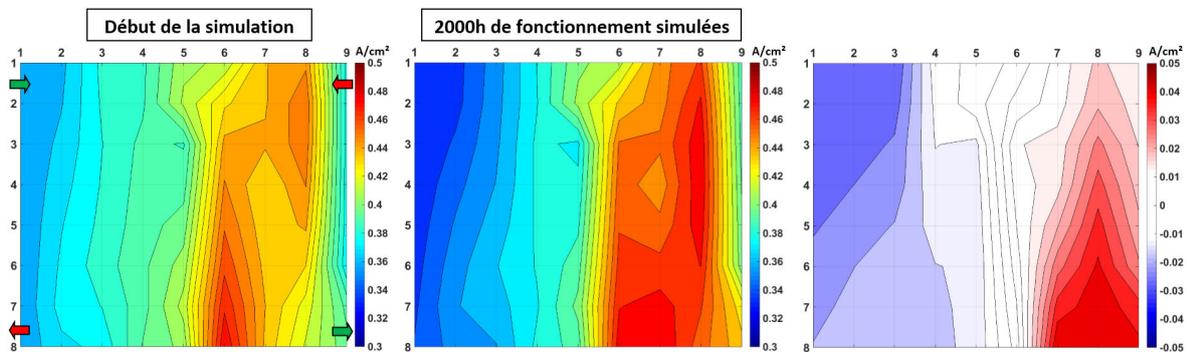


FIGURE 3.51 – Évolution de la distribution de densité de courant simulée après couplage des approches «Top-Down» et «Bottom-Up».

### 3.5 Conclusions

Ce chapitre a été dédié au vieillissement de la pile à combustible PEM. Après avoir décrit les principaux mécanismes de dégradation existant au sein de la pile (dégradation de la membrane, perte de surface active, corrosion du carbone, etc.), deux essais expérimentaux de durabilité ont été présentés en détails. Ces tests, d'une durée de 2000 heures chacun, ont servi de base pour comparer les effets de différents régimes de fonctionnement (stabilisé et dynamique) sur la durée de vie de la pile. L'utilisation d'un dispositif de mesure *in-situ* (carte S++<sup>®</sup>) permet d'apporter des informations supplémentaires relatives aux distributions de certains paramètres locaux (température, densité de courant). Des caractérisations pendant et après les essais permettent d'observer les effets du vieillissement.

Si la perte de performances est comparable entre les deux tests, les mécanismes de dégradation impliqués se comportent différemment. En régime stabilisé, la dégradation de la membrane reste faible tandis que celle-ci est importante en régime dynamique. La perte de surface active, certes limitée pour les deux essais, est davantage caractérisable (surfaces actives locales, EDX, MET) lors du vieillissement en fonctionnement constant. Ces effets sont moins visibles en fin de test dynamique. Dans les deux cas cependant, la fin du test est provoquée par le percement d'au moins une membrane. Les zones dégradées

de la membrane sont situées aux mêmes endroits pour les deux essais (sortie hydrogène), dans les conditions opératoires adoptées et la géométrie des plaques bipolaires utilisées.

Afin de développer un modèle prédictif de la durabilité d'une pile à combustible, deux approches sont exploitées.

L'approche «Bottom-Up», consistant à ajouter des modules de dégradation dont les lois sont directement liées à des équations physiques, donne des résultats satisfaisants concernant le comportement local des dégradations. Son intérêt principal est son lien avec les conditions locales simulées au sein du modèle. En revanche, cette approche n'est pas exhaustive et ne permet pas de retranscrire fidèlement tous les mécanismes observés au cours des deux essais réalisés. La diminution des performances au cours du temps est notamment mal retranscrite lorsque l'ajustement du module de dissolution est effectué sur les mesures des voltampérométries cycliques.

L'approche «Top-Down», dont le principe repose sur le mimétisme des comportements observés expérimentalement par l'adoption de lois semi-empiriques, montre des résultats pertinents grâce aux relations déterminées par l'ajustement des performances du modèle (coefficients  $\beta_i$ ). En particulier, le modèle permet de remonter à une perte de surface active uniquement à partir de la mesure des performances lors des tests. De plus, l'évolution de la tension moyenne de cellule est correctement reproduite par la simulation dans le cas des deux essais. Toutefois, cette approche ne permet pas d'étudier les interactions entre les conditions locales et les mécanismes de dégradation.

Le couplage de ces deux approches est effectué en utilisant la vision «Top-Down» pour retrouver la perte de surface active effective, servant ensuite à ajuster les paramètres des lois physiques de dégradation du module «Bottom-Up». Ce couplage permet d'obtenir un module de dégradation cohérent tant sur le plan global (tension de cellule, performances, etc.) qu'au niveau local (distributions de la densité de courant, des mécanismes de dégradation, etc.).

Désormais, le modèle PS++ est adapté pour simuler à la fois les distributions des conditions locales du cœur de pile ainsi que leurs évolutions avec le vieillissement de la pile à combustible. Pour répondre aux besoins de l'industriel Zodiac Aerospace, le modèle peut alors être exploité pour l'application aéronautique visée. Ce volet de l'étude est développé dans le Chapitre 4. En particulier, le profil de mission défini par Zodiac Aerospace est explicité et testé numériquement grâce au modèle. Ce dernier permet de quantifier l'effet de la dynamique désirée sur le comportement local de la pile, et d'estimer sa durée de vie dans les conditions d'opération envisagées. Différentes stratégies d'optimisation sont également proposées et testées grâce au modèle pour évaluer les bénéfices sur la durabilité du système.

# Chapitre 4

## Exploitation du modèle développé et prédiction de la durabilité d'un système PEMFC en conditions aéronautiques

### Sommaire

---

<b>4.1 Cahier des charges du système développé par Zodiac Aerospace</b> . . . . .	<b>137</b>
4.1.1 Profil de puissance délivré par la pile à combustible . . . . .	137
4.1.2 Évolution des conditions opératoires pendant le cycle . . . . .	138
<b>4.2 Simulation du cycle de Zodiac Aerospace avec la géométrie serpentins</b> .	<b>139</b>
4.2.1 Simulation de paliers représentatifs du cycle . . . . .	139
4.2.2 Simulation de la durée de vie de la pile en conditions dynamiques .	143
<b>4.3 Influence d'un défaut initial d'un AME sur le fonctionnement de la pile</b>	<b>145</b>
<b>4.4 Simulation du cycle de Zodiac Aerospace avec une nouvelle géométrie</b> .	<b>147</b>
4.4.1 Propriétés de la nouvelle géométrie utilisée et adaptations du modèle	147
4.4.2 Simulation du cycle dynamique . . . . .	149
4.4.3 Proposition de stratégies d'optimisation de la durabilité du système	154
<b>4.5 Conclusions</b> . . . . .	<b>155</b>

---

Comme discuté dans le Chapitre 1, l'aéronautique est un domaine où la durabilité de tout système embarqué est fondamentale. En effet, un avion de ligne est utilisé de manière intensive chaque jour, en effectuant par exemple entre trois et quatre rotations dans la même journée pour un trajet régional (soit plus de dix heures de fonctionnement par jour). Contrairement au domaine automobile, les équipements de l'aéronautique doivent donc avoir une durée de vie longue. De plus, savoir anticiper les réparations ou changements de pièces avant que le composant soit défaillant est vital pour la sécurité de l'avion.

Zodiac Aerospace définit le profil d'utilisation du système pile à combustible pour l'application visée. Celui-ci sera explicité dans la section 4.1 de ce chapitre. Les conditions opératoires retenues pour un cas d'étude avec le modèle seront également présentées.

Dans un premier temps, le modèle PS++ est utilisé pour simuler les conditions locales lors de paliers représentatifs du cycle, avec le design de pile et les composants utilisés lors des essais de ces travaux (section 4.2). Cette étape donne une estimation des zones les plus susceptibles de subir des dégradations lors du profil de mission, avec les conditions opératoires fixées pour le cas d'étude. Dans un deuxième temps, le fonctionnement en cycles est simulé, permettant d'estimer la durée de vie de la pile à combustible avec cette sollicitation.

L'intérêt du couplage des approches «Top-Down» et «Bottom-Up» est illustré dans la section 4.3, où le cas d'un défaut initial sur un AME est simulé. Il s'agit d'analyser l'effet de ce défaut sur l'évolution des distributions locales avec le vieillissement de la pile à combustible, dans le cas du palier du cycle le plus critique vis-à-vis de la dégradation de la membrane.

Dans le cadre du partenariat entre Zodiac Aerospace et le CEA, une autre géométrie de plaques bipolaires a été développée pour le système pile à combustible envisagé. La nature des AME prévus pour l'application est également modifiée par rapport aux essais menés dans cette étude. L'analyse du profil de mission est alors réitérée avec ces nouveaux composants, plus fidèles à l'application finale (section 4.4). Le modèle est ensuite exploité pour proposer des stratégies d'optimisation afin d'améliorer la durée de vie de la pile. Ces stratégies d'optimisation se traduisent par la modification des conditions opératoires (stoechiométrie, humidité relative, etc.) ou du profil de mission (dynamique de la consigne, ratio  $P_{min} / P_{max}$ , etc.). Bien que la réponse du modèle PS++ soit réajustée sur des performances mesurées en début de vie avec les nouveaux composants, l'influence du changement de design sur le module de dégradation développé demeure incertain. Les estimations de la durabilité dans ce cas ont donc une valeur qualitative plutôt que quantitative. L'objectif est avant tout de montrer une méthode de dimensionnement de la sollicitation, permettant de favoriser la durabilité de la pile à combustible.

## **4.1 Cahier des charges du système développé par Zodiac Aerospace**

En tant qu'étape d'un développement à plus long terme, l'application visée par Zodiac Aerospace est l'alimentation en électricité et en chaleur de cuisines («galleys») d'un avion de ligne par un système pile à combustible PEMFC.

### **4.1.1 Profil de puissance délivré par la pile à combustible**

La répartition de l'énergie que doit fournir la pile à combustible pendant la durée de la mission est représentée sur la Figure 4.1. Les valeurs ont été adimensionnées par respect

de la confidentialité. Il convient de noter que l'ensemble de ce cycle est défini pour une rotation complète, c'est-à-dire qu'il englobe les phases de préparations de l'appareil au sol et de déplacements au sol et en vol.

Quatre paliers représentatifs du cycle peuvent être isolés. Ceux-ci sont notés de 1 à 4 sur la Figure 4.1. Le palier n°4 constitue l'instant le plus critique du profil de mission. D'autre part, aucune phase à l'OCV ou d'arrêt / démarrage de la pile n'a lieu au sein de ce cycle.

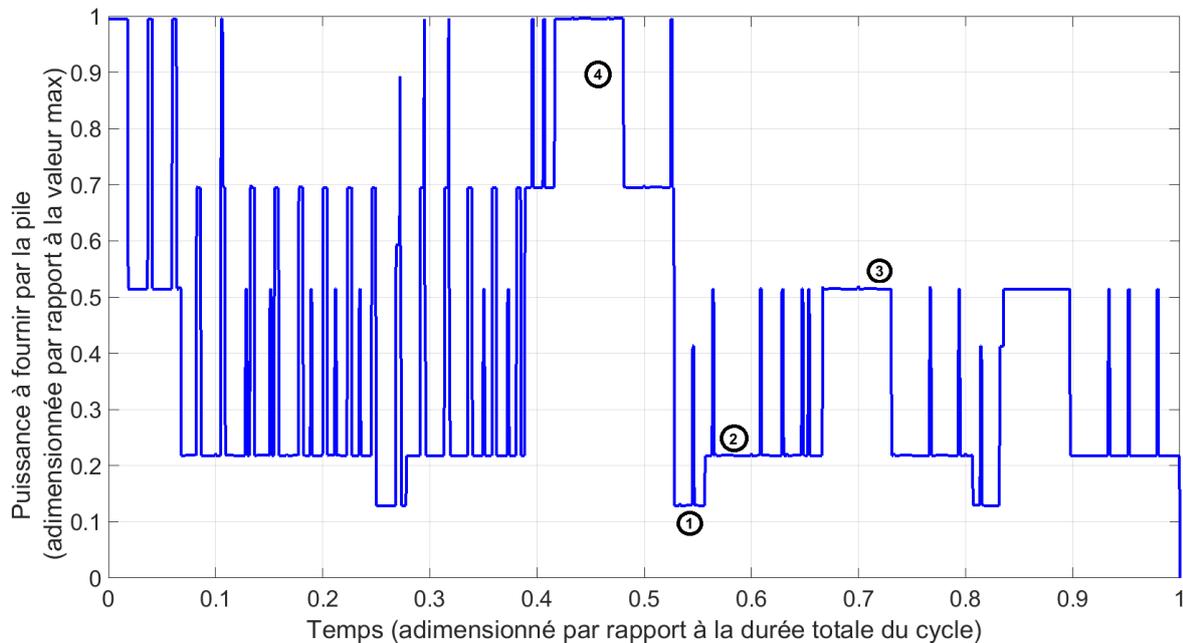


FIGURE 4.1 – Cycle de puissance à fournir par la pile à combustible pendant le vol et défini par Zodiac Aerospace. Les numéros correspondent aux paliers qui seront étudiés de manière plus approfondie dans la suite de ce chapitre.

#### 4.1.2 Évolution des conditions opératoires pendant le cycle

Afin de simuler le comportement de la pile à combustible lors du profil de mission, des conditions opératoires sont adoptées pour se placer dans un cas d'étude. Ces conditions sont synthétisées dans le Tableau 4.1.

Le cycle alliant des phases au sol et en vol, les pressions anodique et cathodique en entrée de la pile à combustible diffèrent au cours du cycle et évoluent entre 1,3 bar et 1,5 bar. Pour faciliter la comparaison, les quatre paliers sélectionnés correspondent à une phase en vol (pression de 1,3 bar).

Concernant la température de sortie de pile, celle-ci est régulée autour de 65 °C la majeure partie du cycle avec un écart de 5 °C entre l'entrée et la sortie. Pour la zone du cycle à forte puissance, la température peut atteindre 80 °C avec un écart d'environ 10 °C entre l'entrée et la sortie de la pile. Lors du passage à forte puissance, la montée de température provoque une chute de l'humidité relative cathodique jusqu'à environ 30 %. A cet instant du cycle, on se retrouve dans des conditions opératoires similaires à la condition *Aero1* utilisée pour les essais expérimentaux de cette étude. Les plages d'évolution des humidités et de la température sélectionnées dans ce cas d'étude impliquent que la pile à combustible fonctionne dans des conditions relativement humides sur la majeure

partie du cycle, excepté pour le passage à forte puissance où les conditions deviennent asséchantes. Il convient de remarquer que ces gammes de valeurs sont en théorie avantageuses pour obtenir une bonne durabilité de la pile à combustible (cf. Figure 1.13).

	Palier n°1	Palier n°2	Palier n°3	Palier n°4
Densité de courant	0,07 A.cm <sup>-2</sup>	0,12 A.cm <sup>-2</sup>	0,31 A.cm <sup>-2</sup>	0,64 A.cm <sup>-2</sup>
Pressions (anode et cathode)	1,3 bar	1,3 bar	1,3 bar	1,3 bar
Température	65 °C	65 °C	65 °C	80 °C
Humidité Relative (anode / cathode)	60 % / 85 %	65 % / 85 %	60 % / 85 %	50 % / 30 %
Stœchiométrie (anode / cathode)	2,0 / 2,5	2,2 / 2,5	2,2 / 1,8	1,8 / 2,0

TABLEAU 4.1 – Conditions opératoires choisies pour le cas d'étude effectué sur le profil de mission défini par Zodiac Aerospace. Les valeurs de pressions et HR sont relatives à l'entrée de la pile, celles de températures concernent la sortie de la pile.

Après avoir présenté le cycle de fonctionnement de la pile à combustible défini par Zodiac Aerospace pour l'application visée, ainsi que les conditions opératoires adoptées pour le cas d'étude développé dans ce chapitre, le modèle PS++ est utilisé pour simuler le comportement de la pile associé.

## 4.2 Simulation du cycle de Zodiac Aerospace avec la géométrie serpents

Comme mentionné dans le Chapitre 3, le maillage de 13x15 éléments permet de simuler les points stationnaires aisément, mais l'utilisation du modèle en dynamique (fonctionnement en cycles) accroît énormément les temps de calcul ainsi que les besoins en mémoire logicielle. Le cycle ne peut donc pas être simulé intégralement en 13x15 mailles. Pour cette raison et dans un premier temps, seuls les paliers les plus représentatifs du cycles (notés de 1 à 4 sur la Figure 4.1) sont simulés grâce au modèle PS++, sans prise en compte du vieillissement.

### 4.2.1 Simulation de paliers représentatifs du cycle

La répartition de la densité de courant simulée grâce au modèle pour chacun de ces paliers est représentée sur la Figure 4.2. Les points 1 à 3 représentant des points de fonctionnement en conditions humidifiées, il est cohérent d'observer une diminution de la densité de courant depuis l'entrée air jusqu'à la sortie air. Les conditions asséchantes du point n°4 inversent cette répartition. De plus, la distribution de la densité de courant devient beaucoup plus hétérogène à fort courant, et l'effet des points chauds apparaît sur la cartographie.

L'humidité en entrée de cathode étant élevée, l'humidité relative locale simulée pour les trois premiers points atteint 100 % sur quasiment l'ensemble de la surface de l'AME.

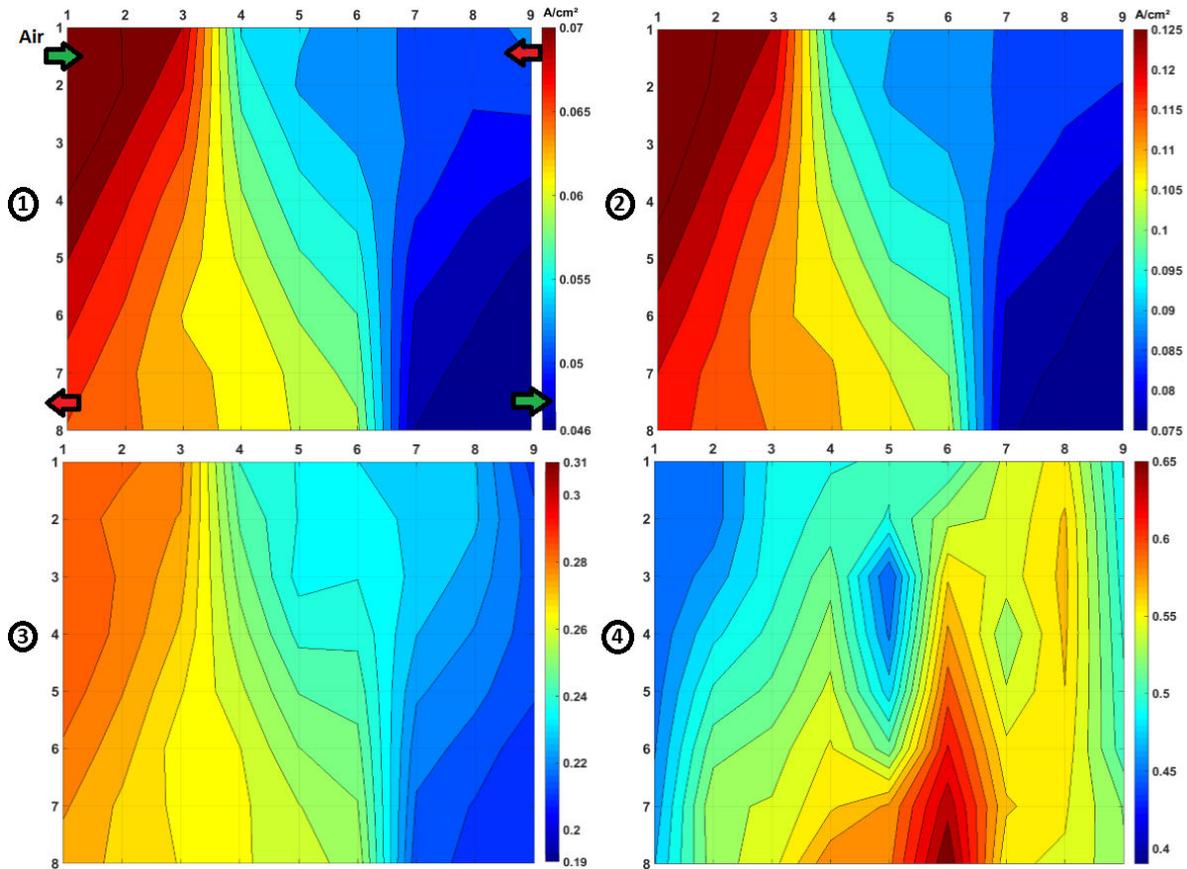


FIGURE 4.2 – Simulation de la distribution de densité de courant pour les paliers représentatifs du cycle défini par Zodiac Aerospace, avec la géométrie en serpentins utilisée jusqu'à présent.

De l'eau liquide est donc formée au sein de la pile à combustible durant la majeure partie du cycle. Ceci peut être dommageable pour la durée de vie car plusieurs mécanismes de dégradation sont amplifiés par la présence d'eau liquide (corrosion des plaques bipolaires, dissolution du catalyseur, etc.). Il est alors pertinent de comparer les répartitions de l'eau liquide formée pour les quatre points sélectionnés. La Figure 4.3 permet de représenter ces répartitions simulées. Pour les points 1 à 3, les distributions montrent plusieurs ressemblances. Tout d'abord, la zone d'entrée de chaque gaz montre une absence d'eau liquide, car les gaz envoyés dans la pile ne sont pas humidifiés à 100 %. La production de vapeur d'eau par la réaction chimique s'ajoute à la vapeur contenue par les gaz entrants et contribue à provoquer le dépassement de la pression de vapeur de saturation. Les quantités d'eau formées augmentent avec le courant, comme le montre les cartographies 1 à 3 de la Figure 4.3. De plus, l'effet de la thermique sur les répartitions 1 à 3 est clairement visible. L'eau liquide apparaît principalement en bas de pile, dans les zones les plus froides de la cellule. Le point chaud central provoque en revanche une diminution de la quantité d'eau liquide en rendant la condensation de la vapeur moins favorable. Pour la cartographie correspondant au palier n°4, l'eau liquide est quasiment inexistante du fait des conditions asséchantes imposées par le pic de puissance. Toutefois, de l'eau liquide persiste près de la sortie air. Cette zone est donc susceptible de subir des dégradations plus importantes que pour le reste de la cellule, avec une corrosion accrue des plaques bipolaires qui favorise la dégradation chimique de la membrane.

La distribution de la température pour les quatre paliers est représentée sur la Fi-

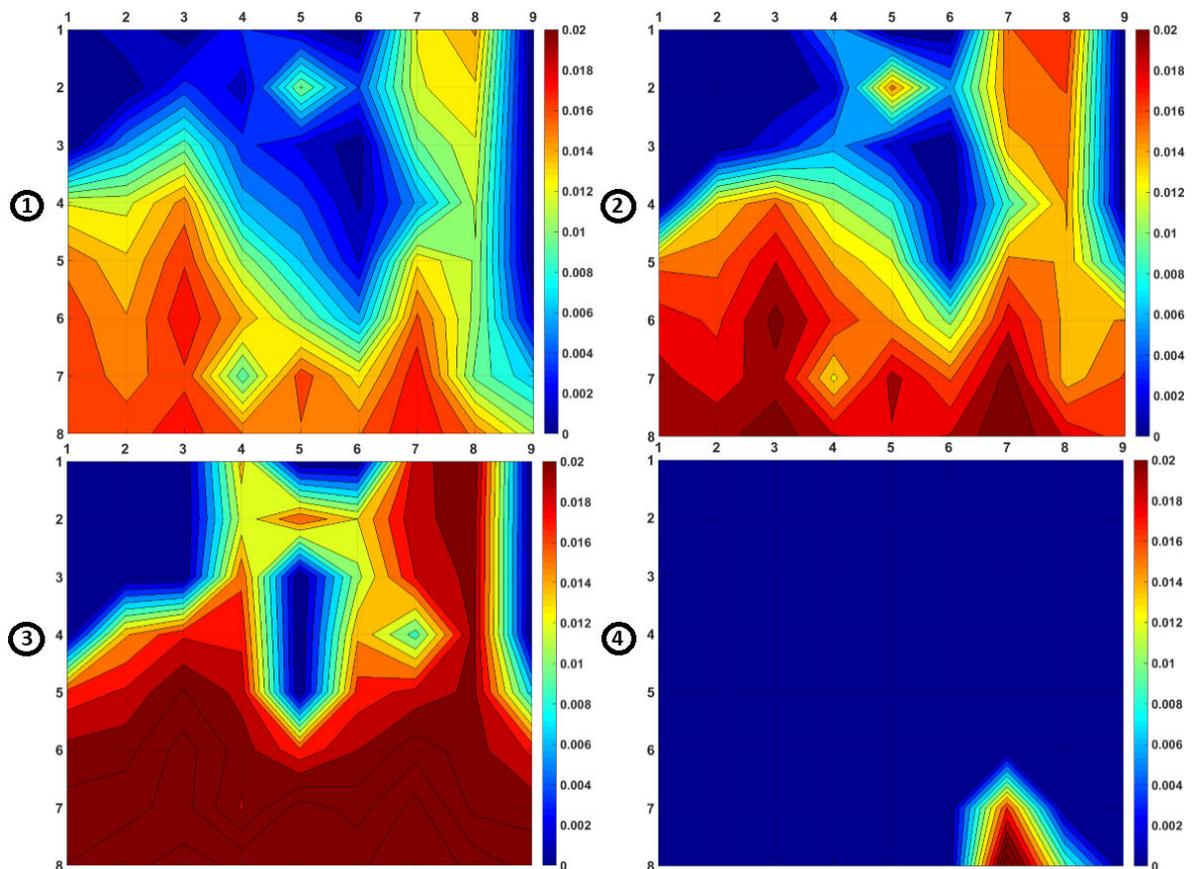


FIGURE 4.3 – Simulation de la distribution d'eau liquide dans la couche active cathodique pour les paliers représentatifs du cycle défini par Zodiac Aerospace, avec la géométrie en serpents.

gure 4.4. Pour les trois premiers, dont la température en sortie de pile est fixée à 65 °C, trois points chauds sont observés et leur amplitude maximale est de 5 °C. A ce niveau de température, aucun impact de la thermique n'est observé sur la distribution de densité de courant (cf. Figure 4.2). Pour le palier n°4, le point chaud au niveau de la zone centrale devient dominant et une température proche de 90 °C est atteinte. Cette dernière possède une influence sur la densité de courant.

La répartition du courant de perméation est fortement corrélée à la distribution de la fraction molaire d'hydrogène, en supposant que la perméation d'hydrogène ait un effet supérieur à celle de l'oxygène sur la dégradation de la membrane. La distribution simulée de la fraction molaire d'hydrogène est représentée sur la Figure 4.5. Pour les paliers de 1 à 3, la fraction molaire du réactif se répartit essentiellement sur les bords droits et inférieurs. Ces zones ont donc plus de risques de subir une dégradation de la membrane. Pour le palier n°4, la distribution est modifiée et la perméation d'hydrogène sera sans doute accrue au niveau de l'entrée air et de la sortie hydrogène. Ce dernier résultat rejoint les observations effectuées à l'aide de la caméra thermique pour les deux essais de vieillissement dans des conditions similaires à celles du palier n°4 (cf. Figures 3.12 et 3.26).

Ainsi, le modèle PS++ a été utilisé en statique pour simuler les conditions locales du cœur de pile durant les paliers les plus représentatifs du cycle envisagé par Zodiac Aerospace. Cela permet de donner des indications quant aux zones les plus favorables à la dégradation. Le modèle est ensuite exploité en dynamique afin de simuler le cycle de la Figure 4.1 pour estimer la durée de vie de la pile.

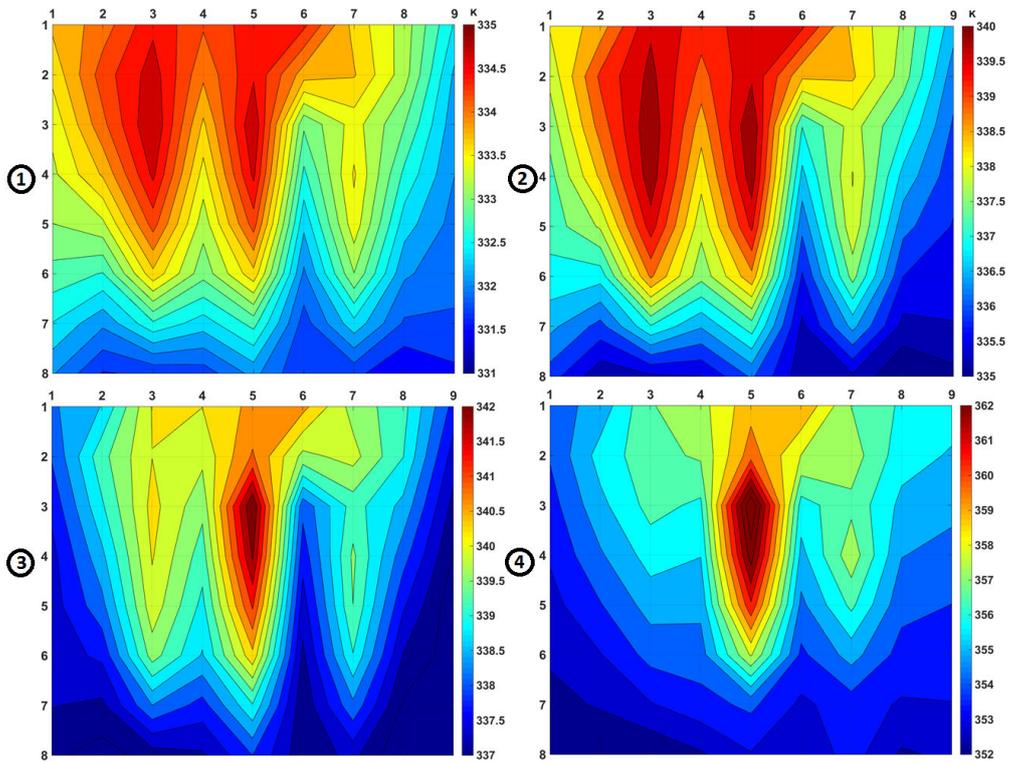


FIGURE 4.4 – Simulation de la distribution de température dans la couche active pour les paliers représentatifs du cycle défini par Zodiac Aerospace, avec la géométrie en serpentina.

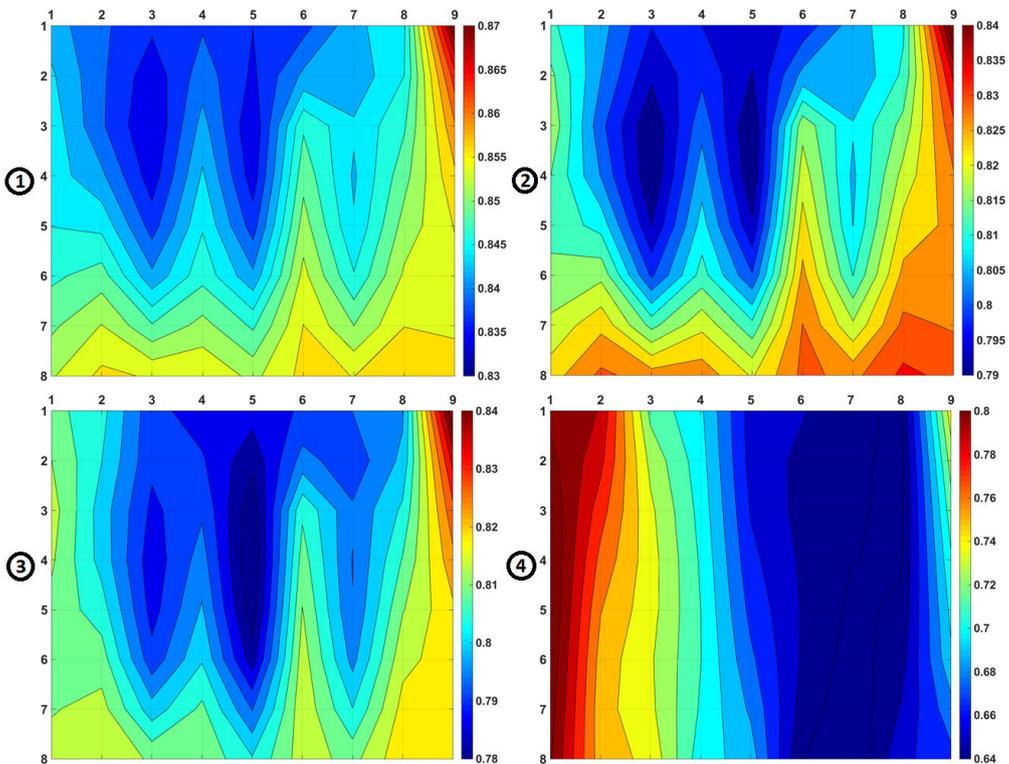


FIGURE 4.5 – Simulation de la la fraction molaire d'hydrogène dans la couche active anodique pour les paliers représentatifs du cycle défini par Zodiac Aerospace, avec la géométrie en serpentina.

### 4.2.2 Simulation de la durée de vie de la pile en conditions dynamiques

La procédure de simulation utilisée précédemment, qui consiste à simuler un fonctionnement par cycles équivalents puis à interpoler linéairement la dégradation obtenue par cycle sur des périodes fixées, est réitérée ici. Un cycle équivalent est simulé par tranches de 200 heures jusqu'à 1000 heures de fonctionnement afin de prendre en compte correctement la perte de surface active importante qui a lieu dans les premiers instants de la durée de vie de la pile à combustible. Au delà de 1000 heures, la période de temps sur laquelle est interpolée la dégradation est étendue à 1000 heures. Entre chaque cycle, un fonctionnement en régime stabilisé est simulé pour chacun des quatre paliers retenus dans la partie précédente, pour quantifier les pertes et accéder aux répartitions intermédiaires des conditions locales.

Dans un premier temps, la perte d'épaisseur de la membrane n'est pas prise en compte dans le calcul. La perméation des gaz est toutefois libre de fluctuer en fonction des pressions partielles des réactifs à chaque électrode. Le maillage est fixé à 3x3 éléments.

Il s'avère que, dès le deuxième cycle équivalent simulé (période 200 h - 400 h), la tension de cellule s'écroule au niveau du palier le plus critique (point n°4). Ce résultat signifie donc que la perte de surface active se produisant lors de la première période de vieillissement est telle que la pile à combustible n'est plus en mesure de fournir la puissance demandée par le système à cet instant du cycle. En considérant la géométrie de plaques bipolaires et les composants utilisés lors de la partie expérimentale cette étude, la fin de vie de la pile à combustible (au sens de l'instant à partir duquel celle-ci n'est plus en mesure de répondre aux besoins du clients pour l'application visée) est estimée se produire entre 200 heures et 400 heures du fonctionnement en cycles. Pour resserrer ces bornes de prédiction, la procédure de simulation pourrait être éventuellement corrigée afin de simuler des périodes plus courtes (20 heures équivalentes par exemple). Cette démarche n'a pas été effectuée dans ces travaux.

Malgré tout, il est possible que le client souhaite pouvoir continuer à fonctionner au delà de 400 heures avec ce système pile à combustible, en dépit du fait que le cahier des charges ne soit plus respecté. En ajoutant une régulation dans le modèle PS++ permettant de limiter la puissance demandée à la pile lorsque la tension de cellule tend vers une tension limite, le système ne se mettra plus en défaut lors de la forte sollicitation en puissance (palier n°4). Cette modification permet ainsi de simuler 5000 heures de fonctionnement pour ce système (9 cycles équivalents). L'évolution de la tension de cellule par cycle équivalent est tracée sur la Figure 4.6. On y retrouve la chute de tension à environ mi-cycle, lors du pic de puissance (palier n°4). Dès la période 200 - 400, la pile à combustible est devenue trop dégradée pour fournir la puissance demandée lors du pic, et cette dernière est alors réduite de 8 %. Après 5000 heures de fonctionnement, seuls 76 % de la puissance maximale peuvent être fournis par la pile lors du pic de puissance.

La Figure 4.6 met en évidence les différents taux de dégradation en fonction des niveaux de tension. Afin d'obtenir une représentation davantage quantitative, l'évolution de la tension simulée en régime stabilisé entre les périodes de vieillissement pour les quatre paliers représentatifs du cycle est représentée sur la Figure 4.7. On remarque tout d'abord que la baisse de tension à fort courant ( $0,64 \text{ A.cm}^{-2}$ ) est sept fois plus importante que celle à bas courant ( $0,07 \text{ A.cm}^{-2}$ ). De plus, la taux de dégradation sur 2000 heures obtenu pour le palier n°4 (donc dans des conditions proches des deux essais réalisés) est similaire aux valeurs mesurées ( $45 \mu\text{V.h}^{-1}$  ici contre  $44 \mu\text{V.h}^{-1}$  et  $46 \mu\text{V.h}^{-1}$  pour les tests).

La pile à combustible semblerait subir des dégradations suffisamment importantes pour que la puissance cible ne soit pas atteinte lors du pic de puissance dans des conditions asséchantes. De plus, le modèle PS++ prévoit une diminution conséquente de la surface active durant les 5000 heures (cf. Figure 4.8a). La répartition de la dégradation en fin de procédure confirme les déductions réalisées lors de l'étude des paliers, c'est-à-dire une dissolution plus importante du catalyseur au voisinage de la sortie air dans les conditions envisagées pour le cycle (cf. Figure 4.8b).

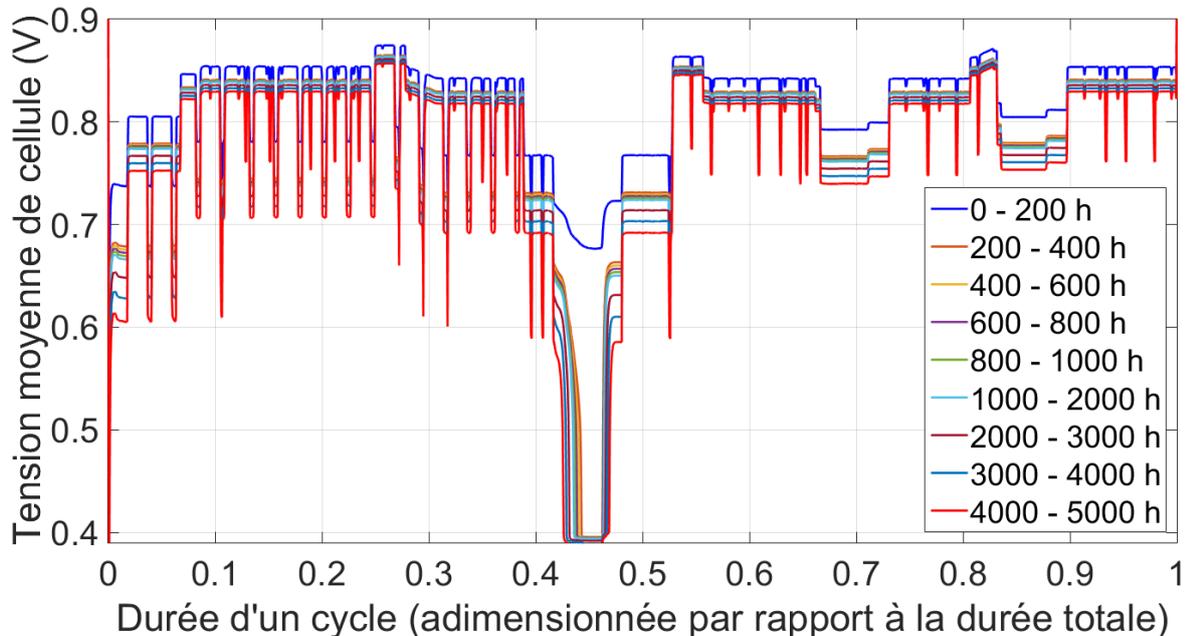


FIGURE 4.6 – Évolution de la tension de cellule lors de la simulation du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la géométrie serpentins.

En conclusion, du fait de la défaillance du système durant la période 200 - 400 h, la géométrie serpentins ainsi que les composants utilisés ne sont pas adaptés pour permettre à la pile à combustible de fournir la puissance requise par le cycle de la Figure 4.1. La démarche suivie dans cette section est réitérée pour une autre géométrie des plaques bipolaires issue d'un partenariat entre Zodiac Aerospace et le CEA. Cette conception différente permet notamment d'atteindre de meilleures performances. L'étude de la durabilité menée dans cette partie est réitérée dans la partie suivante, en prenant en compte cette nouvelle géométrie dans les simulations du cycle de puissance.

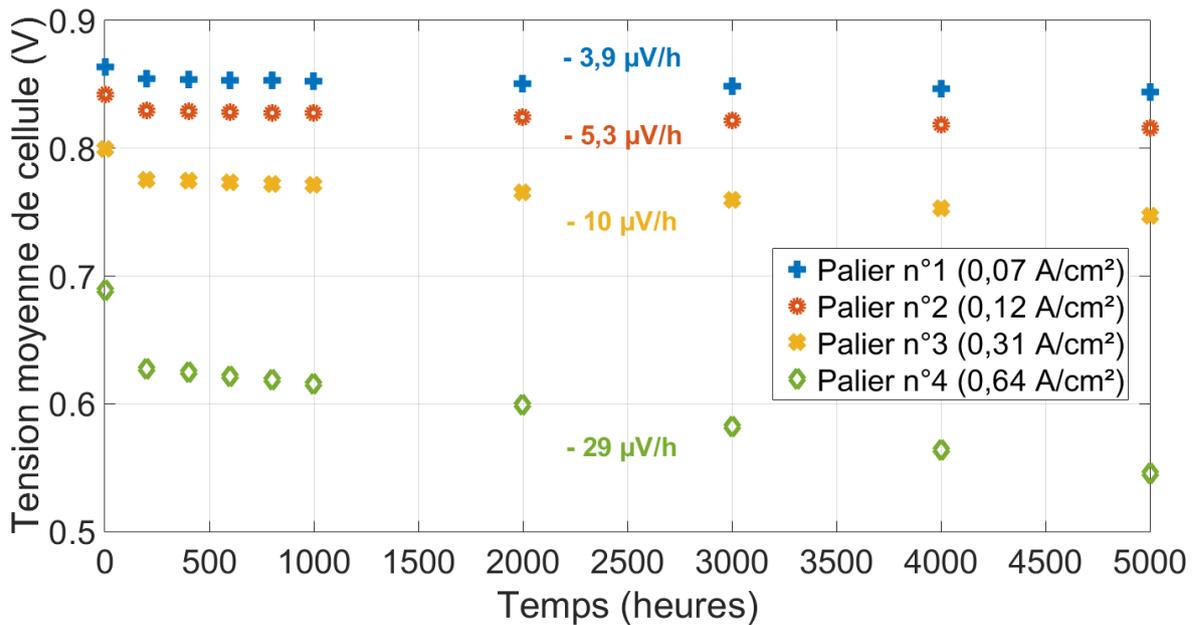


FIGURE 4.7 – Évolution des pertes sur la tension de cellule pour les différents paliers du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la géométrie serpentina. Les taux de dégradation affichés sont calculés sur les 5000 heures de cycles équivalents.

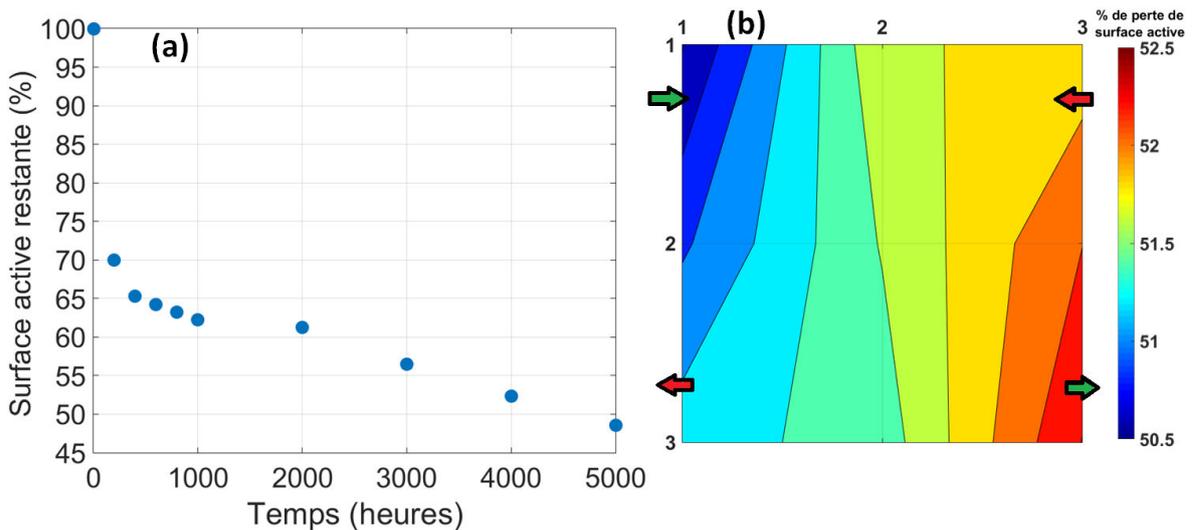


FIGURE 4.8 – (a) : Évolution de la perte de surface active lors de la simulation du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la géométrie serpentina. (b) : Distribution de la dégradation à la surface de l'AME en fin de simulation (5000 heures équivalentes).

### 4.3 Influence d'un défaut initial d'un AME sur le fonctionnement de la pile

Afin d'observer comment sont impactées les conditions locales lorsque un AME possède un défaut initial, une simulation est réalisée avec une épaisseur de membrane plus faible sur un seul élément du maillage considéré (8x9 mailles). Pour volontairement accentuer le phénomène, la maille présentant le défaut possède une réduction d'épaisseur équivalente de 60 % par rapport au reste de l'AME. Par souci de cohérence avec les me-

sures réalisées par caméra infrarouge, le défaut est placé au voisinage de la sortie hydrogène.

Parmi les quatre points représentatifs du cycle, l'attaque chimique de la membrane est supposée être prépondérante lors du palier à  $0,07 \text{ A.cm}^{-2}$  (point n°1, cf. Figure 4.1), car celle-ci est accélérée à haut potentiel (cf. équation 3.6). Afin de voir comment évolue ce défaut initial avec les conditions fixées pour ce palier, un fonctionnement en régime stabilisé de 2000 heures équivalentes à  $0,07 \text{ A.cm}^{-2}$  est simulé.

L'évolution du courant de perméation pour chaque maille est tracée sur la Figure 4.9. Si le défaut initial ne perturbe quasiment pas la distribution de la densité de courant en début de vie (cf. Figure 4.10a), l'évolution de la perméation pour la maille comportant le défaut s'emballe fortement, pour atteindre des valeurs importantes. L'effet sur la distribution de la densité de courant devient alors visible (cf. Figure 4.10b).

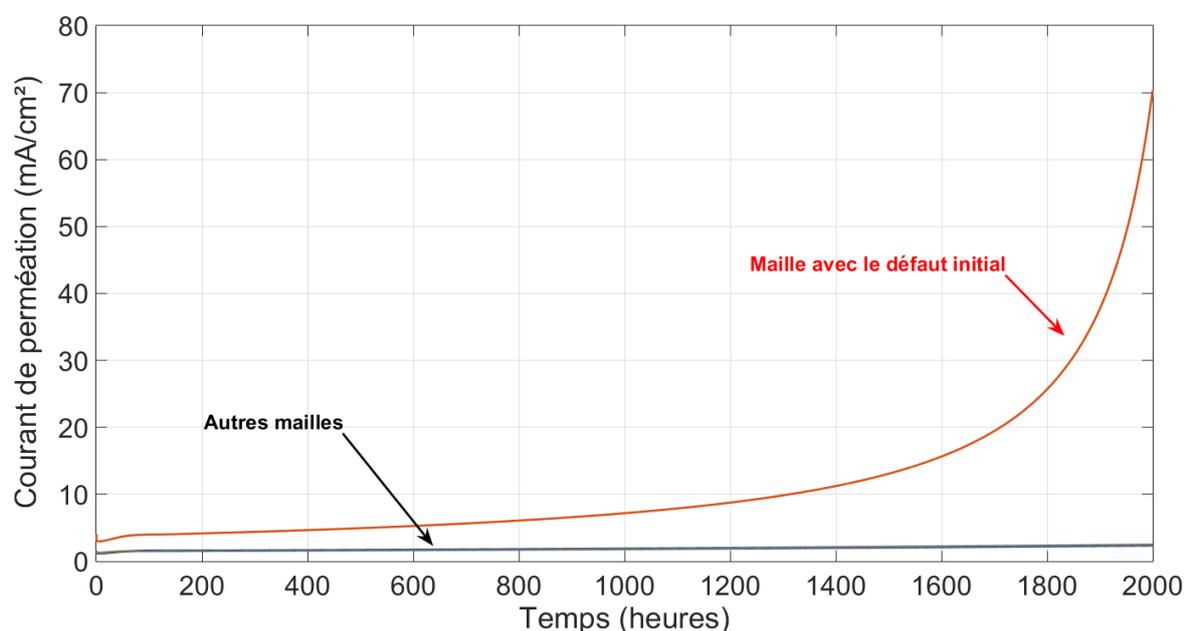


FIGURE 4.9 – Simulation de l'évolution du courant de perméation lors d'un fonctionnement stabilisé de 2000 heures équivalentes correspondant aux conditions du palier n°1 du cycle défini par Zodiac, avec un défaut initial sur l'épaisseur de la membrane.

De même, la cartographie de température simulée en début de vie ne montre aucune présence du défaut initial (cf. Figure 4.11a). En revanche, la cartographie en fin de vie (cf. Figure 4.11b) montre un point chaud local supplémentaire qui apparaît au niveau de la zone du défaut.

Comme le montrent les résultats de cette section, l'utilisation d'un dispositif de mesures *in-situ* peut permettre de diagnostiquer une cellule présentant un défaut lors du fonctionnement, sans utiliser de caractérisations électrochimiques. Ce résultat est intéressant car un tel défaut n'est pas toujours détectable sur l'évolution de la tension. De plus, les caractérisations électrochimiques ne sont pas facilement réalisables sur un système réel.

Dans la section suivante, l'analyse du comportement de la pile durant le profil de mission est réitérée, en considérant désormais un nouveau design de pile.

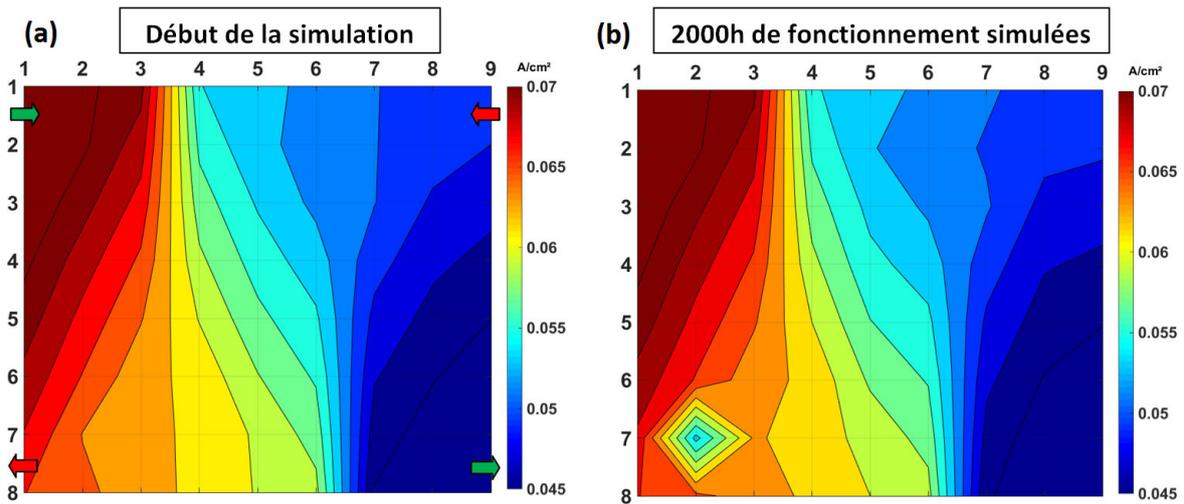


FIGURE 4.10 – Simulation de l'évolution de la distribution de la densité de courant lors d'un fonctionnement stabilisé de 2000 heures équivalentes correspondant aux conditions du palier n°1 du cycle défini par Zodiac, avec un défaut initial sur l'épaisseur de la membrane.

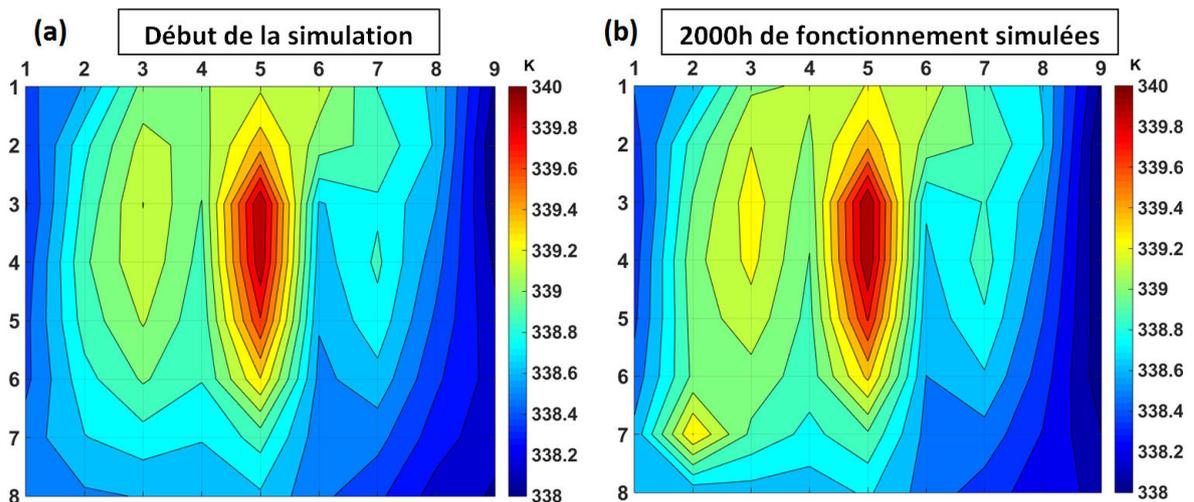


FIGURE 4.11 – Simulation de l'évolution de la distribution de la température lors d'un fonctionnement stabilisé de 2000 heures équivalentes correspondant aux conditions du palier n°1 du cycle défini par Zodiac, avec un défaut initial sur l'épaisseur de la membrane.

## 4.4 Simulation du cycle de Zodiac Aerospace avec une nouvelle géométrie

Les principales caractéristiques de la géométrie utilisée dans la suite de cette étude sont explicitées dans la sous-partie suivante.

### 4.4.1 Propriétés de la nouvelle géométrie utilisée et adaptations du modèle

La différence majeure de la nouvelle géométrie avec celle utilisée jusqu'à présent est que les canaux de distribution des gaz ne sont plus en serpentins et peuvent davantage être assimilés à des canaux droits parallèles. Il n'y a donc plus de changement de direction

des gaz le long de l'écoulement, ce qui simplifie la fluidique du modèle PS++.

D'autre part, si l'alimentation des gaz en contre-flux est conservée, l'entrée du circuit de refroidissement est modifiée. Le fluide de refroidissement se déplace désormais dans la même direction et le même sens que l'air. Ce changement a également une conséquence forte pour la simulation avec le modèle. En effet, puisque tous les fluides évoluent selon le même axe horizontal dans la pile, les phénomènes physiques et électrochimiques selon l'axe vertical deviennent négligeables. La maillage utilisé, nécessairement 2-D pour la géométrie serpentins, devient donc 1-D. La Figure 4.12 permet de schématiser ces principaux changements.

Enfin, un essai de performances réalisé en parallèle de cette étude pour un stack conçu avec la nouvelle géométrie a permis d'ajuster de nouveaux coefficients de la réponse électrochimique (cf. Tableau 4.2) à partir des courbes de polarisation obtenues (cf. Figure 4.13), ainsi que les pertes de charge dans les canaux pour le modèle PS++. Le comportement de la pile durant le cycle défini par Zodiac Aerospace peut alors être simulé afin de quantifier la durabilité du système dans ces conditions, avec les mêmes mécanismes de dégradation que pour la géométrie serpentins et les AME CEA.

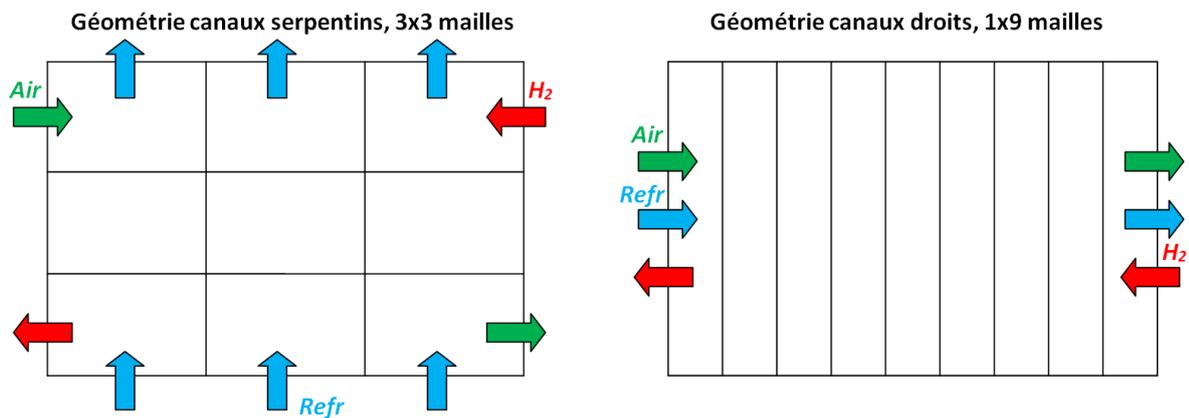


FIGURE 4.12 – Principales différences entre les géométries avec canaux serpentins et canaux droits vis-à-vis de l'utilisation du modèle PS++.

Coefficient $\beta_i$	Valeur ajustée
$\beta_1$	- 0,8255
$\beta_2$	$9,2837.10^{-04}$
$\beta_3$	$- 7,6729.10^{-05}$
$\beta_4$	$3,3076.10^{-05}$
$\beta_5$	$6,1593.10^{-05}$
$\beta_6$	$- 3,1660.10^{-06}$
$\beta_7$	$- 5,3639.10^{-06}$
$\beta_8$	$- 2,2433.10^{-06}$
$\beta_9$	$- 2.6067.10^{-06}$

TABLEAU 4.2 – Valeurs des coefficients  $\beta_i$  de la réponse électrochimique du modèle après ajustement des performances initiales obtenues avec la nouvelle géométrie.

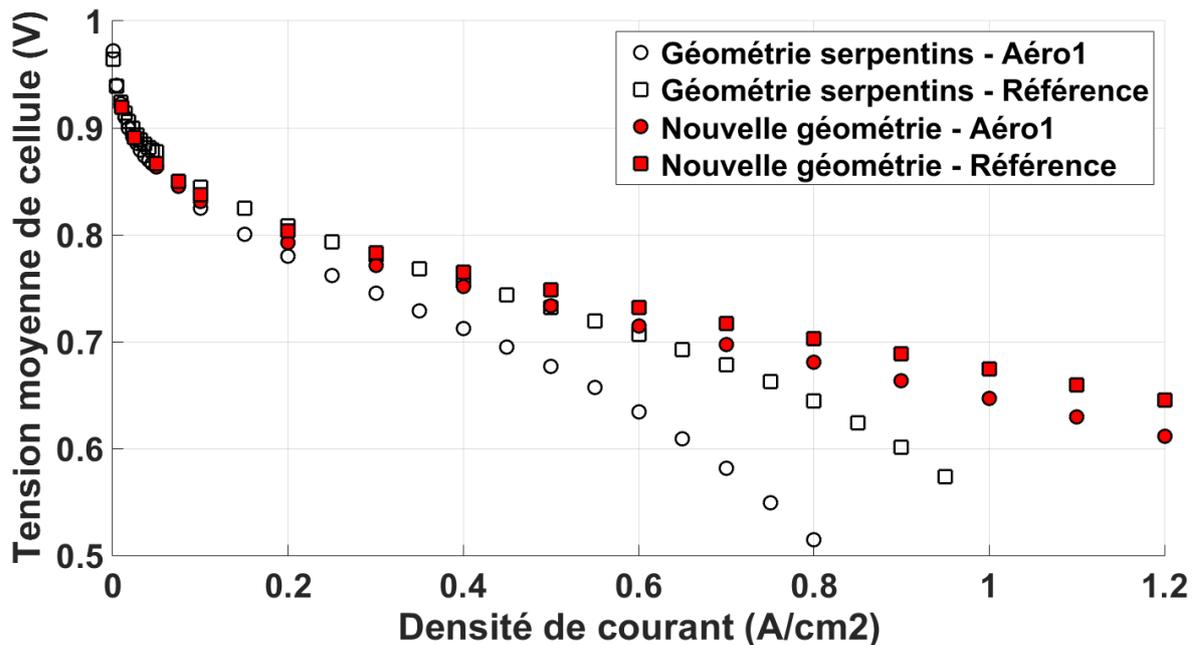


FIGURE 4.13 – Comparaison des performances initiales obtenues avec la géométrie en serpents et la nouvelle géométrie développée dans le cadre du partenariat entre Zodiac Aerospace et le CEA Grenoble, dans les conditions *Référence* et *Aéro1*.

#### 4.4.2 Simulation du cycle dynamique

Afin de constituer une référence pour pouvoir discuter des stratégies d'optimisation de la durée de vie de la pile développées dans la section suivante, le cycle est modélisé avec la nouvelle géométrie, avec un maillage de 1x12 éléments. On considère de plus que les changements de niveaux de puissance se font de manière instantanée (échelons), c'est-à-dire sans rampe continue.

##### 4.4.2.1 Simulation du cycle en début de vie

Les variations de la densité de courant ainsi que de la température, de la saturation en eau liquide et de la fraction molaire d'oxygène cathodiques sont représentées sur la Figure 4.14 en fonction des quatre paliers caractéristiques du cycle.

La densité de courant décroît de l'entrée air jusqu'à la sortie air (entrée H<sub>2</sub>) pour les trois premiers paliers car elle est liée à l'évolution de la fraction molaire d'oxygène en conditions humides. Pour le palier n°4, contrairement à la géométrie avec canaux en serpents, cette évolution est conservée malgré le passage à des conditions asséchantes. Il semblerait donc que ces dernières aient moins d'impact sur la distribution de la densité de courant avec la nouvelle géométrie.

Le refroidissement étant désormais orienté de la gauche vers la droite, la température du cœur de pile augmente dans la direction du transport de l'air. Concernant les paliers n°1 à 3 du cycle et comme dans le cas de la géométrie serpents, de l'eau liquide est formée dès l'entrée air. Les valeurs plus importantes de température atteintes près de la sortie air, conjointement au flux d'eau transportant de la vapeur d'eau de la cathode vers l'anode, provoquent la diminution de l'humidité relative en sortie de la cathode. Cette diminution entraîne la disparition d'eau liquide sur la dernière maille de la cellule simulée (cf. Figure 4.14).

Les conditions locales lors du palier n°4 évoluent différemment des autres paliers. L'appel de puissance engendre une baisse d'humidité relative de l'air en entrée de la pile. Par conséquent, l'air entrant n'est plus saturé en vapeur d'eau et les premières mailles montrent une absence d'eau liquide. La production d'eau par la réaction provoque le dépassement de la pression de vapeur de saturation vers le centre de la cellule. L'eau liquide formée redevient sous forme vapeur en approchant de la sortie air dû aux valeurs élevées de température.

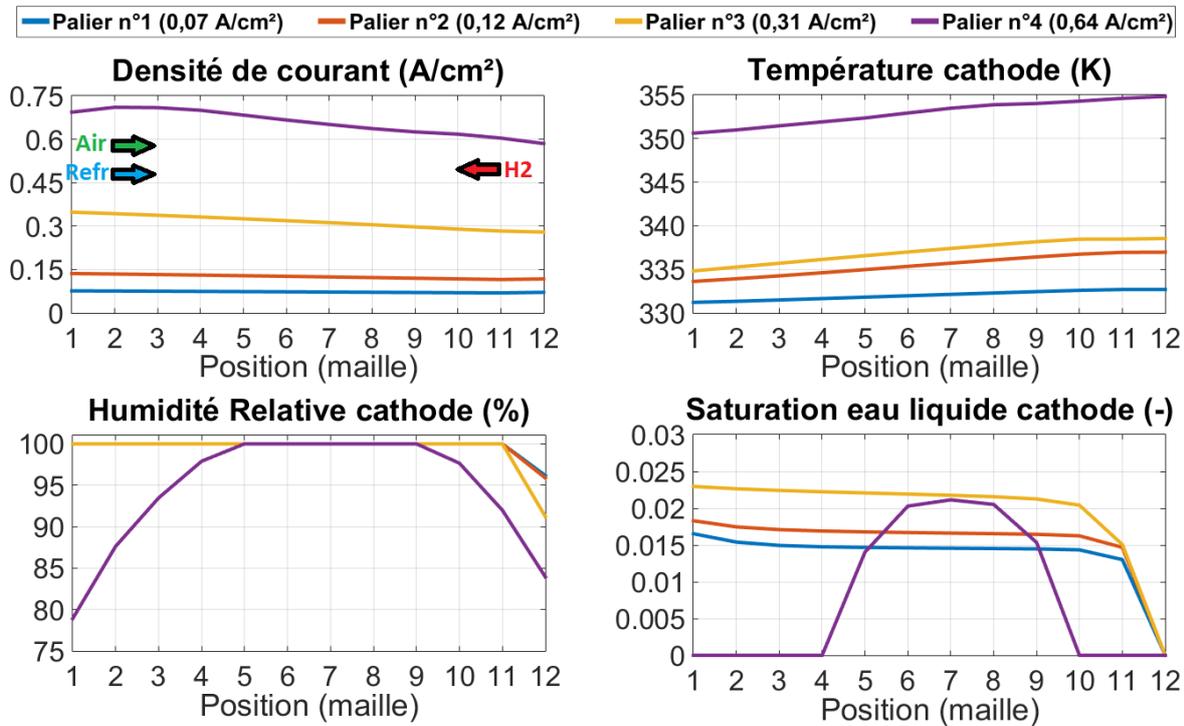


FIGURE 4.14 – Évolutions de la densité de courant ainsi que de la température, de la saturation en eau liquide et de la fraction molaire d'oxygène cathodiques en fonction de la position le long de la cellule, obtenues aux 4 paliers représentatifs du cycle.

Comme pour la géométrie serpentina, l'eau liquide est quasiment omniprésente à la surface de l'AME lors des paliers représentatifs du profil de mission (cf. Figure 4.1). La présence d'eau liquide permanente pour certaines zones influe très probablement sur la dégradation globale de la pile, notamment sur la corrosion des plaques bipolaires ainsi que sur la dégradation des couches actives. D'autres zones (mailles 1 à 4 et 10 à 11, cf. Figure 4.14) subissent des alternances eau liquide / vapeur d'eau, pouvant fragiliser localement la membrane. L'évolution de la saturation en eau  $s$  à la cathode lors d'un cycle complet avec la nouvelle géométrie confirme que l'eau liquide est présente durant la totalité du cycle et pour l'ensemble des mailles, excepté pour la zone proche de la sortie air (mailles 11 et 12). Dès la onzième maille, la quantité d'eau liquide est diminuée, pour finalement disparaître sur la maille correspondant à la sortie air (cf. Figure 4.15).

#### 4.4.2.2 Estimation de la durabilité de la pile à combustible avec la nouvelle géométrie

Comme dans le cas de la géométrie des plaques bipolaires avec canaux en serpentina, la procédure d'estimation de la durée de vie par la simulation de cycles équivalents est réalisée durant 5000 heures.

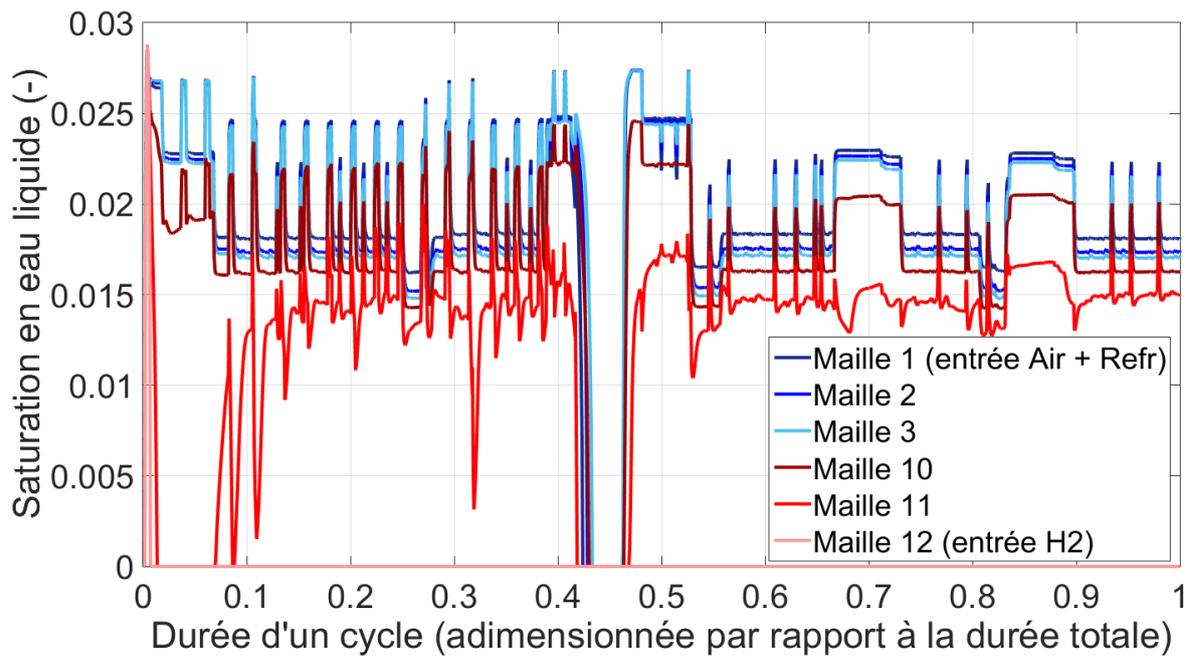


FIGURE 4.15 – Variation de la saturation en eau liquide lors du cycle. Seules les évolutions pour les 3 mailles les plus proches de l'entrée air ainsi que les 3 mailles les plus proches de la sortie air sont représentées.

L'évolution de la tension moyenne de cellule par cycle équivalent est représentée sur la Figure 4.16. Contrairement au cas de la géométrie utilisée lors des essais, l'instant de forte puissance du cycle (palier n°4) ne crée pas de défaillance du système jusqu'à 5000 heures de durée de vie simulées. Ce résultat est en partie dû aux meilleures performances obtenues avec la nouvelle géométrie, qui permettent de gagner près de 100 mV sur la tension de cellule pour une densité de courant de  $0,64 \text{ A.cm}^{-2}$  et les conditions *Aéro1* (cf. Figure 4.13). Afin de quantifier la diminution de tension associée à chaque palier, les simulations entre chaque période de vieillissement sont utilisées. Cette opération permet d'en déduire un taux de dégradation calculé sur 5000 heures en  $\mu\text{V.h}^{-1}$  pour les paliers n°1 à 4 (cf. Figure 4.17). En particulier, le taux de dégradation obtenu au palier le plus critique est quatre fois moins important que pour la géométrie serpentins. Pour cette dernière, des limitations liées à la diffusion des espèces peuvent apparaître lors du point de fonctionnement correspondant au palier n°4, ce qui n'est pas le cas pour le nouveau design de pile (cf. Figure 4.13).

L'influence des cycles équivalents sur la perte de surface active est représentée sur la Figure 4.18a. Le modèle prédit une perte de 45 % durant les 5000 heures équivalentes simulées, soit 6 % de moins que dans le cas de la géométrie serpentins. Cette diminution de surface active est relativement homogène le long de la cellule mais concerne légèrement plus la zone proche de l'entrée air (cf. Figure 4.18b).

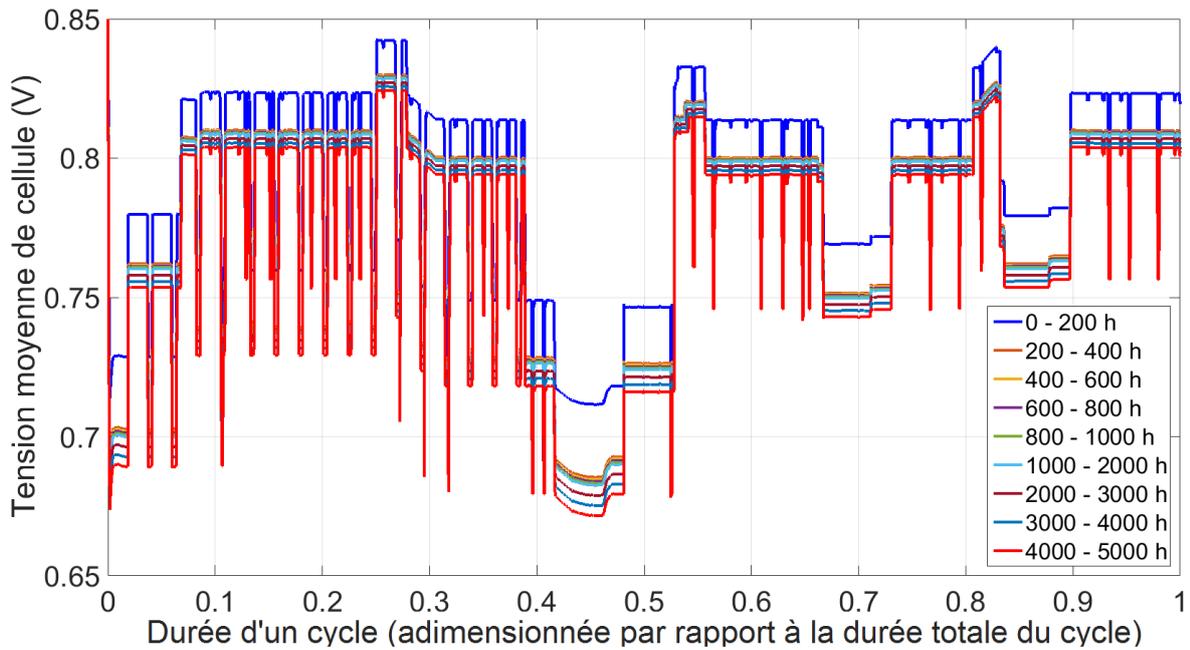


FIGURE 4.16 – Évolution de la tension de cellule lors de la simulation du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la nouvelle géométrie.

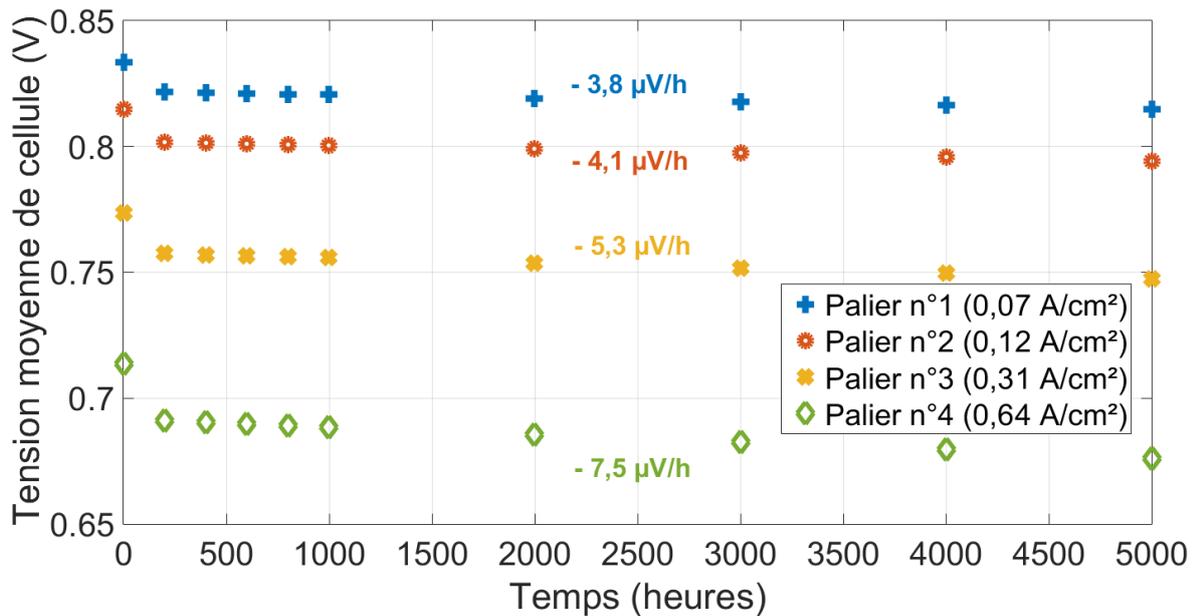


FIGURE 4.17 – Évolution des pertes sur la tension de cellule pour les différents paliers du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la nouvelle géométrie. Les taux de dégradation affichés sont calculés sur les 5000 heures de cycles équivalents.

En supposant que la dégradation de la surface active suive un comportement linéaire jusqu'à la fin de vie de la pile, la durée de vie estimée par le modèle est alors supérieure à 20000 heures avec la nouvelle géométrie (environ 22000 heures). Ce résultat est probablement sur-estimé, notamment au regard des résultats obtenus avec la géométrie serpentina. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce constat :

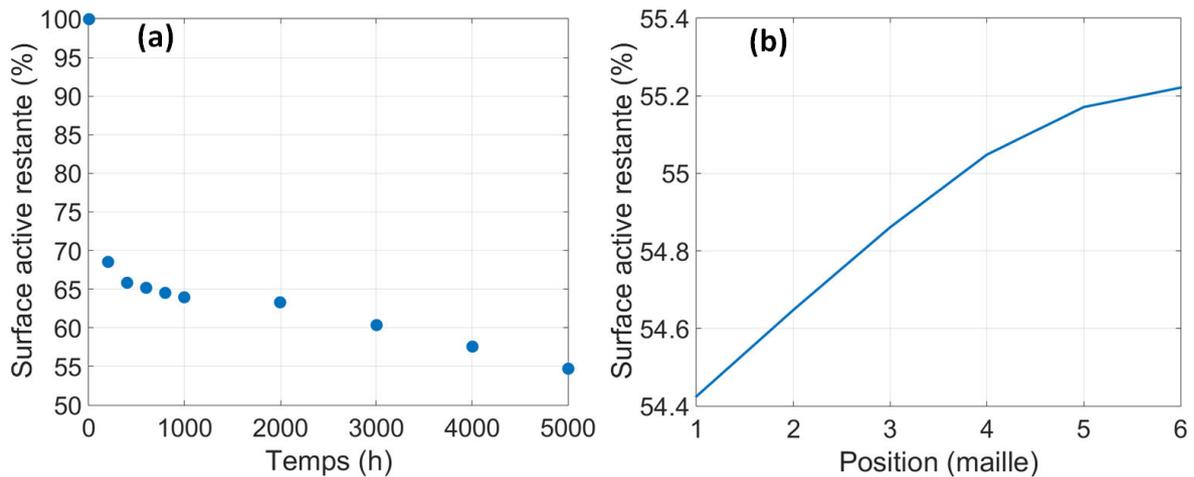


FIGURE 4.18 – (a) : Évolution de la perte de surface active lors de la simulation du cycle défini par Zodiac Aerospace avec la nouvelle géométrie. (b) : Distribution spatiale de la dégradation le long de la cellule en fin de simulation (5000 heures équivalentes).

- Absence de certains mécanismes de dégradation dans le modèle.  
Comme expliqué précédemment, le modèle développé ne permet pas de prendre en compte une rupture brutale de la membrane. Or, ce phénomène est actuellement la cause principale d'une fin de vie de la pile à combustible. Il est donc probable qu'il se manifeste avant la fin de vie estimée avec la nouvelle géométrie. D'autre part, les réactions de corrosion dans le cœur de pile (support carbone, plaques bipolaires) ne sont pas prises en compte. Or, ces mécanismes sont fortement activés par la présence d'eau liquide, dont les quantités semblent plus importantes avec la nouvelle géométrie.
- Extrapolation des lois de dégradation ajustées sur la géométrie serpentins.  
Aucun test de durabilité avec la nouvelle géométrie n'ayant pu être réalisé durant cette étude, les lois de dégradations ajustées sur la géométrie serpentins sont supposées être conservées lors du passage à une nouvelle géométrie. De plus, la nature des AME est différente entre les deux tests. Il est ainsi possible que les mécanismes de dégradation ne se comportent pas de la même façon entre les deux configurations. La forte différence de performances observée à fort courant entre les deux géométries (cf. Figure 4.13) a sans doute un effet non négligeable sur la perte de surface active, puisque la gamme de potentiels lors du cycle est sensiblement modifiée avec la nouvelle configuration.
- Linéarité du comportement de la pile par tranches de 1000 heures.  
Cette hypothèse adoptée pour réduire les temps de calcul semble correcte pour la majeure partie de la durée de vie de la pile, mais peut être remise en cause lorsque la surface active restante atteint des valeurs faibles. En effet, un phénomène d'accélération en fin de vie de la pile pourrait éventuellement intervenir.

Afin d'augmenter la durée de vie de la pile à combustible pour le profil de mission défini par Zodiac Aerospace et dans les conditions opératoires du cas d'étude, des stratégies d'optimisation sont proposées dans la sous-section suivante. Les résultats demeurent qualitatifs, mais la démarche appliquée peut être réutilisée pour d'autres études.

### 4.4.3 Proposition de stratégies d'optimisation de la durabilité du système

Plusieurs façons d'améliorer la durée de vie de la pile lors du fonctionnement suivant le cycle défini précédemment sont envisageables. Néanmoins, chacune d'entre elles doit être réalisée en conservant la même énergie délivrée sur un cycle. Les différentes solutions peuvent être classées en catégories, par ordre de facilité de mise en œuvre pour l'industriel :

– **Stratégie n°1 : Optimisation du contrôle commande**

Jusqu'à présent, le profil de mission utilisé pour les simulations supposait un changement instantané du niveau de puissance. Ce choix est le plus simple à mettre en œuvre mais les transitoires brutaux sont sources de dégradation pour la pile. En effet, l'amplitude des hétérogénéités locales est alors fortement amplifiée, notamment à cause de phénomènes d'appauvrissement locaux en réactifs liés à la dynamique des auxiliaires.

Augmenter la dynamique du passage d'un niveau de puissance à un autre, à énergie totale du cycle constante, nécessite de modifier uniquement le contrôle commande du système. Cette solution est donc réalisable sans impact notable sur le cahier des charges. Dans cette sous-section, une durée de trois secondes est choisie pour changer de niveau de puissance.

– **Stratégie n°2 : Optimisation *via* une modification de l'architecture système**

Une autre façon d'agir sur le système pour influencer la durabilité de la pile est de modifier les conditions opératoires imposées lors du profil de mission. Bien que les conditions définies dans le cas d'étude de ce chapitre semblent à première vue bénéfiques pour la durée de vie, l'omniprésence de l'eau liquide à la surface de la cellule peut s'avérer néfaste lors du vieillissement. Sélectionner des conditions opératoires davantage asséchantes pourrait alors engendrer un gain sur la durabilité. Cependant, redéfinir les conditions opératoires peut entraîner un changement de composants du système pile (humidificateur, compresseur, etc.), voire un redimensionnement complet du système. Cela peut donc représenter un coût important pour l'industriel. Dans cette sous-section, les humidités relatives à l'anode et à la cathode sont modifiées pour rester constantes respectivement à 50 % et 30 %.

– **Stratégie n°3 : Optimisation du profil de puissance**

La dernière voie permettant d'optimiser la durabilité du système pile est de modifier le profil de mission. En effet, le cycle défini en début de chapitre (cf. Figure 4.1) présente une forte amplitude entre les puissances maximale et minimale. Or, un optimum sur la durée de vie en fonction du courant échangé semblerait exister pour des courants intermédiaires (cf. Figure 1.13). Il pourrait alors être judicieux de modifier le rapport  $\frac{P_{min}}{P_{max}}$  afin de diminuer le niveau des puissances maximales et augmenter celui des puissances minimales pour tendre vers cette gamme de courants.

Toutefois, cette solution est la moins avantageuse pour l'équipementier car la modification du profil de mission impacte directement l'avionneur. En effet, les besoins de ce dernier doivent être dimensionnés de nouveau et les modifications ne sont pas toujours possibles. Dans cette sous-section, le rapport  $\frac{P_{min}}{P_{max}}$  est doublé.

La procédure de simulation par cycles équivalents est de nouveau appliquée à la pile, en considérant les trois cas introduits ci-dessus. Les résultats en termes de perte de tension durant 5000 heures équivalents sont tracés sur la Figure 4.19.

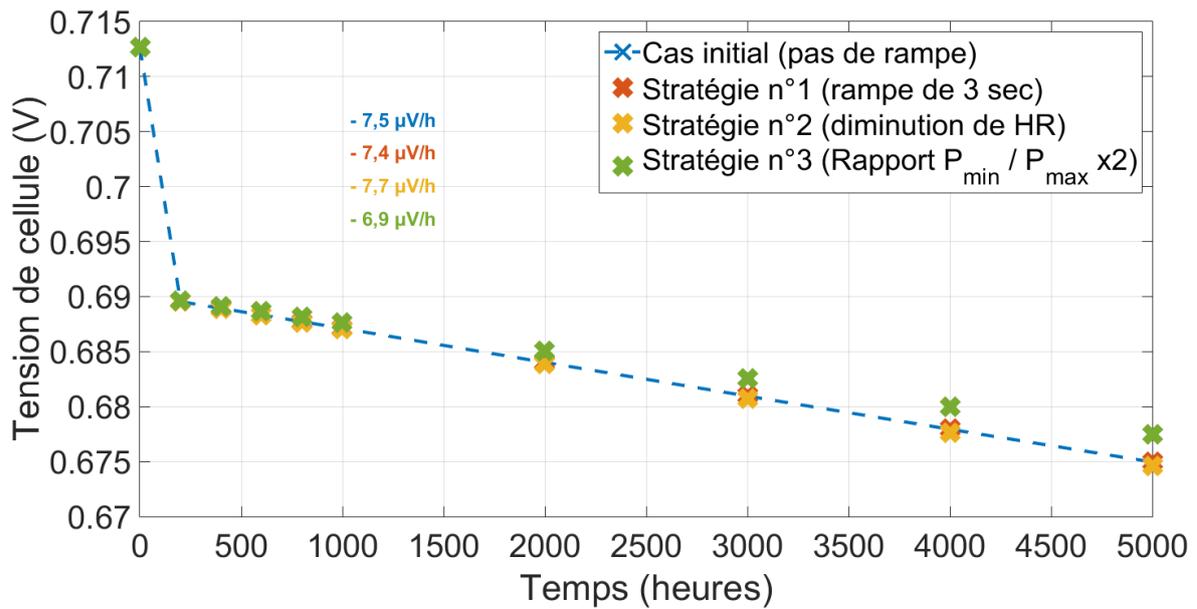


FIGURE 4.19 – Évolution des pertes sur la tension de cellule pour le palier n°4 du cycle défini par Zodiac Aerospace, pour différentes stratégies d'optimisation et avec la nouvelle géométrie. Les taux de dégradation affichés sont calculés sur les 5000 heures de cycles équivalents.

Les résultats obtenus montrent des différences légères entre les stratégies d'optimisation mises en place, en termes de taux de diminution de la tension moyenne de cellule. Appliquer une rampe de trois secondes pour changer de niveau de puissance fournit uniquement un gain de 1 %. Diminuer l'humidité relative à 50 % (anode) et 30 % (cathode) lors du cycle n'est pas une bonne stratégie, puisqu'elle entraîne une perte sur la durabilité de l'ordre de 3 %. Doubler le rapport  $\frac{P_{min}}{P_{max}}$  donne le meilleur résultat, entraînant un gain potentiel de 8 % sur la durée de vie de la pile.

## 4.5 Conclusions

Les améliorations apportées au modèle numérique de pile dans le Chapitre 2, ainsi que l'ajout du module de dégradation décrit dans le Chapitre 3, permettent d'exploiter le modèle PS++ dans le cadre de l'application aéronautique définie par Zodiac Aerospace.

Le profil de mission envisagé possède une forte dynamique, quatre paliers représentatifs pouvant en être extraits. Des conditions opératoires relativement humides sont sélectionnées pour le cycle afin de réaliser un cas d'étude.

Dans un premier temps, l'analyse du fonctionnement de la pile lors du cycle est menée en se basant sur le design de pile et les composants utilisés dans la partie expérimentale de ces travaux (cf. Chapitre 3). Puis cette analyse est réitérée avec un nouveau design et d'autres composants, issus du partenariat entre Zodiac Aerospace et le CEA. Dans les deux cas, on assiste à la formation d'eau liquide à la surface de la cellule. Il y a alors compétition entre d'une part les gains en matière de durabilité représentés par un jeu de conditions favorisant la bonne hydratation de la pile, et d'autre part les pertes incarnées par l'omniprésence de l'eau liquide pouvant accélérer certaines dégradations (corrosion notamment). Il convient toutefois de noter que la prise en compte de l'écoulement diphasique dans le modèle est perfectible. Les valeurs des quantités d'eau liquide formées sont donc à relativiser.

Les simulations du cycle avec les deux géométries de plaques bipolaires ont été menées. Celles-ci montrent que le profil de mission n'est pas adapté pour la géométrie serpentins, pour laquelle la fin de vie de la pile est atteinte dès la période 200 - 400 heures. En revanche, la nouvelle géométrie permet d'obtenir des taux de perte de tension relativement faibles en 5000 heures de fonctionnement équivalent simulé. Si l'on ne considère pas le cas d'un défaut initial d'un AME du stack, la perte de surface active seule ne suffit pas à provoquer l'arrêt du test *a priori*. L'objectif de 15000 heures devrait ainsi pouvoir être atteint. Néanmoins, l'hypothèse de la linéarité de l'évolution des mécanismes de dégradation par tranches de 1000 heures peut masquer un phénomène d'accélération de la perte de surface active à partir d'un certain seuil. Les temps de simulation conséquents dus à la dynamique forte du cycle ne permettent pas de simuler le cycle de manière continue pour vérifier la validité de cette hypothèse. D'autre part, l'application du module de dégradation ajusté sur la géométrie serpentins pour l'étude du vieillissement avec la nouvelle géométrie constitue une hypothèse de la démarche. Un test de durabilité d'au moins 2000 heures avec cette nouvelle géométrie serait nécessaire pour vérifier la pertinence des lois de dégradation dans ce nouveau cadre.

Enfin, différentes stratégies d'optimisation de la durabilité de la pile sont introduites. Celles-ci n'ont pas toutes le même degré de facilité d'implémentation sur le système réel. En particulier, l'effet d'une rampe de trois secondes pour changer de niveau de puissance (*Stratégie n°1*), l'effet d'une diminution de l'humidité relative (*Stratégie n°2*), ainsi que l'effet d'un doublement du rapport  $\frac{P_{min}}{P_{max}}$  (*Stratégie n°3*) sont examinés. Le changement de dynamique du cycle avec l'introduction d'une rampe n'influe que très peu sur le gain de durabilité (1 %). La diminution des humidités relatives en entrée de pile à 50 % (anode) et 30 % (cathode) provoque une diminution de la durée de vie attendue, de l'ordre de 3 %. Ces nouvelles conditions opératoires diminuent certes la quantité d'eau liquide du cœur de pile, mais dégradent les performances. La membrane est également plus susceptible de se dégrader avec ces nouvelles conditions. Le changement de conditions opératoires doit donc faire l'objet d'un compromis entre les performances de la pile et les mécanismes de dégradation du cœur de pile. D'autre part, l'augmentation du rapport  $\frac{P_{min}}{P_{max}}$  contribue à une augmentation potentielle de 8 % de la durée de vie de la pile. Cette stratégie permet en effet d'éviter les courants faibles ou élevés pour la pile, pour lesquels les dégradations sont favorisées. Cependant, cette solution représente la plus délicate à mettre en œuvre car elle implique des changements conséquents tant au niveau de l'équipementier que de l'avionneur. Des compromis doivent alors être effectués pour sélectionner la meilleure stratégie.



# Conclusion générale

La pile à combustible est un dispositif prometteur pour adresser les problématiques énergétiques de notre siècle. Elle dispose d'un bon rendement et ne génère aucune pollution liée à la conversion électrochimique de l'énergie contenue dans l'hydrogène. De plus, la pile à combustible fait partie intégrante d'une avenir possible où l'hydrogène serait considéré en tant que vecteur énergétique. En effet, avec une installation «Power-to-Gas», la pile à combustible produirait de l'électricité à partir d'hydrogène aux heures de pointe de la consommation énergétique, puis un électrolyseur permettrait de former de l'hydrogène à partir de l'excès d'électricité non utilisée sur le réseau durant les heures creuses. L'atout principal d'une telle installation est d'offrir une solution pertinente pour pouvoir stocker l'énergie, problème majeur du vecteur électricité.

Le domaine aéronautique en particulier s'oriente vers l'uniformisation des différents actionneurs de l'avion, permettant de remplacer progressivement les circuits hydrauliques et pneumatiques à bord par des circuits électriques. Cette orientation est motivée par les gains potentiels sur les coûts et les émissions polluantes. Dans ce cadre de l'électrification de l'avion, la pile à combustible devient alors une source d'énergie alternative embarquée potentiellement intéressante pour les avionneurs, permettant de répondre en partie aux besoins énergétiques élevés d'un avion de ligne. Depuis le début des années 2000, plusieurs projets ont déjà abouti avec succès à l'utilisation de piles à combustible pour des engins volants (drones, avions monoplace ou biplace, avions de ligne). Cette technologie est progressivement introduite pour l'alimentation d'auxiliaires à bord d'avions de ligne en tant que première étape d'un développement à plus long terme. Parmi les axes d'optimisation de la pile, l'amélioration des durées de vie en fonctionnement dynamique embarqué est fondamentale.

L'étude proposée dans ce manuscrit est dédiée au vieillissement de la pile à combustible de type PEM en conditions aéronautiques. Elle se positionne dans une orientation globale de la recherche sur les piles dédiée à la compréhension et à l'endiguement des dégradations se produisant lors de son fonctionnement.

Les mécanismes de dégradation étant complexes et inter-dépendants, l'étude du vieillissement n'est pas chose aisée. Selon le design de pile à combustible, les conditions locales du cœur de pile peuvent être très hétérogènes. Les approches par essais expérimentaux et par modélisation comportent toutes deux des avantages et des inconvénients. Seul un couplage de ces approches permet de tendre vers une compréhension poussée des différents mécanismes de dégradation. Les principaux moyens mis en œuvre et outils développés dans ces travaux sont synthétisés ci-dessous.

## Moyens mis en œuvre et outils développés

### – *Développement d'un modèle numérique de pile à combustible.*

Un modèle de pile multi-physique existant au CEA est repris dans cette étude et développé pour prendre en compte des mécanismes de dégradation. Une description physique de la pile à combustible est réalisée dans ce modèle, avec la prise en compte des réactions électrochimiques, des mécanismes de diffusion de l'eau et des gaz à l'échelle microscopique dans la pile, ainsi que de la thermique. Des améliorations y sont apportées, afin de mieux représenter la géométrie en serpentins

des plaques distributrices de gaz utilisées pour les essais. Un travail sur le circuit de refroidissement permet en outre d'affiner la distribution de température à la surface de la cellule. Deux approches différentes sont ensuite explorées pour modéliser le vieillissement, l'une basée sur des équations physiques de l'électrochimie (« Bottom-Up ») et l'autre sur des lois empiriques (« Top-Down »). Le choix final met l'accent sur l'approche «Bottom-Up», avec laquelle sont implémentés un mécanisme de perte de surface active et un mécanisme de diminution d'épaisseur de la membrane.

– *Réalisation de deux essais de durabilité de 2000 heures chacun.*

Afin de valider le modèle et de tendre vers son caractère prédictif, deux essais de durabilité sont réalisés dans des conditions proches de l'application aéronautique finale. Le régime de fonctionnement utilisé dissocie ces deux tests, le premier étant effectué en conditions stabilisées (courant constant) et le second en conditions dynamiques (cycles de courant). Les méthodes usuelles de caractérisations électrochimiques (voltampérométrie linéaire, voltampérométrie cyclique), permettent de statuer sur l'influence de ces deux régimes de fonctionnement sur le courant de perméation et la perte de surface active. D'autre part, les tests sont effectués avec l'ajout d'une carte électronique insérée en milieu de stack, ce qui permet d'obtenir des mesures locales de densité de courant et de température. La connaissance des répartitions de ces grandeurs locales est un outil précieux pour valider les distributions simulées par le modèle. Enfin, des analyses *post-mortem* sont mises en œuvre à la fin de chacun des tests pour caractériser localement les phénomènes de vieillissement. Parmi les différentes techniques existantes, sont effectuées des observations par caméra thermique, des mesures par voltampérométrie cyclique en mini-pile, des observations par microscopie électronique (MEB et MET) ainsi qu'une analyse dispersive en énergie de certains échantillons (EDX).

L'ensemble de ces moyens et outils utilisés au cours de la thèse permettent d'obtenir un certain nombre de résultats, résumés ci-dessous.

### **Principaux résultats obtenus**

- Deux mécanismes de dégradation principaux interviennent en régimes stabilisé et dynamique : une perte de surface active et une dégradation de la membrane. Ces deux mécanismes se comportent de façons différentes en fonction des conditions et régimes employés. La perte de surface active n'est pas pénalisante pour le fonctionnement de la pile, bien qu'elle puisse occasionner une diminution de performances non négligeable en début de vie. A terme, la durée de vie est davantage définie par le percement de membranes de certaines cellules défectueuses du stack, ce qui provoque une chute de tension globale. L'apparition de ces défauts semble aléatoire et est sans doute en lien avec la dispersion initiale de la fabrication des AME.
- La perte de surface active est régie par les mécanismes de dissolution du platine et du cobalt, les modifications de la structure du catalyseur et la maturation d'Ostwald. Cette perte est relativement homogène à la surface de l'AME, mais possède une localisation privilégiée proche de la sortie air avec la géométrie serpentins. Ceci est majoritairement dû à la teneur en eau plus importante de cette zone, qui accélère les dissolutions.

- La dégradation de la membrane peut être liée à une attaque chimique du ionomère qui diminue son épaisseur, à une compression mécanique hétérogène ou encore à des cycles hydriques importants. Contrairement à la perte de surface active, ce mécanisme est très localisé sur certaines zones de l'AME. Avec la géométrie utilisée, la dégradation de la membrane se concentre dans la zone proche de la sortie hydrogène. Le flux d'eau inter-électrodes élevé à cet endroit et les fractions molaires élevées en réactifs favorisant la perméation sont des causes de cette dégradation. La présence d'eau liquide mal évacuée, entraînant la corrosion des plaques bipolaires et par suite la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux libres attaquant chimiquement la membrane, est une autre cause s'ajoutant probablement à la précédente.
- Le modèle de pile exploité dans cette étude, grâce aux améliorations apportées sur la géométrie simulée, est capable de restituer correctement le changement de conditions opératoires imposées par le système sur les distributions locales. En conditions asséchantes (dans le cas de la géométrie serpentins et d'une alimentation des gaz en flux croisés), la densité de courant se concentre préférentiellement en sortie air. Cette distribution est principalement imposée par les températures et humidités locales. A l'inverse en conditions très humides, la densité de courant est localisée majoritairement en entrée air. Cette distribution est alors dictée par la répartition de la fraction molaire d'oxygène à la surface de l'AME.
- Le module de dégradation physique implémenté dans le modèle développé permet de retrouver les pertes de performances constatées expérimentalement ainsi que l'évolution dans le temps des distributions de la densité de courant locale. Il permet d'aider à la compréhension des différents mécanismes locaux.
- Bien que l'approche empirique pour la prise en compte du vieillissement dans le modèle n'ait pas été retenue, celle-ci permet d'obtenir des résultats intéressants. En particulier, le modèle est capable de retrouver les pertes de performances mesurées expérimentalement en faisant varier uniquement deux coefficients de la réponse électrochimique semi-empirique du modèle. De plus, dans le cas du test en régime stabilisé, les évolutions obtenues pour ces deux coefficients permettent de déduire un profil de perte de surface active cohérent avec les mesures expérimentales. Ce résultat signifie que, mis à part la présence de cellules défectueuses entraînant l'arrêt de fonctionnement, une perte de surface active équivalente mêlant sans distinction plusieurs mécanismes (changement de structure du catalyseur par corrosion du carbone, coalescence de particules, ou dégradation du ionomère par exemple) suffit à reproduire correctement le vieillissement de la pile à combustible.
- L'exploitation du modèle pour simuler le profil de mission défini par l'industriel Zodiac Aerospace permet de prédire le comportement de la pile à combustible. Un jeu de conditions de fonctionnement a été choisi comme cas d'étude. Ces conditions impliquent notamment la présence d'eau liquide dans le cœur de pile lors du cycle, pouvant nuire à terme sur sa durée de vie. D'autre part, le profil de mission est simulé pour deux designs différents de la pile à combustible. La géométrie avec canaux en serpentins, sur laquelle sont basés les essais menés dans ces travaux, montre l'impossibilité de satisfaire la demande lors du passage à forte puissance dès la période 200 - 400 heures. La nouvelle géométrie, dont les canaux peuvent être

assimilés à des canaux droits, permet d'obtenir une durée de vie estimée supérieure à l'objectif de 15000 heures de fonctionnement. Toutefois, ces estimations de durée de vie demeurent qualitatives et sont à considérer avec précautions. La validité des prédictions du modèle avec ce second design n'a en effet pas pu être vérifiée.

- Différentes stratégies d'optimisation sont proposées et testées numériquement pour évaluer leur effet sur la durabilité de la pile avec le profil étudié. Ces stratégies sont classées selon leur impact sur l'architecture du système pile. Elles peuvent être applicables sans changement majeur (pente des rampes pour les appels de puissance), avec modification de conditions opératoires (augmentation de la stœchiométrie cathodique, optimisation de l'humidité relative en entrée de pile), ou encore avec modification du profil de mission (augmentation du rapport  $P_{min} / P_{max}$ ). Parmi les stratégies testées, celle donnant le meilleur résultat consiste à doubler le rapport de la puissance minimale sur la puissance maximale (gain de 8 % sur la durabilité). Cependant, cette stratégie est une des plus délicates à mettre en œuvre vis-à-vis de l'avionneur. Des compromis doivent donc être effectués.

Ces travaux, loin de clore la thématique du vieillissement de la pile à combustible, ouvrent la voie à d'autres études pour compléter les résultats obtenus. Ces perspectives sont listées ci-dessous.

### Perspectives

- Les durées de vie estimées par le modèle pour le profil de mission défini par Zodiac Aerospace et avec des conditions issues d'un cas d'étude ont été extrapolées à partir des mécanismes de dégradation ajustés sur la géométrie serpentins. Or, le comportement de ces mécanismes ainsi que les répartitions des conditions locales à la surface des cellules peuvent varier sur la nouvelle géométrie développée en parallèle de cette étude. Un test de vieillissement avec ce nouveau design devrait donc être mené, pour augmenter la fiabilité du modèle. Une analyse de la reproductibilité du comportement des mécanismes de dégradation observés lors des deux essais expérimentaux de ces travaux devrait également être effectuée. Cette opération permettrait entre autres de confirmer les différences d'évolution de la surface active constatées suivant un régime stabilisé ou dynamique.
- Bien que le module de dégradation construit dans le modèle permette de retrouver en grande partie les performances expérimentales, l'ajout de mécanismes supplémentaires (dégradation de la GDL, corrosion du carbone, maturation d'Ostwald, etc.) apporterait une meilleure précision et permettrait d'étendre l'analyse effectuée ici. En particulier, une étude approfondie serait nécessaire pour mettre au point un modèle statistique de rupture de membrane, basé sur le lien avec des défauts initiaux de fabrication pouvant exister sur les AME. De même, étudier d'autres régimes de fonctionnement (régime prolongé à l'OCV, régime avec de nombreux arrêts / démarrages) en lien avec les nouveaux mécanismes de dégradation ajoutés compléterait l'analyse.
- Le maillage utilisé dans le modèle et l'approche adoptée impliquent de n'avoir qu'une vision moyennée des phénomènes et de leurs répartitions dans la pile. La notion de canaux équivalents et la non prise en compte des effets dents / canal contribuent à l'approximation réalisée. Des modèles plus détaillés et fidèles à la géométrie exacte

employée pourraient être mis en œuvre sur des zones spécifiques où certains mécanismes de dégradation sont exacerbés, détectées en amont par une simulation à l'échelle globale de la cellule.

- A plus long terme, une campagne d'essais sur différents designs de pile et pour des conditions opératoires variées devrait être menée afin de valider la corrélation existant entre la diminution de performances et la perte d'une surface active équivalente. De même, le travail sur les stratégies d'optimisation introduites dans cette étude (Chapitre 4) mériterait d'être poursuivi afin d'élargir l'éventail de solutions permettant d'augmenter la durée de vie de la pile. Les stratégies estimées comme étant les plus pertinentes devraient ensuite être implémentées sur un système réel. Cette opération permettrait de juger les gains potentiels sur la durabilité du système estimés par le modèle, afin d'augmenter sa fiabilité.

## Bibliographie

- [1] IEA, World Energy Outlook 2013, International Energy Agency, 2013. 5, 6
- [2] P. Flynn, et al., Meeting the Energy Needs of Future Warriors, Tech. Rep., Committee on Soldier Power/Energy Systems, Board on Army Science and Technology, National Research Council of the National Academies, Ed. The National Academies Press, 2004. 5, 10
- [3] M. Masiol, R. Harrison, Aircraft engine exhaust emissions and other airport-related contributions to ambient air pollution : A review, Atmospheric Environment 95 (2014) 409–455. 5, 6
- [4] J. Penner, D. Lister, D. Griggs, D. Dokken, M. McFarland, Aviation and the Global Atmosphere, A Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Cambridge University Press, 1999. 5
- [5] V. Pham, J. Tang, H. A. S. Alam, C. Lokan, Aviation emission inventory development and analysis, Environmental Modelling & Software 25 (2010) 1738–1753. 5
- [6] P. Busquin, P. Arguelles, J. Lumsden, M. Bischoff, European Aeronautics : a vision for 2020, Tech. Rep., European advisory council ACARE, URL [http://www.acare4europe.org/sites/acare4europe.org/files/document/Vision%202020\\_0.pdf](http://www.acare4europe.org/sites/acare4europe.org/files/document/Vision%202020_0.pdf), 2001. 5
- [7] P. Hartman, ACARE - Addressing New Horizons in Aviation, Tech. Rep., European advisory council ACARE, URL <http://www.acare4europe.com/sites/acare4europe.org/files/document/Brochure%20ACARE.PDF>, 2013.
- [8] W. Graham, C. Hall, M. V. Morales, The potential of future aircraft technology for noise and pollutant emissions reduction, Transport Policy 34 (2014) 36–51. 5, 6
- [9] R. Guo, Y. Zhang, Q. Wang, Comparison of emerging ground propulsion systems for electrified aircraft taxi operations, Transportation Research Part C 44 (2014) 98–109.
- [10] J. Hospodka, Cost-benefit analysis of electric taxi systems for aircraft, Journal of Air Transport Management 39 (2014) 81–88. 6
- [11] IEA, CO2 emissions from Fuel Combustion, Highlights 2014, International Energy Agency, 2014. 6
- [12] OCDE, Transport Greenhouse Gas Emissions – Country data, International Forum on Transport, 2010. 7
- [13] J. Pratt, L. Klebanoff, K. Munoz-Ramos, A. Akhil, D. Curgus, B. Schenkman, Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Electrical Power Generation On-Board Commercial Airplanes, Tech. Rep., Sandia National Laboratories, 2011. 7, 20, 24, 25
- [14] A. Gohardani, G. Doulgeris, R. Singh, Challenges of future aircraft propulsion : A review of distributed propulsion technology and its potential application for the all electric commercial aircraft, Progress in Aerospace Sciences 47 (2011) 369–391. 7, 23

- [15] A. Abdel-Hafez, Recent Advances in Aircraft Technology, InTech, chapitre 13 : Power Generation and Distribution System for a More Electric Aircraft - A Review, 2012.
- [16] T. Dever, K. Duffy, A. Provenza, P. L. Loyselle, B. Choi, C. Morrison, A. Lowe, Assessment of Technologies for Noncryogenic Hybrid Electric Propulsion, Tech. Rep., NASA - STI program, Glenn Research Center, Cleveland, Ohio (USA), 2015. [7](#)
- [17] R. Peters, R. Samsun, Evaluation of multifunctional fuel cell systems in aviation using a multistep process analysis methodology, Applied Energy 111 (2013) 46–63. [8](#), [17](#), [20](#), [27](#)
- [18] K. Rajashekara, J. Grieve, D. Dagget, Hybrid fuel cell power in aircraft, IEEE Industrial Applications Magazine (2008) 54–60. [8](#)
- [19] D. Rutherford, M. Zeinali, Efficiency Trends for New Commercial Jet Aircraft, 1960 to 2008, Tech. Rep., ICCT, 2009, Revised 20 April 2011. [9](#)
- [20] D. Papageorgopoulos, Fuel Cells Sub-Program Overview, Tech. Rep., DoE, 2014. [9](#)
- [21] S. Eelman, I. D. P. y de Poza, T. Krieg, Fuel Cell APU's in commercial aircraft - An assessment of SOFC and PEMFC concepts, 24th International Congress of the aeronautical sciences . [12](#), [20](#)
- [22] K. Sedghisigarchi, A. Feliachi, Smart Power Grids 2011, chap. Chapter 20 - Modeling and Control of Fuel Cells as Distributed Generators in Smart Grids, Springer, 625–653, 2011. [12](#)
- [23] Fuel Cell Technical Team Roadmap, Tech. Rep., U.S. DRIVE Partnership, 2013. [12](#), [27](#)
- [24] J. Li, M. Pan, H. Tang, Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, Royal Society of Chemistry 4 (2014) 3944–3965. [12](#)
- [25] M. Gerard, Etude des interactions pile/systeme en vue de l'optimisation d'un generateur pile à combustible : Interactions coeur de pile/ compresseur ; - Interactions coeur de pile/ convertisseur, Ph.D. thesis, Universite de Franche-Comté, 2010. [14](#), [17](#), [39](#), [48](#), [60](#), [68](#)
- [26] M. Keim, J. Kallo, K. Friedrich, C. Werner, M. Saballus, F. Gores, Multifunctional fuel cell system in an aircraft environment : An investigation focusing on fuel tank inerting and water generation, Aerospace Science and Technology 29 (2013) 330–338. [20](#), [25](#)
- [27] G. Renouard-Vallet, M. Saballus, P. Schumann, J. Kallo, K. A. Friedrich, H. Müller-Steinhagen, Fuel cells for civil aircraft application : On-board production of power, water and inert gas, Chemical Engineering Research and Design 90 (2012) 3–10. [20](#), [24](#), [25](#)
- [28] T. Bradley, B. Moffitt, D. Mavris, D. Parekh, Development and experimental characterization of a fuel cell powered aircraft, Journal of Power Sources 171 (2007) 793–801. [22](#)

- [29] O. González-Espasandín, T. Leo, E. Navarro-Arévalo, Fuel Cells : A Real Option for Unmanned Aerial Vehicles Propulsion, *The Scientific World Journal* . 22
- [30] N. Lapeña-Rey, J. Mosquera, E. Bataller, F. Ortí, First Fuel-Cell Manned Aircraft, *Journal of Aircraft* 47 (6) (2010) 1825–1835. 23
- [31] R. Voit-Nitschmann, L. Schumann, S. Geinitz, Hydrogenius - Flying with a Fuel Cell, in : *EWADE 2009, Sevilla, May 14th 2009*. 23
- [32] G. Romeo, F. Borello, G. Correa, E. Cestino, ENFICA-FC : Design of transport aircraft powered by fuel cell & flight test of zero emission 2-seater aircraft powered by fuel cells fueled by hydrogen, *International Journal Of Hydrogen Energy* 38 (2013) 469–479. 23
- [33] K. Haraldsson, P. Alvfors, Effects of ambient conditions on fuel cell vehicle performance, *Journal of Power Sources* 145 (2005) 298–306. 24
- [34] A. Eid, H. El-Kishky, M. Abdel-Salam, T. El-Mohandes, Modeling and Characterization of an Aircraft Electric Power System with a Fuel Cell-Equipped APU Paralleled at Main AC Bus, *IEEE* . 24
- [35] A. Nishizawa, J. Kallo, O. Garrot, J. Weiss-Ungethüm, Fuel cell and Li-ion battery direct hybridization system for aircraft applications, *Journal of Power Sources* 222 (2013) 294–300. 24
- [36] A. Lücken, M. Schultze, J. Horn, D. Schulz, Analysis of different Methods to Improve the Fuel Cell Dynamics for Modern Aircraft Applications, 46th International Universities' Power Engineering Conference, Germany .
- [37] J. Brombach, A. Lücken, D. Schulz, Extended Power Delivery with Fuel Cell Systems, *IEEE* 10. 24
- [38] J. Oliver, P. Zumel, M. Sanz, High level decision methodology for the selection of a fuel cell based power distribution architecture for an aircraft application, in : *IEEE Energy Conversion Congress and Exposition, San Jose, 2009*. 24
- [39] P. Thounthong, S. Rael, B. Davat, Energy management of fuel cell/battery/supercapacitor hybrid power source for vehicle applications, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 376–385. 24
- [40] Y. Zhan, Y. Guo, Z. Guo, Intelligent comprehensive control to prevent performance degradation of PEM fuel cell, in : *International Conference on Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices (ASEMD)*, 196–199, 2011.
- [41] J. Corcau, L. Dinca, On using PEMFC for Electrical Power Generation on More Electric Aircraft, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 62 (2012) 246–249. 24
- [42] S. Begot, F. Harel, D. Candusso, X. François, M.-C. Pera, S. Yde-Andersen, Fuel cell climatic tests designed for new configured aircraft application, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 1522–1535. 24
- [43] T. Horde, P. Achard, R. Metkemeijer, PEMFC application for aviation : Experimental and numerical study of sensitivity to altitude, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (14) (2012) 10818 – 10829. 24

- [44] C. Werner, L. Busemeyer, J. Kallo, The impact of operating parameters and system architecture on the water management of a multifunctional PEMFC system, *International Journal of Hydrogen Energy* (2015) 1–9. [25](#)
- [45] K. Friedrich, J. Kallo, J. Schirmer, G. Schmitthals, Fuel Cell Systems for Aircraft Application, *ECS Transactions* 25 (2009) 193–202. [25](#)
- [46] F. A. de Bruijn, V. a. T. Dam, G. J. M. Janssen, Review : Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components, *Fuel Cells* 8 (1) (2008) 3–22, ISSN 1615-6854. [27](#), [28](#), [82](#), [84](#)
- [47] J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, A review of PEM fuel cell durability : Degradation mechanisms and mitigation strategies, *Journal of Power Sources* 184 (1) (2008) 104 – 119, ISSN 0378-7753. [37](#), [82](#)
- [48] N.Yousfi-Steiner, Ph.Mocoteguy, D.Candusso, D.Hissel, A review on PEM voltage degradation associated with water management : Impacts, influent factors and characterization, *Journal of Power Sources* 183 (2008) 260–274. [27](#), [28](#)
- [49] C. Robin, M. Gerard, A. Franco, P. Schott, Multi-scale coupling between two dynamical models for PEMFC aging prediction, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (11) (2013) 4675 – 4688, ISSN 0360-3199. [27](#), [29](#), [48](#), [114](#)
- [50] A. Franco, Chapter 11 - Modelling and analysis of degradation phenomena in polymer electrolyte membrane fuel cells, in : C. Hartnig, C. Roth (Eds.), *Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology*, vol. 1 of *Woodhead Publishing Series in Energy*, Woodhead Publishing, ISBN 978-1-84569-773-0, 291 – 367, 2012. [28](#), [29](#), [30](#), [85](#), [114](#)
- [51] B. Wahdame, D. Candusso, X. François, F. Harel, M.-C. Pera, D. Hissel, J.-M. Kauffmann, Comparison between two PEM fuel cell durability tests performed at constant current and under solicitations linked to transport mission profile, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 4523–4536. [28](#)
- [52] D. Liu, S. Case, Durability study of proton exchange membrane fuel cells under dynamic testing conditions with cyclic current profile, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 521–531. [28](#)
- [53] P. Pei, Q. Chang, T. Tang, A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (14) (2008) 3829 – 3836, ISSN 0360-3199, tMS07 : Symposium on Materials in Clean Power Systems. [29](#), [30](#), [86](#)
- [54] P. Pei, H. Chen, Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications : A review, *Applied Energy* 125 (2014) 60–75. [30](#)
- [55] T. Matsuura, J. Chen, J. Siegel, A. Stefanopoulou, Degradation phenomena in PEM fuel cell with dead-ended anode, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (26) (2013) 11346 – 11356, ISSN 0360-3199. [36](#)
- [56] J. Yu, Z. Jiang, M. Hou, D. Liang, Y. Xiao, M. Dou, Z. Shao, B. Yi, Analysis of the behavior and degradation in proton exchange membrane fuel cells with a dead-ended anode, *Journal of Power Sources* 246 (2014) 90–94. [36](#)

- [57] F. Nandjou, J.-P. Poirot-Crouvezier, M. Chandesris, Y. Bultel, A physic-based model to predict the local current and temperature in PEMFCs at the cell scale, in : Proceedings for the 6th international conference on Fundamentals and Development of Fuel Cells, in Toulouse (France), 2015. [36](#), [44](#), [62](#), [64](#)
- [58] P. C. Ghosh, T. Wuster, H. Dohle, N. Kimiaie, J. Mergel, D. Stolten, Analysis of Single PEM Fuel Cell Performances Based on Current Density Distribution Measurement, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 3 (2006) 351. [37](#), [77](#)
- [59] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, J. Andre, E. Rossinot, Heterogeneities of Aging within a PEMFC MEA, *Fuel Cells* 12 (2) (2012) 188–198. [37](#), [87](#), [XV](#)
- [60] R. Coulon, Modélisation de la dégradation chimique de membranes dans les piles à combustible à membrane électrolyte polymère., Ph.D. thesis, Université de Grenoble, 2012. [37](#), [82](#), [XI](#)
- [61] X. Huang, R. Solasi, Y. Zou, M. Feshler, K. Reifsnider, D. Condit, S. Burlatky, T. Madden, Mechanical Endurance of Polymer Electrolyte Membrane and PEM Fuel Cell Durability, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics* 44 (2006) 2346–2357. [37](#)
- [62] A. Collier, H. Wang, X. Yuan, J. Zhang, D. Wilkinson, Degradation of polymer electrolyte membranes, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (13) (2006) 1838 – 1854, ISSN 0360-3199.
- [63] K. Panha, M. Fowler, X.-Z. Yuan, H. Wang, Accelerated durability testing via reactants relative humidity cycling on PEM fuel cells, *Applied Energy* 93 (2012) 90–97. [37](#), [91](#)
- [64] L. Perez, L. Brandao, J. Sousa, A. Mendes, Segmented polymer electrolyte membrane fuel cells - A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (1) (2011) 169 – 185, ISSN 1364-0321. [38](#)
- [65] S. Cleghorn, C. Derouin, M. Wilson, S. Gottesfeld, A printed circuit board approach to measuring current distribution in a fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 663–672. [38](#)
- [66] T. Mennola, M. Noponen, M. Aronniemi, T. Hottinen, M. Mikkola, O. Himanen, P. Lund, Mass transport in the cathode of a free-breathing polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 979–987. [38](#)
- [67] D. Brett, S. Atkins, N. Brandon, N. Vasileiadis, V. Vesovic, A. Kucernak, Membrane resistance and current distribution measurements under various operating conditions in a polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 2–13. [38](#)
- [68] G. Maranzana, O. Lottin, T. Colinarta, S. Chupin, S. Didierjean, A multi-instrumented polymer exchange membrane fuel cell : Observation of the in-plane non-homogeneities, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 748–754. [38](#), [42](#)
- [69] J. Hwnag, W. Chang, R. Peng, P. Chen, A. Su, Experimental and numerical studies of local current mapping on a PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (20) (2008) 5718–5727, ISSN 0360-3199. [38](#)

- [70] I. Alaefour, G. Karimi, K. Jiao, X. Li, Measurement of current distribution in a proton exchange membrane fuel cell with various flow arrangements : A parametric study, *Applied Energy* 93 (2012) 80–89, ISSN 0306-2619. [38](#)
- [71] T. V. Reshetenko, G. Bender, K. Bethune, R. Rocheleau, A segmented cell approach for studying the effects of serpentine flow field parameters on PEMFC current distribution, *Electrochimica Acta* 88 (2013) 571–579, ISSN 0013-4686. [38](#), [41](#)
- [72] M. Schulze, E. Gulzow, S. Schonbauer, T. Knori, R. Reissner, Segmented cells as tool for development of fuel cells and error prevention/prediagnostic in fuel cell stacks, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 19–27. [39](#), [40](#), [41](#)
- [73] W. Tang, R. Lin, Y. Weng, J. Zhang, J. Ma, The effects of operating temperature on current density distribution and impedance spectroscopy by segmented fuel cell, *International Journal Of Hydrogen Energy* 38 (2013) 10985–10991. [39](#)
- [74] R. Lin, Y. Weng, X. Lin, F. Xiong, Rapid cold start of proton exchange membrane fuel cells by the printed circuit board technology, *International Journal Of Hydrogen Energy* 39 (2014) 18369–18378. [39](#)
- [75] K.-H. Hauer, R. Potthast, T. Wuster, D. Stolten, Magnetotomography—a new method for analysing fuel cell performance and quality, *Journal of Power Sources* 143 (2005) 67–74. [39](#)
- [76] M. LeNy, O. Chadebec, G. Cauffet, J.-M. Dedulle, Y. Bultel, S. Rosini, Y. Fourneron, P. Kuo-Peng, Current Distribution Identification in Fuel Cell Stacks From External Magnetic Field Measurements, *IEEE Transactions on Magnetics* 49 (2013) 1925–1928. [39](#)
- [77] D. Candusso, J.-P. Poirot-Crouvezier, B. Bador, E. Rulliere, R. Soulier, J. Voyant, Determination of current density distribution in proton exchange membrane fuel cells, *The European Physical Journal - Applied Physics* 25 (01) (2004) 67–74. [39](#)
- [78] M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel, M.-C. Pera, Oxygen starvation analysis during air feeding faults in PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 12295–12307. [39](#), [48](#), [60](#)
- [79] J. Stumper, S. Campbell, D. Wilkinson, M. Johnson, M. Davis, In-situ methods for the determination of current distributions in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta* 43 (24) (1998) 3773–3783. [39](#)
- [80] H. Sun, G. Zhang, L.-J. Guo, H. Liu, A novel technique for measuring current distributions in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 326–332. [39](#)
- [81] H. Sun, G. Zhang, L. Guo, H. Liu, A Study of dynamic characteristics of PEM fuel cells by measuring local currents, *International Journal Of Hydrogen Energy* 34 (2009) 5529–5536. [40](#)
- [82] M. Geske, M. Heuer, G. Heideck, Z. Styczynski, Current Density Distribution Mapping in PEM Fuel Cells as An Instrument for Operational Measurements, *Energies* 3 (2010) 770–783. [40](#)
- [83] S++ Simulation Services, [www.splusplus.com](http://www.splusplus.com), consulté plusieurs fois en 2013, 2014, 2015. [40](#)

- [84] C. Fink, N. Fouquet, Three-dimensional simulation of polymer electrolyte membrane fuel cells with experimental validation, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10820–10831. [40](#), [47](#), [74](#)
- [85] J. Lobato, P. Canizares, M. Rodrigo, F. Pinar, E. Mena, D. Ubeda, Three-dimensional model of a 50 cm<sup>2</sup> high temperature PEM fuel cell. Study of the flow channel geometry influence, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5510–5520. [40](#), [47](#)
- [86] J. Lobato, P. Canizares, M. Rodrigo, F. Pinar, D. Ubeda, Study of flow channel geometry using current distribution measurement in a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 4209–4217. [40](#)
- [87] L. Jabbour, C. Robin, F. Nandjou, R. Vincent, F. Micoud, J.-P. Poirot-Crouvezier, J. d'Arbigny, M. Gerard, Feasibility of in-plane GDL structuration : impact on current density distribution in large-area Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of Power Sources* 299 (2015) 380–390. [40](#), [77](#)
- [88] M. LeNy, Diagnostic non invasif de piles a combustible par mesure du champ magnetique proche, Ph.D. thesis, Electric power, Universite de Grenoble, 2012. [41](#)
- [89] G. Hinds, M. Stevens, J. Wilkinson, M. de Podesta, S. Bell, Novel in situ measurements of relative humidity in a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources* 186 (2009) 52–57. [41](#)
- [90] N. David, K. V. Schilling, P. Wild, N. Djilali, In situ measurement of relative humidity in a {PEM} fuel cell using fibre Bragg grating sensors, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (31) (2014) 17638 – 17644, ISSN 0360-3199. [41](#)
- [91] S. Rachidi, Developpement et exploitation d'une micro-instrumentation pour les piles a combustible de type PEMFC, Ph.D. thesis, Université de Poitiers, 2011. [41](#)
- [92] C. Hartnig, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, M. Grunerbel, J. Kaczerowski, J. Banhart, W. Lehnert, Combined neutron radiography and locally resolved current density measurements of operating PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 176 (2008) 452–459. [42](#)
- [93] R. Eckl, R. Grinzinger, W. Lehnert, Current distribution mapping in polymer electrolyte fuel cells - A finite element analysis of measurement uncertainty imposed by lateral currents, *Journal of Power Sources* 154 (2006) 171–179. [44](#)
- [94] S. Chupin, T. Colinart, S. Didierjean, Y. Dube, K. Agbossou, G. Maranzana, O. Lottin, Numerical investigation of the impact of gas and cooling flow configurations on current and water distributions in a polymer membrane fuel cell through a pseudo-two-dimensional diphasic model, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5213–5227. [46](#)
- [95] G. Inoue, T. Yoshimoto, Y. Matsukumaa, M. Minemotoa, H. Itoh, S. Tsurumaki, Numerical analysis of relative humidity distribution in polymer electrolyte fuel cell stack including cooling water, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 81–93. [46](#)
- [96] O. Lottin, B. Antoine, T. Colinart, S. Didierjean, G. Maranzana, C. Moyne, J. Rammousse, Modelling of the operation of Polymer Exchange Membrane Fuel Cells in

- the presence of electrodes flooding, *International Journal of Thermal Sciences* 48 (2009) 133–145. [46](#)
- [97] A. Jamekhorshid, G. Karimi, I. Noshadi, Current distribution and cathode flooding prediction in a PEM fuel cell, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42 (2011) 622–631. [46](#)
- [98] S. Shimpalee, U. Beuscher, J. V. Zee, Investigation of gas diffusion media inside PEMFC using CFD modeling, *Journal of Power Sources* 163 (2006) 480–489. [47](#)
- [99] J.-P. Poirot-Crouvezier, Modélisation dynamique des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans un groupe électrogène à pile à combustible destiné à l'application automobile, Ph.D. thesis, INPG, 2000. [48](#), [118](#)
- [100] P. Schott, P. Baurens, Fuel cell operation characterization using simulation, *Journal of Power Sources* 156 (1) (2006) 85–91. [52](#)
- [101] R. Fonseca, E. Bideaux, M. Gerard, B. Jeanneret, M. Desbois-Renaudin, A. Sari, Control of PEMFC system air group using differential flatness approach : Validation by a dynamic fuel cell system model, *Applied Energy* 113 (0) (2014) 219 – 229, ISSN 0306-2619. [48](#)
- [102] R. Saisset, G. Fontes, C. Turpin, S. Astier, Bond Graph model of a PEM fuel cell, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 100–107. [48](#)
- [103] N. Benchouia, H. Elias, L. Khochemane, B. Mahmah, Bond graph modeling approach development for fuel cell PEMFC systems, *International Journal Of Hydrogen Energy* 39 (2014) 15224–15231. [48](#)
- [104] J. Young, B. Todd, Modelling of multi-component gas flows in capillaries and porous solids, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (25-26) (2005) 5338 – 5353, ISSN 0017-9310. [51](#)
- [105] F. Meier, G. Eigenberger, Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells, *Electrochimica Acta* 49 (11) (2004) 1731–1742. [53](#)
- [106] L. Gerbaux, Modelisation d'une pile a combustible de type hydrogene/air et validation experimentale, Ph.D. thesis, INPG, 1996. [53](#)
- [107] Y. Sone, P. Ekdunge, D. Simonsson, Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (4) (1996) 1254–1259. [54](#)
- [108] M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel, M.-C. Pera, Distribution study of species and current density during oxygen starvation, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 7 (2010) 051010. [55](#), [85](#)
- [109] A. Kulikovskiy, Electrostatic broadening of current-free spots in a fuel cell stack : The mechanism of stack aging ?, *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 1225–1228. [55](#)
- [110] P. Zhou, C. Wu, Numerical study on the compression effect of gas diffusion layer on PEMFC performance, *Journal of Power Sources* 170 (2007) 93–100. [58](#)

- [111] N. Yousfi-Steiner, P. Mocoteguy, D. Candusso, D. Hissel, A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues : Causes, consequences and diagnostic for mitigation, *Journal of Power Sources* 194 (2009) 130–145. [82](#)
- [112] R. Borup, J. Meyers, Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, *Chemical Review* 107 (2007) 3904–3951. [85](#)
- [113] A. Kongkanand, J. Zhang, Z. Liu, Y.-H. Lai, P. Sinha, E. Thompson, R. Makharia, Degradation of PEMFC observed on NSTF electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 161 (6) (2014) F744–F753. [82](#)
- [114] S. Knights, K. Colbow, J. St-Pierre, D. Wilkinson, Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC, *J. Power Sources* 127 (2004) 127–134. [82](#)
- [115] A. Topalov, S. Cherevko, A. Zeradhanin, J. Meier, I. Katsounaros, K. Mayrhofer, Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media, *Chemical Science* 5 (2014) 631–638. [83](#)
- [116] P. Parthasarathy, A. Virkar, Electrochemical Ostwald ripening of Pt and Ag catalysts supported on carbon, *Journal of Power Sources* 234 (2013) 82–90. [83](#)
- [117] A. Franco, M. Gerard, Multiscale Model of Carbon Corrosion in a PEFC : Coupling with Electrocatalysis and Impact on Performance Degradation, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (4) (2008) B367–B384. [84](#), [85](#)
- [118] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, C. Merten, Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes, *Journal of Power Sources* 176 (2008) 444–451.
- [119] S. Dhanushkodi, S. Kundu, M. Fowler, M. Pritzker, Use of mechanistic carbon corrosion model to predict performance loss in Polymer Electrolyte Membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 267 (2014) 171–181. [84](#)
- [120] K. Kangasniemi, D. Condit, T. Jarvi, Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (4) (2004) E125–E132. [84](#)
- [121] J. Pauchet, M. Prat, P. Schott, S. P. Kuttanikkad, Performance loss of proton exchange membrane fuel cell due to hydrophobicity loss in gas diffusion layer : Analysis by multiscale approach combining pore network and performance modelling, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2) (2012) 1628 – 1641, ISSN 0360-3199, <ce :title>10th International Conference on Clean Energy 2010</ce :title>. [85](#)
- [122] L. Guetaz, S. Escribano, O. Sicardy, Study by electron microscopy of proton exchange membrane fuel cell membrane-electrode assembly degradation mechanisms, *Journal of Power Sources* 212 (2012) 169–178. [87](#), [93](#), [117](#)
- [123] W. Liu, M. Crum, Effective testing matrix to study membrane durability in PEM fuel cells, *Gore Fuel cell technologies Presentation*, 2006. [91](#)
- [124] S. Kundu, K. Karan, M. Fowler, L. Simon, B. Peppley, E. Halliop, Influence of microporous layer and operating conditions on the fluoride release rate and degradation of PEMFC membrane electrode assemblies, *Journal of Power Sources* 179 (2008) 693–699.

- [125] T. Ous, C. Arcoumanis, Degradation aspects of water formation and transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cell : A review, *Journal of Power Sources* 240 (2013) 558–582.
- [126] M. Zhao, W. Shi, B. Wu, W. Liu, J. L. et al., Influence of Membrane Thickness on Membrane Degradation and Platinum Agglomeration under Long-term Open Circuit Voltage Conditions, *Electrochimica Acta* 153 (2015) 254–262. [91](#)
- [127] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, L. Guetaz, M. Chatenet, J. Andre, E. Rossinot, Further insights into the durability of Pt 3 Co/C electrocatalysts : Formation of hollow Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 10658–10667. [94](#)
- [128] N. Markovic, H. Gasteiger, P. Ross, Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution, *The Journal of Physical Chemistry* 99 (11) (1995) 3411–3415. [94](#)
- [129] H. Gasteiger, S. Kocha, B. Sompalli, F. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Applied Catalysis B : Environmental* 56 (2005) 9–35.
- [130] S. Chen, W. Sheng, N. Yabuuchi, P. Ferreira, L. Allard, Y. Shao-Horn, Origin of Oxygen Reduction Reaction Activity on Pt<sub>3</sub>Co Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (3) (2009) 1109–1125.
- [131] L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, E. Rossinot, Nanoscale compositional changes and modification of the surface reactivity of Pt<sub>3</sub>Co/C nanoparticles during proton-exchange membrane fuel cell operation, *Electrochimica Acta* 56 (2010) 776–783. [94](#)
- [132] O. Antoine, R. Durand, RRDE study of oxygen reduction on Pt nanoparticles inside Nafion, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 839–844. [109](#)
- [133] V. Sethuraman, J. Weidner, A. Haug, A. Motupally, L. Protsailo, Hydrogen peroxide formation rate in a PEMFC anode and cathode. Effect of humidity and temperature, *Journal of the Electrochemical Society* 155 (1) (2008) B50–B57. [112](#)
- [134] C. Chen, T. Fuller, Modeling of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formation in PEMFCs, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3984–3995.
- [135] L. Gubler, S. Dockheer, H. Koppenal, Radical (HO, H and HOO) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society* 158 (7) (2011) B755–B769. [109](#)
- [136] A. Kulikovskiy, The effect of non-uniform aging of a polymer electrolyte fuel cell on the polarization curve : A modeling study, *Electrochimica Acta* 123 (2014) 542–550. [110](#)
- [137] M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel, M.-C. Pera, N. Zerhouni, Prognostics of PEM fuel cell in a particle filtering framework, *International Journal Of Hydrogen Energy* 39 (2014) 481–494. [110](#)

- [138] M. Jouin, R. Gouriveau, D. Hissel, M.-C. Pera, N. Zerhouni, Prognostics of PEM fuel cells under a combined heat and power profile, in : IFAC - Papers on line, vol. 48, 26–31, 2015. [110](#)
- [139] E. Pohl, M. Maximini, A. Bauschulte, J. vom Schloss, R. Hermanns, Degradation modeling of high temperature proton exchange membrane fuel cells using dual time scale simulation, *Journal of Power Sources* 275 (2015) 777–784. [111](#)
- [140] M. Fowler, W. Mann, J. Amphlett, B. Peppley, P. Roberge, Incorporation of voltage degradation into a generalised steady state electrochemical model for a PEM fuel cell, *Journal of power sources* 106 (2002) 274–283. [111](#), [118](#)
- [141] M. Soltani, S. T. Bathaee, Development of an empirical dynamic model for a Nexa PEM fuel cell power module, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 2492–2500. [111](#)
- [142] M. Chandesris, V. Medeau, N. Guillet, S. Chelghoum, D. Thoby, F. Fouda-Onana, Membrane degradation in {PEM} water electrolyzer : Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (3) (2015) 1353 – 1366, ISSN 0360-3199. [112](#)
- [143] A. LaConti, H. Liu, C. Mittelsteadt, R. McDonald, Polymer electrolyte membrane degradation mechanisms in fuel cells. Findings over the past 30 years and comparison with electrolyzers, *ECS Transactions* 1 (8) (2006) 199–219. [113](#)
- [144] A. Franco, M. Tembely, Transient Multiscale Modeling of Aging Mechanisms in a PEFC Cathode, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (7) (2007) B712–B723. [114](#)
- [145] A. Franco, S. Passot, P. Fugier, C. Anglade, E. Billy, L. Guetaz, N. Guillet, E. D. Vito, S. Mailley, Pt/C Catalysts Degradation in PEFC Environments : Mechanistic Insights, *Journal of the Electrochemical Society* 156 (3) (2009) B410–B424.
- [146] K. Malek, A. Franco, Microstructure-Based Modeling of Aging Mechanisms in Catalyst Layers of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry B* 115 (25) (2011) 8088–8101. [114](#)
- [147] C. Wieser, A. Helmbold, E. Gulzow, A new technique for two-dimensional current distribution measurements in electrochemical cells, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 803–807. [I](#)
- [148] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, vol. Second Edition, Wiley International Edition, 2007. [XI](#)
- [149] H. Sadeghifar, N. Djilali, M. Bahrami, Effect of Polytetrafluoroethylene (PTFE) and micro porous layer (MPL) on thermal conductivity of fuel cell gas diffusion layers : Modeling and experiments, *Journal of Power Sources* 248 (0) (2014) 632 – 641, ISSN 0378-7753. [XII](#)
- [150] D. Armand, J. Clavilier, Quantitative analysis of the distribution of the hydrogen adsorption states at platinum surfaces : Part I. Application to Pt(100) in sulphuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 225 (1987) 205–214. [XVI](#)

- [151] D. Armand, J. Clavilier, Quantitative analysis of the distribution of the hydrogen adsorption states at platinum surfaces : Part II. Application to Pt (110), stepped and polyoriented platinum surfaces in sulphuric acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 233 (1987) 251–265. [XVI](#)
- [152] S. Trasatti, O. Petrii, Real surface area measurements in electrochemistry, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 327 (1992) 353–376. [XVI](#)
- [153] M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett, M. Kreideweis, M. Zedda, Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 145 (2005) 407–415. [XVIII](#)

# Annexe A

## Annexes

### A.1 Informations complémentaires relatives à la carte S++<sup>©</sup> : capteurs à effet Hall et traitement des données

#### A.1.1 Principe de fonctionnement d'un capteur à effet Hall

L'effet Hall désigne le phénomène qui donne naissance à un champ magnétique à partir d'un courant. Le principe de fonctionnement du capteur à effet Hall repose donc sur la théorie de l'électromagnétisme et de l'induction [147]. Un tel capteur est composé d'au moins trois bobines (notées  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$  sur la Figure A.1a). Le courant que l'on cherche à mesurer  $I_m$  dans une maille de la carte circule dans la bobine  $L_1$ . En imposant un courant  $i(t)$  dans la bobine  $L_2$ , on crée par induction une tension  $u(t)$  dans la bobine  $L_3$ . Cette tension s'exprime alors par la formule analytique donnée en équation A.1. Elle dépend du courant imposé  $i(t)$  (A), du nombre d'enroulements des bobines  $N$  (pris égal à 1), de la longueur de fil  $L$  (m), de la section torique du support de la bobine  $A$  (m<sup>2</sup>) et surtout de la perméabilité magnétique  $\mu$  du matériau. Or, la perméabilité  $\mu$  dépend de la température et du champ magnétique  $H$  (Tesla) présent dans la maille. Ce champ magnétique, dont l'expression est donnée par l'équation A.2, s'exprime en fonction du courant  $I_m$  que l'on cherche à mesurer. Ainsi, puisque la valeur de  $i(t)$  est connue, la mesure de  $u(t)$  permet de remonter à la valeur du courant local de la maille  $I_m$ . Cela nécessite toutefois de connaître les lois ou les abaques permettant de représenter l'influence de la température et du champ magnétique sur la perméabilité. Pour cette raison, le dispositif a besoin d'être étalonné avant toute utilisation.

$$u(t) = \mu(H, T) N^2 \frac{A}{L} \frac{di(t)}{dt} \quad (\text{A.1})$$

$$H = \frac{I_m N}{L} \quad (\text{A.2})$$

Le principe théorique a été exposé ci-dessus, cependant en pratique un capteur à effet Hall utilise deux unités de trois bobines en série, comme illustré sur la Figure A.1b. L'ajout des bobines  $L_4$ ,  $L_5$  et  $L_6$  à la maille a pour but d'améliorer la précision de la mesure du courant  $I_m$ . En effet, si le courant imposé  $i(t)$  permet de générer la tension  $u(t)$  par induction, il génère également un champ magnétique parasite qui affecte le champ  $H$  créé par  $I_m$ . En appliquant le même courant  $i(t)$  à la bobine  $L_6$  que celui de la bobine  $L_2$ , mais en inversant sa polarité, on peut montrer que l'on annule l'effet de ce champ magnétique parasite sur la tension  $u(t)$ .

La Figure A.1c permet de montrer à quoi ressemble un capteur à effet Hall, avec des indications sur les orientations du courant et du champ magnétique.

Chaque segment de la carte S++<sup>®</sup> est isolée électriquement par rapport aux autres, pour ne pas induire de perturbations sur la mesure des segments voisins. La dépendance de la perméabilité magnétique à la température (de manière directe) et à la densité de courant (de manière indirecte) est fondamentale pour l'intérêt de la technologie. La carte S++<sup>®</sup> utilisée dans cette étude, dotée de capteurs à effets Hall, permet simplement d'accéder à ces deux conditions locales du cœur de pile, ce qui justifie le choix de ce dispositif de mesure. La sous-section suivante permet de revenir sur les principales caractéristiques techniques de la carte électronique.

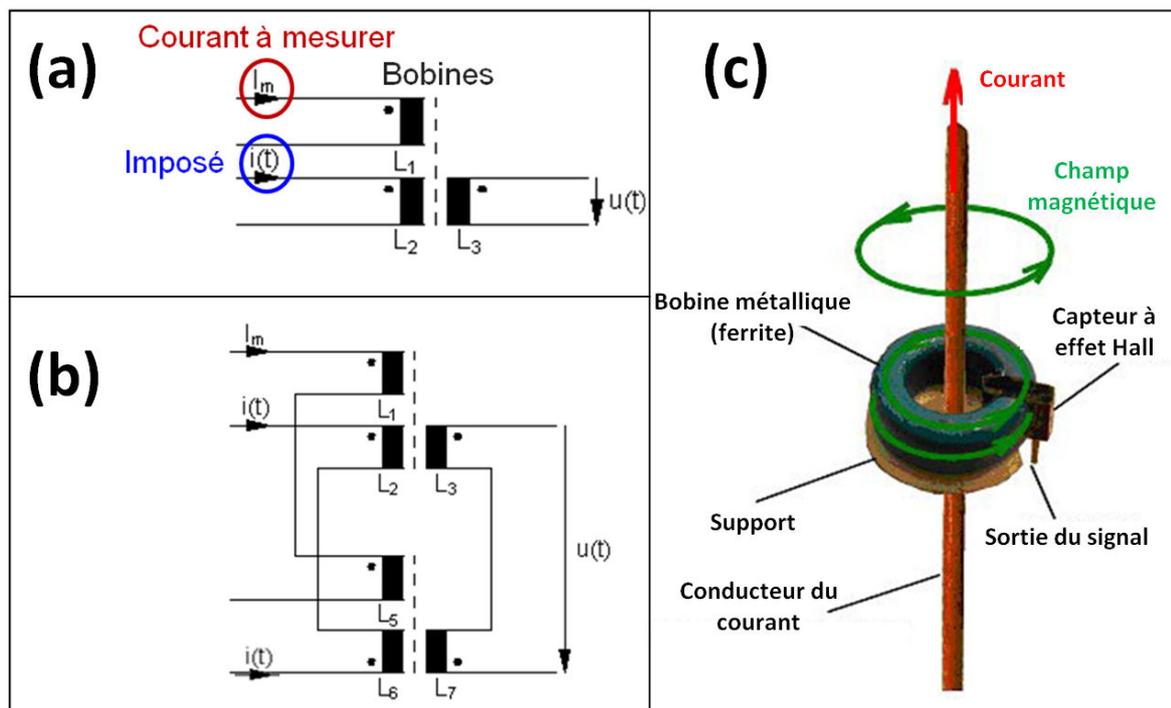


FIGURE A.1 – Principe de fonctionnement d'un capteur à effet Hall. (a) : illustration du couplage entre bobines pour obtenir la valeur du courant à mesurer à partir du courant imposé, de la tension induite et du champ magnétique (adaptée du manuel d'utilisation de la carte S++<sup>®</sup>); (b) : implémentation d'un capteur à effet Hall avec deux unités de trois bobines en série pour améliorer la précision de la mesure (image adaptée du manuel d'utilisation de la carte S++<sup>®</sup>); (c) : illustration d'un capteur à effet Hall une fois assemblé

### A.1.2 Correction des cartographies de courant mesurées par la carte S++<sup>®</sup>

La carte S++<sup>®</sup> permet d'observer la densité de courant échangée par les AME voisins, qui circule ensuite par conduction électrique dans l'épaisseur de la cellule jusqu'aux segments de mesure de la carte électronique. Le courant passe donc par les dents des plaques bipolaires, qui constituent les points de contact avec la surface de la carte S++<sup>®</sup>. Or, à cause de la géométrie complexe des circuits de distribution des gaz, chaque segment de la carte ne voit pas le même nombre de dents. Par exemple, certains segments sont en contact avec deux dents uniquement alors que d'autres sont en contact avec trois dents.

Par conséquent, la surface de contact effective entre la plaque bipolaire et chacun des segments de la carte varie, et de fortes différences peuvent être constatées notamment dans les zones de coudes (Figure A.2). Le courant d'échange est supérieur dans les zones où la surface de contact est grande, ce qui peut fausser les distributions de courant.

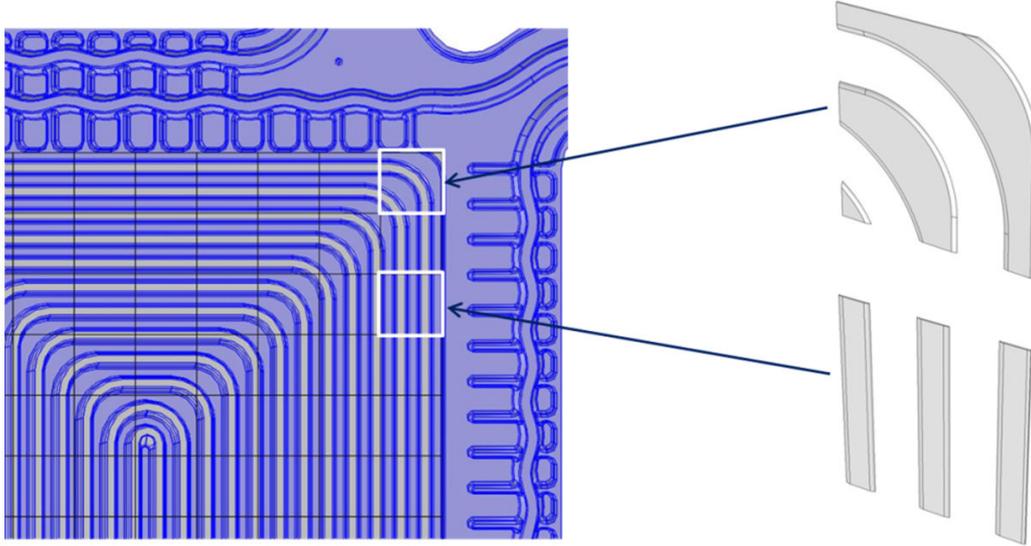


FIGURE A.2 – Différences de surfaces de contact entre la plaque bipolaire et les segments de la carte S++<sup>®</sup>, qui peuvent fausser la mesure de la densité de courant locale.

Pour remédier à cela, une matrice correctrice est créée, de même taille (20x24) que la résolution en courant de la carte S++<sup>®</sup> (Figure A.3). Cette matrice est construite en superposant le maillage de la carte électronique sur les géométries exactes des plaques bipolaires anodique et cathodique grâce à l'utilisation d'un modèle de Conception Assistée par Ordinateur (CAO). La surface exacte de contact est alors calculée pour chaque segment. Pour être cohérent avec la situation réelle, où des GDL ont été ajoutées entre les plaques bipolaires et la carte S++<sup>®</sup>, le calcul de la surface de contact par segment prend en compte cette épaisseur supplémentaire. Pour un segment donné, la surface de contact finale est la moyenne de celles déterminées à l'anode et à la cathode. Chaque coefficient  $Corr(m, n)$  de la matrice de correction résulte ensuite, pour le segment considéré ( $m, n$ ), du rapport de la surface du segment  $S_{segment}$  par la surface de contact  $S(m, n)$  déterminée pour ce segment (équation A.3).

$$i_{corr}(m, n) = i_k(m, n) * Corr(m, n) = \left[ \frac{I_k}{S_{segment}} \right] * \left[ \frac{S_{segment}}{S(m, n)} \right] \quad (A.3)$$

Toutes les cartographies de densités de courant de la carte S++<sup>®</sup> présentées dans ce document (excepté celle la Figure 2.3) sont traitées grâce à cette matrice  $Corr$ . L'effet que possède cette matrice sur les cartographies est représenté sur la Figure A.4.

En plus de cette matrice, un coefficient de 0.49 (0.7cm x 0.7cm) est appliqué aux cartographies de courant de manière à ramener la mesure de la carte S++<sup>®</sup> (en A.aire de segment<sup>-1</sup>) à des A.cm<sup>-2</sup>.

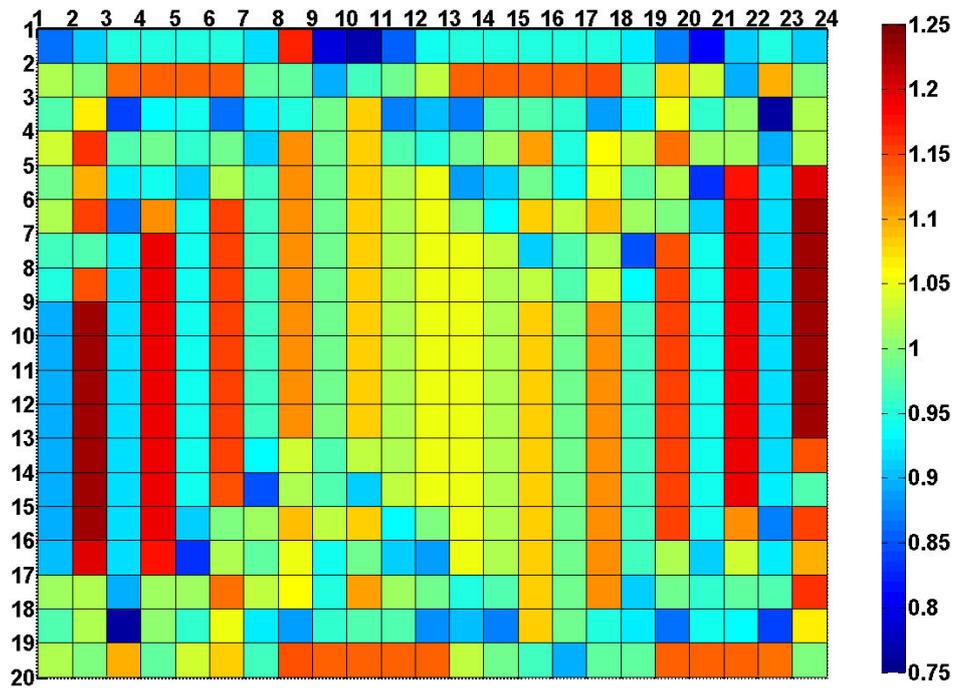


FIGURE A.3 – Matrice appliquée aux cartographies de densités de courant mesurées par la carte S++<sup>®</sup> pour les ramener à une surface de contact effective entre la carte et les dents des plaques bipolaires adjacentes

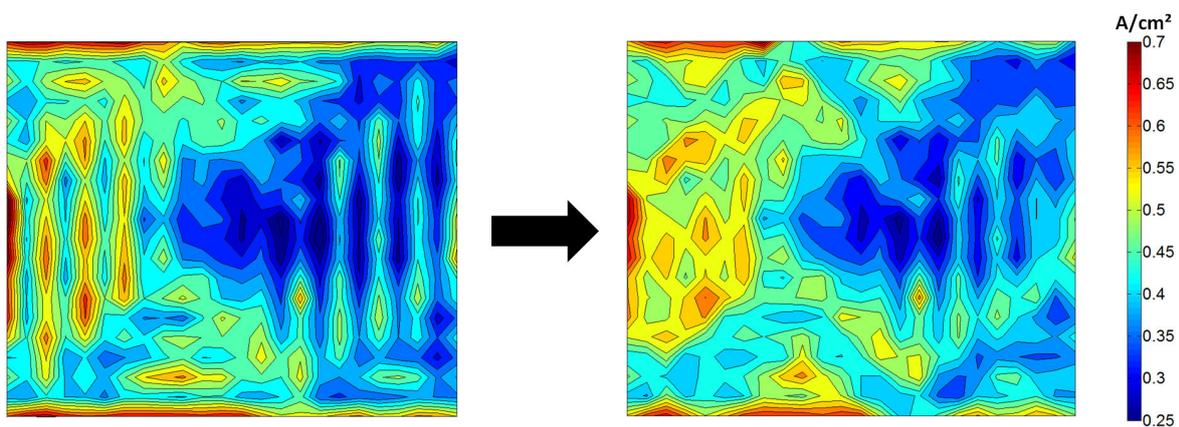


FIGURE A.4 – Illustration de la correction des cartographies de densité de courant mesurées par la S++<sup>®</sup> par une matrice correctrice qui prend en compte la surface réelle de contact entre la carte et les dents de la plaque

## A.2 Équations constitutives du modèle PS++

Toutes les équations utilisées dans le modèle de pile à combustible développé dans cette étude (modèle PS++) et mentionnées dans ce manuscrit sont listées dans les Tableaux A.1 et A.2. Tous les symboles et notations employés sont explicités dans le Glossaire.

Nom de l'élément	Fonction associée	Équations résolues
R_th	Transferts de chaleur entre chaque composant du stack	$\dot{Q}_i = \frac{1}{R_{th,i}} S(T_{in} - T_{out})$
C_th	Bilan thermique	$\frac{dH}{dt} = \sum (\dot{Q}_e)$
R_CW	Transport du liquide dans le circuit de refroidissement (pertes de charge) et transferts de chaleur dans le plan	$\begin{cases} F_{CW,x} = \frac{P_x}{RT} \int (V_x) dS & \left\{ \begin{array}{l} V_x = \frac{A}{l} C q_x \Delta P_x \\ V_y = \frac{A}{l} C q_y \Delta P_y \end{array} \right. \\ F_{CW,y} = \frac{P_y}{RT} \int (V_y) dS \end{cases}$
C_CW	Bilan thermique spécifique au liquide de refroidissement	$\frac{dH}{dt} = \dot{Q}_{ext} + \sum_k F_k \tilde{h}_k$
R_canal	Transport des espèces le long des canaux des plaques bipolaires et transferts de chaleur dans le plan	$F_k(m, n) = x_k(m, n) \frac{P_{gaz}}{RT} (1-s) A \left[ \frac{1}{l\mu} * C q_{gaz} * (P_k(m, n) - P_k(m-1, n)) \right]$
C_canal	Bilans d'énergie, de masse et thermiques, avec estimation de la quantité d'eau liquide	$\begin{cases} \frac{dH}{dt} = \dot{Q}_e + \dot{V} dP_{gaz} + \sum_k F_k \tilde{h}_k + F_{vap} L_v \\ \frac{dn_k}{dt}(m, n, p) = F_k(m, n, p) + F_k(m, n, p+1) - F_k(m-1, n, p) \end{cases}$
R_GDE	Transport des espèces et de la chaleur à travers les GDL et les couches actives	$\begin{cases} \frac{\rho \epsilon}{\tau^2} \cdot \frac{dx_k}{dp} = \sum_{\substack{j \in \{O_2, N_2, H_2, Vap\} \\ j \neq k}} \left( \frac{(x_k f_j)}{DA_{jk}} - \frac{(x_j f_k)}{DA_{kj}} \right) \\ \frac{\epsilon}{\tau^2} \cdot \frac{dP_{k,gaz}}{dp} = -A_A \sum_{k \in \{O_2, N_2, H_2, Vap\}} M_k^{\frac{1}{2}} f_k \\ F_{liq} = -\frac{\rho_{liq} s^3 K \Delta P_{liq}}{M_{liq} \mu_{liq}} \end{cases}$
C_GDE	Bilans d'énergie, de masse et thermiques, avec estimation de la quantité d'eau liquide	$\begin{cases} \frac{dH}{dt} = \dot{Q}_e + \dot{Q}_s + \dot{V} dP_{gaz} + \sum_k F_k \tilde{h}_k + F_{vap} L_v \\ \frac{dn_k}{dt}(m, n, p) = F_k(m, n, p) - F_k(m, n, p-1) \end{cases}$

TABLEAU A.1 – Équations utilisées dans le modèle PS++, réparties par blocs élémentaires utilisés pour décrire la structure globale du modèle. Partie 1 du tableau.

Nom de l'élément	Fonction associée	Équations résolues
R_- membrane	Transport de l'eau dans la membrane par électrosmose et rétro-diffusion, calcul de la conductivité protonique de la membrane et résistance associée, détermination du chargement en eau de la membrane à l'interface avec chaque électrode	$\lambda_k = \begin{cases} 0.043 + 17.81a_k - 39.85a_k^2 + 36.0a_k^3 \\ 14 + 1.4(a_k - 1) \text{ si } a_k \geq 1 \end{cases}$ $\begin{cases} f_{eo} = \frac{a_{eo}i}{F} \\ a_{eo} = 1 + 0.028\lambda_k + 0.0026\lambda_k^2 \end{cases}$ $\begin{cases} f_d = D_w(\lambda_i) \frac{dC_{H_2O}}{dp} = D_w(\lambda_k) \frac{\rho_{sec}S}{2EW_e m} (\lambda_c - \lambda_a) \\ D_w(\lambda_k) = (6.707e^{-8}\lambda_k + 6.387e^{-7}) \cdot \exp\left(-\frac{2416}{T}\right) \end{cases}$ $f_{perm, k}^{c-a} = \frac{D_k}{e_m} (S_k^c P_k^c - S_k^a P_k^a)$ $\sigma(\lambda_k) = (33.75\lambda_k - 21.41) \exp\left(-\frac{1268}{T_k}\right)$ $R_m = \frac{\frac{e_m}{2}}{\sigma(\frac{\lambda_m + \lambda_a}{2})} + \frac{\frac{e_m}{2}}{\sigma(\frac{\lambda_m + \lambda_c}{2})}$
C_- membrane	Bilan thermique pour la membrane	$\frac{dH}{dt} = \dot{Q} + R_m I^2 + C_{pliq} (F_{eo} + F_d) \sum_k (T_m - T_k)$
Réponse EC	Réponse électrochimique de la pile à combustible et chaleur produite par la réaction	$\eta = \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot T \ln(i) + \beta_4 \cdot T \ln(P_{O_2}) + \beta_5 \cdot T \ln(P_{H_2})$ $U = U_{rev} + \eta - R_{ohm} I + \left[ \beta_6 \cdot T \ln\left(\frac{P_{H_2O}^*}{P^0}\right) + \beta_7 \cdot \frac{1}{\sigma_c} + \beta_8 \cdot \frac{1}{\sigma_a} + \beta_9 \cdot I \right]$ $U_{rev} = U^o + \frac{RT}{nF} \log\left(\frac{a_{O_2}^{\frac{1}{2}} a_{H_2}}{a_{H_2O}}\right)$ $\dot{Q}_{s,EC+membrane} = (1.2517 - U)I$

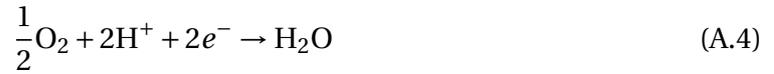
TABLEAU A.2 – Équations utilisées dans le modèle PS++, réparties par blocs élémentaires utilisés pour décrire la structure globale du modèle. Partie 2 du tableau.

### A.3 Démonstration de la loi de Bulter-Volmer

#### Hypothèses utilisées

- Les réactions d'oxydation du dihydrogène et de réduction de l'oxygène sont considérées comme élémentaires, c'est-à-dire qu'aucun intermédiaire réactionnel n'intervient dans le processus.
- La diffusion des espèces dans la solution ne représente pas un phénomène limitant. Les activités des espèces aux interfaces sont notées  $a^*$  tandis que les activités en solution sont notées  $a^{sol}$ .

#### A.3.1 Réduction de l'oxygène : calcul de la surtension cathodique $\eta_c$



##### A.3.1.1 Expression de la densité de courant cathodique $i_c$

La densité de courant cathodique  $i_c$  est déterminée grâce à la relation suivante :

$$i_c = n_c F \left[ a_{\text{H}_2\text{O}}^* v_{c,ox} - (a_{\text{O}_2}^*)^{\frac{1}{2}} (a_{\text{H}^+}^*)^2 v_{c,red} \right] \quad (\text{A.5})$$

$$i_c = n_c F \left[ a_{\text{H}_2\text{O}}^* k_{c,ox} \exp\left(\frac{(1-\alpha_c)n_c F}{RT} E_c\right) - (a_{\text{O}_2}^*)^{\frac{1}{2}} (a_{\text{H}^+}^*)^2 k_{c,red} \exp\left(\frac{-\alpha_c n_c F}{RT} E_c\right) \right]$$

##### A.3.1.2 A l'équilibre : $i_c = 0$ ; $a^* = a^{sol}$ ; $E_c = E_c^{eq}$

La densité de courant faradique  $i_{c0}$  pour la réaction de réduction de l'oxygène est donnée par :

$$i_{c0} = n_c F a_{\text{H}_2\text{O}}^{sol} k_{c,ox} \exp\left(\frac{(1-\alpha_c)n_c F}{RT} E_c^{eq}\right) \quad (\text{A.6})$$

$$= n_c F (a_{\text{O}_2}^{sol})^{\frac{1}{2}} (a_{\text{H}^+}^{sol})^2 k_{c,red} \exp\left(\frac{-\alpha_c n_c F}{RT} E_c^{eq}\right)$$

##### A.3.1.3 On divise $i_c$ par $i_{c0}$ hors équilibre :

$$\frac{i_c}{i_{c0}} = \left[ \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{H}_2\text{O}}^{sol}} \exp\left(\frac{(1-\alpha_c)n_c F}{RT} (E_c - E_c^{eq})\right) - \left(\frac{a_{\text{O}_2}^*}{a_{\text{O}_2}^{sol}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a_{\text{H}^+}^*}{a_{\text{H}^+}^{sol}}\right)^2 \exp\left(\frac{-\alpha_c n_c F}{RT} (E_c - E_c^{eq})\right) \right] \quad (\text{A.7})$$

##### A.3.1.4 Simplifications de l'expression

Comme l'eau est le solvant dans le milieu, on a :

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^* = a_{\text{H}_2\text{O}}^{sol} = 1 \quad (\text{A.8})$$

De plus, pour respecter l'électroneutralité de la membrane, on a :

$$\frac{a_{\text{H}^+}^*}{a_{\text{H}^+}^{sol}} = 1 \quad (\text{A.9})$$

D'autre part, la surtension cathodique est définie par :

$$\eta_c = E_c - E_c^{eq} \quad (\text{A.10})$$

On en déduit donc :

$$\frac{i_c}{i_{c0}} = \left[ \exp\left(\frac{(1-\alpha_c)n_cF}{RT}\eta_c\right) - \left(\frac{a_{O_2}^*}{a_{O_2}^{sol}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-\alpha_c n_c F}{RT}\eta_c\right) \right] \quad (\text{A.11})$$

Or, comme  $0 \leq \alpha_c \leq 1$ , et comme  $\eta_c \leq 0$  d'après la convention choisie (réduction de l'oxygène), on a  $\exp\left(\frac{(1-\alpha_c)n_cF}{RT}\eta_c\right) \ll 1$  et donc on peut négliger le terme de gauche dans les crochets :

$$\frac{i_c}{i_{c0}} = -\left(\frac{a_{O_2}^*}{a_{O_2}^{sol}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-\alpha_c n_c F}{RT}\eta_c\right) \quad (\text{A.12})$$

D'où :

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c n_c F} \left[ \ln(n_c F (a_{O_2}^{sol})^{\frac{1}{2}} (a_{H^+}^{sol})^2 k_{c,red} \exp\left(\frac{-\alpha_c n_c F}{RT} E_c^{eq}\right)) - \ln(-i_c) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{a_{O_2}^*}{a_{O_2}^{sol}}\right) \right] \quad (\text{A.13})$$

$$\eta_c = -E_c^{eq} + \frac{R}{n_c \alpha_c F} \ln \left[ n_c F (a_{H^+}^{sol})^2 k_{c,red} \right] \cdot T - \frac{R}{n_c \alpha_c F} \cdot T \ln(-i_c) + \frac{R}{2 n_c \alpha_c F} \cdot T \ln(a_{O_2}^*)$$

A noter que  $\ln(-i_c)$  a bien un sens car, toujours d'après la convention choisie,  $i_c$  est négatif.

### A.3.2 Oxydation du dihydrogène : calcul de la surtension anodique $\eta_a$



#### A.3.2.1 Expression de la densité de courant anodique $i_a$ :

La densité de courant anodique  $i_a$  est déterminée grâce à la relation suivante :

$$i_a = n_a F \left[ a_{H_2}^* v_{a,ox} - (a_{H^+}^*)^2 v_{a,red} \right] \quad (\text{A.15})$$

$$i_a = n_a F \left[ a_{H_2}^* k_{a,ox} \exp\left(\frac{\alpha_a n_a F}{RT} E_a\right) - (a_{H^+}^*)^2 k_{a,red} \exp\left(\frac{-(1-\alpha_a) n_a F}{RT} E_a\right) \right]$$

#### A.3.2.2 A l'équilibre : $i_a = 0$ ; $a^* = a^{sol}$ ; $E_a = E_a^{eq}$

$$i_{a0} = n_a F (a_{H^+}^{sol})^2 k_{a,red} \exp\left(\frac{-(1-\alpha_a) n_a F}{RT} E_a^{eq}\right) \quad (\text{A.16})$$

$$= n_a F a_{H_2}^{sol} k_{a,ox} \exp\left(\frac{\alpha_a n_a F}{RT} E_a^{eq}\right)$$

#### A.3.2.3 On divise $i_a$ par $i_{a0}$ hors équilibre :

$$\frac{i_a}{i_{a0}} = \left[ \frac{a_{H_2}^*}{a_{H_2}^{sol}} \exp\left(\frac{\alpha_a n_a F}{RT} (E_a - E_a^{eq})\right) - \left(\frac{a_{H^+}^*}{a_{H^+}^{sol}}\right)^2 \exp\left(\frac{-(1-\alpha_a) n_a F}{RT} (E_a - E_a^{eq})\right) \right] \quad (\text{A.17})$$

### A.3.2.4 Simplifications de l'expression

Comme précédemment, l'électroneutralité de la membrane implique :

$$\frac{a_{\text{H}^+}^*}{a_{\text{H}^+}^{\text{sol}}} = 1 \quad (\text{A.18})$$

De plus, la surtension anodique est définie par :

$$\eta_a = E_a - E_a^{\text{eq}} \quad (\text{A.19})$$

On en déduit donc :

$$\frac{i_a}{i_{a0}} = \left[ \frac{a_{\text{H}_2}^*}{a_{\text{H}_2}^{\text{sol}}} \exp\left(\frac{\alpha_a n_a F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha_a) n_a F}{RT} \eta_a\right) \right] \quad (\text{A.20})$$

D'autre part, comme  $0 \leq \alpha_a \leq 1$  et  $\eta_a \geq 0$ , on a  $\exp\left(-\frac{(1-\alpha_a) n_a F}{RT} \eta_a\right) \ll 1$  et donc on peut négliger le terme de droite dans les crochets :

$$\frac{i_a}{i_{a0}} = \left[ \frac{a_{\text{H}_2}^*}{a_{\text{H}_2}^{\text{sol}}} \exp\left(\frac{\alpha_a n_a F}{RT} \eta_a\right) \right] \quad (\text{A.21})$$

D'où :

$$\begin{aligned} \eta_a &= \frac{RT}{\alpha_a n_a F} \left[ \ln(i_a) - \ln(n_a F a_{\text{H}_2}^{\text{sol}} k_{a,ox} \exp\left(\frac{\alpha_a n_a F}{RT} E_a^{\text{eq}}\right)) - \ln(a_{\text{H}_2}^*) + \ln(a_{\text{H}_2}^{\text{sol}}) \right] \\ \eta_a &= -E_a^{\text{eq}} - \frac{R}{\alpha_a n_a F} \ln(n_a F k_{a,ox}) \cdot T + \frac{R}{\alpha_a n_a F} \cdot T \ln(i_a) - \frac{R}{\alpha_a n_a F} \cdot T \ln(a_{\text{H}_2}^*) \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

### A.3.3 Bilan : Calcul de la surtension totale $\eta$

Avec la convention adoptée depuis le début de la démonstration, la surtension totale  $\eta$  s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = \eta_c - \eta_a \quad (\text{A.23})$$

En utilisant les expressions de  $\eta_a$  et  $\eta_c$  déterminées précédemment, et sachant que  $i_a = -i_c = i$ , on a :

$$\begin{aligned} \eta &= [E_a^{\text{eq}} - E_c^{\text{eq}}] + \frac{R}{F} \left[ \frac{1}{\alpha_a n_a} \ln(n_a F k_{a,ox}) + \frac{1}{\alpha_c n_c} \ln(n_c F (a_{\text{H}^+}^{\text{sol}})^2 k_{c,red}) \right] \cdot T \\ &+ \frac{R}{F} \left[ -\frac{1}{\alpha_a n_a} - \frac{1}{\alpha_c n_c} \right] \cdot T \ln(i) + \left[ \frac{R}{2\alpha_c n_c F} \right] \cdot T \ln(a_{\text{O}_2}^*) + \left[ \frac{R}{\alpha_a n_a F} \right] \cdot T \ln(a_{\text{H}_2}^*) \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

Jusqu'à présent pour la démonstration, les réactions d'oxydation de l'hydrogène et de réduction de l'oxygène ont été supposées élémentaires. Or, cette hypothèse n'est pas correcte, dans la mesure où des intermédiaires réactionnels interviennent. La théorie du complexe activé permet de remédier à cela, en posant :

$$\begin{cases} k_{a,ox}(T) = k_{a,ox}^{\circ} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^{\circ}}{RT}\right) \\ k_{c,red}(T) = k_{c,red}^{\circ} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^{\circ}}{RT}\right) \end{cases} \quad (\text{A.25})$$

On intègre cela dans l'expression de  $\eta$ , on exprime les activités des gaz en fonction de leur pression partielle et on introduit les coefficients  $\beta_i$  :

$$\eta = \beta_1 + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot T \ln(i) + \beta_4 \cdot T \ln\left(\frac{P_{O_2}^*}{P^\circ}\right) + \beta_5 \cdot T \ln\left(\frac{P_{H_2}^*}{P^\circ}\right) \quad (A.26)$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta_1 = -\frac{R}{F} \left( \frac{\Delta G_a^\circ}{\alpha_a n_a} + \frac{\Delta G_c^\circ}{\alpha_c n_c} \right) + E_a^{eq} - E_c^{eq} \\ \beta_2 = \frac{R}{F} \left[ \frac{1}{\alpha_a n_a} \ln(n_a F k_{a,ox}^\circ) + \frac{1}{\alpha_c n_c} \ln(n_c F (a_{H^+}^{sol})^2 k_{c,red}^\circ) \right] \\ \beta_3 = -\frac{R}{F} \left( \frac{1}{\alpha_a n_a} + \frac{1}{n_c \alpha_c} \right) \\ \beta_4 = \frac{R}{2\alpha_c n_c F} \\ \beta_5 = \frac{R}{\alpha_a n_a F} \end{array} \right. \quad (A.27)$$

## A.4 Valeurs des paramètres utilisés dans le modèle PS++

Les principaux paramètres utilisés dans le modèle PS++ sont résumés dans le Tableau A.3.

Les coefficients de diffusion et de solubilité dans les couches de diffusion sont issus de la thèse de R. Coulon et sont détaillés respectivement dans les équations A.28 et A.29 [60].

$$\begin{cases} D_{O_2} = (3,1 \cdot 10^{-7}) \exp\left(-\frac{2768}{T}\right) \\ D_{H_2} = (4,1 \cdot 10^{-7}) \exp\left(-\frac{2602}{T}\right) \end{cases} \quad (\text{A.28})$$

$$\begin{cases} H_{O_2} = (12,8 \cdot 10^{-6}) \exp\left(\frac{1300}{T}\right) \\ H_{H_2} = (7,6 \cdot 10^{-6}) \exp\left(\frac{500}{T}\right) \end{cases} \quad (\text{A.29})$$

Les coefficients binaires inter-espèces utilisés pour la diffusion de Stefan-Maxwell dans un mélange sont donnés dans l'équation A.30 [148].

$$\begin{cases} D_{N_2O_2} = (6,34 \cdot 10^{-5}) \frac{T^{1,823}}{P} \\ D_{O_2H_2O} = (4,27 \cdot 10^{-6}) \frac{T^{2,334}}{P} \\ D_{N_2H_2O} = (4,46 \cdot 10^{-6}) \frac{T^{2,334}}{P} \\ D_{H_2H_2O} = (2,16 \cdot 10^{-6}) \frac{T^{2,334}}{P} \\ D_{H_2N_2} = (2,46 \cdot 10^{-4}) \frac{T^{1,823}}{P} \\ D_{H_2O_2} = (2,53 \cdot 10^{-4}) \frac{T^{1,823}}{P} \end{cases} \quad (\text{A.30})$$

Composant concerné	Symbole	Coefficient du modèle PS++	Valeur utilisée	Remarque
Plaques Bipolaires	$R_c$	Résistance électrique de contact avec la GDL	$1.10^{-6} \Omega$	-
	$Cq_{gaz}$	Coefficients de perte de charge dans les canaux	$5,068.10^{-8}$ (a) $5,047.10^{-8}$ (c)	Ajusté sur le test 6 cellules
		Dimensions des canaux		Confidentiel
GDL	S	Surface totale	$220 \text{ cm}^2$	-
	$ep$	Épaisseur de la GDL comprimée à 1 MPa	$200 \mu\text{m}$	Valeur pour la GDL 24BC
	$\epsilon$	Porosité	0,76	Valeur pour la GDL 24BC
	$\tau$	Tortuosité	1,5	Ajusté sur le test 6 cellules
	$K_c$	Perméabilité	$6,74.10^{-14} \text{ m}^2$	Valeur pour la GDL 24BC
	$R_p$	Rayon des pores	$10 \mu\text{m}$	Rayon moyen
		Angle de contact	$115^\circ$	-
		Conductivité électrique	$80 \text{ S.m}^{-1}$	-
	Conductivité thermique dans l'épaisseur pour une GDL comprimée à 1 MPa	$0,45 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	D'après [149]	
Couches actives	$ep_{CA}$	Épaisseur	$6 \mu\text{m}$ (anode) ; $12 \mu\text{m}$ (cathode)	-
Membrane	EW	Poids équivalent	1,1 kg	-
	$\rho_m$	Densité	$2240 \text{ kg.m}^{-3}$	-
	$ep_m$	Épaisseur	$25 \mu\text{m}$	-
	$\lambda_m$	Conductivité thermique	$0,186 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	-

TABLEAU A.3 – Ensemble des valeurs utilisées pour les paramètres du modèle PS++ dans les simulations réalisées dans cette étude

## A.5 Arbre d'inter-dépendances entre mécanismes de dégradations

Les différents mécanismes de dégradation rencontrés dans une cellule de pile à combustible possèdent des origines diverses (chimique, mécanique, thermique, etc.). Ils peuvent également influencer indirectement les uns sur les autres.

Afin de clarifier ces mécanismes complexes, une représentation par arbres de causes peut être établie. Cet exercice a été effectué dans ces travaux pour les deux principaux mécanismes de dégradation : la perte de surface active (Figure A.5) et l'endommagement de la membrane (Figure A.6).

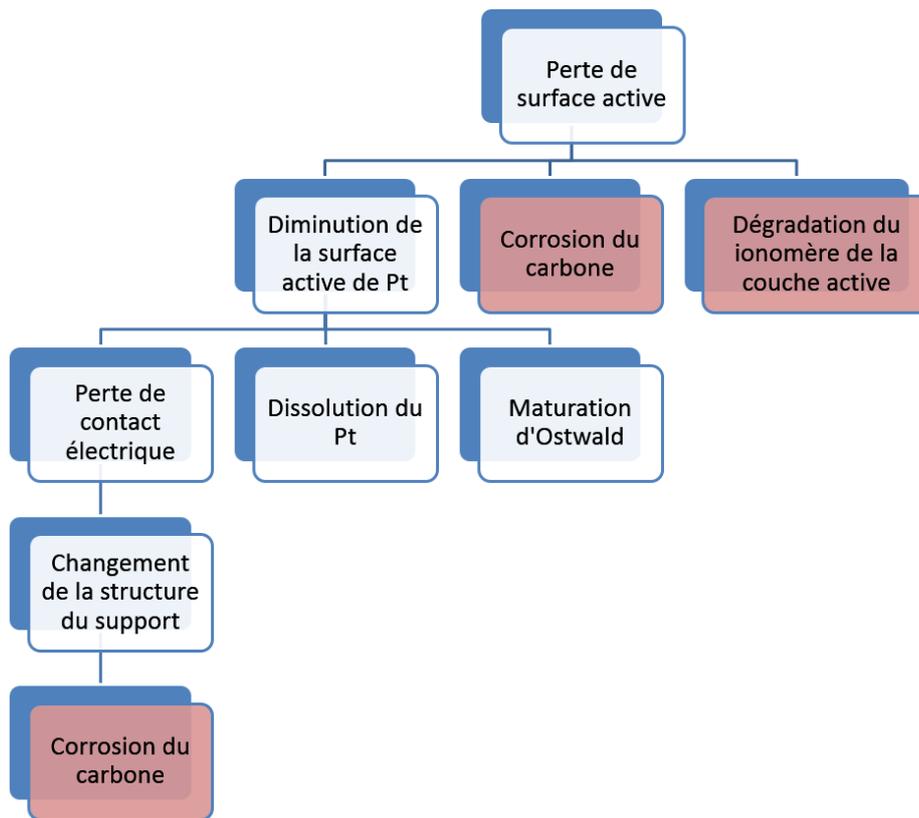


FIGURE A.5 – Causes et mécanismes liés à la perte de la surface active

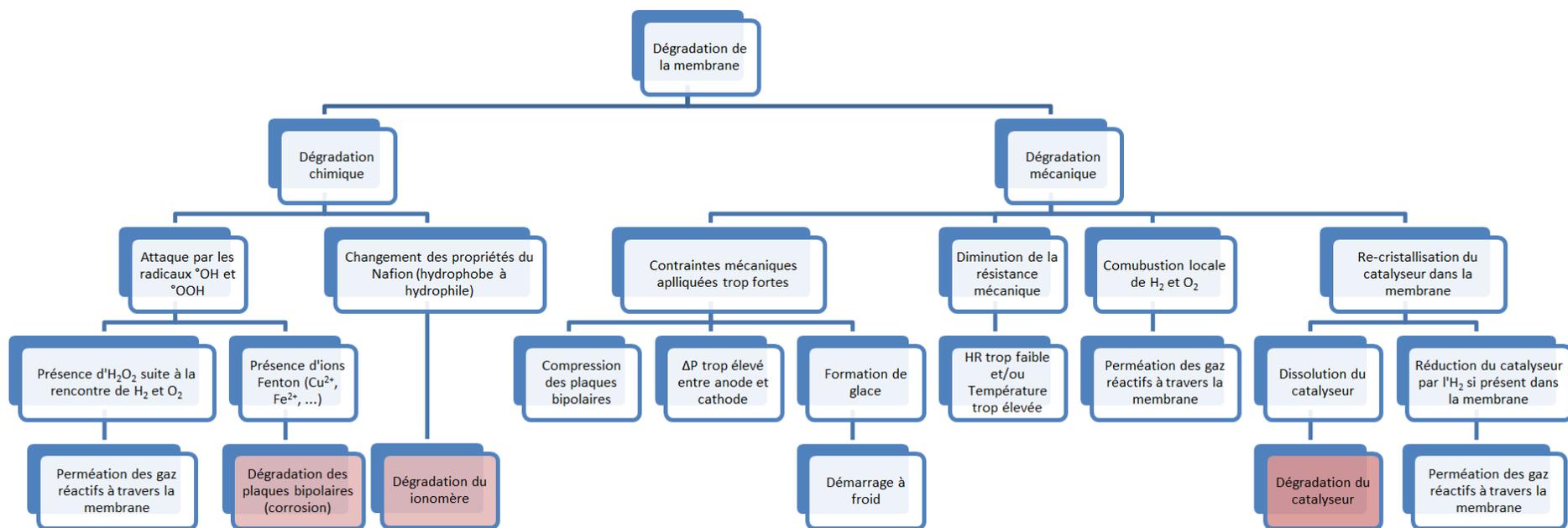


FIGURE A.6 – Causes et mécanismes liés à la dégradation de la membrane

## A.6 Outils expérimentaux utilisés pour quantifier le vieillissement

Les outils employés dans cette étude peuvent être classés en trois catégories : le suivi des performances et distributions de densités de courant dans le temps, les caractérisations électrochimiques, et les analyses post-mortem (étude des composants après la fin du test).

### A.6.1 Suivi des performances dans le temps

Au début de chaque test, les performances du stack sont mesurées dans cinq conditions opératoires différentes ("Référence", "Aéro 1", "Aéro2a", "Asséchantes", "HR élevée") afin de caractériser son comportement initial. Cela sert notamment à ajuster le modèle en début de vie pour le stack considéré. Puis, toutes les 200 heures, des courbes de polarisation dans deux conditions différentes uniquement ("Référence" et "Aéro 1") sont enregistrées. La superposition de courbes de polarisation réalisées dans les mêmes conditions est révélateur de la perte de performances dans le temps subie par la pile. Plus précisément, il est possible de quantifier la diminution du potentiel moyen des cellules (en  $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$ ) à un courant donné.

L'utilisation de la carte S++<sup>®</sup>, insérée au centre de chacun des trois stacks, permet de suivre l'évolution de la distribution de densité de courant dans le temps. En effet, si certaines zones de la surface de l'AME échangent d'avantage de densité de courant que d'autres, il est probable que ces zones se dégradent plus rapidement [59]. Au bout d'un certain temps, celles-ci risquent de devenir trop endommagées pour échanger le même niveau de courant, et donc l'échange sera déplacé vers d'autres zones. La carte électronique est un moyen permettant de visualiser ces modifications de distribution dans le temps, qui peuvent donner des informations sur les localisations des dégradations.

### A.6.2 Caractérisations électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques permettent de mesurer l'état de santé de certains composants de la pile à combustible, comme la membrane ou les couches actives.

La voltampérométrie linéaire («Linear Sweep Voltammetry» ou LSV) est une technique permettant de déterminer le courant de perméation de l'hydrogène à travers la membrane. Elle consiste à appliquer à une cellule de la pile une rampe douce en potentiel (balayage de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) grâce à un potentiostat et d'observer le courant échangé par la pile (électrolyse). Comme celle-ci est alimentée en hydrogène à l'anode mais en azote à la cathode, l'application d'un potentiel permet de forcer la réaction de l'oxydation de l'hydrogène qui a atteint la cathode par perméation. On crée donc des protons et des électrons, et la collecte de ces derniers sous forme de courant échangé permet d'en déduire la quantité d'hydrogène qui circule à travers la membrane.

La Figure A.7 permet d'illustrer l'allure classique d'une mesure obtenue par LSV. Un palier est atteint à partir d'un certain potentiel, qui correspond à une valeur limite où la totalité du flux d'hydrogène traversant la membrane est oxydé. La mesure du courant de perméation consiste ainsi à relever la valeur de ce plateau de courant.

Le suivi de la perméation dans le temps est un indicateur qui permet de quantifier la dégradation de la membrane. L'évolution du courant de perméation est souvent exponentielle. En effet, comme mentionné auparavant, la perméation d' $\text{H}_2$  provoque un

échauffement local lors de la réaction avec l'O<sub>2</sub> qui provoque l'agrandissement de la faille initiale. Le flux de perméation augmente alors encore d'avantage. La mesure par LSV est effectuée dans les conditions de référence mais où la température est diminuée à 60°C pour ne pas trop assécher le cœur de pile, puisque aucune eau n'est produite sans réactifs.

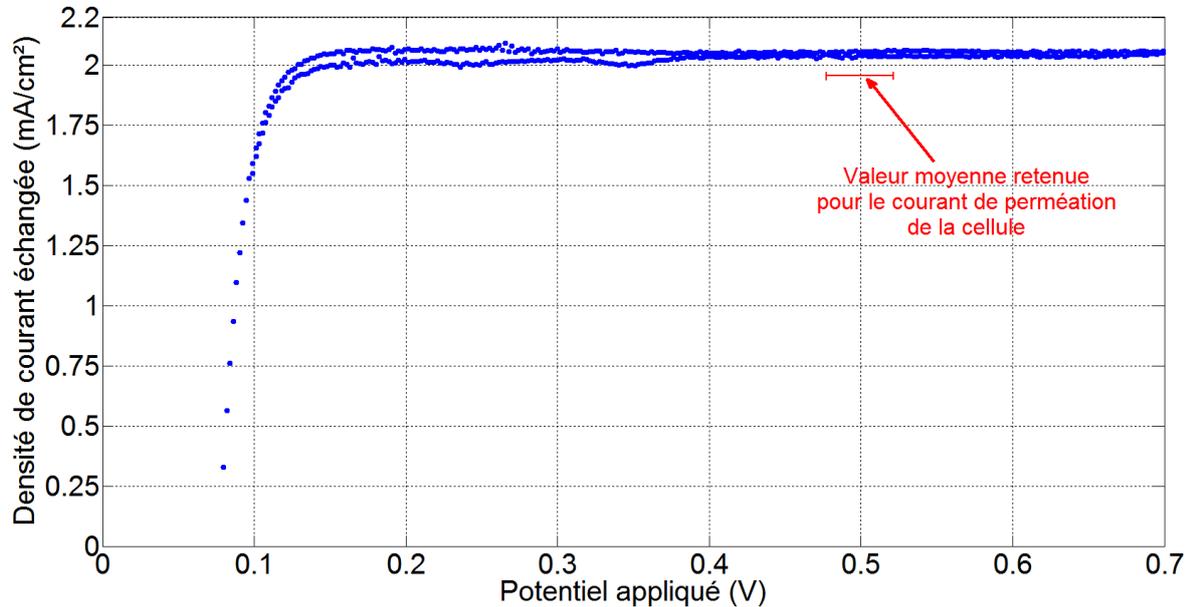


FIGURE A.7 – Allure caractéristique d'une mesure de courant de perméation par voltampérométrie linéaire

La voltampérométrie cyclique («Cyclic Voltammetry» ou CV) est un moyen d'accéder à la surface active de catalyseur dans les couches actives. Le principe de la mesure est semblable à celui de la voltampérométrie linéaire : la cathode de la cellule mesurée est alimentée en azote, l'anode en hydrogène, et un balayage en potentiel est réalisé. On se retrouve comme précédemment dans une situation d'électrolyse, où l'hydrogène qui a traversé la membrane est oxydé à la cathode. Mais dans le cas de la CV, ce balayage en potentiel est beaucoup plus rapide, entre 50 et 200 mV.s<sup>-1</sup>. Cela permet de pouvoir observer la dynamique des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'hydrogène relativement à différentes facettes du platine polycristallin (plans (110) et (100)) dans la couche active cathodique [150, 151]. Plus précisément, lors du balayage en potentiel vers les potentiels négatifs, une mono-couche de Pt-H<sub>ads</sub> se forme à la surface des sites catalytiques (équation A.31). Cette mono-couche est ensuite électrooxydée lors du balayage inverse vers les potentiels positifs.



La mesure de la coulométrie totale (aire sous la courbe) obtenue lors du balayage en potentiel conduit à une estimation de la surface active en divisant la valeur obtenue par la coulométrie de l'adsorption d'une mono-couche complète de H<sub>ads</sub> sur Pt massif polycristallin. Il est couramment admis dans la littérature que cette dernière se traduit électrochimiquement par une coulométrie de 210 μC.cm<sub>Pt</sub><sup>-2</sup> [152]. Par extension, cette coulométrie est généralement appliquée aux matériaux nano-dispersés de type Pt/C rencontrés entre autres dans les piles à combustible. Ceci implique néanmoins que la stœchiométrie d'adsorption, le taux de recouvrement en hydrogène et la région de potentiel dans laquelle

se fait l'adsorption soient identiques sur Pt polycristallin et sur des nanoparticules de Pt. Nous admettrons ici cette hypothèse sans la discuter plus en détails. De plus, les AME utilisés dans ces travaux sont composés d'un alliage Platine/Cobalt à la cathode, ce qui modifie sans doute la valeur admise de  $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}_{\text{Pt}}^{-2}$ .

La Figure A.8 permet d'illustrer l'allure classique d'une mesure obtenue par CV. La coulométrie correspondant aux pics de désorption de l'hydrogène est calculée *via* l'équation A.32, en tenant compte de la vitesse de balayage  $\nu_b$ . Pour le calcul de l'aire sous la courbe, il est néanmoins nécessaire de retrancher les valeurs du courant de perméation et du courant de la double couche électrochimique<sup>1</sup>, qui ne doivent pas être pris en compte. Grâce à cette opération, la courbe devient tangente à l'axe des abscisses (correction de la ligne de base).

$$Q_{des} = \frac{\int I_{des} dE}{\nu_b * 210.10^{-6}} \quad (\text{A.32})$$

Il est à noter ici qu'en plus de la vitesse de balayage, la limite inférieure en potentiel durant la CV a un effet important sur la valeur mesurée. Celle-ci doit correspondre au potentiel où l'on a effectivement adsorbé une mono-couche complète de  $\text{H}_{ads}$  sur la totalité des sites catalytiques de Pt. Une valeur choisie trop faible induit la présence d'un pic supplémentaire dans la zone de désorption correspondant au dégagement d' $\text{H}_2$  excédentaire, et donc entraîne la surestimation de la surface active de platine. À l'inverse, une limite en potentiel trop élevée ne permet pas d'obtenir une mono-couche de  $\text{H}_{ads}$  complète, et l'on sous-estime alors la surface active.

Il est possible d'inverser la mesure (hydrogène à la cathode, azote à l'anode, changement des polarités) afin de déterminer la surface active de platine à l'anode. La mesure par CV est effectuée dans les mêmes conditions que pour la LSV.

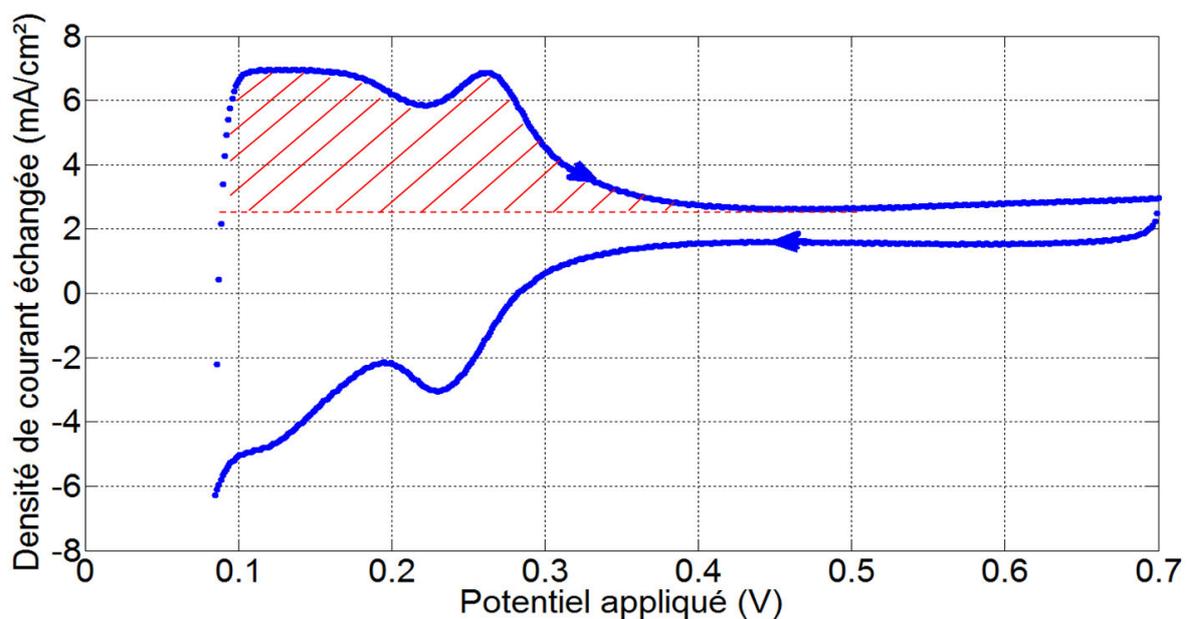


FIGURE A.8 – Allure caractéristique d'une mesure de surface active par voltampérométrie cyclique

1. La valeur du courant capacitif lié à l'existence de la double couche électrochimique est l'écart entre le courant du plateau de la CV ( $E > 0,4 \text{ V}$ ) et l'axe des abscisses, une fois la valeur du courant de perméation retranchée.

### A.6.3 Analyses chimiques

La dégradation chimique de la membrane peut être quantifiée par l'analyse de l'eau produite durant le fonctionnement de la pile, grâce à la chromatographie ionique ou par dosage avec une électrode sélective. Les fluorures  $F^-$  proviennent majoritairement des chaînes perfluorosulfonées constitutives du Nafion<sup>®</sup> de la membrane. Plus les quantités relevées sont élevées, plus la membrane se détériore. Cependant, pour un stack comportant plusieurs cellules, la mesure de l'eau totale évacuée ne permet pas de déterminer quelles sont les cellules les plus endommagées, contrairement à la voltampérométrie linéaire par exemple.

### A.6.4 Analyses post-mortem

Le terme d'analyse post-mortem désigne l'ensemble des mesures réalisées sur divers composants du stack après désassemblage en fin de test. Ce terme regroupe de nombreuses techniques de mesures :

– **Microscopie**

La microscopie permet d'obtenir une indication visuelle de l'état de détérioration des composants, en comparant par rapport à une cellule neuve. La microscopie peut être optique (résolution jusqu'à environ 0,2  $\mu\text{m}$ ), électronique à balayage ("MEB", résolution jusqu'à environ 1 nm) ou électronique à transmission ("MET", résolution jusqu'à environ 0,2 nm). Les observations MEB de cette étude ont été réalisées sur microscope avec canon à électrons de la marque ZEISS LEO 1500, tandis que les observations MET ont été effectuées sur l'appareil JEOL 2000 FX. Un échantillon de dimensions 15 x 8 mm<sup>2</sup> est découpé dans chacune des trois zones sélectionnées (Entrée air / Zone centrale / Sortie Air) et incorporé dans une résine époxy. Puis, une coupe transverse (8 mm de long, perpendiculaire aux canaux) est polie mécaniquement pour obtenir une surface rigoureusement plane, qui est observée au MEB. Pour les analyses au MET, certains de ces échantillons ont été à nouveau découpés sur 1 mm de long pour obtenir des sections minces en utilisant un ultramicrotome de la marque LEICA.

– **Caractérisation de l'hydrophobicité des GDL**

Cette mesure, simple à mettre en œuvre, consiste à plonger une GDL vieillie dans de l'eau et à observer si cette dernière est absorbée (perte du caractère hydrophobe initial de la GDL) ou non. Pour quantifier la perte d'hydrophobicité, une mesure de l'angle de contact des gouttes à la surface de la GDL est possible [153].

– **Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX)**

L'analyse dispersive en énergie EDX consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur le matériau à analyser. Ce faisceau incident provoque l'émission de rayons X, dont l'intensité et l'énergie fournissent des informations sur la nature chimique de l'échantillon. On obtient alors un spectre pouvant comporter plusieurs raies d'énergie pour un même élément.

– **Caméra Infrarouge**

Un dispositif de mesure a été mis en place permettant de d'injecter de l'hydrogène dans un compartiment en contact avec un AME vieilli, où l'autre côté est exposé à l'air libre. A l'endroit où la membrane est fragilisée (fissure, trou, etc.), la perméation d'hydrogène crée un point chaud local. En visualisant la surface de l'AME en temps réel avec une caméra infrarouge, il est possible de détecter ces points chauds et donc de localiser les zones où la membrane est dégradée.

### – Découpe de zones de l'AME et caractérisations en mini-cellules

La sélection de zones *ad-hoc* d'AME vieillis et leur découpe permet d'envisager de refaire fonctionner ces zones en mini-pile (5 cm<sup>2</sup> ou 25 cm<sup>2</sup> par exemple). Il est possible d'effectuer tous les tests réalisables sur grande surface (courbes de polarisation, voltampérométries linéaire et cyclique), qui permettent alors de caractériser le comportement de la zone sélectionnée. Un montage en mini-pile a été utilisé dans cette étude, celui-ci est détaillé dans la sous-section suivante.

#### A.6.5 Spécificité des essais post-mortem en mini-pile : dispositif et protocole

Les essais en mini-pile réalisés dans cette étude consistent à découper une zone de 3,8 cm<sup>2</sup> (pastille de 22 mm de diamètre) à la surface d'un AME puis à refaire fonctionner cette zone grâce à un dispositif dédié (Figure A.9). Celui-ci est constitué par deux culasses qui permettent d'apporter les gaz. Afin d'assurer l'étanchéité du montage, la GDL est grattée sur tout la périphérie de l'échantillon. La membrane ainsi dégagée et comprimée entre deux joints toriques, permet d'éviter les fuites de gaz vers l'extérieur. La surface de l'échantillon est de 2,0 cm<sup>2</sup> (pastille de 16 mm de diamètre). L'étape de grattage est délicate car la membrane étant très fine, le manipulation avec le scalpel peut l'endommager.

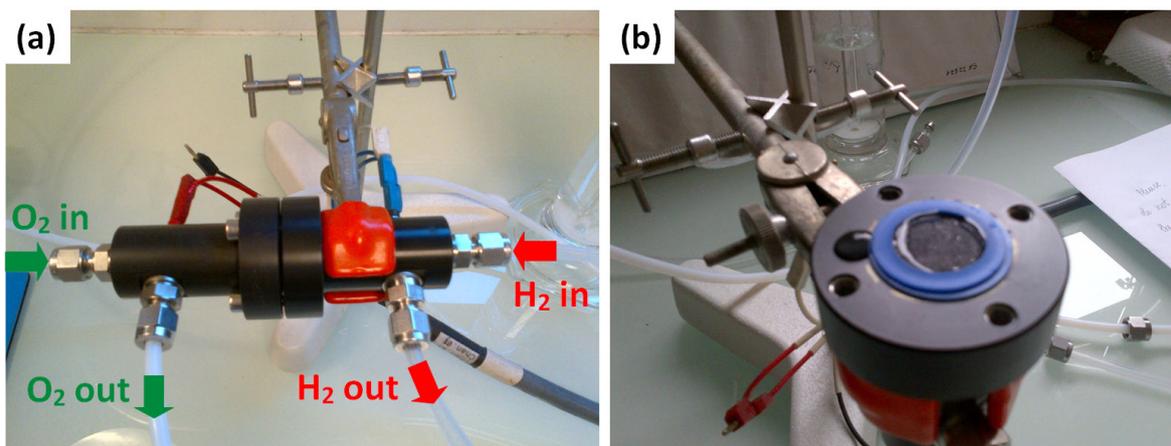


FIGURE A.9 – Montage en mini-pile utilisé pour caractériser localement les zones découpées sur les AME vieillis des tests expérimentaux réalisés au cours de l'étude. (a) : montage complet avec indications des circuits gaz ; (b) : culasse côté anodique uniquement, avec échantillon positionné et entouré de joints toriques.

Le protocole de mesure est le suivant. Tout d'abord, l'échantillon est alimenté en oxygène pur à la cathode et hydrogène à l'anode sans tirer de courant afin de déterminer l'OCV de l'échantillon. Si celui-ci est trop faible (< 0,8 V), l'échantillon est considéré de mauvaise qualité. Les causes peuvent être liées au processus de grattage pendant lequel la membrane a pu être trouée, ou à l'étanchéité du montage. Si l'OCV est correct, l'échantillon est conditionné pendant une heure. Le courant échangé est fixé à la valeur maximale du potentiostat disponible (0,4 A soit 0,2 A.cm<sup>-2</sup>), afin d'amener tous les échantillons étudiés à un même niveau d'hydratation. Les conditions opératoires sont celles de la pièce : température ambiante (pas de refroidissement ni chauffe) et pression atmosphérique (pas de compresseur). Par contre, les gaz réactifs circulent à travers des bul-

leurs, pour les saturer en eau (HR de 100 %). Les débits sont contrôlés par des débitmètres. A la fin de la période de conditionnement, la cathode est alimentée en azote puis une période de stabilisation permet d'attendre la chute de potentiel résultante. Ensuite, la mesure de la surface active à la cathode est effectuée, pour plusieurs valeurs de balayage (100 et 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et plusieurs potentiels de démarrage (0,05 V, 0,08 V et 1,00 V). Une mesure de spectrométrie d'impédance est effectuée afin de déterminer la résistance de l'échantillon. La mesure du courant de perméation entre les deux électrodes est également réalisée. Enfin, l'alimentation des gaz est inversée et la mesure de la surface active à l'anode est effectuée.

Le post-traitement des CV mesurées en mini-pile est plus délicat que pour les mesures globales en stack. En effet, le montage étant relativement résistif, les allures des CV sont inclinées. Pour comparer correctement tous les échantillons, la mesure de la perméation effectuée à 1  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  est soustraite à celle de la surface active à 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  à partir de 0,08 V (limite basse en potentiel la plus proche permettant d'obtenir une monocouche de  $\text{H}_{ads}$  complète). Ces différentes étapes sont illustrées sur la Figure A.10.

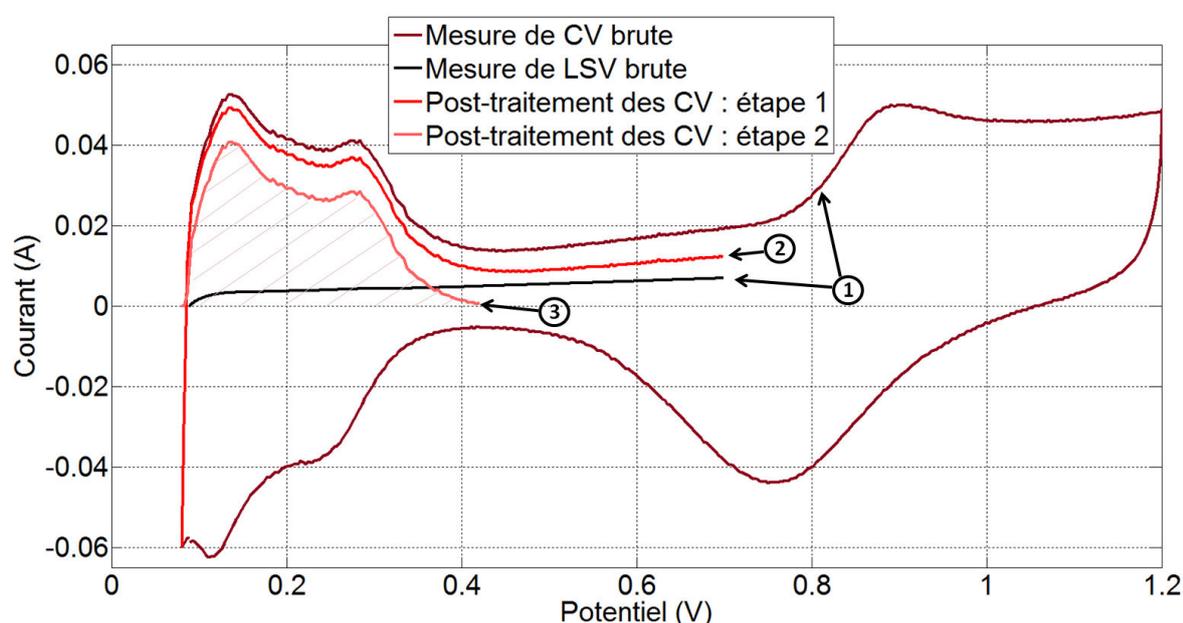


FIGURE A.10 – Opération de post-traitement des CV mesurées en mini-pile. L'étape 2 consiste à soustraire la mesure par LSV à celle par CV déterminées à l'étape 1. L'étape 3 permet de s'affranchir de la résistance liée au montage et du courant capacitif, permettant de retrouver l'axe des abscisses comme tangente. Enfin, l'aire sous la courbe au niveau des pics de désorption de l'hydrogène est calculée.

### A.6.6 Spécificité de la campagne d'essais relative à la dégradation de la membrane

Afin de caler les paramètres  $A$ ,  $\alpha$  et  $E_a$  de l'expression de la vitesse d'évacuation des fluorures (cf. équation 3.6), une campagne spécifique d'essais a été réalisée en parallèle de cette étude.

Les composants utilisés pour ces tests sont similaires à ceux des deux essais de vieillissement, excepté pour leur surface (25  $\text{cm}^2$  ici). Les différentes conditions testées sont résumées dans le Tableau A.4.

Le protocole des trois essais réalisés en mono-cellule est le suivant. Après une phase de conditionnement de 24 heures et la caractérisation de l'état initial de la cellule, une première période de vieillissement de 200 heures est effectuée en régime stationnaire à  $0,75 \text{ A.cm}^{-2}$ . Puis l'état de la cellule est caractérisé à nouveau et une deuxième phase de vieillissement de 200 heures est démarrée, cette fois-ci avec une densité de courant de  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ . Ce procédé est répété pour deux autres niveaux de courant ( $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$  et  $0 \text{ A.cm}^{-2}$ ). Enfin, l'état de la cellule en fin d'essai (après environ 800 heures de fonctionnement) est évalué. Il convient de noter ici que l'essai en conditions opératoires n°2 (cf. Tableau A.4) a été interrompu durant la dernière phase du protocole (OCV) à cause d'un percement de la membrane.

	Température (°C)	Pression (bar) Anode/Cathode	HR (%) Anode/Cathode	Stœchiométrie (-) Anode/Cathode
Conditions n°1	95	1,5 / 1,5	30 / 30	1,2 / 2,0
Conditions n°2	95	2,5 / 2,3	30 / 30	1,2 / 2,0
Conditions n°3	95	2,5 / 2,3	75 / 75	1,2 / 2,0

TABLEAU A.4 – Conditions opératoires étudiées pour les tests en mono-cellule visant à ajuster le mécanisme de dégradation de la membrane ajouté au modèle PS++.



## Résumé :

Dans un contexte global de réduction des émissions de gaz à effet de serre, des solutions doivent être trouvées pour limiter les pollutions liées aux transports. Dans le domaine aéronautique, l'efficacité énergétique des avions peut être améliorée entre autres par l'utilisation de sources alternatives, comme les piles à combustible. Cette technologie est un dispositif électrochimique permettant de convertir le dihydrogène et le dioxygène en électricité, eau et chaleur. Néanmoins, le coût et la durée de vie de la pile sont des points faibles de cette technologie et doivent être améliorés.

Dans le cadre d'une utilisation à bord d'un avion de ligne, l'analyse de la durabilité d'un système pile à combustible PEMFC est menée, en lien avec l'industriel Zodiac Aerospace. La prise en compte du vieillissement de la pile à combustible dans la gestion du système pile est essentielle pour limiter l'impact de conditions locales inappropriées du cœur de pile qui diminuent sa durée de vie. Dans ce travail, une étude complète est proposée pour corréler les mécanismes de vieillissement du cœur de pile (dégradation de la membrane, dissolution du catalyseur) aux conditions locales de la pile définies en partie par les performances des auxiliaires du système pile, le profil de puissance et les conditions environnementales du système. L'objectif est de prédire les performances de la pile et sa durée de vie afin de suggérer des stratégies d'optimisation pour l'application visée. L'approche proposée est basée sur la simulation numérique et validée par des essais de durabilité.

Un modèle multi-physique existant au CEA est développé dans cette thèse pour corréler les usages aux mécanismes de dégradation. Une description physique de la pile à combustible est réalisée dans ce modèle, avec la prise en compte des réactions électrochimiques, des mécanismes de diffusion de l'eau et des gaz à l'échelle microscopique dans la pile, ainsi que de la thermique. Des améliorations y sont apportées, afin de mieux représenter la géométrie des plaques distributrices de gaz utilisées pour les essais. Un travail sur le circuit de refroidissement permet en outre d'affiner la distribution de température à la surface de la cellule. Enfin, l'ajout de mécanismes de dégradation est effectué pour modéliser le vieillissement de la pile. Pour cela, deux approches différentes sont couplées, l'une basée sur des équations physiques de l'électrochimie («Bottom-Up») et l'autre sur des lois semi-empiriques («Top-Down»).

Les résultats de la modélisation sont confrontés à des essais expérimentaux dédiés. En particulier, deux tests de 2000 heures en conditions aéronautiques ont été effectués, avec deux régimes de fonctionnement différents (stabilisé et dynamique). Les méthodes usuelles de caractérisations électrochimiques (spectroscopie d'impédance, voltampérométries), des analyses post-mortem ainsi que des mesures locales de densité de courant et de température réalisées durant les essais aident à la validation des modèles.

En particulier, les différentes mesures montrent que le modèle développé est capable de simuler la répartition hétérogène des conditions locales dans le cœur de pile en fonction des conditions opératoires (conditions asséchantes, humides, etc.). Il permet alors de calculer le comportement de paramètres internes de la pile non accessibles par l'expérience (humidités relatives, fractions molaires, etc.). De plus, le modèle permet de retrouver l'impact de différents modes opératoires sur le vieillissement, apportant également des informations sur les mécanismes de dégradation qui agissent sur les matériaux. Enfin, des stratégies d'optimisation sont proposées pour améliorer la durée de vie de la pile, basées sur le cycle réel envisagé par Zodiac Aerospace pour l'application de la pile à combustible à bord d'un avion de ligne (hors propulsion).

## Abstract :

In a global context of greenhouse gases emissions reduction, solutions need to be found to limit the pollution from transportation. In the aeronautics, the energy efficiency of planes can be improved by using alternative energy sources, such as fuel cells. This technology is an electrochemical device that converts hydrogen into electricity, water and heat. Nevertheless, cost and lifetime of fuel cells are weaknesses of this technology and need to be improved.

As part of the use onboard commercial airplanes, analysis of a PEM fuel cell system durability is conducted, in collaboration with Zodiac Aerospace. Taking the fuel cell aging into account in the fuel cell system management is essential to limit the impact of inappropriate fuel cell core local conditions, which decrease the fuel cell lifetime. In this work, a complete study is proposed to correlate the fuel cell internal aging mechanisms (membrane degradation, catalyst dissolution) to the fuel cell local conditions which are defined partly by the system ancillaries' performances, the power profile and the system environmental conditions. The objective is to be able to predict the fuel cell operation and its durability in order to suggest optimization strategies for the targeted application. The proposed approach is based on modeling and validated by experimental durability tests.

A multi-physical model existing at the CEA is developed in this PhD to correlate the uses to the degradation mechanisms. The physical description of the fuel cell is done in this model, where electrochemical reactions, fuel cell water and gas diffusion mechanisms at micro scale and heat transfers are taken into account. Improvements are added, in order to better model the geometry of the gases distributing plates used in the tests. Besides, a work on the cooling circuit enables to refine the temperature distribution at the cell surface. Finally, degradation mechanisms are added to model the fuel cell aging. Two different approaches are used, one based on physical electrochemical equations ("Bottom-Up") and the other one based on semi-empirical laws ("Top-Down").

Results from the modeling part are compared with dedicated tests. In particular, two tests of 2,000 hours each in aeronautical conditions are performed, with two different operating modes (stabilized and dynamic). Usual methods of electrochemical characterization (impedance spectroscopy, voltammetries), post-mortem analyses along with in-situ measurements of the current density and temperature performed during the tests help validating the model.

In particular, the measures show that the developed model is able to simulate the heterogeneous distribution of the local conditions inside the fuel cell in function of the operating conditions (dry, wet, etc.). It gives the possibility to monitor the behavior of fuel cell internal parameters which are not reachable by the tests (relative humidity, molar fractions, etc.). Moreover, the model enables to find back the impact of several operating regimes on the aging, giving as well information about the degradation mechanisms acting on the materials. Last but not least, strategies are proposed to improve the fuel cell durability, based on the real cycle considered by Zodiac Aerospace for the use of the fuel cell system onboard a commercial airplane (apart from the propulsion).