



**HAL**  
open science

# Etude de l'impact d'architectures fluidiques innovantes sur la gestion, la performance et la durabilité de systèmes de pile à combustible PEMFC pour les transports

Sandrine Rodosik

► **To cite this version:**

Sandrine Rodosik. Etude de l'impact d'architectures fluidiques innovantes sur la gestion, la performance et la durabilité de systèmes de pile à combustible PEMFC pour les transports. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI090 . tel-02493175

**HAL Id: tel-02493175**

**<https://theses.hal.science/tel-02493175>**

Submitted on 27 Feb 2020

**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 LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Mécanique des fluides, Energétique, Procédés**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Sandrine RODOSIK**

Thèse dirigée par **Yann BULTEL, Professeur, Grenoble INP,**  
et codirigée par **Jean-Philippe POIROT-CROUVEZIER**

préparée au sein du **CEA Grenoble / LITEN**  
dans l'**École Doctorale I-MEP<sup>2</sup> – Ingénierie – Matériaux,**  
**Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production**

## **Etude de l'impact d'architectures fluidiques innovantes sur la gestion, la performance et la durabilité de systèmes de pile à combustible PEMFC pour les transports**

Thèse soutenue publiquement le « **08 Novembre 2019** »,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Bruno AUVITY**

Professeur, Polytech Nantes, Président

**Monsieur Yann BULTEL**

Professeur, Université Grenoble Alpes, Examineur

**Monsieur Gaël MARANZANA**

Professeur, Université de Lorraine, Rapporteur

**Madame Nadia YOUSFI STEINER**

Maître de Conférences HDR, Université de Franche-Comté, Rapporteur

**Monsieur Jean-Philippe POIROT-CROUVEZIER**

Ingénieur de Recherche, CEA LITEN, Invité

**Monsieur Christophe VACQUIER**

Chief Engineer Fuel Cell, Faurecia Clean Mobility, Invité





## Résumé

---

Même si l'hydrogène est en plein essor, les véhicules électriques à pile à combustible sont encore rares sur le marché. Mis à part leur coût élevé et leur durabilité encore trop faible, leur volume et leur complexité comptent aussi parmi les principaux freins au développement des systèmes PEM (Proton Exchange Membrane) dans le secteur des transports. Ces travaux de thèse visent à étudier deux nouveaux circuits fluidiques permettant à la fois de simplifier et de réduire le volume du système. Il s'agit de la recirculation de l'air, et du Ping-Pong, une architecture fluidique permettant d'alterner la localisation de l'alimentation en combustible dans le stack. Les performances des deux architectures ont été étudiées expérimentalement en conditions automobile sur un système de 5 kW. Une analyse multi-échelles a été conduite pour comparer, à d'autres architectures connues, les performances du système, du stack et l'homogénéité des tensions de cellules du stack. L'étude a été complétée par un test de durabilité en Ping-Pong afin d'évaluer l'impact de ce nouveau mode de fonctionnement sur le stack. A nouveau, les données expérimentales sont analysées à différentes échelles jusqu'à l'expertise post-mortem des assemblages-membrane-électrode.

Mots clés : Architecture système pile à combustible, Système PEMFC, Performance, Durabilité, Analyse de données multi-échelles, Optimisation de design système

## Abstract

---

Although hydrogen is booming, fuel cell electric vehicles are still rare on the market. Apart from their high cost and low durability, their high volume and complexity still major hurdles to the development of PEM (Proton Exchange Membrane) systems for transport applications. This PhD. work aimed at studying two new fluidic circuits that can both simplify and reduce the system volume. Namely, the cathodic recirculation, and the Ping-Pong, which is a new fluidic architecture that alternate the fuel feed locations during operation. The performances of both architectures have been experimentally studied in automotive conditions on a 5 kW system. A multiscale analysis was conducted to compare, with other known architectures, the performances of the system, the stack and the homogeneity of the cell voltages inside the stack. The study was completed with a Ping-Pong durability test to evaluate the impact of this new operation on the fuel cell stack. The experimental data have been analyzed at different scales up to the post-mortem expertise of membrane-electrode assemblies.

Keywords: Fuel cell system architecture, PEMFC system, Performance, Durability, Multi-scale data analysis, System design optimization

# Remerciements

---

Quand vient le moment de remplir cette page, c'est qu'il est aussi temps d'en tourner une. Mais avant cela, j'aimerais prendre le temps de remercier tous ceux qui ont contribué à faire de ce travail un succès et à rendre ces trois années très enrichissantes.

Merci aux membres du jury notamment Bruno Auvity de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. J'aimerais aussi remercier chaleureusement Gaël Maranzana et Nadia Yousfi Steiner ayant accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Un grand merci pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture de ce manuscrit et son évaluation. Leurs commentaires bienveillants lors de la soutenance et les discussions que nous avons eues m'ont beaucoup apporté.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude envers mes encadrants : Jean-Philippe Poirot-Crouvezier et Yann Bultel. Pour votre confiance immédiate et votre optimisme sans faille qui a fini par déteindre sur moi, merci ! Pour la zen attitude, désolé Jean-Philippe mais cette fois-ci je crois que c'est sans espoir... Merci à tous les deux de m'avoir fait grandir tant sur le plan professionnel que personnel. Vous êtes deux personnes exceptionnelles et j'ai eu beaucoup de chance de pouvoir travailler à vos côtés, je vous dois énormément !

Cette thèse s'est déroulée au Département de l'Electricité, de l'Hydrogène pour les transports. Je remercie vivement Sébastien Benoît de m'avoir accueillie dans son service, le STP. Sa bienveillance a contribué au bon déroulement de ce projet. Merci également à Joëlle Barbet pour son aide précieuse.

Travailler au Y9 a été une formidable aventure. J'ai toujours été très bien entourée et c'est certainement ce qui a permis à ces travaux d'aboutir dans de si bonnes conditions ! Merci avant tout à Eric Pinton de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Benoît Morin, merci d'avoir passé autant de temps à déboguer, améliorer, Prospac2. Ta première expérience n'aura pas été la plus facile mais j'espère que tu ne la regrettes pas puisqu'à priori elle n'est pas terminée ! En tous cas j'ai adoré travailler avec toi. Sébastien Germe je suis très reconnaissante du temps que tu as passé sur les nombreuses réparations/adaptations du banc. Merci pour ton enthousiasme même si ce que je te proposais ne l'était pas forcément ! Sans vous deux, Prospac2 n'aurait sans doute pas fait ses nuits !

Didier Bouix, merci pour ces nombreuses discussions sur la réalité des projets industriels 😊 et mon avenir professionnel. François Sauzedde, merci pour ton calme et ta sérénité en toutes circonstances. Cyrille Desmoulin et Pascal Martin mes partenaires de crime (et ce n'est pas fini !) ! Thomas Génévé et Christophe Kinkelin pour les discussions autour de la pile mais pas que... !

Je dois des remerciements très particuliers aux électrochimistes : Sylvie Escribano, (ma seule collègue féminine du Y9 !) et Fabrice Micoud. Votre présence et votre écoute ont souvent été salutaires 😊. Fabrice, je tiens à te remercier pour ton support pendant la dernière ligne droite. Je t'ai beaucoup demandé, ce chapitre 4 tient debout en partie grâce à toi, et je t'en suis très reconnaissante. Et évidemment un grand merci à Sébastien Rosini. Même si le Ping-Pong n'a pas révélé tous ses secrets grâce à la SIE, merci pour ta disponibilité, tes conseils et tes flash-info hydrogène !

Je remercie également Laurent Jacquemin et Nicolas Mariage pour leur aide précieuse dans la mise en place des caractérisations électrochimiques.

Merci aux collègues du LCP et particulièrement au binôme infernal Jean-François Blachot et Ludovic Rouillon, les experts du post mortem et du montage de stack.

Je remercie chaleureusement Laure Guétaz sollicitée pour les analyses au MEB. J'aurais aimé passer plus de temps avec toi tellement j'ai apprécié travailler à tes côtés.

Et puis Prospac2 n'a pas fait qu'une seule victime... Un grand merci aux stagiaires qui ont contribué à ce projet : Mathieu Giustini, Pauline Ham, Fabien Moulin, Lucas Neves et Chencho Dorji.

J'ai également une pensée pour ceux dont j'ai croisé le chemin au CEA et s'est poursuivi en dehors. Hortense pour toutes ces pauses thés, ciné et plus ! Anaïs, merci pour ces bons moments en ta compagnie et encore félicitations ! Merci aux plongeurs pour tous ces moments de décompression qui m'ont été nécessaires pour ne pas couler ! J'espère pouvoir partager d'autres bulles avec vous !

Je voudrais aussi remercier tout particulièrement mes parents qui ont toujours cru en moi, et mon frère avec qui les débats sur l'énergie sont toujours un challenge !

Enfin ces derniers mots sont pour toi Benjamin. Tu as toujours su trouver les mots pour me faire retrouver le bon chemin quand c'était nécessaire, et me soutenir quand j'en avais besoin et tout cela malgré la distance. Cette thèse tu la mérites tout autant que moi. Merci de continuer à croire en moi. J'espère que cette fois-ci sera la bonne pour enfin construire à deux.

*« Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir. (...) L'eau est le charbon de l'avenir. » Jules Verne, L'Île Mystérieuse, 1874*

*« L'élément primitif de toute chose est l'eau, toute chose provient de l'eau et retourne à l'eau » Thales de Miletus 625-547 av. J-C.*

# Table des matières

---

Résumé .....	2
Abstract.....	2
Table des matières .....	6
Liste des acronymes .....	10
Nomenclature .....	11
Introduction générale.....	13
Chapitre 1. Contexte et Etat de l'art .....	17
1.1. La technologie PEMFC .....	17
1.1.1. Généralités .....	17
1.1.2. Tension de cellule .....	19
1.1.3. Eléments constitutifs d'une pile à combustible PEM.....	21
1.2. Le système de pile à combustible appliqué aux transports.....	25
1.2.1. Enjeux techniques et économiques.....	25
1.2.2. Architectures de systèmes pile commercialisés .....	27
1.2.3. Etat de l'art des architectures fluidiques des systèmes PEMFC .....	29
1.3. Dimensionnement du système.....	41
1.3.1. Définitions .....	41
1.3.2. Circuit air.....	44
1.3.3. Circuit Hydrogène .....	45
1.3.4. Circuit de refroidissement.....	47
1.4. Impact des conditions de fonctionnement sur la durabilité de la pile .....	48
1.4.1. Définitions .....	48
1.4.2. Mode de sollicitation.....	49
1.4.3. Défauts de fonctionnement .....	50
1.4.4. Dégradations observées à l'échelle des composants de la pile.....	52
1.5. Conclusion.....	58



Chapitre 2. Etude de l'humidification par recirculation cathodique .....	61
2.1. Présentation de l'architecture cathodique .....	61
2.1.1. Etat de l'art.....	61
2.1.2. Description des architectures de recirculation .....	62
2.2. Outils et méthode de caractérisation .....	64
2.2.1. Architectures du banc système étudié.....	64
2.2.2. Configuration du système en recirculation air.....	67
2.2.3. Méthodes de caractérisation du fonctionnement en recirculation cathodique.....	69
2.2.4. Outils de diagnostic.....	70
2.3. Modélisation de la recirculation cathodique.....	71
2.3.1. Description du modèle .....	71
2.3.2. Résultats des simulations et validation.....	75
2.4. Analyse des résultats expérimentaux.....	79
2.4.1. Impact de la recirculation sur la dynamique du système .....	79
2.4.2. Impact de la recirculation sur les performances du stack à 70°C.....	81
2.4.3. Impact de la recirculation sur les performances du système à 70°C.....	82
2.4.4. Analyse de sensibilité en recirculation.....	85
2.4.5. Impact de la recirculation sur les performances des cellules à faible recirculation .....	88
2.5. Conclusion.....	91
Chapitre 3. Impact de l'alimentation alternée en hydrogène sur les performances de la pile à combustible.....	93
3.1. Présentation de l'architecture anodique .....	93
3.1.1. Etat de l'art.....	93
3.1.2. Configuration de la pile pour le Ping-Pong .....	98
3.1.3. Avantages liés à l'alimentation alternée ou Ping-Pong .....	100
3.2. Outils et méthode de caractérisation de l'architecture anodique.....	102

3.2.1. Configuration du système.....	102
3.2.2. Protocole de test.....	102
3.3. Analyse des résultats expérimentaux en fonctionnement Ping-Pong .....	104
3.3.1. Evolution de la tension de cellule .....	104
3.3.2. Etude du rendement de la pile .....	107
3.4. Analyse de sensibilité aux paramètres de Ping-Pong.....	109
3.4.1. Sensibilité à la fréquence de Ping-Pong.....	110
3.4.2. Sensibilité à la période de purge .....	115
3.5. Comparaison du fonctionnement Ping-Pong avec la recirculation hydrogène et le Dead-End Anode .....	120
3.6. Conclusion.....	123
Chapitre 4. Impact de l'alimentation alternée en hydrogène sur la durabilité de la pile à combustible .....	125
4.1. Outils et méthodes de caractérisation .....	125
4.1.1. Présentation des bancs de test et des stacks.....	125
4.1.2. Protocole de test.....	126
4.1.3. Méthodes de caractérisation .....	128
4.2. Résultats expérimentaux.....	134
4.2.1. Analyses in situ .....	134
4.2.2. A l'échelle de la cellule.....	141
4.2.3. Analyses ex-situ post mortem, recherche des mécanismes locaux de dégradation.....	148
4.3. Discussion .....	169
4.3.1. Zones d'alimentation/sortie du combustible.....	169
4.3.2. Zones d'alimentation/sortie de l'air .....	172
4.3.3. Zones aux milieux .....	174
4.3.4. Synthèse graphique des dégradations observées .....	175
4.4. Conclusion et perspectives .....	178

Conclusion générale .....	181
Annexes .....	185
Références bibliographiques .....	191

# Liste des acronymes

---

AME	Assemblage Membrane Electrode
CdP	Courbe de Polarisation
DEA	Dead End Anode
DoE	Department of Energy
ECSA	ElectroChemical Surface Area
FC-DLC	Fuel Cell Dynamic Load Cycle
FCH JU	The Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking
GDL	Gas Diffusion Layer
HR	Humidité Relative
IR	Infra Rouge
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MPL	Micro-Porous Layer
NEDC	New European Driving Cycle
OCV	Open Circuit Voltage
PàC	Pile à Combustible
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
PEM	Proton Exchange Membrane (ou Polymer Electrolyte Membrane)
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
PFSA	Per-Fluorinated Sulfonic Acid
PP	Ping-Pong
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SR	Stoichiometric Ration (=Stœchiométrie)
STEP	Station de Transfert d'Énergie par Pompage

# Nomenclature

---

$E_i$	Potentiel	V
$F$	Constante de Faraday	96500 C
$f_{PP}$	Fréquence de Ping-Pong	Hz
$\Delta G$	Variation d'enthalpie libre	J
$\Delta H$	Variation d'enthalpie	J
$I$	Courant total	A
$i$	Densité de courant	A/cm <sup>2</sup>
$n$	nombre d'électrons échangés	V
$n_{cell}$	nombre de cellules d'un stack	
$\dot{N}_i$	Débit molaire	mol/s
$P$	Puissance	W
$p$	Pression	Pa
$\Delta Q$	Chaleur	J
$Q_i$	Débit volumique	m <sup>3</sup> /s
$R$	Taux de recirculation	
$R_{GP}$	Constante des gaz parfaits	J/K/mol
$\Delta S$	Variation d'entropie	J/K
$T$	Température	K ou °C
$T_{PP}$	Période de Ping-Pong	s
$t_{purge}$	Durée de purge	s
$U_{pile}$	Tension de pile	V
$U_{cell}$	Tension de cellule	V

$W_{\acute{e}l}$	Travail électrique	W
$x_i$	fraction molaire de l'espèce i	
$\eta_{syst}$	Rendement de système	
$\eta_{stack}$	Rendement de stack	
$\tau_{deg}$	Taux de dégradation	
$\tau$	Période de purge	s

# Introduction générale

---

En signant l'accord de Paris en 2015, les dirigeants du monde entier ont montré que leur pays avait la volonté de prendre ses responsabilités pour lutter contre le changement climatique. Pour limiter le réchauffement de la planète à moins de 2°C, des mesures radicales doivent être mises en place pour faire évoluer nos modes de consommation. Ces mesures doivent permettre de diminuer nos émissions de CO<sub>2</sub>, un gaz à effet de serre identifié comme responsable majeur de la hausse de température [1].

Les émissions de CO<sub>2</sub> résultent en grande partie de notre consommation de combustible fossiles. Ces dernières, en grande partie carbonées, se raréfient, ce qui nous pousse à repenser notre schéma énergétique. L'hydrogène, dépourvu d'atomes de carbone, apparaît comme une alternative crédible aux hydrocarbures. Se positionnant comme un nouveau vecteur énergétique, l'H<sub>2</sub> pourrait être utilisé dans de multiples secteurs : l'industrie, les transports, la consommation des ménages... En effet, sa capacité à être stocké sous plusieurs formes, gaz à haute pression, liquide à basse température, liquides organiques ou même sous forme solide, rend ce gaz très polyvalent.

Sa production est toutefois critiquée tant qu'elle n'est pas décarbonée. Il est vrai qu'aujourd'hui, l'hydrogène est principalement produit de source fossile par exemple par vapo-reformage du gaz naturel. Il peut aussi être produit à partir de la biomasse, mais les rendements sont encore très faibles. Le procédé de conversion de la biomasse consomme en effet une quantité importante d'énergie sous forme de chaleur. Un moyen de production annexe est l'électrolyse de l'eau. Sans rejet de CO<sub>2</sub>, elle n'a cependant un intérêt économique que si le coût de l'électricité est faible. Une dernière solution pour la production de l'hydrogène, encore très récente, est la photo-électrolyse de l'eau. Cette technologie n'a pour l'instant que de très faibles rendements (<6%) mais semble prometteuse.

L'évolution du parc énergétique mondial intègre de nouveaux moyens de conversion de l'énergie tels que l'hydroélectricité, le solaire, ou l'éolien. Même si ces solutions ne représentent que 4% des sources d'énergies primaires mondiales<sup>1</sup>, certaines de ces solutions, notamment le solaire et l'éolien, posent de nouvelles questions de par leur production intermittente d'électricité. Dès lors, des moyens de stockage doivent être mis en place. L'hydraulique (STEP) permet déjà de répondre à cette problématique mais les sites géographiques adéquats pour ce type d'installation sont aujourd'hui majoritairement exploités. Or nos besoins énergétiques continuent de croître et donc nos besoins de stockage de l'énergie. L'hydrogène peut être une solution. Moins volumineux qu'une solution batterie, il peut s'intégrer dans les projets de conversion d'énergie décentralisée. Ainsi, produit de source renouvelable, la chaîne complète de l'hydrogène peut se mettre en place, de la production à la consommation.

Un changement de vecteur énergétique provoque nécessairement un changement d'infrastructure. La nature de l'hydrogène, un gaz, est un avantage qui va permettre son déploiement. Un gaz contrairement à l'électricité peut facilement être stocké. Le développement de nouvelles infrastructures peut être basé sur celles déjà existantes. A l'image de notre réseau électrique, un autre réseau existe déjà : le réseau de gaz naturel qui pourrait représenter un espace de stockage d'électricité très important sous forme H<sub>2</sub>. Les Pays-Bas ont d'ailleurs pris le virage de l'hydrogène et projettent d'utiliser leur réseau de gaz naturel couvrant déjà une large part du territoire pour l'hydrogène. Cependant, la question de l'adéquation entre les aciers utilisés pour le gaz naturel et ceux pour l'hydrogène peut se poser, l'hydrogène fragilisant les aciers les plus communément employés. Une adaptation des réseaux sera sans doute nécessaire.

Dans le secteur des transports, qui représente à lui seul près de 30% des émissions de gaz à effet de serre, l'utilisation de l'hydrogène dans les véhicules pourrait réduire de moitié les émissions du puits à la roue en comparaison avec l'essence. Toutefois, dans ce cas, les infrastructures existantes ne peuvent pas s'adapter à la distribution d'hydrogène. Pour les véhicules légers ou les poids lourds, de nouvelles pompes doivent être mises en service. En Europe, le déploiement des véhicules à hydrogène se fait surtout à travers des flottes captives qui facilitent géographiquement l'installation de stations de distribution. Depuis 2018, les trains se mettent aussi à l'hydrogène. En termes de coût, la mise en place de trains à hydrogène est jusqu'à 15 fois moins coûteuse que l'électrification de lignes.

---

<sup>1</sup> Key World Energy Statistics 2017, AIE.



Une fois l'hydrogène acheminé puis stocké à proximité du consommateur final, il reste une étape de conversion énergétique. C'est le rôle d'une pile à combustible. Ne produisant que de l'électricité, de la chaleur et de l'eau, ce sont les convertisseurs électrochimiques idéaux en bout de chaîne de l'hydrogène. Ils peuvent être utilisés pour des applications en stationnaire comme le fait Panasonic, sous forme d'une chaudière analogue à celles déjà utilisées avec du gaz naturel ou encore intégrée dans des véhicules. C'est cette dernière application qui sera développée dans ce manuscrit.

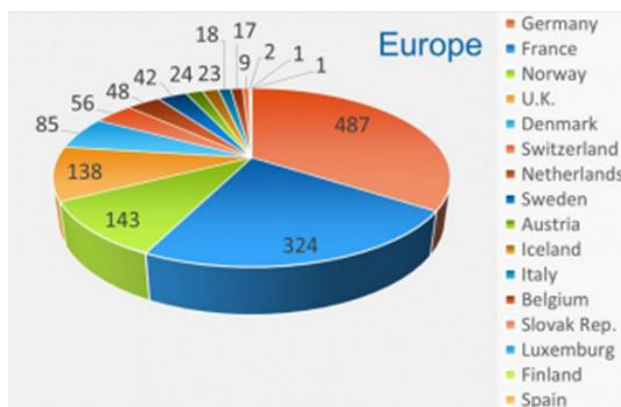


Figure 0-1 : Recensement du nombre de véhicules à hydrogène en Europe fin 2018<sup>1</sup>

Aujourd'hui, le déploiement des véhicules à hydrogène continue de croître. En Europe, un recensement de 2018 présenté sur la Figure 0-1 compte déjà plus de 1400 véhicules. En complément, le projet européen Hydrogen Mobility prévoit d'implanter plus de 49 stations à hydrogène à travers le continent avant 2020. Cependant, même si les derniers chiffres européens sont encourageant, les véhicules électriques à pile à combustible sont encore trop peu présents sur le marché. L'un des enjeux afin de faciliter leur déploiement en masse sur le marché est de travailler sur le système de pile à combustible et notamment sur 2 axes : la réduction du coût en jouant sur la réduction du volume et de la complexité des systèmes tout en évitant d'altérer leur durée de vie. Ce sont ces lignes de travail qui seront développées dans ce manuscrit.

Le Chapitre 1 présente la technologie de pile à combustible utilisée dans le cadre de cette étude, puis les systèmes de pile à combustible, et leur composition. Il introduit les différents systèmes embarqués existants et analyse leurs architectures fluidiques. Ensuite, les différents leviers permettant d'améliorer les performances des systèmes existants sont présentés. Et enfin les différents phénomènes impactant la durée de vie des piles à combustibles sont exposés.

<sup>1</sup> <https://ieafuelcell.com/>

Les Chapitre 2 et Chapitre 3 proposent d'étudier deux nouvelles architectures fluidiques, l'une côté air, et l'autre côté combustible. Les performances de chacune à l'échelle du système, du stack ainsi que des cellules sont mesurées dans différentes conditions opératoires pour évaluer leur pertinence.

Le Chapitre 4 présente enfin l'impact d'une de ces architectures sur la durabilité de la pile à combustible. Après un test de longue durée, une recherche multi-échelles des mécanismes de dégradations a été effectuée pour valider intégralement ce nouveau mode de fonctionnement.

# Chapitre 1. Contexte et Etat de l'art

---

## 1.1. La technologie PEMFC

### 1.1.1. Généralités

Le principe de la pile à combustible est ancien. Il date de 1839, quand Christian Friedrich Schönbein découvre l'effet pile à combustible (PàC). Il est très vite suivi par Sir William Grove qui réalise en laboratoire la première pile à combustible. Ce n'est que 120 ans plus tard que la première application industrielle embarquée d'un système de pile à combustible voit le jour à bord de la navette spatiale Gemini avec 2 modules de 1 kW chacun. Cependant, le coût de la technologie a longtemps limité les applications possibles à l'aérospatial.

Le principe de fonctionnement est simple. Dans une cellule élémentaire, l'hydrogène est oxydé en protons, alors que l'oxygène est réduit en eau. La réaction globale est la suivante :



Ce processus d'oxydo-réduction s'accompagne de la production d'un travail électrique  $W_e$  et d'un dégagement de chaleur  $\Delta Q$ . La réaction exothermique assure la conversion d'une énergie chimique (l'hydrogène) en énergie électrique et thermique. La PàC étant un réacteur électrochimique, elle est composée de deux électrodes, une anode où a lieu l'oxydation de l' $H_2$  :



Et une cathode où l'oxygène est réduit selon la demi-équation :



La structure d'une pile à combustible présentée sur la Figure 1-1 doit permettre l'isolation de chaque compartiment d'accès aux gaz pour éviter une combustion directe, ainsi que la conduction des électrons d'une cellule élémentaire à l'autre. L'électrolyte réalise la séparation entre l'anode et la cathode d'une même cellule, tandis que la plaque bipolaire sépare deux cellules adjacentes.

Enfin les réactions aux électrodes sont activées par un électrocatalyseur. La réaction étant exothermique, un refroidissement est assuré par un fluide caloporteur. Le branchement de collecteurs de courant, ici symbolisé sur les plaques aux extrémités de la cellule élémentaire permet la circulation des électrons et la production d'un courant.

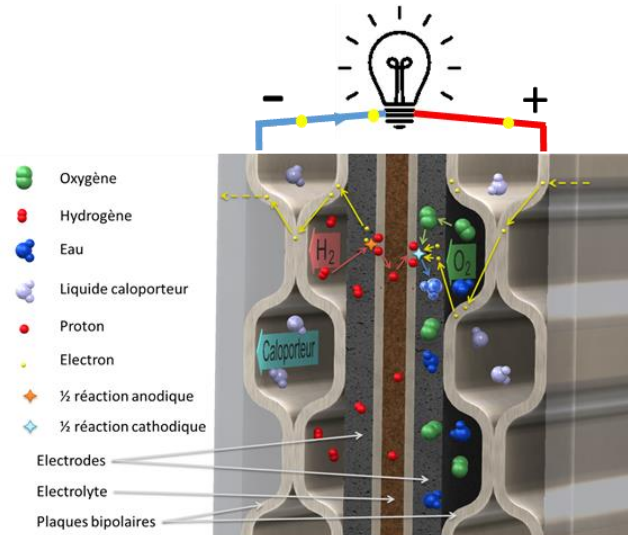


Figure 1-1 : Représentation du principe de fonctionnement d'une pile à combustible

Comme le présente le diagramme de Ragone de la Figure 1-2, le choix de la pile à combustible pour la mobilité électrique est dû à sa très bonne densité d'énergie embarquée. La densité de puissance massique reste parmi les plus faibles mais ce point faible est compensé par une autonomie dépassant très largement celle des batteries. Par ailleurs, le temps de rechargement du véhicule peut se faire en moins de 5 minutes, ce qui n'est pas encore le cas de la technologie batterie.

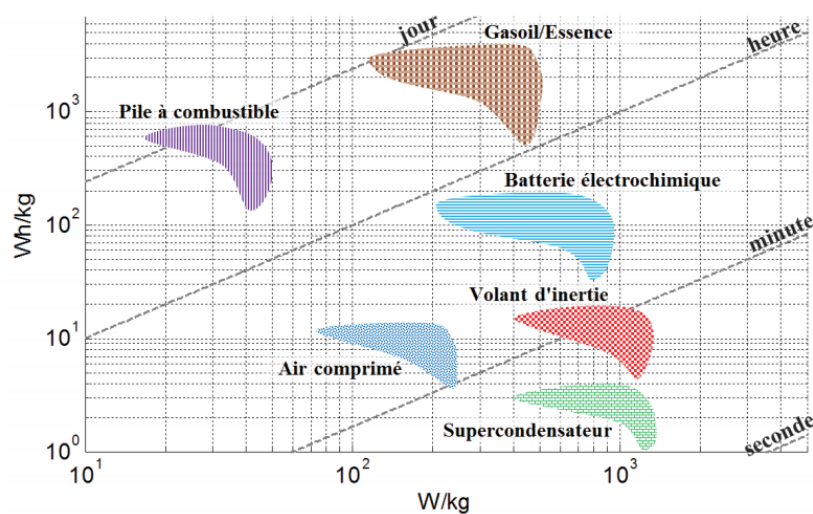


Figure 1-2 : Diagramme de Ragone de différents systèmes de stockage d'énergie utilisés pour la traction d'un véhicule (la densité de puissance massique et la densité de puissance en énergie disponibles sont représentées en tenant compte du poids du moteur et du stockage) [2]

A noter que l'autonomie du système influence le dimensionnement du stockage d'hydrogène. Le volume du stockage et donc également sa masse sont à prendre en compte dans la densité totale du système. Il faut souligner que la masse du système de stockage d'hydrogène gazeux représente en moyenne 20 fois le poids de l'hydrogène. Cette valeur est pourtant bien souvent écartée des calculs de densité énergétique du système et on considère souvent uniquement la partie fluide du système pile.

Les différentes technologies de pile à combustible se distinguent principalement par la nature de leur électrolyte et par leur température de fonctionnement. Parmi celles-ci, la technologie PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell), fonctionnant à basse température (25-120°C), est particulièrement adaptée pour la mobilité électrique du fait de<sup>1</sup> :

- sa capacité à démarrer rapidement, de l'ordre de la minute ;
- sa forte densité de puissance volumique comparée aux autres technologies de PàC ;
- son électrolyte solide (qui évite les problèmes de gestion d'un électrolyte liquide : corrosion, risques de fuites, perte de conductivité ionique etc.).

Ces atouts la mettent en première ligne pour le déploiement de tous types de véhicules, y compris les poids lourds, puisque les objectifs européens s'axent maintenant autour du développement de stacks et de systèmes qui leur sont destinés.

### 1.1.2. Tension de cellule

A l'équilibre thermodynamique, le travail électrique généré par une pile à combustible noté  $W_{él}$  peut s'écrire comme le résultat d'une transformation réversible entre l'hydrogène et l'oxygène :

$$W_{él} = -\Delta G_{rév} = nFE \quad (1-4)$$

Avec  $\Delta G_{rév}$  l'enthalpie libre de réaction,  $n$  le nombre d'électrons échangés (pour cette réaction,  $n=2$ ),  $F$  la constante de Faraday (96500 C) et  $E$  le potentiel délivré par la pile.

Ce potentiel  $E$  est appelé potentiel réversible. Il est lui-même le résultat d'une différence entre les potentiels d'équilibre des deux électrodes :

$$E_{rév} = e_{rév}^{cat} - e_{rév}^{an} \quad (1-5)$$

---

<sup>1</sup> <http://www.afhypac.org/>

Dans les conditions standard soit  $T_0=25^\circ\text{C}$  et  $P_0=1$  bar, ce potentiel est égal à 1.23 V. Il pourra être aussi nommé « OCV » pour Open Circuit Voltage dans la suite de ce manuscrit. Cependant, cette valeur de potentiel à 1.23 V n'est en pratique jamais observée. Par ailleurs, le potentiel réversible varie avec la température et la pression. La loi de Nernst permet de déterminer la valeur du potentiel d'équilibre :

$$E_{rév} = E_{rév}^0 + \frac{\Delta S^0}{nF} (T - T_0) + \frac{R_{GP}T}{nF} \ln \left( \frac{p_{H_2}}{p_0} \left( \frac{p_{O_2}}{p_0} \right)^{0.5} \right) \quad (1-6)$$

Avec  $E_{rév}^0$  le potentiel réversible dans les conditions standards,  $\Delta S^0$  la variation d'entropie de la réaction,  $T$  la température,  $R_{GP}$  la constante des gaz parfait,  $P_{H_2}$  et  $P_{O_2}$  les pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène respectivement. D'après cette équation, à  $80^\circ\text{C}$  par exemple et 1.5 bar, le potentiel réversible n'est plus que de 1.18 V.

La tension de cellule réversible obtenue à courant nul est à différencier de celle réellement obtenue sur une pile à combustible sous courant. En effet, en augmentant la demande en courant, la tension diminue du fait de l'apparition d'irréversibilités. Ces irréversibilités souvent appelées surtensions se traduisent par un dégagement de chaleur. Elles sont classées en 3 catégories.

La première est due aux cinétiques de réaction à l'interface où a lieu la réaction électrochimique. Elle est nommée surtension d'activation. Sa définition est donnée par la relation de Butler-Volmer qui exprime la densité de courant  $i$  en fonction de cette surtension  $\eta_{act}$ :

$$i = i_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha n F}{R_{GP} T} \eta_{act} \right) - \exp \left( \frac{-(1-\alpha) n F}{R_{GP} T} \eta_{act} \right) \right] \quad (1-7)$$

Avec  $\alpha$  le coefficient de transfert de charge, et  $i_0$  la densité de courant d'échange.

La seconde surtension, de source ohmique, est due à la résistance protonique  $R_p$  de la membrane (électrolyte) et les couches actives ainsi que la résistance électronique  $R_e$  des électrodes, de la GDL et des plaques bipolaires. Elle s'exprime par l'application d'une loi d'Ohm :

$$\eta_{ohm} = (R_p + R_e) \cdot i \quad (1-8)$$

Il convient d'ajouter que la résistance protonique dépend en grande partie de l'état d'hydratation de l'électrolyte. En effet, il a été montré [3] que le transport des protons était amélioré avec la présence d'eau. De ce fait, pour un bon fonctionnement, l'apport d'eau dans le système pile à combustible sera discuté.

La dernière source de surtension est le résultat de limitations du transport des réactifs et de l'évacuation de l'eau produite hors des sites actifs. Même si la structure des électrodes améliore l'accès des gaz aux sites actifs et facilite l'évacuation de l'eau, les gradients de concentration qui s'établissent en fonction des paramètres de fonctionnement limitent leur transport. La surtension de diffusion  $\eta_{diff}$  est décrite par :

$$\eta_{diff} = \frac{R_{GPT}}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad (1-9)$$

Avec  $i_{lim}$  la densité de courant limite.

La tension de cellule résultant du potentiel réversible et du calcul des surtensions est donnée par la relation :

$$U_{cell} = E_{rév} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{diff} \quad (1-10)$$

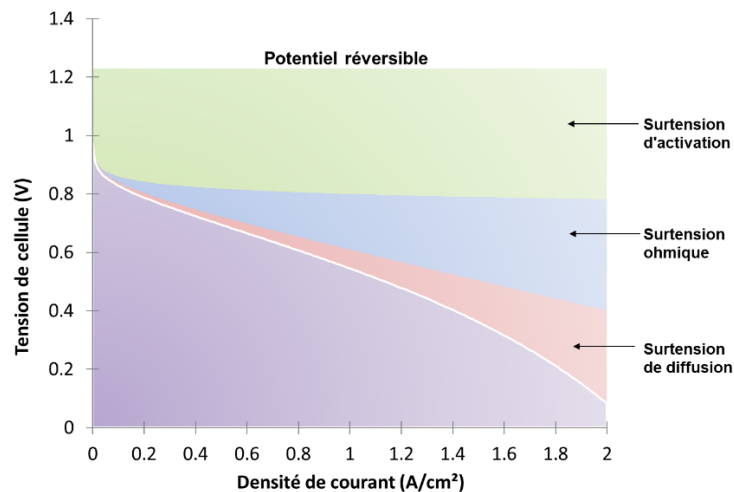


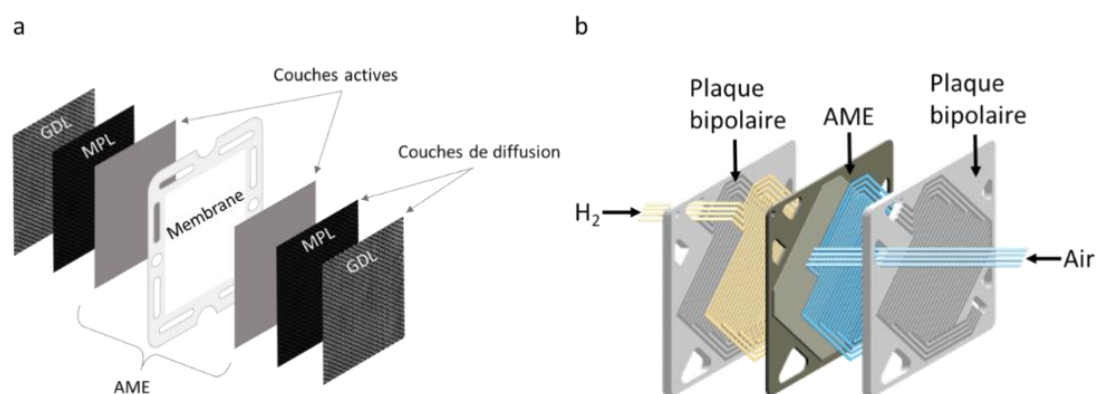
Figure 1-3 : Contribution de chaque surtension sur la courbe de polarisation d'une cellule

Il en découle le tracé de la courbe de polarisation qui est caractéristique de chaque cellule électrochimique (ou pile). Cette courbe Figure 1-3 présente la variation de la tension de cellule en fonction de la densité de courant. La contribution de chaque terme de l'équation (1-10) est explicitée.

### 1.1.3. Eléments constitutifs d'une pile à combustible PEM

Une pile à combustible est composée de plusieurs éléments. Tous ces éléments ainsi que leurs fonctions sont décrits dans cette section. Ils sont représentés sur la Figure 1-4.

Les piles à combustibles sont souvent caractérisées par leur électrolyte. Dans le cas des PEMFC, l'électrolyte est un polymère perfluorosulfonique (PFSA). Dans cette famille de polymères, le Nafion® est le plus emblématique. L'électrolyte au sein de la pile doit être un isolant électronique permettant de séparer électriquement l'anode de la cathode d'une même cellule en plus d'être un bon conducteur protonique ( $H^+$ ) pour assurer la réaction électrochimique. Cette dernière propriété ne peut être obtenue qu'avec une bonne hydratation de la membrane, qui permet aux protons de se déplacer d'un groupe sulfoné à l'autre. La membrane doit aussi être une barrière aux gaz réactifs afin d'éviter la réaction directe de combustion entre l'hydrogène et l'oxygène. Même si l'isolation des compartiments gazeux n'est pas complète et qu'un flux de perméation existe à travers la membrane, celui-ci reste très faible. L'épaisseur des membranes étant aujourd'hui de plus en plus faible, entre 10 et 30  $\mu m$ , certaines membranes peuvent être renforcées par une grille de PTFE intégrée dans l'épaisseur. Ce renfort permet d'éviter que la membrane ne se perce du fait de contraintes mécaniques.



De part et d'autre de la membrane sont positionnées les couches actives cathodiques et anodiques. Elles sont le siège des réactions électrochimiques et sont donc le carrefour entre les gaz, les protons, les électrons et l'eau. De ce fait, leur composition est dictée par les espèces présentes. Ce sont d'abord des milieux poreux permettant l'accès des gaz. Les couches actives doivent être également de bons conducteurs électroniques, et sont donc constituées de carbone.

<sup>1</sup> Source techniques de l'ingénieur



L'accès du proton au site actif n'est possible que par la présence de ionomère dans la couche active qui sera hydratée par l'eau produite ou l'humidification extérieure à la pile. Enfin la réaction n'est possible que sur un catalyseur, souvent du platine bien qu'il tende à être remplacé du fait de son coût élevé. On le trouve donc sous la forme de nanoparticules déposées sur les grains de carbone, ce qui permet de maximiser la surface active avec une faible quantité de matériau. Il peut aussi être noté que la quantité de catalyseur est répartie de façon inégale entre l'anode et la cathode. La réaction étant cinétiquement plus lente à la cathode, celle-ci est souvent plus chargée en catalyseur que l'anode.

Au-dessus de la couche active se trouve la couche de diffusion des gaz (« Gaz Diffusion Layer » en anglais ou GDL) qui est un réseau poreux constitué de fibres de carbone. Elle peut être complétée par une couche micro-poreuse (ou MPL pour Micro-Porous Layer) pour accroître les propriétés de transport des espèces de la GDL [4]. Cette couche a plusieurs fonctions. Elle doit en premier lieu assurer l'homogénéisation des gaz dans leur transport vers la couche active. De par son caractère hydrophobe, elle participe à la gestion de l'eau en évacuant l'eau produite des couches actives vers les canaux. Sa bonne conductivité électrique assure également le transfert des électrons de l'électrode vers les plaques bipolaires. C'est aussi un bon conducteur de chaleur qui permet l'évacuation des calories produites par la réaction électrochimique vers les plaques bipolaires et le circuit de refroidissement.

La membrane et les couches actives forment « l'Assemblage Membrane Electrode » ou AME. Il est représenté sur la Figure 1-4-a. Celui-ci est intercalé entre les couches de diffusion des gaz, et cet assemblage est lui-même inséré entre deux plaques facilitant l'accès aux réactifs comme sur la Figure 1-4-b. Ces plaques peuvent être composées d'acier inox revêtu ou de composite chargé en graphite. Elles ont également plusieurs fonctions. Leur design doit permettre une alimentation homogène des gaz sur toute la surface de la cellule, ainsi qu'une bonne évacuation de l'eau liquide produite. Plusieurs exemples de design de plaques sont présentés sur la Figure 1-5 du plus simple (canaux droits Figure 1-5-a) aux plus complexes (design en réseau 3D Figure 1-5-b). Les designs de plaques les plus couramment utilisés au cours des dernières années présentent souvent des canaux en serpentin ou droits. Les plaques permettent également le transfert des électrons d'une cellule à l'autre et ont donc une très bonne conductivité électrique. Enfin, leur design permet généralement le passage d'un flux réfrigérant qui évacue la chaleur produite par la réaction électrochimique. Une bonne homogénéité de température est obtenue en évacuant la chaleur sur la totalité de la surface active de chaque cellule.

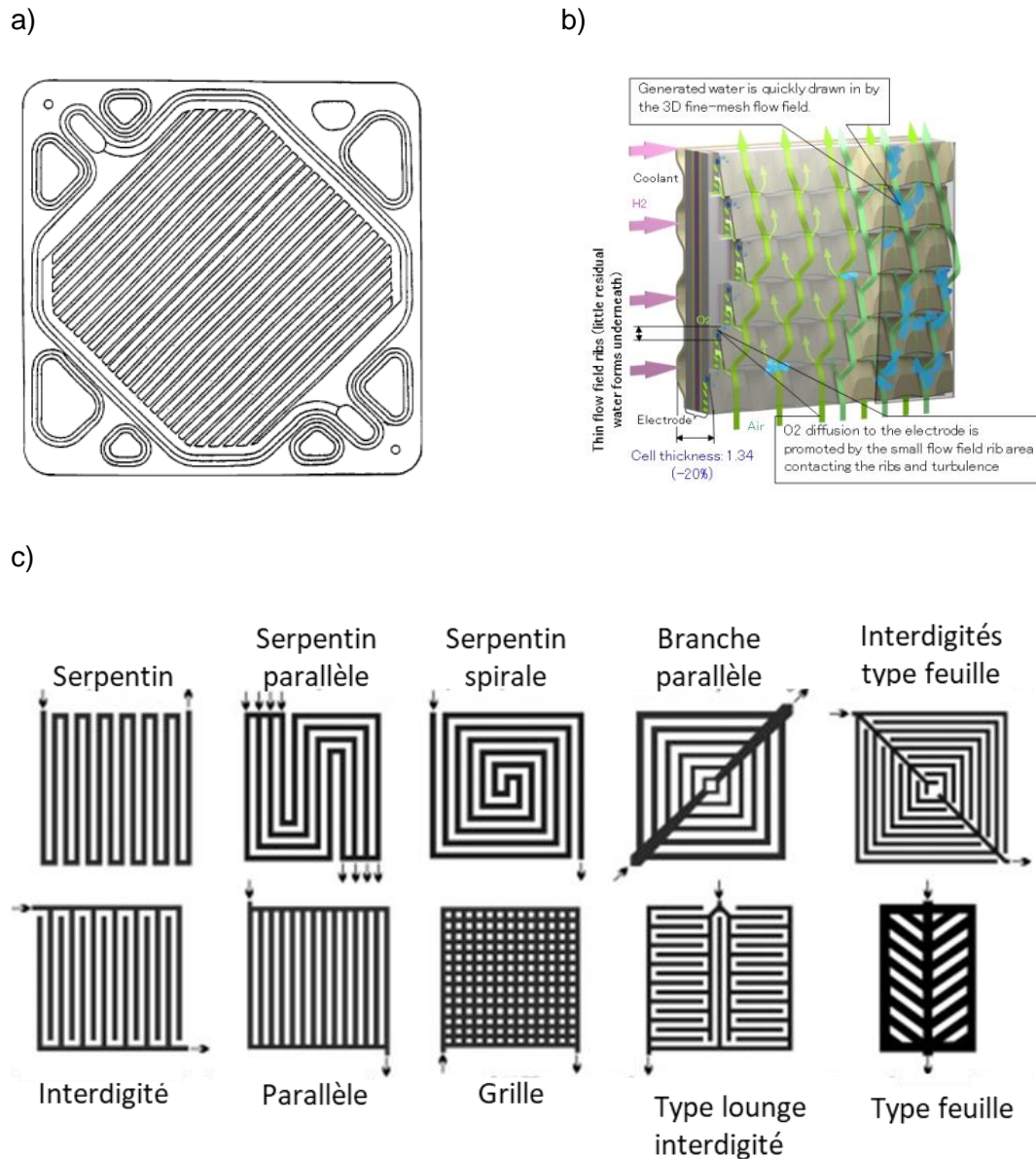


Figure 1-5 Exemples de designs de plaques bipolaires a) plaque bipolaire à canaux droits [5], b) plaque bipolaire à design 3D Toyota<sup>1</sup>, c) différents designs de plaques bipolaires [6]

La multiplication de cellules élémentaires en série forme un empilement appelé stack et est schématisé sur la Figure 1-6. Dans la suite de ce mémoire, le terme de « stack » désignera l'empilement global où sont connectés les collecteurs de courant reliés à la charge. La tension du stack est donc la somme des tensions de chaque cellule de la pile :

$$U_{pile} = \sum_{i=1}^n U_{cell} \tag{1-11}$$

<sup>1</sup> EVS28 International Electric Vehicle Symposium and Exhibition, KINTEX, Korea, May 3-6, 2015

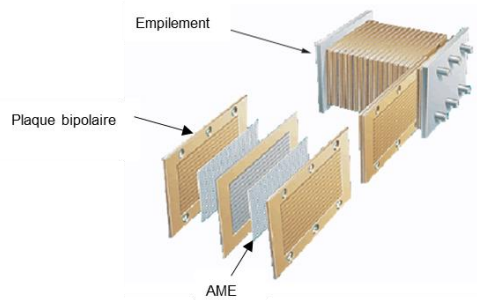


Figure 1-6 : Schéma d'un empilement de cellules élémentaires de pile à combustible (adapté des Techniques de l'Ingénieur)

## 1.2. Le système de pile à combustible appliqué aux transports

La tension d'une pile à combustible est le résultat d'un équilibre complexe entre un grand nombre de paramètres opératoires tels que la densité de courant, la pression, la température, l'hydratation de la membrane etc. Afin de maximiser la tension de la pile ainsi que sa durée de vie, il convient de maîtriser ces paramètres. C'est le rôle des éléments composant le système de pile à combustible.

### 1.2.1. Enjeux techniques et économiques

Aujourd'hui, l'Europe à travers le Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU) dépeint un système de pile à combustible, viable économiquement pour le transport léger de 2030, avec les caractéristiques suivantes :

- une densité de puissance volumique des cellules du stack à 10 kW/L ;
- une durabilité : > 7 000 h ;
- un coût de production du système < 40 €/kW (>100 000 pièces produites /an) ;
- une consommation d'hydrogène < 1 kg/100 km.

Pour y parvenir, deux axes de travail ont été identifiés, le premier sur la réduction des coûts du stack et le second concerne les systèmes. Le coût du stack est encore aujourd'hui majoritairement dominé par le catalyseur. Comme le présente la Figure 1-7, quelle que soit la quantité de stacks produite, le catalyseur représente toujours plus du quart du coût global. Les projets de recherche tendent aujourd'hui vers la fabrication d'AME à très faible chargement en platine avec une réduction de 0.4 g/kW (en 2017) vers un objectif de 0.05 g/kW en 2030.

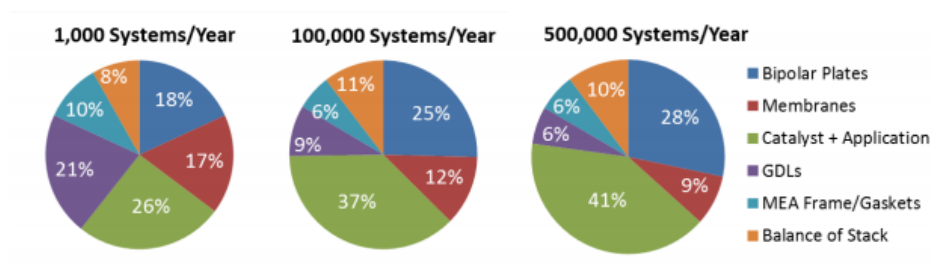


Figure 1-7 : Projection de coûts de chaque part des composants d'un stack en 2017 pour 1 000, 100 000 et 500 000 systèmes produits (Source DoE)

L'autre élément onéreux est la plaque bipolaire qui représente de 18 à 28% du coût global. A nouveau, plusieurs axes de travail sont mis en place, notamment sur la réduction de l'épaisseur des plaques mais aussi et surtout sur le procédé de fabrication qui ne permet aujourd'hui que d'emboutir et souder les plaques une à une.

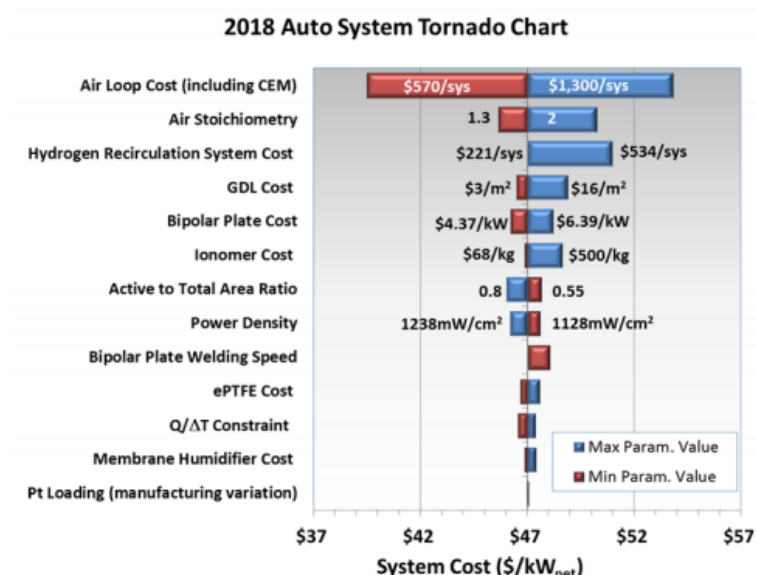


Figure 1-8 Simulation des coûts de production des systèmes de pile à combustible et sensibilité des principaux composants et paramètres influant sur le coût du système (Source DoE 2018<sup>1</sup>)

Selon les simulations de 2018 du DoE présentées sur la Figure 1-8, la ligne air influe fortement sur le coût total du système, puisque les deux paramètres les plus sensibles concernent cette dernière. La boucle air comprend notamment le compresseur et son moteur. Le débit d'air injecté dans la pile, piloté par la stœchiométrie, impacte le dimensionnement du compresseur et donc son coût. La ligne hydrogène a également un impact important avec la boucle de recirculation, dont le coût est le troisième paramètre le plus sensible d'après la Figure 1-8. Ceci souligne l'importance de travailler sur les architectures fluidiques pour diminuer le coût global des systèmes pile.

<sup>1</sup> [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress18/fc\\_james\\_2018.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress18/fc_james_2018.pdf)

### 1.2.2. Architectures de systèmes pile commercialisés

Comme évoqué dans la partie 1.1.2, la tension de la pile sera d'autant plus élevée que la pression et la température seront importantes. De même, comme décrit dans la section précédente, un bon état d'hydratation de la membrane favorise le transport des protons. Par conséquent, l'humidification de la pile ne doit pas être négligée. Le système pile à combustible doit donc permettre de contrôler les grandeurs ayant un impact sur la tension de la pile allant du conditionnement des gaz à la gestion de la température de la pile ou encore à la gestion électrique.

Le fonctionnement optimal d'une pile à combustible nécessite plusieurs fonctions à savoir :

- la gestion thermique (maintien d'une température stable dans la pile) ;
- la gestion fluidique (alimentation des gaz réactifs, humidification) ;
- la gestion électrique (contrôle de la puissance de la pile : tension des cellules, de la pile et du courant).

Ces fonctions sont représentées en sous-systèmes mis à part la partie électrique sur les Figure 1-9 et Figure 1-10 schématisant les deux systèmes pile commercialisés Hyundai Nexo ix35 et Toyota Mirai respectivement. Dans la suite de ce manuscrit, le système de pile à combustible est borné aux éléments présents sur ces figures, c'est-à-dire les composants :

- du côté de l'air, à partir de la prise d'air ambiant jusqu'à l'échappement ;
- du côté hydrogène, depuis la sortie du stockage jusqu'à l'évent ;
- du côté fluide réfrigérant, uniquement la boucle de gestion thermique incluant la pile et les composants mentionnés ci-dessus (compresseur, réchauffage du circuit hydrogène...).

Ces deux systèmes comportent des architectures fluidiques différentes du côté air, notamment sur les solutions d'humidification de l'air, comme du côté hydrogène sur la boucle de recirculation. Ces différences seront identifiées et discutées dans la suite de ce manuscrit.

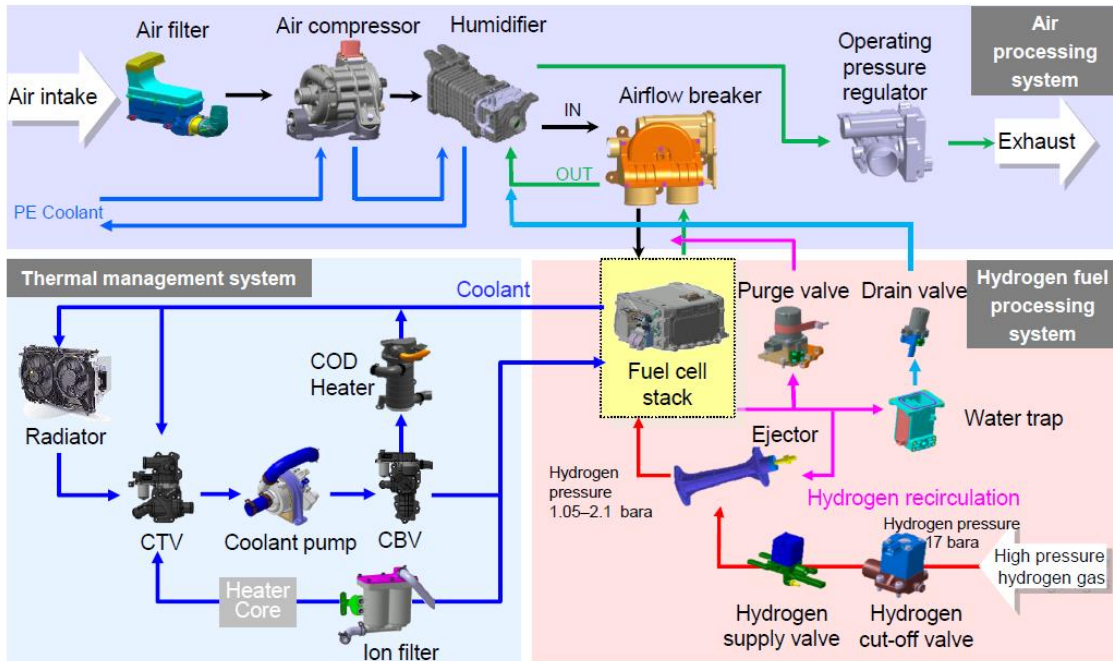


Figure 1-9 Composition du système pile de la Hyundai Nexa ix35 de 2018 (Slides projetées lors de la conférence EHEC 2018)

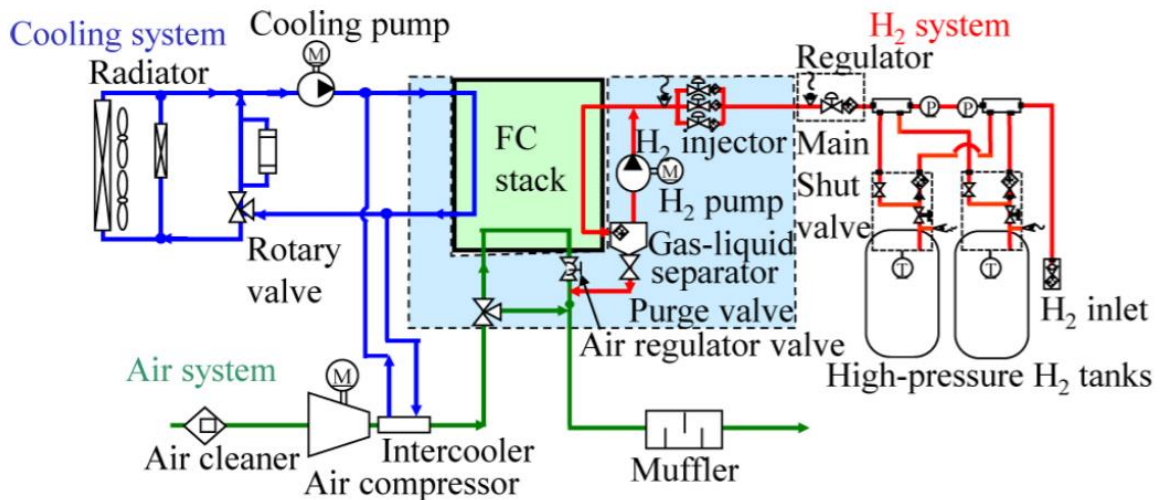


Figure 1-10 : Configuration du système de la Mirai, Source SAE 2017

Dans les véhicules électriques à pile à combustible, le système de pile à combustible participe à l'alimentation du moteur électrique. Mais il n'est que l'un des sous-systèmes composant un système électrique global de motopropulsion. Sur l'exemple de la Toyota Mirai, l'intégration du sous-système pile parmi les autres sous-systèmes nécessaires au fonctionnement du véhicule sont illustrés sur la Figure 1-11.

Le véhicule est composé d'un sous-système de stockage de l'hydrogène, permettant l'alimentation du sous-système de pile à combustible au centre du véhicule.

L'énergie électrique fournie par ce dernier et/ou celle du sous-système batterie est converti à la plage de tension/courant permettant d'alimenter le moteur électrique.

Le contrôle des flux électriques provenant de la batterie ou de la pile à combustible est effectué par le sous-système de contrôle de puissance à l'avant du véhicule. Dans ce manuscrit, le seul sous-système du véhicule étudié est le sous-système pile à combustible. Il sera simplement nommé « système pile ». Ni la batterie, ni le stockage, ni l'électronique de puissance ne seront considérés. Les calculs de rendement réalisés ne tiendront compte que des éléments définis dans le système pile et seront donc exempts des rendements des convertisseurs. En d'autres termes, seules les architectures fluidiques des réactifs : H<sub>2</sub> et air seront étudiées.

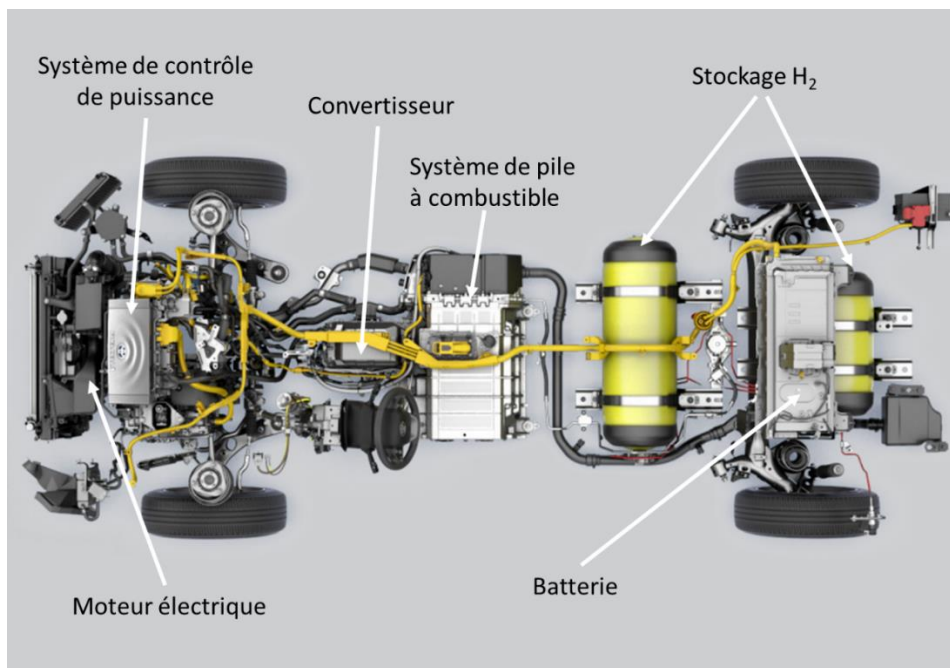


Figure 1-11 Identification des sous-systèmes de la Mirai (véhicule électrique à pile à combustible de Toyota) (adapté de <https://ssl.toyota.com/mirai/fuel.html>)

### 1.2.3. Etat de l'art des architectures fluidiques des systèmes PEMFC

Les systèmes pile sont encore complexes et peinent à passer sous la barre des 45 \$/kW d'après le rapport du DoE de 2017 (DoE Hydrogen and Fuel Cells Program Record). Ce chiffre est valable pour les systèmes destinés aux transports légers en estimant une quantité produite de 500 000 systèmes par an. Selon ce même rapport, une simulation des coûts en 2025 montre qu'ils pourraient diminuer de 14%. Cette diminution est rendue possible en réduisant le chargement des électrodes en catalyseur et en augmentant la densité de puissance des systèmes. En effet, à puissance finale fixée, un système plus dense énergétiquement deviendra mécaniquement moins coûteux.

Dans le cadre de cette étude, l'augmentation de la densité de puissance des systèmes pile est réalisée par une évolution de la gestion fluïdique. En d'autres termes, il s'agit de supprimer certains composants des lignes fluïdiques ou de réduire la taille d'autres composants.

### 1.2.3.1. Côté cathode, alimentation air

La fonction principale de l'architecture fluïdique cathodique est le contrôle du débit d'air entrant dans la pile à combustible, de son humidification et de sa pression. Ceci peut être accompli par différentes stratégies de gestion fluïdique et différentes architectures. Cette section propose de détailler les architectures communément utilisées.

Sur la ligne air, la plupart des architectures se différencient uniquement par la méthode d'humidification employée. Les deux premiers éléments retrouvés sur le système Mirai (Figure 1-10) et sur la Nexo (Figure 1-9) sont un filtre à particules puis un compresseur pour la purification et la compression de l'air. A la suite de ces deux éléments, différents composants sont employés pour l'humidification. Les architectures se classent en deux catégories : l'humidification « externe » à la pile et l'humidification dite « interne ».

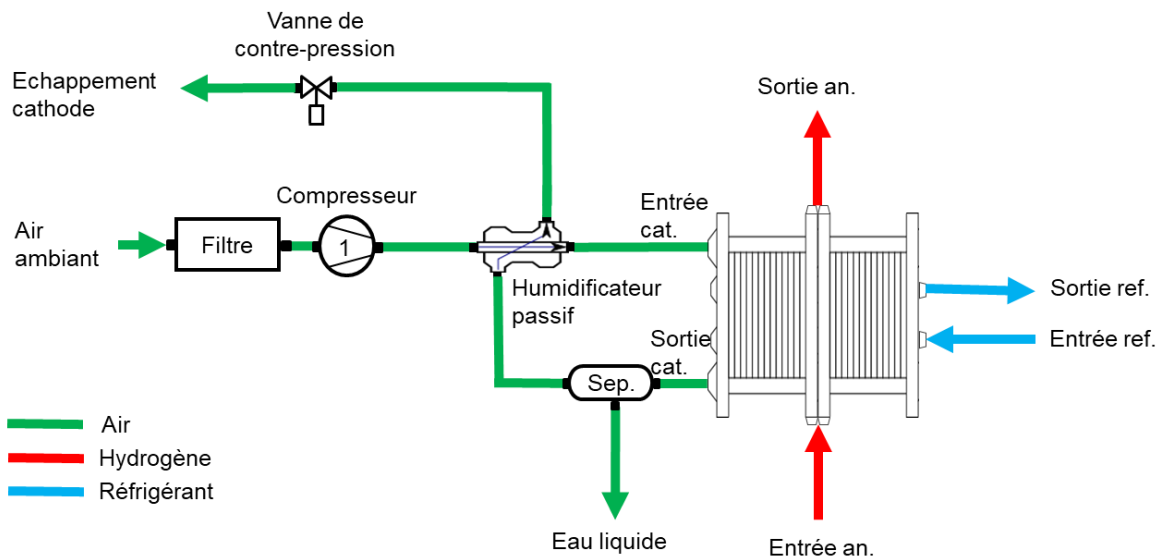


Figure 1-12 : Architecture commune de l'humidification passive à la cathode

La première architecture, la plus courante aussi, est l'humidification par membrane qui est présentée sur la Figure 1-12. C'est la solution choisie par Hyundai sur la Nexo ix35. L'humidificateur passif est constitué de membranes polymères, souvent de même nature que celles employées dans la pile. Il peut se trouver sous forme planaire ou encore de fibres creuses. Son fonctionnement est le suivant : lorsque le flux saturé de sortie de pile traverse l'humidificateur d'un côté de la membrane, le polymère se charge



en eau. L'eau contenue dans le flux de sortie de pile est ainsi transférée vers le flux d'air sec en contact avec l'autre côté de la membrane par échange de matière avec celle-ci. Cette technique est simple d'utilisation et d'intégration. Cependant, le transfert est fortement lié aux conditions opératoires. En effet, il a été montré que l'humidité relative en sortie de ces humidificateurs était améliorée par une hausse du débit de part et d'autre de la membrane ainsi qu'une hausse de pression ou encore une hausse de la température d'entrée de l'air sec [7–9]. Cependant l'humidité relative du flux d'air d'entrée pile est couplée aux conditions du flux de sortie. De ce fait le contrôle de cette grandeur n'est pas envisageable sans changer les conditions opératoires de la pile. Il faut aussi noter que ces composants sont volumineux et présentent donc une grande inertie thermique. De ce fait, ils sont inadéquats pour un fonctionnement aussi dynamique que dans le milieu des transports [8]. Pourtant, du fait de leur simplicité, les systèmes utilisant des humidificateurs passifs sont nombreux.

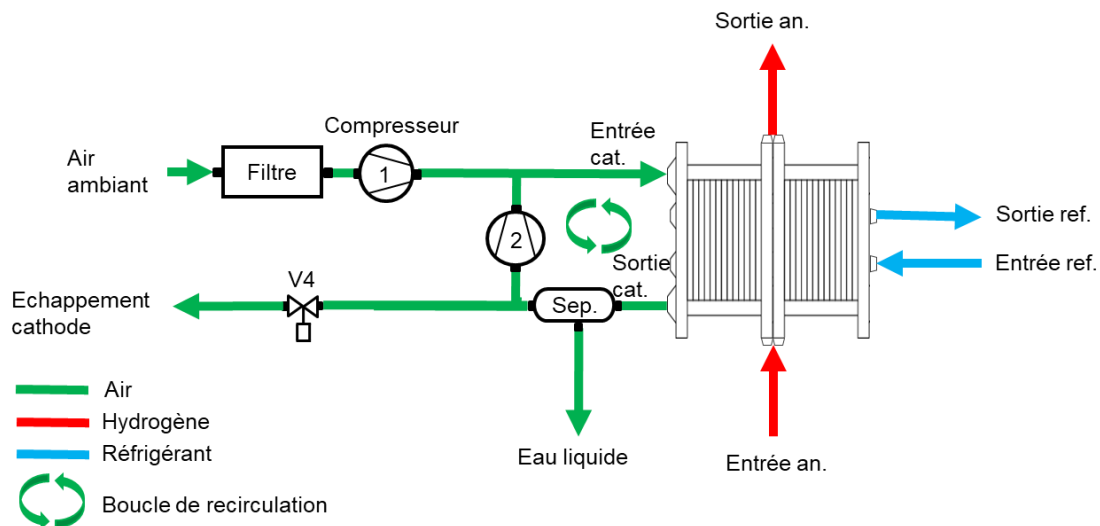


Figure 1-13 : Exemple d'architecture de recirculation à la cathode

La seconde architecture utilise la vapeur d'eau produite par la pile pour humidifier l'air sec en entrée. Ce type d'architecture est appelé « recirculation » puisqu'il s'agit de recirculer une fraction de l'air de sortie de la pile enrichi en vapeur d'eau vers l'entrée pour accomplir la fonction d'humidification [10–13]. L'une de ces configurations est schématisée sur la Figure 1-13 où un second compresseur permet d'utiliser la vapeur d'eau produite par la pile pour humidifier l'air sec en entrée de la pile. Après le séparateur de phase, une fraction du flux de sortie de la cathode est réinjectée en entrée de cathode par le compresseur 2. Le mélange de l'air sec et de l'air saturé permet d'obtenir un air humide sans l'aide d'un humidificateur passif.

Cette architecture fait l'objet d'une étude complète dans le Chapitre 2. Les autres configurations fluidiques ainsi que les avantages et inconvénients y seront discutés.

Les deux premières architectures se servent de l'eau produite par la pile comme source de vapeur d'eau pour l'humidification de l'air sec. Une troisième architecture représentée sur la Figure 1-14 propose d'injecter de l'eau liquide sous forme de fines gouttelettes humidifiant l'air sec après la sortie du compresseur 1. Cette méthode a l'avantage de pouvoir être à la fois utilisée pour l'humidification et le refroidissement de la pile par l'évaporation de l'eau injectée [14]. En effet, l'évaporation étant un phénomène endothermique, il est possible d'utiliser cette architecture afin d'évacuer la chaleur dans le cas de pic de puissance en complément d'un circuit de refroidissement secondaire plus conventionnel. Cependant, l'injection d'eau liquide peut poser des problèmes de noyages lorsqu'une quantité d'eau trop importante est envoyée [9]. Ce phénomène est d'autant plus important que la pression est élevée [15] or aujourd'hui les systèmes automobiles travaillent à des pressions proches de 2 bar voire 2.5 bar (conditions de pression du projet « Auto-Stack Core », état de l'art européen).

L'injection d'eau liquide présente d'autres inconvénients. Lorsque l'assèchement s'installe, il a également été montré qu'il était très compliqué de réhydrater la membrane grâce à l'eau liquide [16]. De ce fait, même si l'architecture permet un contrôle très fin de la quantité d'eau injectée et est réactive aux changements de consignes de puissance, les problèmes de noyages et les difficultés à vaincre l'assèchement n'en font pas une solution idéale pour une application dans les transports. Elle peut aussi représenter un frein lors des démarrages à froid du fait du gel de cette eau liquide.

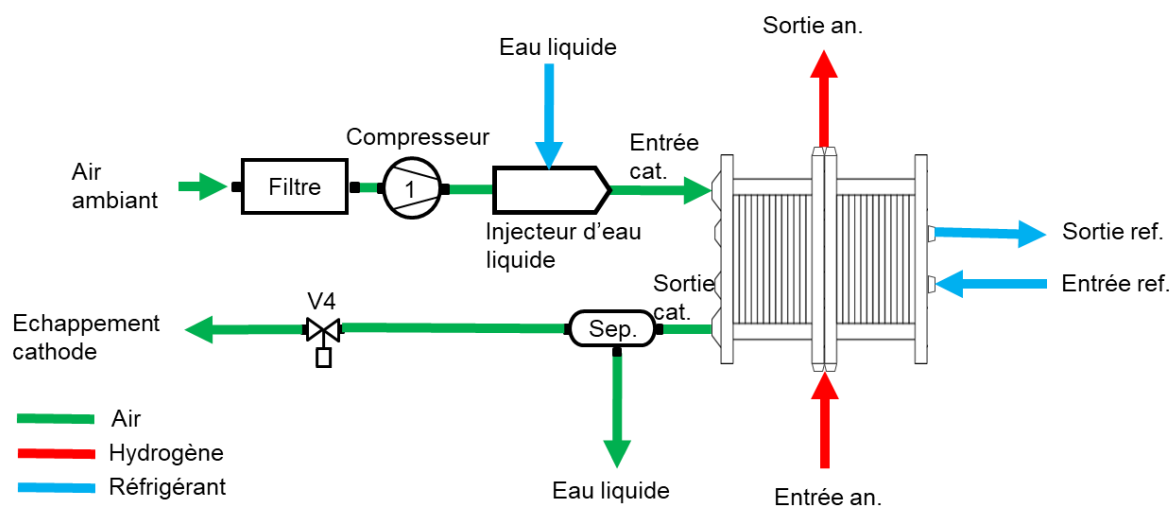


Figure 1-14 : Exemple d'architecture d'injection d'eau liquide à la cathode

Il existe d'autres méthodes d'humidification externe des gaz, comme les bulleurs. Cependant, leur application n'est pas possible en système réel puisqu'il s'agit d'utiliser un grand volume d'eau dans lequel le gaz barbote afin qu'il se charge en eau. Le contrôle de l'humidité relative se fait grâce à la température de chauffe du volume d'eau. Outre le fait que l'intégration d'un grand volume d'eau liquide dans un système destiné à la mobilité soit difficile dans toutes les conditions (pour le DoE un démarrage à  $-20^{\circ}\text{C}$  doit être possible en 30 secondes), leur forte inertie thermique les rend inaptes pour cette application. Ils sont toutefois très utilisés sur les bancs de test de caractérisation de pile à combustible pour leur facilité de contrôle et d'intégration.

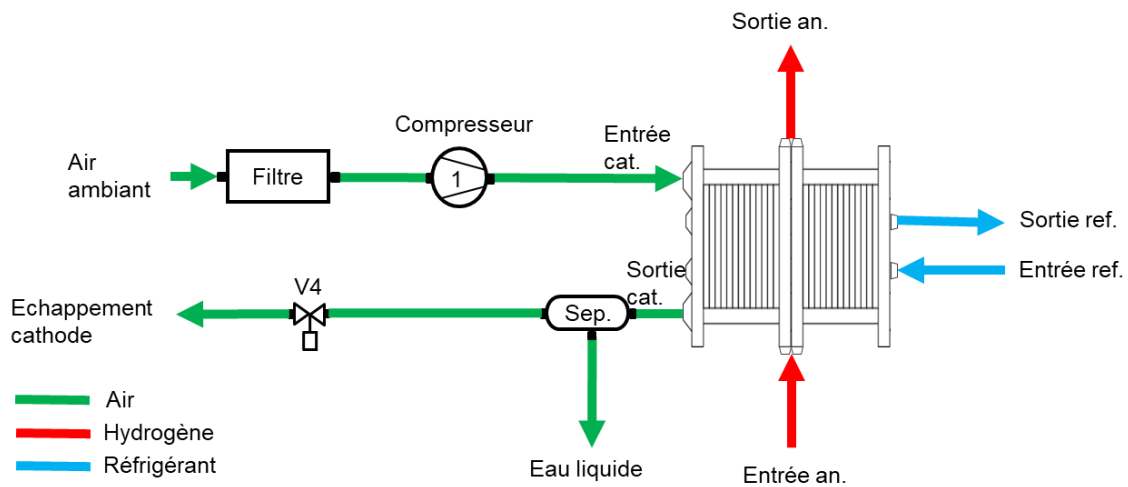


Figure 1-15 : Architecture cathodique sans humidification de l'air

Une simplification extrême de l'architecture fluide cathodique n'est possible qu'en supprimant totalement le composant nécessaire à l'humidification de l'air comme sur la Figure 1-15. De cette façon, l'humidification est gérée par une nouvelle structure de la pile ou un fonctionnement en conditions opératoires particulières. Ces techniques se regroupent sous le nom d'humidification « interne » ou encore « auto-humidification ». Elles consistent à humidifier les réactifs directement à l'intérieur de la pile par l'eau produite par la réaction électrochimique. Par exemple, le système Celerity™ développé par Hydrogenics [17] fonctionne sans humidificateur ni à la cathode ni à l'anode. Celui-ci fonctionne donc vraisemblablement avec une stratégie d'humidification interne ou par un ajustement des composants tels que la structure de la GDL, la composition des couches actives, la géométrie des canaux ou encore par son fonctionnement à faible température. Généralement, ces changements de structures sont couplés à des conditions de fonctionnement particulières favorisant l'apparition d'eau liquide.

En effet, l'humidification interne peut être envisagée lorsque la température de fonctionnement de la pile reste relativement faible (en dessous de 70°C). Cependant, les performances obtenues avec ces méthodes sont souvent inférieures à celles obtenues par des techniques d'humidification externes [16,18–21].

### 1.2.3.2. Côté anode, alimentation hydrogène

La fonction principale de l'architecture fluide anodique est le contrôle du débit et de la pression d'hydrogène entrant dans la pile à combustible, mais rarement de son humidification. Ceci peut être accompli par différentes stratégies de gestion fluide et différentes architectures. Cette section propose de détailler les architectures communément utilisées et une autre plus novatrice.

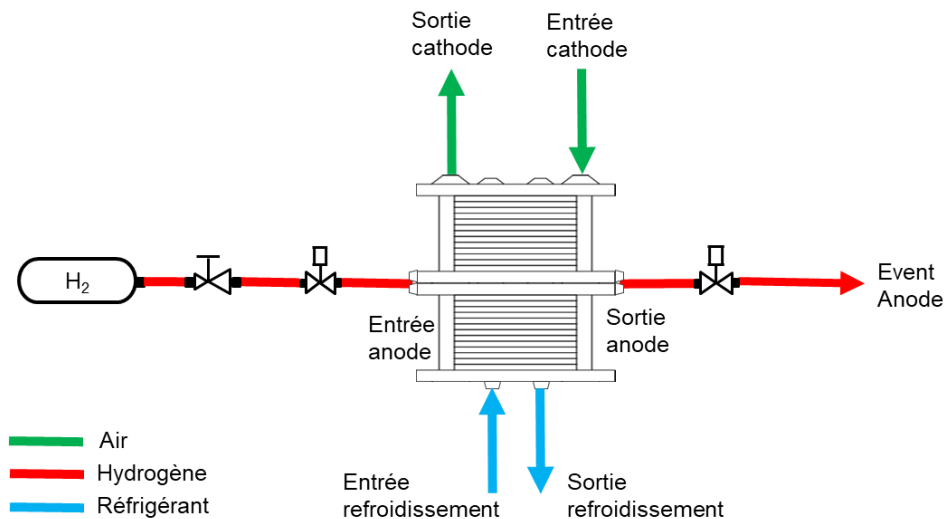


Figure 1-16 : Architecture anodique utilisée en mode passant ou en mode bouché

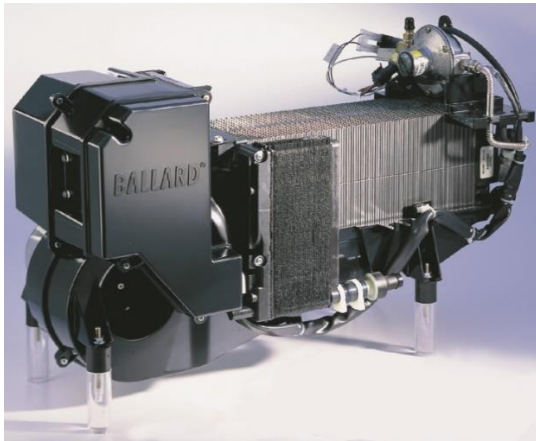
L'architecture la plus simple représentée sur la Figure 1-16 consiste à alimenter la pile continuellement en hydrogène sans stratégie de gestion fluide particulière. Elle est communément nommée « mode passant ». En considérant que l'hydrogène provient ici d'un stockage gazeux à haute pression, il est d'abord détendu jusqu'à la pression de travail (pression d'entrée de la pile) avant d'alimenter la pile. Il y est introduit en excès par rapport à la quantité nécessaire à la réaction électrochimique et le flux d'hydrogène non consommé est simplement rejeté à l'événement anodique. De ce fait, les pertes en hydrogène non négligeables impactent fortement les performances du système. Cette configuration n'est donc pas utilisée en H<sub>2</sub> pur.

Deux vannes sont présentes de part et d'autre de l'anode. Elles permettent plusieurs stratégies de gestion fluidique. En mode passant, elles sont constamment ouvertes. Mais elles sont souvent utilisées pour isoler complètement le compartiment anodique lors d'un arrêt complet de la pile. Elles peuvent aussi avoir d'autres fonctions dans le cadre de stratégies fluidiques plus complexes.

La stratégie Dead-End Anode (DEA) est basée sur l'architecture du mode passant mais fonctionne en mode bouché à la sortie hydrogène. La vanne de sortie anodique est maintenue fermée, ne s'ouvrant que par intermittence pour évacuer d'éventuelles espèces accumulées en sortie de cellule/pile. Cela permet de réduire de manière considérable les pertes en hydrogène par rapport au mode passant. Lorsque la vanne est fermée, c'est la consommation d'hydrogène qui induit un flux du détendeur à la sortie de la pile.

Cette architecture a été mise en service sur des systèmes portables ou embarqués, notamment les systèmes de faible puissance vendu par Ballard (exemple : Nexa) ou encore sur le voilier ZeroCO2 développé par le CEA LITEN, tous les 2 représentés sur la Figure 1-17.

a) Système portable Nexa



b) Voilier Zero CO<sub>2</sub>



Figure 1-17 : a) Système portable Nexa de Ballard et b) voilier Zéro CO<sub>2</sub> équipé d'un système de pile à combustible développé par le CEA LITEN

En apparence, ce fonctionnement du point de vue des pertes en hydrogène pourrait sembler idéal. Cependant, la membrane n'étant pas totalement imperméable aux gaz, un flux d'azote la traverse de la cathode vers l'anode. Cette espèce étant inerte, elle s'accumule en sortie de cellule. Ce phénomène très largement étudié dans la littérature [22–27] est appelé stratification. Il induit généralement une perte de performance. A cela s'ajoute le transport d'eau à travers la membrane.

L'eau diffusée de la cathode vers l'anode s'accumule elle aussi en sortie de cellule [22,28,29] venant perturber le transport d'hydrogène vers la couche active anodique. Ces espèces accumulées entraînant une perte de performance non négligeable, des purges récurrentes sont nécessaires afin de les évacuer pour récupérer des performances maximales [24].

Un autre facteur de perte de performance en DEA provient de l'assèchement d'une partie des cellules. Souvent, les architectures anodiques ne comportent pas d'humidificateur. De ce fait l'anode est alimentée en gaz sec. Ceci entraîne un assèchement de la zone proche de l'entrée d'hydrogène. Ce phénomène couplé à l'accumulation d'eau et d'azote rend le fonctionnement peu performant du fait des hétérogénéités qu'il engendre. La source de ces hétérogénéités et leur impact seront expliqués plus en détail dans le Chapitre 3.

L'architecture la plus répandue à notre connaissance sur les systèmes destinés à la mobilité est la recirculation d'hydrogène. Elle est schématisée sur la Figure 1-18. On y retrouve les mêmes éléments qu'en mode DEA avec l'ajout d'un composant permettant la recirculation tel qu'un éjecteur comme sur la Hyundai Nexa représenté sur la Figure 1-9 ou encore récemment sur Energy Observer, le navire autonome énergétiquement développé par le CEA LITEN. Il est également possible d'utiliser une pompe de recirculation comme sur la Toyota Mirai présentée sur la Figure 1-10 ou un compresseur électrochimique [31].

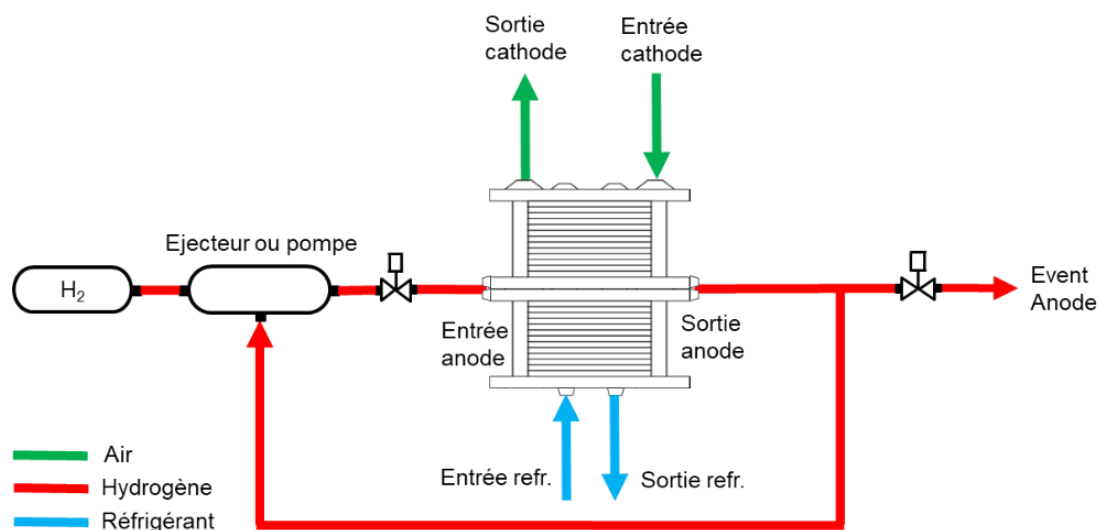


Figure 1-18 : Architecture de recirculation hydrogène

Cette architecture offre la possibilité de conditionner le gaz avant l'entrée dans la pile. En effet, de façon analogue à la recirculation air, la vapeur d'eau transportée à travers la membrane vers l'anode est recirculée de façon à hydrater la membrane par l'anode [32–36]. Du fait de la circulation permanente du flux gazeux, les hétérogénéités de fonctionnement connues en DEA (accumulation d'azote et d'eau) sont atténuées.

En revanche, une similitude existe entre ces deux architectures. La vanne de sortie de pile est maintenue fermée et s'ouvre par intermittence pour des purges. En effet, le phénomène de transport d'azote vers l'anode se produit aussi en recirculation [32,37–40]. De ce fait, des purges sont nécessaires pour l'évacuer. L'eau liquide, elle, ne s'accumule pas du fait de la présence d'un séparateur de phase en amont du composant de recirculation visible sur le système Mirai (Gas-liquid separator) comme sur la Nexo (Water trap).

Bien que la recirculation de l'hydrogène offre des avantages certains pour le fonctionnement de la pile, elle présente tout de même certains inconvénients. Le premier concerne la consommation d'une pompe de recirculation si elle est utilisée au détriment d'un éjecteur. En effet, l'utilisation d'un composant actif dans le système pile aura un impact sur le rendement énergétique du système. Il faut ajouter que l'utilisation d'éjecteurs permet d'utiliser la différence de pression entre le stockage et la pression d'entrée de la pile comme force motrice de la recirculation et donc d'utiliser une partie de l'énergie disponible du fait du stockage à haute pression. En revanche, la pression minimale dans le réservoir d' $H_2$  doit rester supérieure à celle nécessaire en entrée d'éjecteur. Cela peut diminuer la quantité d' $H_2$  réellement utilisable dans le réservoir par rapport aux autres modes de fonctionnement.

Le troisième inconvénient concerne le contrôle de la boucle de recirculation comprenant des éjecteurs. Les systèmes embarqués pour l'automobile doivent fonctionner sur une large plage de puissance, ce qui correspond à une large plage de débit d'hydrogène. Ceci est difficilement compatible avec le fonctionnement des éjecteurs. Leur design les rend souvent opérationnel sur une plage réduite de débit. Lorsque le débit de sortie pile à basse puissance devient trop faible pour permettre un fonctionnement adéquat du composant, la recirculation cesse puisque l'éjecteur ne permet plus de recirculer le flux de sortie pile. De ce fait plusieurs modifications peuvent être envisagées : utiliser un éjecteur piloté à section d'orifice variable [41] ou monter plusieurs éjecteurs en parallèle pour élargir la plage de débit d'hydrogène [42].

Cette addition de composant est synonyme de complexification de la boucle fluide ainsi que du contrôle et de la régulation des débits. Par ailleurs, la tolérance à l'eau quelle que soit sa forme (liquide ou vapeur) des éjecteurs pilotés est très faible et impacte fortement le débit de recirculation [43].

Jusqu'à présent ont été présentées des architectures ayant une unique alimentation en hydrogène. Cependant, il peut aussi être envisagé de multiplier les entrées d'injection des gaz réactifs. L'un de ces procédés a été développé et breveté par le CEA LITEN [44,45]. Il est schématisé sur la Figure 1-19 et repose sur une configuration particulière du stack qui se divise en 2 parties égales de part et d'autre d'une culasse centrale. La stratégie joue sur l'injection alternative de l'hydrogène d'un demi-stack à l'autre. Cette stratégie est appelée le Ping-Pong. Elle vise à simplifier l'architecture anodique en supprimant les organes de recirculation type éjecteur ou pompe de recirculation tout en conservant les avantages liés à la recirculation. L'idée est d'utiliser la vapeur présente dans le compartiment anodique pour l'humidification de la membrane, et de réduire les pertes en hydrogène en purgeant moins souvent qu'avec le mode DEA.

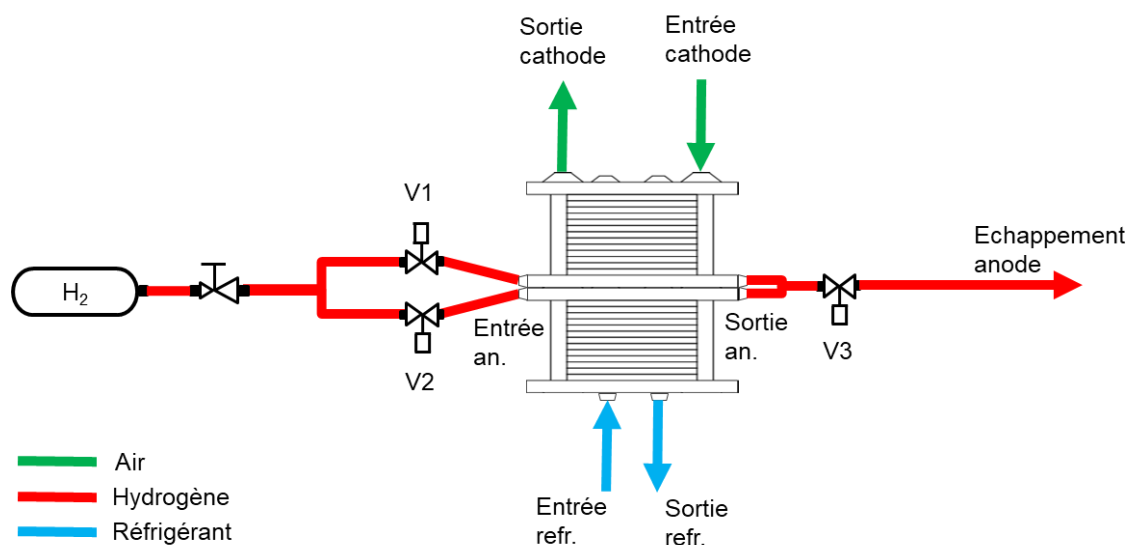


Figure 1-19 : Architecture à injection multiple de l'hydrogène (Ping-Pong)

La séquence de fonctionnement initiale s'apparente au DEA, la vanne V3 étant fermée et ne s'ouvre que par intermittence pour des purges. Dans le même temps, les vannes V1 et V2 s'ouvrent et se ferment alternativement pour alimenter le stack soit par le demi-stack du haut soit par le demi-stack du bas. Ce fonctionnement induit une circulation entre les deux demi-stacks sans nécessiter un organe de recirculation. Ainsi en gardant la simplicité de l'architecture DEA avec l'ajout d'une seule électrovanne, et en contrôlant de manière astucieuse l'entrée du flux d'hydrogène, les avantages de la recirculation peuvent être obtenus.



Le fonctionnement particulier de cette architecture sera expliqué en détail, analysé et comparé au fonctionnement DEA et recirculation dans le Chapitre 3.

D'autres travaux utilisent l'injection multiple des réactifs pour réduire les pertes en hydrogène et améliorer la gestion de l'eau avec un fonctionnement global en DEA. Han et al. [46] ont travaillé sur un stack de 15 kW divisé en 4 parties. L'accent est mis sur l'évacuation de l'eau liquide qui est l'un des facteurs contraignant à purger fréquemment. Après son passage dans une première fraction de stack, le flux d'hydrogène est dirigé vers un séparateur de phase avant de pénétrer dans la fraction suivante. Les auteurs parviennent ainsi à une diminution des pertes en hydrogène comparé à un fonctionnement DEA. L'injection multiple existe aussi côté air avec la mise en place de 2 stacks en série sur le circuit air [47]. Cette étude en modélisation montre les bénéfices de l'architecture cathodique sur le noyage à basse température.

Une autre étude [48] réalisée à l'échelle de la cellule (3 points d'injection de l'air le long de la surface active) analyse l'impact de l'injection multiple de l'air dans le but de mieux évacuer l'eau liquide. Les flux d'injections supplémentaires à l'entrée d'air sont volontairement secs pour augmenter l'évacuation d'eau. Ce design particulier leur a permis de gagner plus de 13% de densité de puissance par rapport au cas à alimentation unique.

L'idée de se passer d'éjecteur ou de pompe de recirculation pour obtenir les mêmes résultats a aussi intéressé l'équipe d'Uno [35]. Leur système fonctionnant en  $H_2$  et  $O_2$  pur requiert de très faibles pertes en réactifs. Ils ont donc mis en place une stratégie à la fois à l'anode et à la cathode présentée sur la Figure 1-20 à l'anode. Seuls 2 clapets (Figure 1-20 a) sont nécessaires en plus de la vanne de purge pour cette stratégie fluidique.

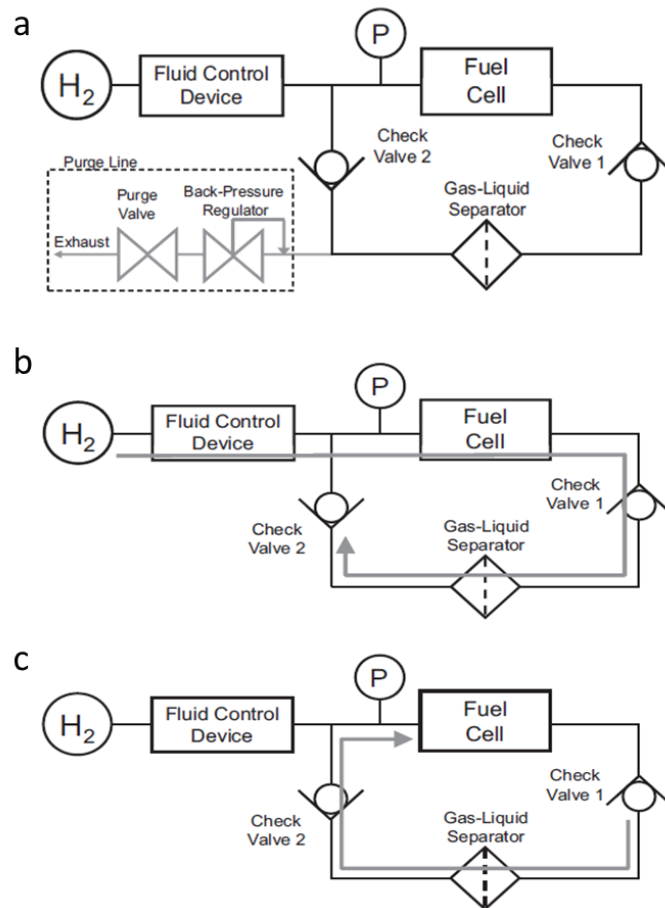


Figure 1-20 : Architecture de recirculation par variation de pression [35]

La stratégie consiste à utiliser des variations de pression pour induire une recirculation et mieux évacuer l'eau liquide. Comme le montre la Figure 1-20-b, en premier lieu la vanne de purge est maintenue fermée. La pression dans le volume anodique suit une rampe croissante, ce qui permet de maintenir le clapet 2 fermé. Puis la pression décroît, ce qui déclenche l'ouverture du clapet 2 et la fermeture du 1. Ainsi, l'eau liquide accumulée est drainée grâce à l'aspiration du volume entre les clapets 1 et 2 présentés sur la Figure 1-20-c. Le processus est répété en variant alternativement le sens de la rampe de pression à une fréquence de l'ordre de la dizaine de secondes. Ce fonctionnement s'apparente à un fonctionnement DEA avec évacuation de l'eau liquide. En utilisant cette stratégie, ils parviennent à faire fonctionner leur système jusqu'à 10 fois plus longtemps qu'en DEA seul.

## 1.3. Dimensionnement du système

### 1.3.1. Définitions

Avant d'aborder les grandeurs permettant de caractériser les performances de la pile à combustible et du système, une définition des paramètres d'entrée de la pile est nécessaire.

Les paramètres d'entrée contrôlés sur le système sont :

- la température de sortie de pile souvent assimilée à la température de fonctionnement de la pile,
- l'humidité relative des réactifs en entrée de pile,
- la pression d'entrée (ou de sortie) des réactifs,
- le débit des réactifs.

Cette dernière variable n'est pas réellement contrôlée. Elle dépend du courant total qui est directement lié à la puissance requise par l'utilisateur. En revanche, une autre variable prise en compte pour le calcul du débit de réactif nécessaire est une grandeur nommée « Stœchiométrie » (abréviation SR pour « Stoichiometric Ratio » en anglais). Elle caractérise en fait l'excès de réactifs introduit par rapport à leur consommation. Elle s'écrit quel que soit le réactif  $i$  :

$$SR = \frac{\dot{N}_i^{in}}{\dot{N}_i^{cons}} = \frac{\dot{N}_i^{in} \cdot nF}{n_{cell} I} \quad (1-12)$$

Avec  $\dot{N}_i^{in}$  le débit du réactif  $i$  d'alimentation de la pile,  $\dot{N}_i^{cons}$  le débit effectivement consommé par la réaction électrochimique,  $n$  le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique sur l'électrode en contact avec le gaz réactif,  $F$  la constante de Faraday,  $n_{cell}$  le nombre de cellules de la pile et  $I$  le courant total.

Pour un système pile, le courant total n'est pas contrôlé, puisqu'il est directement lié à la puissance requise par l'utilisateur. Néanmoins il peut s'exprimer à l'aide d'une autre grandeur : la densité de courant. Elle est définie comme :

$$i = \frac{I}{S_{cell}} \quad (1-13)$$

Avec  $S_{cell}$  la surface géométrique de la cellule utilisée.

Lors d'un fonctionnement en recirculation, le débit d'entrée dans la pile est à la fois contrôlé par la stœchiométrie et le débit recirculé. Celui-ci est généralement contrôlé à l'aide d'un taux de recirculation. Il sera noté «  $R$  » et est défini comme :

$$R = \frac{\dot{N}^{rec}}{\dot{N}^{stack,out}} \quad (1-14)$$

Avec  $\dot{N}^{rec}$  le débit molaire recirculé en entrée du stack, et  $\dot{N}^{stack,out}$  le débit molaire en sortie du stack (anode ou cathode).

En fonctionnement Dead-End Anode, des purges sont effectuées à intervalle de temps régulier pour évacuer les espèces accumulées. Cet intervalle sera appelé « période de purge » et noté  $\tau$ . La durée de cette purge sera quant à elle notée  $t_{purge}$ .

En Ping-Pong, un paramètre additionnel est requis : la fréquence de commutation des vannes d'alimentation en hydrogène. Cette fréquence est appelée « fréquence de Ping-Pong » et sera notée  $f_{PP}$ . Ce paramètre pourra aussi être traduit en période qui sera notée  $T_{PP}$ .

La définition des grandeurs d'entrée du système pile permet maintenant de définir les grandeurs représentant les performances de la pile et du système.

Les performances du stack peuvent se mesurer grâce à son rendement énergétique. Ici seules les performances électriques sont prises en compte puisque la chaleur produite est rarement valorisée (sauf éventuellement pour le chauffage de l'habitacle ou pour un système de climatisation) mais souvent évacuée du système. Le rendement est exprimé selon l'équation (1-15) :

$$\eta_{stack} = \frac{U_{stack} I}{\dot{N}_{H_2}^{cons} PCI_{H_2}} = \frac{U_{cell}^{moy} \cdot n_{cell} \cdot I}{\frac{n_{cell} \cdot I_{stack} \cdot PCI_{H_2}}{2.F}} = \frac{2F \cdot U_{cell}}{PCI_{H_2}} \quad (1-15)$$

Avec  $U_{cell}$  la tension de cellule,  $U_{stack}$  la tension globale du stack,  $\dot{N}_{H_2}^{cons}$  le débit d'hydrogène consommé dans la pile, et  $PCI_{H_2}$  le pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène.

Le système pile est composé d'une multitude de composants auxiliaires. Pour certains d'entre eux leur consommation énergétique ne peut pas être négligée. De ce fait, il est possible d'exprimer le rendement du système pile en fonction de la puissance du stack en tenant compte de la puissance consommée par tous les auxiliaires (notée  $P_{aux}$ ) tels que le compresseur d'air, la pompe de refroidissement et les ventilateurs, ou encore une éventuelle pompe de recirculation de l'air ou de l'hydrogène.

De ce fait, le rendement système devient :

$$\eta_{syst} = \frac{P_{syst}}{\dot{N}_{H_2}^{in} \cdot PCI_{H_2}} = \frac{P_{stack} - P_{aux}}{\dot{N}_{H_2}^{in} \cdot PCI_{H_2}} = \frac{\dot{N}_{H_2}^{cons}}{\dot{N}_{H_2}^{in}} \left( \frac{U_{stack} \cdot I}{\dot{N}_{H_2}^{cons} \cdot PCI_{H_2}} \right) - \frac{P_{aux}}{\dot{N}_{H_2}^{in} \cdot PCI_{H_2}} = \frac{\eta_{stack}}{SR_{H_2}} - \frac{P_{aux}}{\dot{N}_{H_2}^{in} \cdot PCI_{H_2}} \quad (1-16)$$

Avec  $P_{syst}$  la puissance du système et  $\dot{N}_{H_2}^{in}$  le débit d'hydrogène total injecté dans le système. Dans le calcul du rendement système, ce n'est plus le débit d'hydrogène consommé par le stack qui est pris en compte mais le débit total injecté dans le système. Ainsi, cette valeur tient compte des pertes en réactifs pendant le fonctionnement.

Cette équation fait apparaître un terme qui tient compte uniquement des performances de la pile et des pertes d'hydrogène pendant les purges exprimées par  $SR_{H_2}$ , que nous appellerons le « rendement hydrogène » :

$$\eta_{stack, H_2} = \frac{U_{stack} I}{\dot{N}_{H_2}^{in} \cdot PCI_{H_2}} = \frac{\eta_{stack}}{SR_{H_2}} \quad (1-17)$$

La définition des grandeurs citées dans cette section permet de montrer leur interdépendance symbolisée par des flèches. Celles-ci sont également schématisées sur la Figure 1-21. Cette interdépendance des paramètres a un impact sur les performances et le dimensionnement de la pile et du système pile. Les sections 1.3.2 à 1.3.4 proposent de discuter les effets de quelques paramètres de dimensionnement sur le circuit air, le circuit H<sub>2</sub> et le circuit de refroidissement.

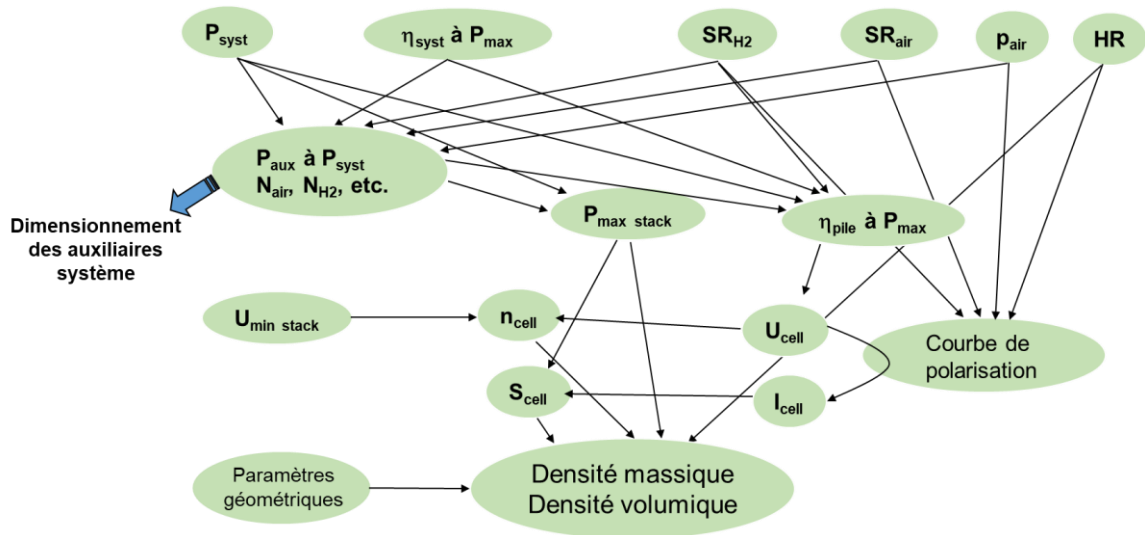


Figure 1-21 : Représentation de l'interdépendance de tous les paramètres de dimensionnement du système de pile à combustible

### 1.3.2. Circuit air

Les composants de la ligne fluide cathodique peuvent être dimensionnés sur plusieurs points de fonctionnement : soit un point de rendement système fixé, soit sur une large plage de puissance, soit pour un point de puissance maximal. Le point de fonctionnement retenu permettra de dimensionner le nombre de cellules de la pile connaissant sa courbe de polarisation. Le dimensionnement de la pile en fonction du point de puissance défini par le cahier des charges permet de fixer la gamme de température, la pression et les débits de réactifs.

Ces derniers sont définis en connaissant les stratégies fluidiques à l'anode et la cathode et la courbe de polarisation de la pile. Ainsi, le débit d'air  $\dot{N}_{air}$  est calculé à partir de la loi de Faraday en fonction de la puissance et du rendement du système :

$$\dot{N}_{air} = \frac{SR_{air}n_{cell}I}{4Fx_{O_2}} = \frac{SR_{air}P_{syst}}{2x_{O_2}SR_{H_2}\eta_{syst}PCI_{H_2}} \quad (1-18)$$

Où  $x_{O_2}$  est la fraction molaire d'oxygène de l'air.

Aujourd'hui, la stœchiométrie en air est définie de manière empirique par retour d'expérience. Elle dépend des phénomènes de transport de l'oxygène jusqu'aux sites actifs et de la gestion de l'eau. Le design des plaques bipolaires en découle. Il est dimensionné pour admettre des pertes de charge suffisantes permettant d'évacuer l'eau liquide efficacement.

Connaissant la pression de travail et la gamme de débit d'air, le dimensionnement du compresseur d'air et donc de sa puissance idéale est alors définie en considérant une compression isentropique par :

$$P_{comp} = \frac{1.4}{1.4-1} \dot{N}_{air} \cdot R_{GP} \cdot T_{amb} \left( \left( \frac{p_{cat}}{p_{amb}} \right)^{\frac{1.4-1}{1.4}} - 1 \right) \quad (1-19)$$

Où  $T_{amb}$  et  $p_{amb}$  sont respectivement la température et la pression ambiantes, et  $p_{cat}$  la pression de sortie du compresseur.

Il apparaît évident d'après l'équation (1-16) que la diminution de la part de consommation des auxiliaires aurait un impact positif sur le rendement du système. En effet, si la puissance des auxiliaires diminue, la puissance nette générée par le système augmente et son rendement également. En pratique, la diminution de la consommation des auxiliaires est complexe à mettre en œuvre. Le premier auxiliaire consommateur du système pile est le compresseur d'air.

Celui-ci a généralement un rendement isentropique de l'ordre de 60 à 75% toutes technologies confondues. Une option pour augmenter le rendement pile serait d'améliorer directement le rendement des compresseurs. La seconde consisterait à abaisser la pression de travail de la pile. Cependant, la baisse de pression a un impact négatif direct sur la tension du stack et donc sur le rendement global du système. Aujourd'hui d'après le rapport 2018 du DoE, le rendement maximal d'un compresseur centrifuge à l'état de l'art est de 71% sans compter le rendement du moteur (de 90%). Un moyen de remonter le rendement est de coupler ce compresseur à une turbine sur le même axe moteur. Ainsi une partie de l'énergie nécessaire à la compression est récupérée par la turbine. Cependant, ce système n'est pertinent que dans le cas où la pression de fonctionnement pile est relativement élevée.

Les performances de la pile dépendent également du niveau d'hydratation de la membrane échangeuse de protons. Pour ce faire, l'humidification des gaz peut être envisagée des deux côtés de la pile : anode et cathode, ou d'un seul côté, généralement côté cathode. C'est la solution généralement privilégiée par les constructeurs automobiles même si un complément d'humidification peut être envisagé à l'anode en utilisant de la recirculation. En fonction du niveau d'humidité requis par la pile et du rendement système défini, le choix se portera sur différentes technologies d'humidification. Pour des rendements système élevés, les humidificateurs passifs seront privilégiés. En revanche d'autres paramètres peuvent entrer en jeu dans le dimensionnement des systèmes embarqués : la densité volumique (W/L) ou la densité massique (W/kg). L'augmentation de l'humidité relative en entrée de l'air aura un impact positif sur la tension du stack mais le volume du composant impacte directement la densité volumique du système. Dans ces deux cas, le choix des composants auxiliaires tels que le compresseur ou l'humidificateur tout comme les stratégies fluidiques seront des points clés du dimensionnement.

#### 1.3.3. Circuit Hydrogène

Sur la ligne anodique, le débit en hydrogène se calcule en fonction de la consommation du stack avec la loi de Faraday et le facteur d'excès  $SR_{H_2}$ .

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{SR_{H_2} n_{cell} I}{2F} \quad (1-20)$$

La stœchiométrie en  $H_2$  est déterminée de la même manière que la stœchiométrie de l'air. Elle peut être définie de manière empirique, ou être basée sur un modèle donnant l'humidité relative en entrée de l'anode. Cependant, elle dépend aussi de l'architecture fluïdique choisie à l'anode. Quelle que soit l'architecture (lorsqu'elle fonctionne en mode bouché à la sortie de la pile), ce sont les périodes de purge de la pile qui déterminent la stœchiométrie. Une architecture en mode DEA induira des pertes faibles en  $H_2$  par rapport à un mode passant. Mais ces pertes en hydrogène sont plus élevées en DEA qu'en recirculation. En effet, la période de purge est plus élevée en DEA qu'en recirculation. Mécaniquement, le débit total d'hydrogène injecté dans le système est plus important en DEA qu'en recirculation, ce qui induit que  $SR_{H_2}$  augmente en DEA et diminue en recirculation. D'après l'équation (1-17), il apparaît évident qu'une stœchiométrie en  $H_2$  proche de 1 est souhaitable pour éviter de détériorer le rendement hydrogène.

En recirculation, le débit d'entrée dans la pile est influencé par le débit de consommation et le dimensionnement de l'organe de recirculation qui peut permettre d'atteindre des stœchiométries en entrée de la pile supérieures à 2. Le composant de recirculation sera donc dimensionné selon le débit de recirculation souhaité de façon à humidifier efficacement la pile et à évacuer l'eau liquide du fait de l'augmentation des pertes de charge dans le compartiment anodique. Un éjecteur pourra être dimensionné sur toute la plage de puissance du système avec un débit en amont variable et une pression amont variable également permettant de gérer le flux de recirculation. Le contrôle de cette boucle fluïdique étant fastidieux (sensibilité aux changements de pression et de mélange du gaz recirculé), il faut souvent mettre en place plusieurs boucles de recirculation ou accepter une recirculation moins efficace dans certaines plages de fonctionnement.

Une pompe de recirculation sera plus facile à contrôler et à dimensionner. Il suffit de caractériser les pertes de charge maximales de la pile à son débit de consommation maximal. En complément, la détermination du débit de recirculation adéquat pour une bonne humidification permettra de calculer la puissance de la pompe de recirculation nécessaire selon l'équation (1-19). Cependant, le rendement du système est impacté par l'utilisation d'une pompe de recirculation. Comptant parmi les auxiliaires consommateurs, elle participe à la chute du rendement du système pile.



### 1.3.4. Circuit de refroidissement

La puissance thermique  $P_{th}$  dégagée par la pile peut être estimée à partir du bilan de puissance suivant :

$$P_{th} = \dot{N}_{H_2} \Delta H - U_{stack} I_{stack} = n_{cell} I \left( \frac{\Delta H}{2F} - U_{cell} \right) \quad (1-21)$$

On prendra  $\Delta H = 285 \text{ kJ/mol}$  (PCS) si l'eau est formée en phase liquide ou  $\Delta H = 242 \text{ kJ/mol}$  (PCI) si on considère sa formation en phase gazeuse.

Selon la stratégie fluide à la cathode, le dimensionnement du système de refroidissement pourra être adapté. Par exemple, dans le cas de l'injection d'eau liquide à la cathode qui favorise un refroidissement par l'évaporation de l'eau, la puissance de refroidissement par le caloporteur sera réduite.

Il en va de même si la température de fonctionnement est élevée de 60 à 80°C, puisque dans ce cas la dissipation thermique de la boucle de refroidissement est améliorée du fait d'une plus grande différence de température entre l'air ambiant et la température de fonctionnement de la pile. En revanche, le choix de travailler à température élevée favorise l'assèchement de la pile. Il conviendra alors de dimensionner l'humidificateur de façon à conserver les performances souhaitées.

Un autre paramètre peut être pris en compte : la différence de température entre l'entrée et la sortie de la pile. A circuit de refroidissement fixé, plus la différence est importante et plus la puissance de la pompe pourra être réduite (débit réduit) et donc le rendement du système amélioré. Ce paramètre pourrait aussi avoir un impact sur la gestion de l'eau dans la pile puisque la répartition de température a des conséquences directes sur la répartition de l'eau [49].

## 1.4. Impact des conditions de fonctionnement sur la durabilité de la pile

### 1.4.1. Définitions

La fin de vie d'une pile est encore aujourd'hui difficile à définir. Jouin et al. [50] proposent 2 définitions de seuils de fin de vie d'une pile :

- un seuil conforme à une mission définie qui peut être un seuil de puissance, un seuil d'énergie cumulée si le profil de puissance requis n'est pas constant ou encore un seuil économique ;
- un seuil défini de fin de vie qui se réfère à l'incapacité de la pile à délivrer une puissance en toute sécurité.

Le DoE se base sur un critère de dégradation de la tension à un courant défini par le concepteur en fonction de chaque design de pile. Ce critère est de 10% de perte de performance par rapport à la tension de début de vie. De cette façon, un seuil de taux de dégradation peut être défini en fonction de la durée de vie cible et du design de la pile. Une définition du taux de dégradation peut s'écrire :

$$\tau_{deg} = \frac{U_{pile}^f - U_{pile}^i}{durée\ de\ vie\ cible} \quad (1-22)$$

Avec  $\tau_{deg}$  le taux de dégradation de la pile généralement exprimé en  $\mu V/h$ ,  $U_{pile}^i$  et  $U_{pile}^f$  les tensions de pile en début et fin de test respectivement, et la durée de vie cible en fonction de l'application. Sur le design de plaques « F » utilisé dans cette étude, et pour une durée de vie calquée sur les conditions automobiles de 5000 h (cible DoE 2020), pour une densité de courant de 0.5 A/cm<sup>2</sup> le seuil de taux de dégradation est de 14  $\mu V/h$ .

Le même raisonnement peut s'appliquer aux systèmes. Cependant la définition de leur durée de vie reste encore floue. Chaque composant du système a une durée de vie propre et peut provoquer un défaut de la pile voire un arrêt complet du système sans que les performances de la pile soient modifiées et que les limites définies précédemment soient atteintes. Une autre variable à prendre en compte dans la durée de vie des systèmes est le « Temps Moyen Entre les Pannes » ou MTBF pour « Mean Time Between Failure » en anglais. Aujourd'hui, un retour d'expérience communiqué par le DoE ou le FCH JU à travers des rapports annuels existe sur les stacks. Cependant, les systèmes de pile à combustible en fonctionnement étant trop peu nombreux, un retour d'expérience permettant de faire des statistiques fiables n'est pas encore disponible.

### 1.4.2. Mode de sollicitation

Le mode de sollicitation du système pile influe sur sa durée de vie. Les cibles fixées par le DoE sont d'ailleurs jusqu'à 20 fois plus élevées pour des applications stationnaires que pour le transport léger. De même, la cible de durée de vie des bus ou des poids lourds est plus élevée que celle des véhicules légers.

En stationnaire, le système est voué à fonctionner à des densités de courant faibles. Presque 70% des systèmes stationnaires analysés dans le rapport de 2017 du DoE [51] font état d'un point nominal à des densités de courant inférieures à  $0.4 \text{ A/cm}^2$ . A contrario, les systèmes automobiles fonctionnent sur des plages de densités de courant bien plus élevées puisque deux tiers des points relevés sont supérieurs à  $1.2 \text{ A/cm}^2$ . Plus qu'un fonctionnement à courant plus élevé, ce sont les changements brusques de densités de courant qui sont responsables des dégradations les plus prononcées en automobile [52,53].

A ceci s'ajoutent :

- des démarrages/arrêts fréquents qui influent sur la structure de la couche catalytique et à terme provoquent une chute des performances [54–58] ;
- des démarrages à froid ( $-25 < T < -20^\circ\text{C}$ ) qui provoquent le gel de l'eau présente dans la membrane, dans la porosité des électrodes et de la GDL conduisant à une fragilité des composants et une résistance supplémentaire au moment du démarrage ;
- des noyages plus fréquents du fait de cycles d'humidité et de températures liés aux changements de puissance qui peuvent aller jusqu'à causer des dégradations irréversibles.

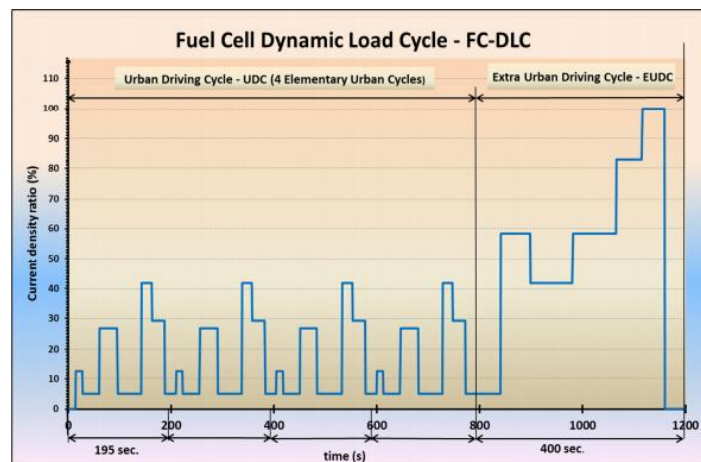


Figure 1-22 : Présentation du cycle de fonctionnement automobile adapté aux piles à combustibles FC-DLC [59]

Pour simuler le mode de fonctionnement automobile et pouvoir quantifier les dégradations associées à un tel mode de fonctionnement, un cycle de fonctionnement habituellement utilisé par les constructeurs automobiles (NEDC – New European Driving Cycle) a été adapté pour les piles à combustibles. C'est le cycle FC-DLC (Fuel Cell Dynamic Load Cycle) présenté sur la Figure 1-22. Ce cycle permet de simuler le fonctionnement d'un véhicule en zone urbaine et péri-urbaine ainsi qu'une portion sur route à grande vitesse. Il peut être utilisé dans le cadre de tests accélérés pour permettre de qualifier la durabilité d'une pile à combustible. Cependant, son utilisation pour des tests accélérés a été remise en question ces dernières années, et la recherche d'un nouveau cycle de fonctionnement en accéléré est en cours<sup>1</sup> en Europe.

Afin de pallier une partie des pertes de performances dues aux cycles de puissance ou aux pics brefs de puissance, le système de pile à combustible est souvent hybridé avec une batterie. Celle-ci permet de mieux gérer dynamiquement les flux d'énergie circulant dans le système pour éviter à la pile les appels de puissances. Ainsi, l'optimisation du dimensionnement du système complet (PàC + batterie) et la gestion énergétique peut allonger la durée de vie de la pile [60].

### *1.4.3. Défaits de fonctionnement*

La gestion de l'eau est un facteur clé du fonctionnement des piles à combustible. Il est admis qu'une bonne hydratation de la membrane permet de faciliter la conductivité protonique et donc d'obtenir de bonnes performances. La gestion de cette hydratation dépend à la fois de l'architecture fluide choisie et des conditions opératoires du système. Ce sont les effets de ces conditions sur le comportement de la pile qui sont discutés dans cette partie.

Le bilan global sur l'eau dans une cellule est partagé en plusieurs contributions : le flux généré par la réaction électrochimique, la quantité d'eau évaporée dans les flux gazeux de sortie, l'eau transportée par électro-osmose ainsi que la diffusion à travers la membrane. Une bonne gestion de l'eau est liée à un contrôle de ces flux par la régulation des variables en entrée du système que sont : la stœchiométrie (air et hydrogène), la température du stack, la pression et l'humidité relative des gaz en entrée. Il est aussi important de noter que cette gestion des paramètres fluctue en fonction du régime de puissance demandé à la pile [52,61].

---

<sup>1</sup> <https://hydrogeneurope.eu/project/id-fast>

Parmi les paramètres liés à l'humidité dans le cœur de pile (stœchiométrie, humidité relative, densité de courant), ce sont les variations d'humidité relative à la cathode qui ont la plus grande influence sur les performances [29,62,63]. L'humidification a aussi une influence sur la cinétique de réaction à la cathode qui s'améliore lorsque l'humidité relative à la cathode est supérieure à 50% [64]. La localisation de l'humidification a aussi un impact sur les performances. Il a été montré qu'une humidification par l'anode semblait être plus efficace pour hydrater suffisamment la membrane [65].

Une mauvaise gestion de l'eau induit des phénomènes de noyages ou d'assèchement qui ont un impact direct sur les performances de la pile et sa durée de vie. Le manque d'hydratation peut induire des dégradations locales au sein des AME en particulier sur la membrane [66]. Paradoxalement, une cellule alimentée en gaz sec peut se noyer [67,68].

Les effets sont multiples :

- la contamination (des électrodes, de la membrane) aux ions métalliques [66,69] ;
- le mécanisme d'appauvrissement en réactif qui entraîne la diminution de l'aire active par dissolution et modification structurales des électrodes [55,70–72] ;
- la formation de trous dans la membrane [55,70].

Le mode de sollicitation a lui aussi un impact direct sur la durée de vie de la pile. Les cycles de puissance par exemple vont induire des cycles de température et d'humidité qui peuvent sévèrement endommager le stack, soit au niveau de la membrane, soit au niveau des électrodes [3,73,74]. Un fonctionnement à faible densité de courant aura tendance à noyer la pile du fait d'un débit réduit et donc d'une mauvaise capacité à évacuer l'eau accompagné d'une baisse de température qui accentue le phénomène. Plusieurs modèles de formation d'un film d'eau sur la couche catalytique ont été développés pour expliquer ce phénomène à basse puissance [75,76].

Parmi les autres paramètres influençant la gestion de l'eau, la stratégie de gestion des réactifs peut être citée, tout comme les paramètres géométriques de la pile comme le design des plaques bipolaires, ou encore la structure des électrodes.

Les défauts mis en évidence dans cette section, relatifs à la gestion de l'eau et des réactifs, provoquent des dégradations de performances mais aussi des dégradations irréversibles sur les composants de la pile. Une revue des dégradations irréversibles est effectuée dans la section suivante pour chaque composant.

### 1.4.4. Dégradations observées à l'échelle des composants de la pile

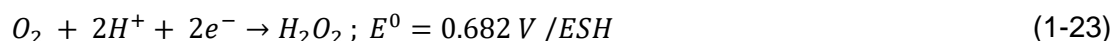
#### 1.4.4.1. Dégradation de la membrane

La membrane a un rôle critique dans le fonctionnement de la pile à combustible. Elle est le siège du transport protonique et assure l'étanchéité des compartiments gazeux. De ce fait, les défauts de fonctionnement l'affectant à long terme sont généralement à eux seuls responsables de l'arrêt du fonctionnement de la pile. Les dégradations subies par la membrane sont de deux natures : chimiques ou mécaniques.

##### 1.4.4.1.1. Dégradations chimiques

La membrane polymère est l'élément le plus affecté par les dégradations chimiques au cœur de la pile. Les mécanismes de dégradation les plus souvent cités mettent en cause la formation de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) résultant de la perméation d'oxygène à l'anode ou de la présence d'ions métalliques et de fluorures [69,77–80].

La réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène (Equation (1-23)) peut se produire à des potentiels avoisinant les 0.7 V qui sont souvent atteints pendant les phases de démarrage/arrêt et de fonctionnement à faible puissance (en application automobile, ces phases s'apparentent à des ralentis ou du roulage en ville par exemple).



Laconti et al. [81] proposent un mécanisme mettant en jeu la formation de peroxyde d'hydrogène. L'oxygène transporté par perméation à travers la membrane vers l'anode est réduit sur le catalyseur platine pour former avec l'hydrogène de l' $H_2O_2$ . Ce dernier étant connu pour être très réactif, il se dissocie pour former des radicaux qui attaquent le Nafion®. La quantification de ces dégradations peut être effectuée par le biais d'une analyse de la quantité d'ions fluorures relargués dans les effluents de la pile. Pozio et al. [69] ont montré une corrélation entre la présence d'ions métalliques dans les effluents de la pile et la perte de performance induite par la dégradation de la membrane. Ils ont comparé deux matériaux de plaques terminales, l'acier et l'aluminium. Une relation linéaire entre les ions  $Fe^{2+}$  provenant de l'acier et les ions  $F^-$  relargués a été démontrée. Ils suggèrent aussi que la réaction de production de  $H_2O_2$  est auto-entretenu par la présence d'ions métalliques [78].

Les radicaux formés sont les plus susceptibles d'être responsables de la dégradation observée de la membrane. Les liaisons C-F étant très stables, il est peu probable que les radicaux peroxydes ou hydroxydes attaquent directement une liaison C-F.

Par contre, les groupes contenant un H terminal sont très vulnérables [79] et seraient le point de départ de la rupture des chaînes polymères [78].

La rupture de ces chaînes entraîne finalement la création de micro-trous, ce qui induit le contact direct de l'oxygène avec l'hydrogène et participe à aggraver le phénomène. De plus, l'amincissement et la dégradation de la structure du polymère rendent plus facile la perméation gazeuse, ce qui contribue à l'accélération du processus de rupture des chaînes.

##### 1.4.4.1.2. Dégradations physiques

Les dégradations physiques détériorant la membrane sont principalement dues à un stress mécanique le plus souvent induit par la gestion de l'eau ou encore par un serrage non adéquat de la pile [80,82,83].

La gestion de l'eau a des conséquences directes sur la durabilité de la membrane Nafion®. Une caractéristique importante des polymères : la température de transition vitreuse décroît dans le cas du Nafion® lorsqu'il se charge en eau. De ce fait, des conditions de fonctionnement très chaudes et sèches seront moins destructrices que très chaudes et très humides [78]. La structure du matériau devenant plus aisément déformable, à long terme, la membrane soumise à un stress mécanique se fracture ou s'amincit.

Par ailleurs, les propriétés de rétention d'eau de la membrane qui sont nécessaires dans le transport des protons peuvent, lorsque les variations sont trop fortes provoquer des gonflements (chargement en eau maximum) et rétrécissements (chargement minimum). Ces cycles de variation d'hydratation peuvent être liés à des changements de régime de puissance de la pile, d'un changement de température, de pression ou encore de stœchiométrie. Globalement tous les paramètres ayant un impact sur l'humidité en entrée de la pile et la production d'eau peuvent être mis en cause. Les conséquences de ces cycles de variations d'hydratation ont été observées au microscope par [55] et [84]. Des micro-cracks, des trous ou encore des fissures dans la membrane ainsi que des zones de délaminage ont été observés [78]. Ils seraient le résultat de changements morphologiques dus à la formation et la rupture des groupements d'ions lors de l'hydratation et l'assèchement. Ces changements physiques induisent aussi des changements de propriétés. La conductivité protonique est affectée ainsi que la proportion d'eau dont la membrane peut se gorger. De même, une exposition à très haute température peut faire baisser la conductivité.

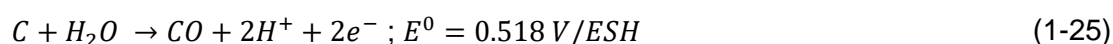
La position de l'AME au cœur de la cellule le soumet à des contraintes mécaniques fortes. Lors de l'opération de montage de la pile, les cellules sont pressées les unes sur les autres pour assurer l'étanchéité du stack et réduire la résistance de contact. Une force de compression trop importante peut être à l'origine de dégradations irréversibles notamment sur la structure de la membrane et même des matériaux poreux (électrodes/GDL) et affecter les performances de la pile pendant son fonctionnement [85].

#### 1.4.4.2. Dégradation des électrodes

La couche active est composée d'un support carboné sur lequel sont fixées les particules de platine ou d'alliage de platine avec du ionomère. La dégradation du ionomère ayant été traitée dans la partie précédente, cette section se concentre sur les dégradations du support de carbone et du catalyseur.

##### 1.4.4.2.1. Dégradation du support carboné

Le catalyseur étant dispersé sous forme de nanoparticules sur un support carboné, la dégradation de ce support peut conduire à la réduction de surface catalytique disponible pour la réaction. Son oxydation peut survenir en présence d'eau à des potentiels supérieurs à 0.2 V, soit sur la majeure partie de la plage de fonctionnement d'une pile à combustible.



Ces dégradations du support carboné sont même accélérées lors de fonctionnement à potentiel et humidité élevés, ainsi qu'en cyclage de potentiel et en présence d'impuretés tels que des composés soufrés ou de l'ammoniac [80]. La stratégie de fonctionnement peut elle aussi avoir un impact sur la corrosion du support de carbone. Abbou et al. [25] ont étudié à plusieurs reprises l'effet du fonctionnement DEA sur la corrosion du carbone. Par une observation de l'évolution des potentiels de chaque segment d'une mono-cellule, ils mettent en évidence l'augmentation des potentiels à la fois à l'anode autour de 0.7 V et à la cathode jusqu'à 1.2 V. Ces augmentations de potentiels, avec un maximum sur l'entrée d'air, sont couplées à une mesure de concentration de CO<sub>2</sub> en sortie de cathode qui croît jusqu'à un maximum qui coïncide avec la purge anodique. Ceci met en évidence la corrosion du support carboné des électrodes due à l'augmentation des potentiels locaux qui est apparenté au mécanisme « d'appauvrissement en réactif » [57,84]. La même équipe de chercheurs a déterminé



par la suite [86,87] l'importance de l'accumulation de l'eau liquide et de l'azote dans la chute de la tension de cellule. Les stratégies d'atténuation mises en place, à savoir : le fonctionnement avec une anode plus chaude que la cathode et un débit de fuite constant, permettent de mieux gérer l'eau et d'éviter l'accumulation d'azote, ce qui s'est traduit dans la durée par une stabilité de la structure des électrodes. Une étude plus récente et similaire menée par Pei et al. montre les mêmes résultats pour un fonctionnement « passant » en mono-cellule.

Cependant, ces recommandations concernant la mise en place d'une différence de température entre les électrodes présupposent un design particulier des plaques bipolaires. Ceci semble difficilement réalisable sur une pile de forte puissance.

La corrosion du carbone peut aussi être accélérée par la formation de peroxyde d'hydrogène à la cathode où les potentiels sont généralement élevés. Ceci se produit lorsque la perméation d'hydrogène vers la cathode devient importante, notamment lorsque la membrane se perce [88].

La perte de matière due à la corrosion du carbone provoque un changement de structure de l'électrode [84,88,89]. Ceci peut être observé par :

- une porosité plus faible perturbant l'accès des gaz à la surface catalytique, ce qui peut se traduire par un amincissement de la couche catalytique ;
- des décollements de l'électrode de la membrane, ce qui a pour effet de réduire le nombre de sites réactionnels (points triples) ;
- la formation de trous au niveau des électrodes.

A terme, ces changements morphologiques des électrodes ont un impact sur les performances de la pile. La tension s'effondre à des courants de plus en plus faibles pouvant aller jusqu'à un arrêt complet de la pile.

Pour éviter ou au mieux ralentir la corrosion de ce support carboné, différentes structures du carbone ont été étudiées : le noir de carbone pulvérulent, le carbone graphitisé, ou encore les nanotubes de carbone [90]. Les supports nano structurés (graphène ou nanotubes par exemple) sont, de par leur synthèse, plus purs que la poudre de carbone obtenue dans les fours. Ils se montrent plus stables et meilleurs conducteurs électroniques. D'autres matériaux [91] peuvent être utilisés tels que des oxydes de tungstène ou d'étain. L'un des facteurs déclenchant la corrosion du carbone étant la présence d'eau [92], adapter les designs des plaques et les couches de diffusion de façon à évacuer efficacement l'eau liquide pourrait réduire de façon significative la dégradation du support des électrodes.

#### 1.4.4.2.2. Dégradation du catalyseur

La dégradation du catalyseur se mesure généralement par une diminution de la surface disponible pour la réaction électrochimique. Dans la section précédente, cette perte de surface était caractérisée par la corrosion du support de carbone rendant inaccessible aux gaz une partie des particules de catalyseur.

Plusieurs types de catalyseurs étant aujourd'hui utilisés, seuls les mécanismes liés au platine seront ici traités.

Ces mécanismes peuvent se classer en 4 catégories [80] :

- l'agglomération de particules et grossissement des particules,
- la perte de particules,
- la migration des particules,
- la contamination des particules (non développé dans ce manuscrit).

Le premier mécanisme a été largement étudié sous le nom de « maturation électrochimique d'Ostwald » [78,84,93]. Ce mécanisme suppose que les plus petites particules se dissolvent, la concentration de platine en surface étant plus faible que celles des grosses particules, et se redéposent sur les plus grosses particules. Ce mécanisme est mis en évidence par un changement de distribution des tailles de particules. Guétaz et al. [84] l'ont démontré par observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB), avec une distribution initiale centrée autour de 3 nm. Après un essai en stationnaire dans des conditions standards (80°C, 1.5 bar, SR=1.5/2, HR 40%/60%), ils observent que la distribution finale est centrée autour de 4.2 nm. En cycle de courant, ce phénomène est amplifié avec une distribution centrée autour de 6.6 nm avec certaines zones atteignant 13 nm. D'après le diagramme de stabilité de Pourbaix du platine, les réactions de dissolution du platine en  $Pt^{2+}$  en milieu acide ne sont censées être possibles thermodynamiquement qu'à des potentiels supérieurs à 0.9 V pour un pH de 1. Or il a été montré que ce potentiel, du fait de la dispersion du Pt en nanoparticules, tend à être abaissé. Les valeurs approchent 0.7 V pour des nanoparticules de 0.5 nm [94].

Le second mécanisme se produit en parallèle du mécanisme de croissance des particules. Cependant, une fois dissoutes, les petites particules au lieu de se redéposer sur de plus grosses particules, se dissolvent dans l'électrolyte [80]. Elles sont alors inutiles pour la réaction car elles migrent hors de la couche catalytique et sont considérées comme perdues.

Ce type de migration a déjà été mis en évidence et peut prendre deux formes, soit une bande de platine très nette dans la membrane, soit une précipitation diffuse de quelques particules dans la membrane [84,95,96].

La migration des particules peut les conduire à se redéposer sur la couche catalytique, simplement à un endroit différent de celui de départ. C'est le troisième mécanisme [80]. L'accumulation des particules redéposées forme des agglomérats visibles au MEB [84]. Des alliages de platine avec du cobalt, supposés stabiliser le platine, n'empêchent pas ce phénomène [97].

Aujourd'hui les chargements en platine tendent à être réduits avec une cible allant jusqu'à 0.125 g/cm<sup>2</sup> (cathode) alors qu'ils étaient autour de 0.4 g/cm<sup>2</sup> ces dernières années. Ces chargements très faibles induisent une sensibilité plus forte aux mécanismes cités ici. Pour pallier la perte de surface active, plusieurs axes ont été envisagés. La dégradation du catalyseur augmente avec la température et l'humidité. Une diminution de l'humidité relative en entrée [98] de la pile pourrait réduire d'un facteur 2 la perte de surface active. Un autre axe joue sur les alliages Pt-M (avec M pour Métaux) pour stabiliser les particules de platine ou encore sur des oxydes d'étain, de manganèse etc. [80]

##### *1.4.4.3. Dégradation de la couche de diffusion des gaz*

Les dégradations de la couche de diffusion incluant ou non la couche micro-poreuse sont difficiles à observer. Tout comme les dégradations de l'électrolyte, elles peuvent être de sources physiques ou chimiques.

Les dégradations physiques peuvent être le résultat d'une compression des fibres de carbone, ou encore d'une exposition longue à haute température (120°C) qui ont toutes deux pour effet de diminuer la porosité de la couche de diffusion [80]. L'impact du gel est aussi discuté car il engendrerait des déformations locales au sein de la GDL qui provoqueraient une perte de contact à l'interface avec la couche catalytique. Knights et al. [80] ajoutent que le gel pourrait provoquer une perte du revêtement fluoré des fibres causant une diminution de l'hydrophobicité.

Les dégradations de source chimique auront plutôt tendance à engendrer des problèmes de transport de matière en agissant sur les propriétés hydrophobes de la GDL. Pauchet et al. [99] ont modélisé la perte de tension possible du fait d'une perte d'hydrophobicité de la GDL et montrent qu'elle peut atteindre 1 à 10  $\mu$ V/h dans des conditions classiques de fonctionnement (0.6 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.5 bar SR=1.5/1.8 et HR 40/60%).

Les changements d'hydrophobicité ont été étudiés par de nombreux groupes de chercheurs et montrent que le peroxyde d'hydrogène se formant pendant le fonctionnement de la pile pourrait être responsable de l'oxydation de la GDL. Les angles de contacts mesurés entre un échantillon ayant subi un fonctionnement en pile et un autre ayant été plongé dans l' $\text{H}_2\text{O}_2$  à 15% sont similaires. Une perte de masse des GDL a aussi été mesurée, ce qui concorde avec la perte de revêtement PTFE induit par les dégradations chimiques. Cette perte d'hydrophobicité de la couche de diffusion va accentuer les phénomènes de noyages et donc les dégradations des cellules. Enfin, tout comme les électrodes, les fibres de carbone peuvent être sujettes à la corrosion à des potentiels supérieurs à 0.7 V et exacerbés en présence d'eau liquide. [80]

#### *1.4.4.4. Dégradation des plaques bipolaires*

Deux types de dégradations sont reconnus sur les plaques bipolaires : la décomposition du matériau et le relargage d'espèces provenant du revêtement ou du matériau constituant la plaque [80]. La dégradation de la plaque bipolaire, principalement par corrosion, peut être due à la température, l'humidité mais aussi l'acidité du milieu [80,100]. L'impact du relargage d'ions métalliques, produits par la corrosion, sur la dégradation de la membrane a été étudié par Pozio et al. [69]. Ceci impacte la vitesse de dégradation d'autres éléments de la pile. La mise en œuvre d'une passivation des plaques (revêtement) peut être une solution pour lutter contre ces dégradations [101].

## 1.5. Conclusion

Les piles à combustibles PEMFC sont d'un grand intérêt pour le domaine des transports du fait d'une densité de puissance volumique plus élevée que les batteries et d'un temps de rechargement beaucoup plus court. Cependant, quelques freins existent encore pour permettre leur déploiement à grande échelle.

La complexité des systèmes de pile à combustible rend encore leur intégration difficile en systèmes embarqués dans des véhicules électriques. Le choix de la fenêtre de fonctionnement du système, sa puissance et son mode de fonctionnement ont une influence directe sur le dimensionnement et donc le volume et le coût du système. Les conditions de fonctionnement d'une pile sont également contraignantes notamment à cause de la gestion de l'eau nécessaire à son bon fonctionnement. De ce fait les architectures fluidiques des lignes de gaz réactifs sont centrées sur le conditionnement des gaz. Concernant l'humidification, l'eau doit être injectée en quantité suffisante pour obtenir une bonne conductivité protonique mais être évacuée pour éviter de noyer les cellules.

## 1.5 Conclusion

Le maintien de la juste quantité d'eau passe par la multiplicité des composants dans le système. Le challenge aujourd'hui consiste à éliminer certains de ces composants pour simplifier et réduire les systèmes.

Dans ce manuscrit, deux architectures fluidiques sont proposées, axées sur la gestion de l'eau et l'amélioration des performances du système global. La première est la recirculation de l'air à la cathode et la seconde le Ping-Pong à l'anode.



## Chapitre 2. Etude de l'humidification par recirculation cathodique

---

Comme introduit dans le premier chapitre, l'un des enjeux clés des systèmes de pile à combustible est de réduire leur volume et leur complexité. L'humidification des gaz étant indispensable au bon fonctionnement et à la durabilité de la membrane, une alternative aux humidificateurs passifs qui sont très volumineux est nécessaire. En cela, la recirculation de l'eau produite par la pile pour l'humidification de l'air sec en entrée pourrait être une solution à la réduction du volume des systèmes. Leur remplacement par un petit compresseur permettrait dans le cas du système étudié de réduire de 50% le volume des composants nécessaires à l'humidification de l'air.

### 2.1. Présentation de l'architecture cathodique

#### 2.1.1. *Etat de l'art*

Quelques architectures de recirculation ont été brevetées ces dernières années [102–106]. Cependant, dans la littérature, très peu d'études traitent de la recirculation cathodique [10–13,48,107–112]. À notre connaissance, Yang et al. [110] ont été les premiers à étudier une nouvelle architecture de stack permettant une humidification des deux côtés de la membrane par la recirculation des 2 réactifs. Ils ont travaillé à petite échelle avec trois cellules en cascade. Leurs cellules étaient connectées en série, chacune d'entre elles humidifiant la suivante. Leur étude s'est principalement focalisée sur le démarrage à faible température : 30°C, et à pression atmosphérique. Ils en ont conclu que la recirculation avait plus d'effet à la cathode qu'à l'anode. De plus, ils ont remarqué que le noyage de la cathode pouvait être évité grâce à la recirculation.

Des travaux plus récents de Kim et Kim [12] ont permis d'introduire le taux de recirculation  $R$  défini comme le rapport entre le débit molaire de gaz recirculé et le débit total de gaz à la sortie de la cathode (Equation(1-14)). Ils ont suggéré deux architectures différentes de recirculation cathodique pour supprimer les humidificateurs passifs.

La première ne comprend qu'un seul compresseur pour le mélange d'air frais et d'air recyclé. La seconde architecture comporte deux compresseurs, l'un pour la compression de l'air frais et le second pour le flux recirculé.

Dans leur travail, seule la première architecture a été modélisée. Les résultats du modèle leur ont permis d'obtenir la composition d'entrée du gaz à la cathode pour réaliser des tests de performances sur un stack de 5 cellules. Lors de ces tests, ils ont observé une chute de tension d'environ 7% à 1.0 A/cm<sup>2</sup> avec un faible taux de recirculation (reproduit par un mélange d'air, d'azote et de vapeur d'eau). Ils ont également comparé l'effet de la dilution en oxygène et de l'humidité relative à l'entrée de la cathode sur la tension de la cellule. Leurs observations ont montré que l'effet de la dilution de l'oxygène avait un impact plus important que l'humidité. Malheureusement, pour la validation de leur modèle, aucune expérience n'a été réalisée avec une composition gazeuse reflétant une recirculation élevée. Sur les mêmes architectures, Junming et al. [11] ont modélisé un système avec un seul compresseur de la même manière que Kim et Kim [12] et ont proposé une stratégie de contrôle de la gestion de l'eau avec la recirculation cathodique. Cheng et al. [107] se sont intéressés à la modélisation de la dilution de l'oxygène en recirculation pour contrôler le niveau de tension, tandis que Jiang et al [10] et Xu et al. [13] ont étudié expérimentalement la recirculation des deux côtés de la membrane. Tous ont conclu que la recirculation pourrait permettre d'atteindre les mêmes niveaux d'humidité relative que les humidificateurs externes, mais que la tension chutait en raison de la dilution de l'oxygène à l'entrée de la cathode. Cette baisse de tension pourrait être un avantage dans les séquences de démarrage ou d'arrêt, en limitant les dégradations (i.e. corrosion du carbone) se produisant à des niveaux de tension supérieurs à 0.8 V. Cependant, toutes ces études ont été menées à très faible courant et à des stœchiométries élevées donc dans une plage de fonctionnement très réduite. Une étude portant sur toute la gamme de puissance du système est donc nécessaire et sera réalisée dans ce Chapitre 2.

### *2.1.2. Description des architectures de recirculation*

Parmi les études disponibles dans la littérature, plusieurs architectures de recirculation sont possibles à la cathode. Mais une étude en particulier [12] compare deux architectures présentées dans plusieurs brevets (Figure 2-1).



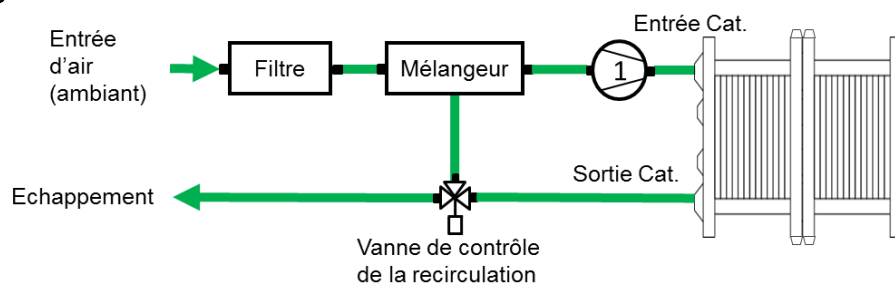
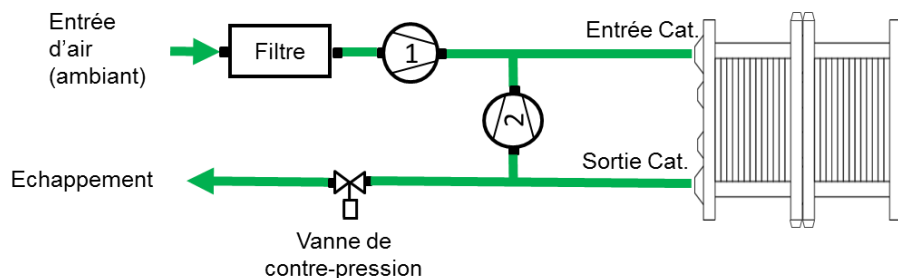
**Configuration 1****Configuration 2**

Figure 2-1 Architectures de recirculation cathodique envisagées, configuration 1 à un seul compresseur et configuration 2 à deux compresseurs [12]

La première, nommée « configuration 1 » ne comprend qu'un seul compresseur. Elle a l'avantage d'être la plus simple. Le compresseur est utilisé à la fois pour comprimer l'air frais et l'air recirculé. Les 2 flux sont homogénéisés au préalable dans une chambre de mélange puis la somme des 2 flux est comprimée avant l'entrée de la cathode. A la sortie de la pile, une partie de l'air appauvri en oxygène et humidifié est renvoyée vers le compresseur par le contrôle de la vanne 3 voies, tandis que l'autre est rejetée hors du système à l'échappement. La vanne 3 voies assure à la fois un rôle de distribution du flux recirculé et de vanne de contre-pression pour la régulation de la pression. La seconde architecture nommée « configuration 2 » comporte deux compresseurs. Le premier comprime l'air frais après sa filtration. Le second ne comprime que le flux recirculé. Ainsi le débit du flux de recirculation peut être contrôlé par le compresseur 2.

La configuration 1, bien que plus simple, donc moins coûteuse, présente un défaut qui limite la quantité d'eau recirculée. En effet, l'air frais à la température ambiante est mélangé avec l'air saturé à la température de sortie la pile. Cette différence de température risque de faire condenser l'eau à l'intérieur de la chambre de mélange. De ce fait, l'humidification sera moins efficace puisqu'une partie de la vapeur d'eau est perdue. En revanche, dans le cas de la configuration 2, le problème de condensation ne se pose plus puisque l'air frais est comprimé donc réchauffé à travers le compresseur 1 puis est mélangé avec le flux recirculé lui-même recomprimé et donc chaud.

## 2.2. Outils et méthode de caractérisation

### 2.2.1. Architectures du banc système étudié

Dans l'optique de la réduction du volume du système et de sa complexité, un banc système a été développé au CEA permettant de tester plusieurs architectures, que ce soit du côté air ou du côté de l'hydrogène. Ce système a été construit de manière analogue à un système automobile et est donc autonome. Son objectif est d'étudier l'impact de plusieurs architectures sur les performances de la pile et sa durabilité. C'est un système d'une puissance maximale de 5 kW composé d'une pile de 70 cellules. Cette pile se divise en deux parties égales de 35 cellules chacune. Les caractéristiques principales du système sont présentées dans le Tableau 2-1.

Les cellules sont constituées de plaques bipolaires au design serpentin appelé « F » dont le design est présenté sur la Figure 2-2. Les plaques sont fabriquées dans un acier embouti avec un revêtement carboné. Côté cathode, le circuit air est un serpentin à 3 passes alors que le circuit de l'hydrogène en comporte 5. L'air et l'hydrogène sont alimentés en contre-flux alors que le réfrigérant est alimenté perpendiculairement aux écoulements des gaz réactifs. Son circuit est complémentaire aux 2 circuits air et hydrogène comme représenté sur la Figure 2-2. Les AMEs utilisés pour les différents tests sont des AME commerciaux ou ont été fabriqués au CEA LITEN. Dans tous les cas, la surface active est de 220 cm<sup>2</sup> et leur provenance sera spécifiée pour chaque test.

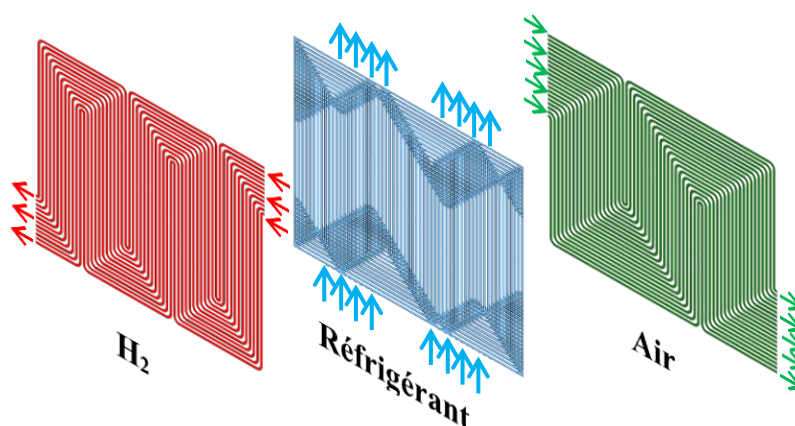


Figure 2-2 : Configuration fluide du design "F" pour l'hydrogène (rouge), le réfrigérant (bleu), et l'air (vert)

L'architecture du système utilisé tout au long de l'étude est représentée sur la Figure 2-3. Côté air, deux architectures sont possibles. Toutes les deux sont axées sur l'humidification. La première, la plus simple consiste à utiliser un humidificateur passif modèle FC-150 de Permapure® pour humidifier l'air d'entrée pile. La vanne V1 est orientée de façon à autoriser un flux entre le compresseur 1 et l'humidificateur passif, V2 est ouverte et V3 fermée. La seconde architecture propose la recirculation de l'air. Ainsi l'humidification est assurée par le recyclage de l'eau produite en phase vapeur par la pile. Dans cette configuration, la vanne V1 est orientée de façon à court-circuiter l'humidificateur passif pour entrer directement dans la pile. La vanne V3 est ouverte et la mise en service du compresseur 2 permet de recirculer une partie du flux de sortie de la pile. La vanne V2 est fermée afin d'isoler l'humidificateur.

En jouant sur l'orientation des vannes du circuit air, il est ainsi possible de fonctionner soit en humidification passive soit en recirculation. Ce système permet de travailler à une pression maximale de 1.5 bar (compression de l'air sec) avec un débit d'entrée de 20 Nm<sup>3</sup>/h. Sur la boucle de recirculation, le faible taux de compression de 1.12 ne permet que de compenser les pertes de charges de la pile et du circuit air entre 130 et 160 mbar pour les pressions appliquées dans le Tableau 2-1. Le débit maximal de recirculation est de 20 Nm<sup>3</sup>/h.

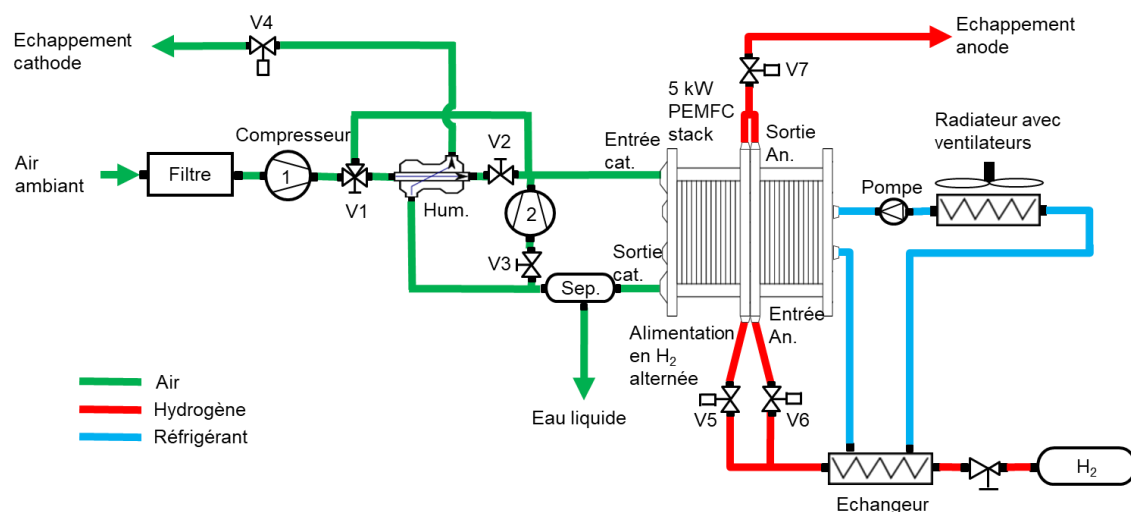


Figure 2-3 : Architecture fluide complète du banc Prospac 2

Du côté anodique, l'architecture permet trois stratégies de fonctionnement. La première stratégie est un fonctionnement en Dead-End Anode (DEA) dit « classique ». Les vannes V5 et V6 sont ouvertes en permanence alors que V7 est fermée et ne s'ouvre que par intermittence pour permettre les purges.

La seconde stratégie est un DEA dit « série ». Dans ce cas, l'une des deux vannes d'entrée de la pile est maintenue ouverte pendant que l'autre reste fermée. La vanne V5 reste par exemple ouverte alors que V6 est fermée et V7 également. Le fonctionnement reste analogue au DEA mais les deux piles sont maintenant alimentées en série. Cette configuration série peut présenter un avantage concernant l'humidification anodique qui a déjà été mis en évidence avec des designs de piles proches [108,110,112].

La troisième stratégie joue sur l'injection alternative de l'hydrogène d'un demi-stack à l'autre, c'est le Ping-Pong. La séquence d'ouverture et fermeture des vannes est celle évoquée dans la section 1.2.3.2. La vanne V7 reste fermée comme pour le DEA. En revanche, les vannes V5 et V6 s'ouvrent et se ferment alternativement pour alimenter la pile soit par le demi-stack de gauche soit par le demi-stack de droite. Le fonctionnement particulier de cette architecture ainsi que la configuration particulière du stack seront expliqués en détail, analysés et comparés au fonctionnement DEA et à la recirculation dans le Chapitre 3.

La boucle de réfrigération permet l'évacuation des calories excédentaires fournies par la pile en fonctionnement. Elle est constituée d'une pompe qui fait circuler de l'eau déionisée à travers la pile, un réchauffeur sur la ligne hydrogène et un radiateur. De façon similaire aux systèmes automobiles, ce radiateur est muni de ventilateurs permettant l'évacuation de la chaleur. En règle générale, les ventilateurs sont contrôlés en tout ou rien, ce qui engendre de fortes variations de température. Pour pallier ce problème sur les systèmes de la Nexo ou la Mirai, plusieurs boucles supplémentaires permettent de court-circuiter le radiateur et d'ajuster la quantité de fluide refroidi dans le circuit chaud pour contrôler plus finement la température dans la boucle principale alimentant la pile. En revanche, dans le présent système, cette boucle est très simplifiée. De ce fait, pour éviter les variations fortes de température, des ventilateurs à puissances variables ont été implantés. Le débit de refroidissement est ainsi maintenu constant à 15 L/min pour évacuer une puissance maximale de 6 kW et permet de réguler la température de sortie de la pile avec une tolérance de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Finalement, l'architecture particulière de ce système le rend très flexible puisqu'il est possible de le faire fonctionner dans de nombreuses configurations : côté air en humidification passive ou en recirculation et côté hydrogène en DEA classique ou série, ou encore en alternant les deux entrées hydrogène. Cette flexibilité permet d'étudier plusieurs combinaisons d'architectures et leur impact sur la pile.

Concernant, la configuration du stack, la Figure 2-4 présente les flux d'alimentation en air et en caloporteur. L'alimentation en air du stack se fait en circulation simple, en mode passant, comme en Figure 2-4-a. L'injection et l'échappement se font du côté de la cellule numérotée 70. De la même façon, l'alimentation en fluide réfrigérant est une circulation simple passante, montrée en Figure 2-4-b, localisée à l'opposé du flux d'air. L'entrée et la sortie sont donc du côté de la cellule numérotée 1.

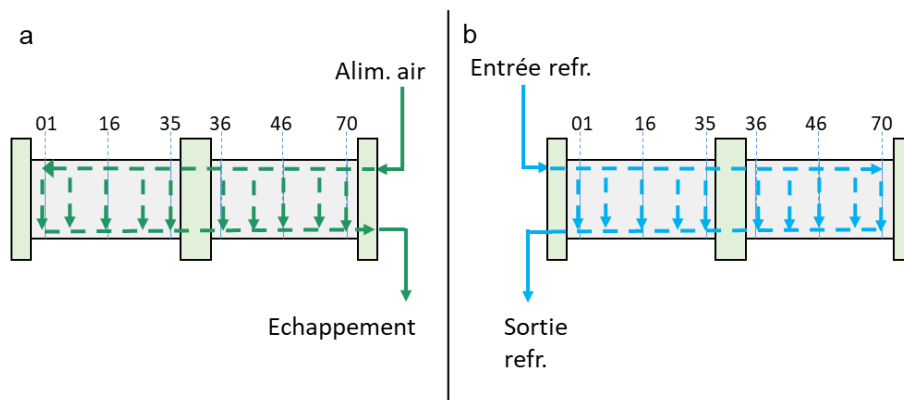


Figure 2-4 : Configuration de a) l'alimentation en air et b) du liquide de refroidissement

Tableau 2-1 : Caractéristiques du banc Prospac 2

Paramètre	Valeur
AME	Commercial ou CEA
Nombre de cellules	70
Puissance maximale	5 kW
Gamme de température	60 à 80°C
Gamme de pression	1.2 à 1.5 bar
Débit d'air sec maximal	20 Nm <sup>3</sup> /h
Débit de recirculation maximal	20 Nm <sup>3</sup> /h
Taux de compression du recirculateur	1.12
Débit de refroidissement	15 L/min
Puissance du refroidissement	6 kW

### 2.2.2. Configuration du système en recirculation air

Afin d'étudier la fonction d'humidification de l'architecture de recirculation cathodique sur le système, les humidificateurs passifs présents sur la ligne air ont été court-circuités. De ce fait l'humidification des gaz sera assurée uniquement par la boucle de recirculation.

La Figure 2-5 présente la configuration du système pour l'étude de la recirculation. Le choix de la configuration est expliqué dans la section de modélisation 2.3.2.1. Dans ce chapitre, la pile est constituée de 70 AME commerciaux.

Sur la ligne cathodique, l'air frais est d'abord filtré puis comprimé par le compresseur 1, avant d'être injecté à la cathode. A la sortie du stack, le mélange gazeux contient de la vapeur d'eau produite par la pile. Si ce mélange est saturé, la présence d'eau liquide est possible. Un séparateur de phase a donc été ajouté en sortie de cathode pour éviter au compresseur de recirculation, ici le compresseur 2, d'être endommagé par un passage de liquide. A la sortie de ce séparateur de phase, une partie du mélange gazeux en sortie de cathode est recirculée, c'est-à-dire reinjecté entre la sortie du compresseur 1 et l'entrée du stack, alors que l'autre est dirigée vers la sortie du système, c'est-à-dire à l'échappement.

A l'anode, deux configurations sont prévues sur le système : soit « Dead-End Anode » (DEA), soit « Ping-Pong » (PP). C'est la configuration PP qui a été choisie, car en comparaison avec la configuration DEA, un fonctionnement plus homogène est attendu, avec un gain en stabilité. L'étude complète de la stratégie de fonctionnement en PP sera détaillée dans le Chapitre 3. De ce fait, dans ce chapitre, les paramètres de PP sont choisis constants afin de ne pas biaiser les résultats obtenus grâce à la recirculation. Ainsi, ces paramètres, qui sont la fréquence de commutation des vannes d'alimentation en  $H_2$  et la période de purge, ne sont pas toujours optimum. Ils sont fixés à 0.9 Hz et 50 secondes respectivement pour toutes les expériences de recirculation.

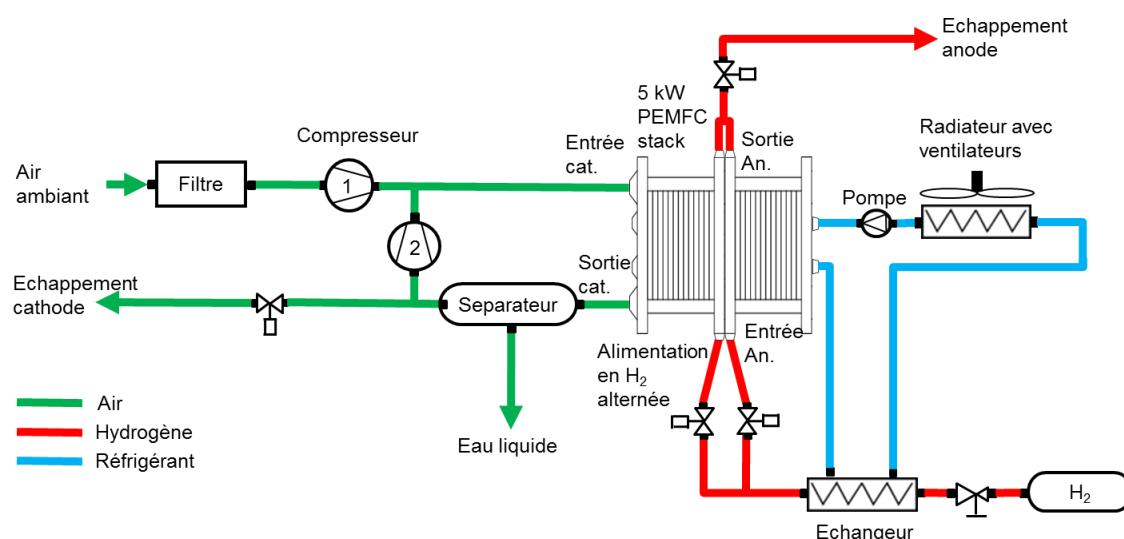


Figure 2-5: Schéma du système complet en configuration de recirculation cathodique

### 2.2.3. Méthodes de caractérisation du fonctionnement en recirculation cathodique

Afin d'étudier précisément l'effet de la recirculation cathodique sur le comportement de la pile, un plan d'expériences comprenant 5 paramètres a été construit. Ces paramètres sont la densité de courant, la pression (similaire à l'anode et à la cathode), la température de la pile, la stœchiométrie de l'air ainsi que le taux de recirculation. Pour chacun d'eux, trois niveaux (bas, moyen et élevé) sont étudiés. Tous les paramètres et les niveaux du plan d'expériences sont rassemblés dans le Tableau 2-2. Les limites du banc d'essai en termes de débit d'air neuf et de pression, mentionnées dans le Tableau 2-1, contraignent leur plage de variation.

Afin de réduire le volume du système, les constructeurs automobiles ont tendance à augmenter sa température de fonctionnement ce qui permet de réduire la taille du radiateur. C'est la raison pour laquelle, la température minimale étudiée ici est de 60°C, en considérant qu'une température plus faible ne serait pas réaliste pour une application automobile. Une température de 70°C a été choisie comme niveau maximum dans le plan d'expériences. Ainsi, les trois niveaux de température sont 60, 65 et 70°C.

La plage de pression a été choisie aussi large que possible dans la limite des capacités du compresseur. Les trois niveaux de pression ont donc été fixés à 1.2, 1.35 et 1.5 bar.

La stœchiométrie du système, généralement fixée à 2 dans le cadre de l'humidification classique, a été volontairement abaissée à une valeur inférieure en configuration de recirculation car cette dernière augmente le débit à l'entrée de la cathode. Par conséquent, pour réduire la consommation électrique du compresseur 1, la stœchiométrie du système est fixée entre 1.4 à 1.8.

Enfin, le taux de recirculation maximal varie fortement en fonction des conditions de fonctionnement appliquées, en raison des limitations du compresseur de recirculation, dues à la fois à son débit maximal (20 Nm<sup>3</sup>/h) et à son taux de compression maximal (1.12). Par exemple, un taux maximal de 0.60 a pu être atteint pour 0.3 A/cm<sup>2</sup>. Si l'on considère toutes les conditions de fonctionnement appliquées pour une densité de courant donnée, un taux maximal  $R_{max}(i)$  peut être défini. Il n'est que de 0.48 pour 0.3 A/cm<sup>2</sup> (à pression et SR maximales), et diminue lorsque la densité de courant augmente : 0.32 pour 0.5 A/cm<sup>2</sup> et 0.16 pour 0.7 A/cm<sup>2</sup>. Dans ce dernier cas, la plage de taux de recirculation accessible devient trop limitée pour permettre une observation pertinente. De ce fait, cette valeur de densité de courant n'a pas été étudiée.

Finalement, trois taux de recirculation ont été choisis pour les deux niveaux de densité de courant restants, à  $0.4 \times R_{max}(i)$ ,  $0.7 \times R_{max}(i)$  et  $R_{max}(i)$ .

Tableau 2-2 : Paramètres utilisés dans le plan d'expériences afin de caractériser la recirculation

	Niveau bas	Niveau moyen	Niveau haut
<b>Densité de courant</b>	0.3 A/cm <sup>2</sup>	0.5 A/cm <sup>2</sup>	-
<b>Température</b>	60°C	65 °C	70°C
<b>Pression</b>	1.2 bar	1.35 bar	1.5 bar
<b>Stœchiométrie</b>	1.4	1.6	1.8
<b>Taux de recirculation</b>	$0.4 \times R_{max}(i)$	$0.7 \times R_{max}(i)$	$R_{max}(i)$

#### 2.2.4. Outils de diagnostic

La caractérisation des performances de la pile et du système en fonctionnement nécessite une instrumentation particulière. Sur la pile, la totalité des 70 cellules est monitorée, ce qui permet de visualiser en temps réel toutes les tensions de cellules et d'analyser les éventuelles hétérogénéités au sein du stack. La fréquence d'échantillonnage est fixée à 4 Hz.

Le système est aussi équipé de multiples capteurs. La pression est mesurée en entrée et sortie de pile côté cathode et côté anode pour déterminer les pertes de charge dans chaque compartiment. Une mesure d'humidité est effectuée en entrée de la pile côté cathode. Ce capteur permettra de caractériser l'humidification dans le cas de la recirculation et de l'humidification passive. De plus, des capteurs de température sont placés en entrée et en sortie de la pile sur la boucle de refroidissement, la ligne hydrogène et la ligne air. Sur cette dernière ligne, un capteur de température est placé en sortie de compresseur.

Un Autolab PGSTAT302N est utilisé pour la réalisation de spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces mesures permettent de mesurer la résistance interne de la pile qui est un bon estimateur du niveau d'hydratation de la membrane.



## 2.3. Modélisation de la recirculation cathodique

### 2.3.1. Description du modèle

Afin de prédire l'humidité relative en entrée de la pile à combustible en fonction des conditions opératoires du système et démontrer les bénéfices de la recirculation cathodique, un modèle simplifié basé sur des bilans en régime stationnaire a été développé. Le modèle comprend les hypothèses suivantes :

- la loi des gaz parfait s'applique à tous les gaz du système ;
- les séparateurs sont idéaux et donc la totalité de l'eau liquide est séparée ;
- les pertes thermiques sont négligeables dans le système ;
- les transports de gaz et d'eau à la membrane sont nuls ;

La Figure 2-6 présente une architecture de recirculation d'air, la nomenclature utilisée dans le modèle et la localisation des différents flux.

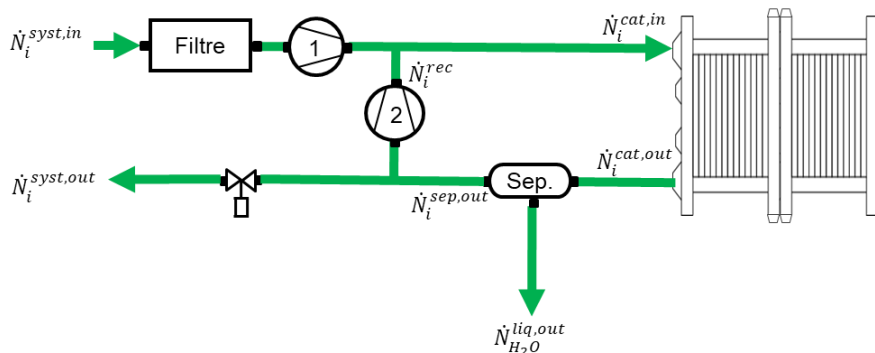


Figure 2-6 : Présentation de la nomenclature des flux molaires utilisés dans le modèle et leur localisation sur le circuit air

Comme mentionné dans le Chapitre 1 section 1.3.1, le taux de recirculation permet de contrôler le flux de recirculation. Sur ce système, il n'est pas directement défini à partir du flux de sortie de la pile mais après le séparateur de phase noté  $\dot{N}_i^{sep,out}$ . Cette adaptation permet de ne considérer que les espèces gazeuses dans la recirculation. Ce ratio est borné entre 0 et 1 :

$$R = \frac{\dot{N}_{gaz}^{rec}}{\dot{N}_{gaz}^{sep,out}} = 1 - \frac{\dot{N}_{gaz}^{syst,out}}{\dot{N}_{gaz}^{sep,out}} \quad (2-1)$$

L'azote se conservant à la cathode, l'application de la loi de Faraday permet d'introduire la stœchiométrie du système  $SR^{syst}$  ainsi les fractions molaires usuelles de la composition de l'air. Le bilan sur l'azote à la sortie du système  $\dot{N}_{N_2}^{syst,out}$  s'écrit donc :

$$\dot{N}_{N_2}^{syst,out} = \dot{N}_{N_2}^{syst,in} = \frac{n_{cell} \cdot I \cdot SR^{syst} \cdot 0.79}{4F \cdot 0.21} \quad (2-2)$$

Où  $\dot{N}_{N_2}^{syst,in}$  est le flux molaire d'azote à l'entrée du système provenant de l'air ambiant.

De la même façon, le flux d'oxygène à la sortie du système dans les gaz d'échappement  $\dot{N}_{O_2}^{syst,out}$  est défini par la loi de Faraday exprimée pour la consommation d'oxygène :

$$\dot{N}_{O_2}^{syst,out} = \dot{N}_{O_2}^{syst,in} - \dot{N}_{O_2}^{cons} = \frac{n_{cell} \cdot I}{4F} (SR^{syst} - 1) \quad (2-3)$$

Où  $\dot{N}_{O_2}^{syst,in}$  est le flux molaire d'oxygène à l'entrée du système provenant de l'air ambiant.

Puis deux cas se distinguent selon qu'un séparateur de phase est intégré sur le circuit air en sortie de la pile ou non. Dans le cas où un séparateur de phase est intégré au circuit, le flux de sortie pile est saturé, et une partie de l'eau se condense. Le séparateur de phase élimine l'eau liquide à la cathode. Dans ce premier cas, on peut exprimer la fraction molaire d'eau dans le flux gazeux de sortie du système  $x_{H_2O}^{syst,out}$  grâce à la pression de vapeur saturante à la température du stack  $p_{sat}(T^{stack})$  et la pression totale  $p^{sep,out}$  à la sortie du séparateur de phase:

$$x_{H_2O}^{syst,out} = \frac{p_{sat}(T^{stack})}{p^{sep,out}} \quad (2-4)$$

Le flux gazeux total à la sortie du séparateur de phase peut alors être exprimé comme une combinaison des équations (2-1) à (2-3) :

$$\dot{N}_{gaz}^{sep,out} = \frac{\dot{N}_{O_2}^{syst,out} + \dot{N}_{N_2}^{syst,out}}{1 - x_{H_2O}^{syst,out}} \cdot \frac{1}{1-R} \quad (2-5)$$

En posant un bilan pour chaque espèce j (oxygène et azote) sur le nœud de recirculation en sortie du système :

$$\dot{N}_j^{rec} = R \dot{N}_j^{sep,out} = \frac{R}{1-R} \dot{N}_j^{syst,out} \quad (2-6)$$

A l'entrée de la cathode, le flux molaire de chaque espèce  $j$  (oxygène et azote) peut alors s'exprimer :

$$\dot{N}_j^{cat,in} = \dot{N}_j^{syst,in} + \dot{N}_j^{rec} = \dot{N}_j^{syst,in} + \frac{R}{1-R} \cdot \dot{N}_j^{syst,out} \quad (2-7)$$

Où  $\dot{N}_j^{syst,in}$  est le flux molaire de chaque espèce  $j$  à l'entrée du système et  $\dot{N}_j^{syst,out}$  celui de la sortie du système.

L'équation (2-7) peut être réécrite pour l'oxygène en fonction de la stœchiométrie d'air en entrée du système  $SR^{syst}$  soit :

$$\dot{N}_{O_2}^{cat,in} = \frac{n_{cell} \cdot I}{4F} SR^{syst} + \frac{R}{1-R} \frac{n_{cell} \cdot I}{4F} (SR^{syst} - 1) \quad (2-8)$$

La stœchiométrie d'air du système est une variable usuelle dans le domaine des systèmes de pile à combustible qui permet de contrôler le débit d'air en entrée du stack. Cependant, dans un système avec recirculation, le débit en entrée du stack est différent de celui contrôlé en entrée du système. Une nouvelle expression de la stœchiométrie d'air en entrée du système en fonction du taux de recirculation et de la stœchiométrie d'air de la pile  $SR^{stack}$  peut être donnée. Elle s'exprime selon un bilan à l'entrée du stack comme suit :

$$SR^{syst} = \left( SR^{stack} + \frac{R}{1-R} \right) \cdot (1 - R) \quad (2-9)$$

De la même façon, la stœchiométrie en entrée du stack s'exprime :

$$SR^{stack} = SR^{syst} \left( 1 + \frac{R}{1-R} \right) - \frac{R}{1-R} \quad (2-10)$$

Ces expressions montrent qu'un taux de recirculation maximum, tendant vers 1, induira une stœchiométrie à l'entrée du stack qui tendra vers l'infini. A l'inverse si  $R = 0$ , donc sans recirculation, on aura  $SR^{stack} = SR^{syst}$ .

La quantité de vapeur d'eau réinjectée à l'entrée du stack peut être exprimée grâce à l'équation (2-5) et un bilan aux bornes du séparateur de phase. En régime permanent, toute l'eau produite est rejetée du système soit sous forme vapeur à l'échappement dans la phase gazeuse, soit sous forme liquide via le séparateur de phase. De ce fait, la fraction d'eau  $x_{H_2O}^{cat,in}$  à l'entrée de la cathode peut être exprimée non pas en fonction de la production d'eau mais comme une fonction du taux de recirculation, de la fraction de vapeur  $x_{H_2O}^{syst,out}$  à la température du stack et des conditions d'entrée du système.

La fraction  $x_{H_2O}^{cat,in}$  s'exprime :

$$x_{H_2O}^{cat,in} = \frac{(1-R) \frac{SR^{syst}}{x_{O_2}^{syst,in}} \frac{x_{H_2O}^{syst,in}}{1-x_{H_2O}^{syst,in}} + R \left( \frac{SR^{syst}}{x_{O_2}^{syst,in}} - 1 \right) \frac{x_{H_2O}^{syst,out}}{1-x_{H_2O}^{syst,out}}}{(1-R) \frac{SR^{syst}}{x_{O_2}^{syst,in}} \frac{1}{1-x_{H_2O}^{syst,in}} + R \left( \frac{SR^{syst}}{x_{O_2}^{syst,in}} - 1 \right) \frac{1}{1-x_{H_2O}^{syst,out}}} \quad (2-11)$$

Dans ce cas, le mélange est saturé en sortie de pile, la valeur de la fraction molaire en sortie du système est donc connue :  $x_{H_2O}^{syst,out} = \frac{p_{sat}(T^{stack})}{p^{sep,out}}$ .

Et finalement, en effectuant le bilan de chaque espèce, la fraction d'oxygène en entrée de la pile peut être déduite de :

$$x_{O_2}^{cat,in} = \frac{SR^{syst} - R}{(1-R) \frac{SR^{syst}}{x_{O_2}^{syst,in}} \frac{1}{1-x_{H_2O}^{syst,in}} + R \left( \frac{SR^{syst}}{x_{O_2}^{syst,in}} - 1 \right) \frac{1}{1-x_{H_2O}^{syst,out}}} \quad (2-12)$$

Dans le cas où il n'y pas de séparateur en sortie de la cathode, on suppose que la totalité de l'eau (liquide et vapeur) est recirculée. La fraction d'eau en entrée s'exprime donc :

$$x_{H_2O}^{cat,in} = \frac{x_{H_2O}^{syst,in} \frac{SR^{syst}}{x_{O_2}^{syst,in}} + 2R(1-x_{H_2O}^{syst,in})}{\frac{SR^{syst}}{x_{O_2}^{syst,in}} + R(1-x_{H_2O}^{syst,in})} \quad (2-13)$$

Et la fraction d'oxygène :

$$x_{O_2}^{cat,in} = \frac{SR^{syst} - R}{\frac{SR^{syst}}{x_{O_2}^{syst,in}} \frac{1}{1-x_{H_2O}^{syst,in}} + R} \quad (2-14)$$

Dans tous les cas, l'humidité relative est ensuite simplement déduite de l'équation (2-11) ou (2-13) à l'entrée du stack par :

$$RH^{cat,in}(T^{stack}) = \frac{x_{H_2O}^{cat,in} \cdot p^{cat,in}}{p_{sat}(T^{stack})} * 100 \quad (2-15)$$

## 2.3.2. Résultats des simulations et validation

### 2.3.2.1. Bilan énergétique

Afin de justifier le choix de la configuration de recirculation testée, un bilan énergétique sur chacune des deux configurations présentées dans la section 2.1.2 a été effectué. Le modèle détaillé dans la section précédente est celui de la configuration 2, tandis que celui de la configuration 1 a déjà été expliqué dans une publication de Kim et Kim [12].

La Figure 2-7 montre la puissance consommée par le compresseur 1 dans le cas de la configuration 1 et la puissance totale consommée par les compresseurs 1 et 2 dans le cas de la configuration 2. L'étude a été réalisée pour plusieurs taux de recirculation, définis de façon similaire à Kim et Kim [12]. Les calculs ont été effectués avec les paramètres du système étudié, c'est-à-dire un stack de 70 cellules avec une aire active de 220 cm<sup>2</sup>, à 0.3 A/cm<sup>2</sup>, 60°C, 1.5 bar, et une stœchiométrie système d'air de 1.8. Les rendements isentropiques des compresseurs sont supposés équivalents et égaux à 1.

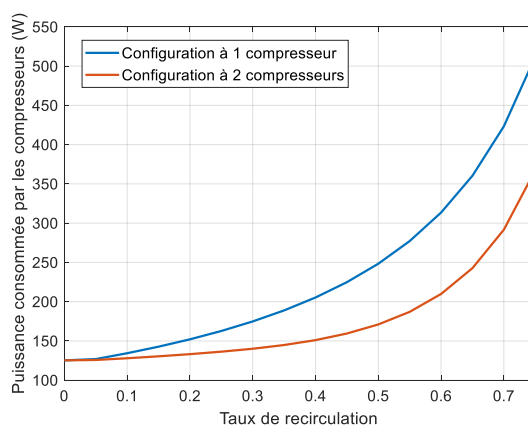


Figure 2-7 : Consommation des compresseurs selon l'architecture de recirculation utilisée en fonction du taux de recirculation, en bleu la configuration 1 avec un seul compresseur, en rouge la configuration 2 avec 2 compresseurs

Les résultats du modèle montrent que la seconde architecture est moins énergivore que la première. La surconsommation de la première configuration s'explique par le fait que le flux en sortie de pile est détendu jusqu'à la pression atmosphérique et mélangé à l'air ambiant, pour être comprimé à nouveau. Une partie de l'énergie de compression est donc perdue. Dans la deuxième configuration, le compresseur 2 ne compense que les faibles pertes de charge de la pile, soit l'équivalent de 100 à 300 mbar au maximum dans le cas modélisé. La configuration 2 a donc été choisie puisqu'elle présentait des avantages en termes d'énergie consommée et de maximisation de l'eau recirculée. Toutefois, il faut noter qu'en termes de compacité du système et de coût, l'utilisation de 2 compresseurs peut être discutée.

### 2.3.2.2. Etude de la composition gazeuse de l'air recirculé

Les expressions développées dans le modèle (Equations (2-11) à (2-14)) montrent que la teneur en oxygène et en eau en entrée de la pile sont des fonctions du taux de recirculation et des conditions opératoires. Elles sont aussi indépendantes du taux de production/consommation définis par la loi de Faraday.

La Figure 2-8 présente les niveaux d'humidité relative (HR) atteints avec une augmentation de stœchiométrie d'air en entrée du système et du taux de recirculation selon les deux modèles : cas sans séparateur de phase (Figure 2-8-a) ou cas avec séparateur de phase (Figure 2-8-b). On observe des résultats très différents selon les conditions en sortie de cathode. Dans le cas du modèle avec séparateur en sortie de pile, le flux est saturé et une humidité relative supérieure à 50% peut être atteinte pour des taux de recirculation au-delà de 0.5 quelle que soit la stœchiométrie système. Alors que pour le cas sans séparateur, ce niveau d'humidité est atteint avec un taux de recirculation bien plus faible, autour de 0.25 pour des stœchiométries système supérieures à 1.8. Il faut noter que dans ces conditions, les humidités relatives supérieures à 100%, physiquement impossible, nous permettent de représenter des points où l'eau liquide est emportée dans le flux de recirculation. D'après les résultats des deux modèles, une large gamme d'humidité relative peut être obtenue avec une simple variation de  $R$ . Par exemple, à une stœchiométrie fixée à 1.8, et avec le modèle comportant un séparateur, il est possible de contrôler l'humidité relative en entrée de la pile entre 10 et 80% en variant  $R$  entre 0.05 et 0.8.

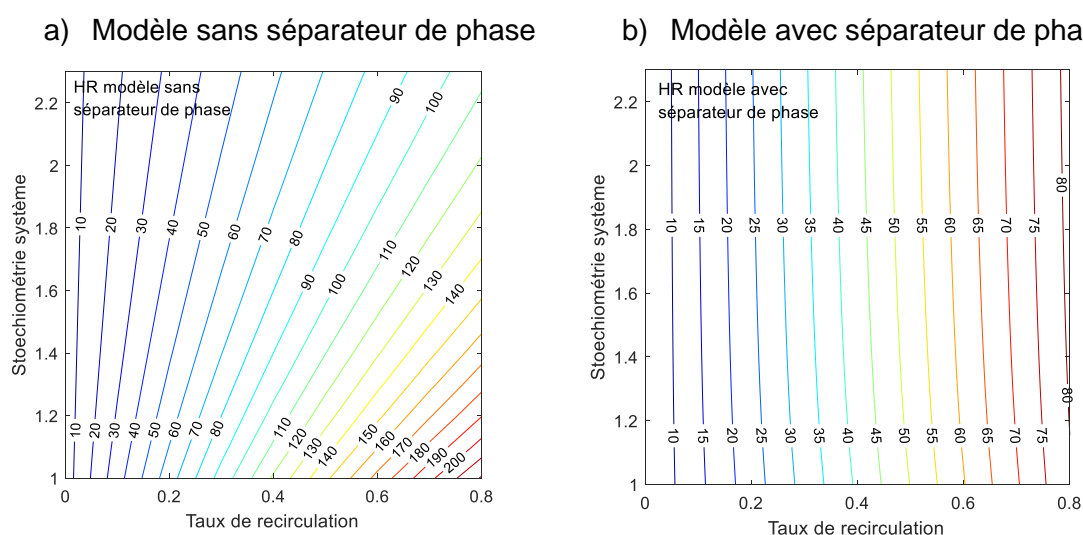


Figure 2-8 : Simulation à 0.3 A/cm<sup>2</sup>, 1.5 bar, 60°C et alimentation d'air à température ambiante (20°C, 40% HR, 1.013 bar) de l'humidité relative en entrée de la pile a) selon le modèle sans séparateur et b) selon le modèle avec séparateur en fonction de la stœchiométrie d'air en entrée du système et du taux de recirculation

La différence entre les 2 modèles vient du fait que l'expression du modèle avec séparateur est limité par la physique. En effet, l'humidité relative en sortie de la pile ne peut pas excéder la pression de vapeur saturante. En revanche, dans le modèle sans séparateur, cette limite physique n'est pas prise en compte, c'est ce qui explique que des humidités relatives supérieures à 100% soient tout de même calculées. Ce modèle autorise donc la recirculation d'eau sous forme liquide.

La Figure 2-9 présente les résultats de simulation du modèle avec et sans séparateur pour la fraction molaire d'oxygène en entrée de la pile en fonction des conditions d'entrée du système. Elle montre la diminution de la fraction molaire d'oxygène à l'entrée du stack avec l'augmentation du taux de recirculation et de la stœchiométrie système. Il est important de souligner que la consommation d'oxygène pendant le fonctionnement induit une baisse de la fraction molaire d'oxygène à la sortie du stack alors que l'azote, qui est inerte, dilue les autres espèces. De ce fait, à l'entrée du stack, la fraction molaire d'oxygène diminue avec une augmentation de  $R$ . En revanche, elle peut être stabilisée en augmentant la stœchiométrie système. Si cette dernière est maintenue à une faible valeur, la teneur en oxygène peut par exemple chuter à 0.11 pour une stœchiométrie système de 1.8 et un taux de recirculation de 0.8 dans le cas sans séparateur. Une augmentation significative du taux de recirculation pourrait donc avoir un impact négatif sur les performances attendues par manque de réactif à la cathode.

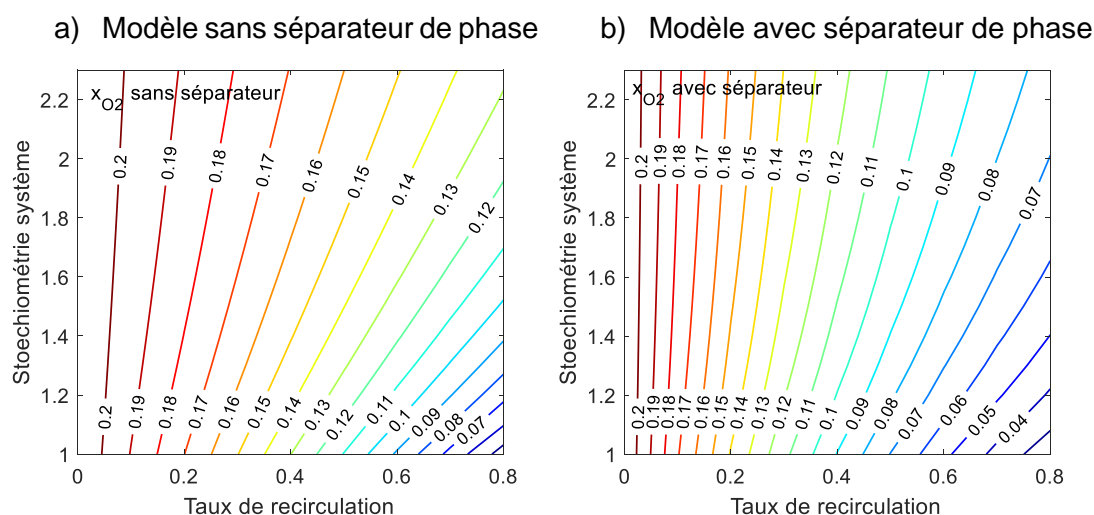


Figure 2-9 : Fraction molaire d'oxygène simulée en entrée de la pile à  $0.3 \text{ A/cm}^2$ ,  $1.5 \text{ bar}$ ,  $60^\circ\text{C}$  et alimentation d'air à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ,  $40\% \text{ HR}$ ,  $1.013 \text{ bar}$ ) selon le modèle a) sans séparateur de phase et b) avec séparateur en fonction de la stœchiométrie d'air en entrée du système et du taux de recirculation

La Figure 2-10 présente les HR obtenues à deux densités de courant différentes (soit  $0.3 \text{ A/cm}^2$  et  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ), pour une large gamme de taux de recirculation. Dans les deux cas, on observe une bonne corrélation entre l'un des deux modèles et les données expérimentales qui ont été enregistrées sur la gamme de  $R$  la plus large possible réalisable sur le banc de test système. Etonnamment, c'est le modèle insaturé qui est le plus proche des mesures effectuées. Cette tendance peut s'expliquer par le fait que de l'eau liquide peut être transportée dans la boucle de recirculation sous forme de très fines gouttelettes si la fraction d'eau dans la phase gazeuse atteint la saturation. Mais une fraction de liquide est aussi emportée, ce qui revient à calculer des humidités relatives supérieures à 100% artificiellement pour se rapprocher du modèle sans séparateur. On peut cependant remarquer un dépassement du modèle sans séparateur à très forte recirculation qui est probablement dû aux pertes de charge de la ligne de recirculation dont la modélisation peut être discutée.

Par ailleurs, dans le modèle, la condensation de l'eau en entrée de pile n'est pas prise en compte lors du mélange de l'air frais avec l'air recirculé. En effet, l'air frais étant chauffé pendant la compression à travers le compresseur 1, sa température est supposée proche de la température du stack. Le mélange des deux gaz étant réalisé à des températures similaires, la formation d'eau liquide est donc impossible. Finalement l'humidité relative à l'entrée du stack dépend uniquement de la quantité d'eau recirculée dans la phase gazeuse.

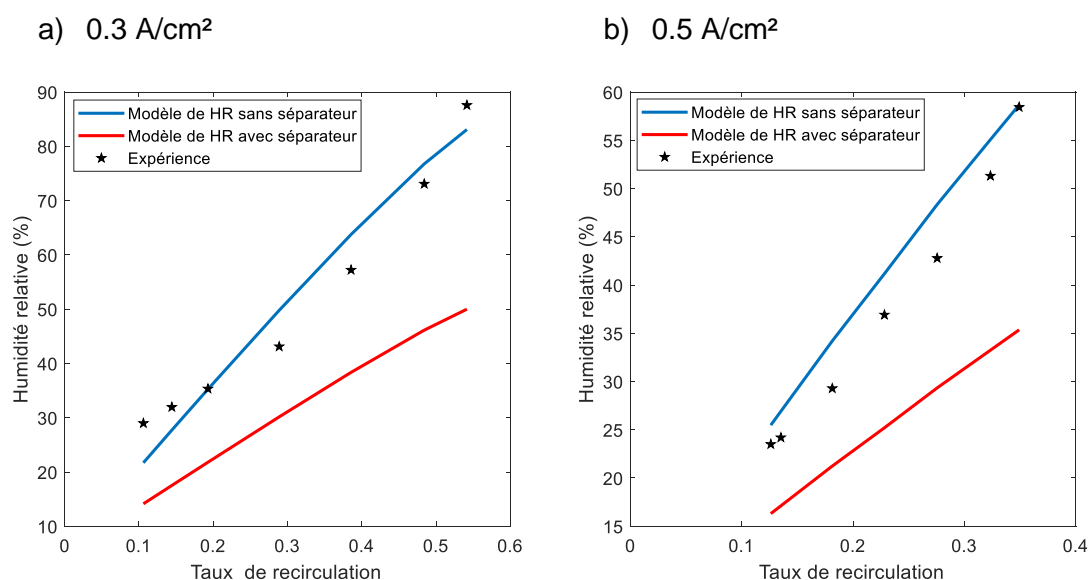


Figure 2-10 : Validation par les modèles corrigés des pertes de charge de la ligne cathodique des niveaux d'humidité relative atteints avec les variations du taux de recirculation dans les conditions de fonctionnement: 1.5 bar,  $60^\circ\text{C}$ ,  $SR^{\text{sys}} = 1.8$ , a)  $0.3 \text{ A/cm}^2$ , b)  $0.5 \text{ A/cm}^2$



La gamme d'humidité relative accessible avec le contrôle du taux de recirculation est très intéressante comparée aux possibilités de l'humidification passive. La Figure 2-10 montre des gammes ayant une étendue de 60% à 0.3 A/cm<sup>2</sup> avec des HR allant de 25 à 85% et de 38% à 0.5 A/cm<sup>2</sup> pour des HR allant de 26 à 64%. Ces gammes de HR sont réduites avec l'augmentation de la densité de courant (donc du débit d'air en entrée du système) du fait des limitations du composant de recirculation en termes de débit maximal et de taux de compression sur notre système. Malgré ces limitations, les avantages de la recirculation semblent évidents comparés à l'humidification passive. En effet, en humidification passive, les variations d'humidités relatives ne sont que très difficilement réalisables puisqu'elles sont totalement dépendantes des conditions opératoires telles que la pression et la température.

## 2.4. Analyse des résultats expérimentaux

Le comportement de la pile en mode recirculation doit être étudié dans de multiples conditions pour déterminer, d'une part, si les conditions opératoires ont une influence sur les performances de la pile en fonction des conditions de recirculation et, d'autre part, si un fonctionnement optimal existe. Ces résultats seront aussi comparés au fonctionnement en humidification passive (=classique) dans le cadre de l'étude.

### 2.4.1. Impact de la recirculation sur la dynamique du système

L'un des défauts majeurs de l'humidification passive est son incapacité à s'adapter rapidement aux conditions de fonctionnement d'un système réel. La première partie de cette étude s'est intéressée à la dynamique de la recirculation cathodique. En effet, en plus du contrôle de l'humidité en entrée pile et de la réduction du volume du système, un autre avantage de la recirculation, pour son éventuelle intégration dans les systèmes automobiles, est sa dynamique.

La Figure 2-11 compare la dynamique de l'humidification pendant le fonctionnement en recirculation a) ou en humidification passive b). Sur la Figure 2-11-a, le taux de recirculation a été réduit de 0.6 à 0.15 en plusieurs échelons pour une densité de courant de 0.3 A/cm<sup>2</sup>, une température de 60°C et une pression à 1.5 bar. La Figure 2-11-b présente une augmentation de la température de 70°C à 80°C et, simultanément, une variation de pression de 1.2 à 1.3 bar avec humidification passive.

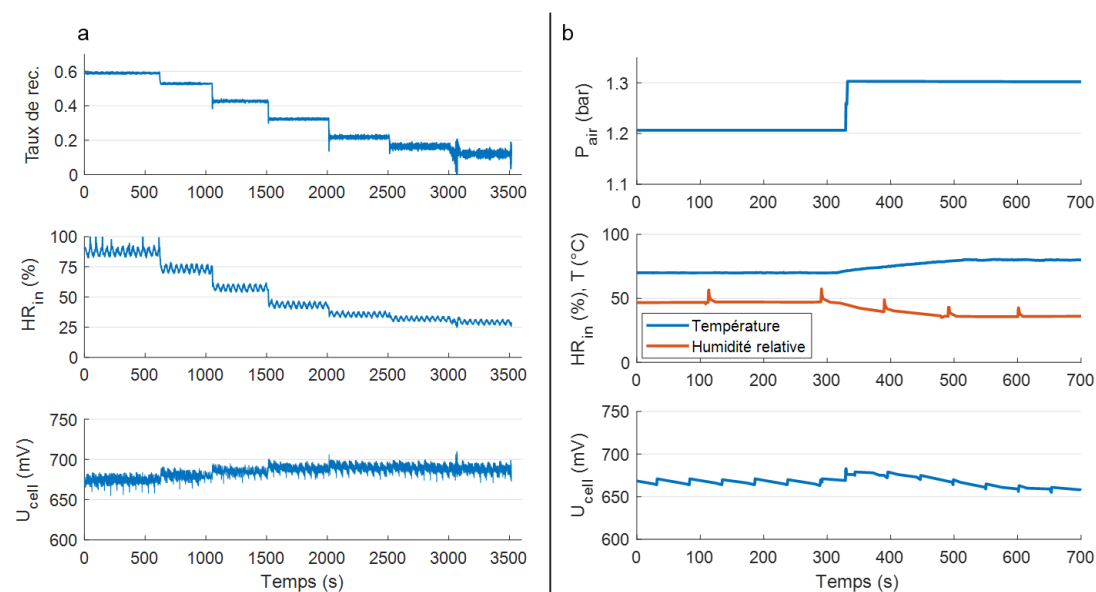


Figure 2-11: Comparaison de la dynamique d'humidification entre a) sauts de recirculation de  $R=0.6$  à  $0.15$  pour une densité de courant de  $0.3 \text{ A/cm}^2$ , à  $1.5 \text{ bar}$ ,  $60^\circ\text{C}$  et b) humidification passive avec un échelon de pression de  $1.2$  à  $1.3 \text{ bar}$ , et un échelon de température de  $70$  à  $80^\circ\text{C}$  et  $i=0.4 \text{ A/cm}^2$ .

Dans le deuxième cas, on observe que la température a atteint le point de consigne à  $80^\circ\text{C}$  par une rampe et que l'humidité relative a suivi la même tendance. En effet, les variations de température ont une dynamique très lente et ne peuvent pas être obtenues par des échelons. Au contraire, en recirculation, l'humidité relative peut être ajustée instantanément avec des variations échelons de taux de recirculation comme observé sur la Figure 2-11-a.

L'humidification par recirculation a une dynamique bien plus rapide que l'humidification passive. La production de vapeur d'eau suit la dynamique de la pile à combustible. Elle est presque immédiatement recirculée.

A l'inverse, la dynamique de l'humidificateur passif est limitée par le transport de l'eau à travers les membranes, ainsi que par son inertie thermique. De plus, avec l'humidification passive, les changements de pression et de température ont un impact très faible sur l'humidité relative, avec une diminution observée de seulement 8 points soit de 47% à 39%. En revanche, le mode de recirculation peut gérer une variation d'humidité relative de 85 à 25%. La large plage d'humidité relative obtenue avec la recirculation pourrait être un outil utile pour la gestion de l'eau dans la pile pendant son fonctionnement. Par exemple, l'assèchement pourrait être réduit en augmentant le taux de recirculation pour atteindre une humidité relative proche de 85%. De la même manière, les noyages pourraient être évités en réduisant le taux de recirculation.

Par ailleurs, il semble que la recirculation ait un impact non négligeable sur la tension du stack. Sur la gamme de taux de recirculation étudiée sur la Figure 2-11, allant de 0.60 à 0.19, la moyenne spatiale dans le stack des tensions de cellules passe de 0.676 V à 0.690 V.

### 2.4.2. Impact de la recirculation sur les performances du stack à 70°C

Le fonctionnement des systèmes réels tend vers des températures plus élevées pour minimiser la taille du radiateur. Le stack soumis à la recirculation cathodique doit donc être capable de fournir une puissance équivalente à celle obtenue en humidification passive même à haute température.

La Figure 2-12 présente deux courbes de polarisation mesurées avec les deux architectures d'humidification de l'air : l'humidification passive et la recirculation. Les conditions de fonctionnement communes aux deux architectures ont été définies à forte température soit 70°C, et faible pression soit 1.2 bar. La pression est volontairement réduite pour maximiser le rendement du système (cf. section 1.3).

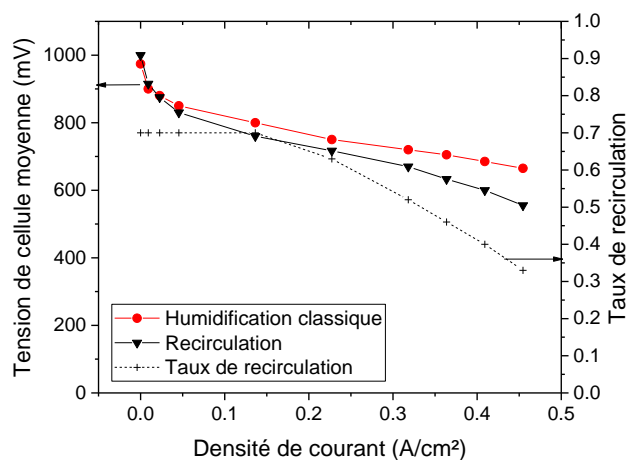


Figure 2-12: Courbes de polarisation pour une humidification passive (cercles rouges) et recirculation maximale (triangles noirs), conditions de fonctionnement 1.2 bar, 70 ° C,  $SR^{syst} = 2$  pour l'humidification passive et  $SR^{syst} = 1.8$  pour le mode de recirculation et variation du taux de recirculation (trait pointillé)

Afin d'obtenir une stœchiométrie de pile proche de 2 dans les deux cas (conditions standard de la pile), une stœchiométrie système de 1.8 a été imposée pour le mode de recirculation, avec un taux de recirculation élevé. Le taux de recirculation le plus élevé a également été choisi pour atteindre un niveau d'humidité relative aussi fort que possible pour la courbe de polarisation complète. L'objectif est de se rapprocher de la valeur d'humidité relative atteinte avec l'humidification passive était proche de 85%.

La courbe de polarisation en rouge a été enregistrée avec le mode d'humidification classique en utilisant les humidificateurs passifs. La seconde a été enregistrée avec la recirculation. On observe un impact de la recirculation sur les performances de la pile à combustible, qui entraîne une chute de tension des cellules. Au cours des mesures, la vitesse du compresseur 2 a été définie pour maintenir un taux de recirculation maximal, allant de  $R = 0.7$  à  $0.33$ , pour chaque valeur de densité de courant.

À  $70\text{ A}$  ( $i = 0.32\text{ A/cm}^2$ ), une différence de tension de  $50\text{ mV}$  a été observée. Cet écart s'explique en partie par la dilution de l'oxygène et par la réduction de l'humidité relative obtenue à  $70^\circ\text{C}$ . En effet, l'humidité relative au cours de la courbe de polarisation n'a atteint un maximum que de  $43\%$ . Et comme le montre la Figure 2-9, la pression partielle d'oxygène est réduite à une valeur de  $x_{O_2}^{cat,in} = 0.15$  en raison de la dilution par recirculation. Ces deux phénomènes induisent une perte de performance non négligeable.

### 2.4.3. Impact de la recirculation sur les performances du système à $70^\circ\text{C}$

La diminution des performances du stack pour l'architecture de recirculation a également un impact sur l'efficacité du système. L'efficacité du système  $\eta_{syst}$  définie dans le Chapitre 1 permet de comparer les performances des deux configurations (avec recirculation et en humidification passive).

La consommation électrique de la pompe à eau, des électrovannes ou des capteurs est supposée négligeable par rapport à la consommation des compresseurs, de sorte que seuls ces derniers soient pris en compte pour les calculs ( $P_{aux} = P_{comp}$ ). Par souci de simplicité, les compresseurs sont considérés comme idéaux afin de s'exempter des spécifications de composants réels. La puissance consommée pour la compression est calculée selon la définition du Chapitre 1 section 1.3.2.

La Figure 2-13 présente l'efficacité du système obtenue avec les deux architectures (humidification classique et recirculation) pour deux densités de courant différentes. Dans le cas de la recirculation, le taux de recirculation varie entre  $0.19$  et  $0.48$  à  $0.3\text{ A/cm}^2$  et de  $0.13$  à  $0.32$  à  $0.5\text{ A/cm}^2$ .

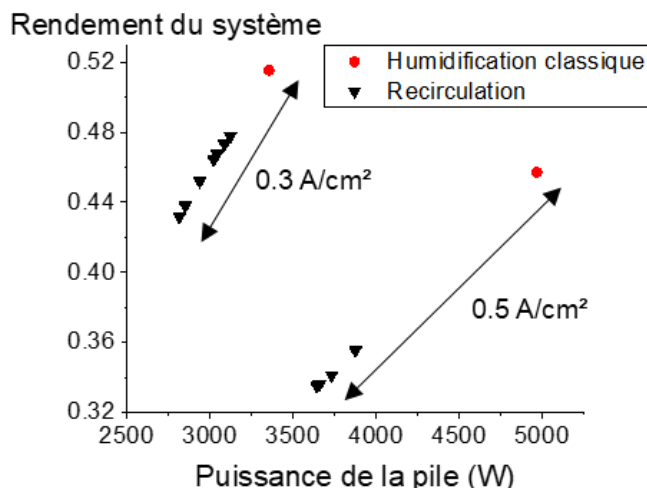


Figure 2-13: Efficacité du système avec et sans recirculation, en prenant en compte uniquement les compresseurs comme auxiliaires pour les calculs d'efficacité du système. Tension de cellule mesurée à 70°C, 1.2 bar, pour l'humidification passive (cercles rouges) à  $SR^{syst}=2$ , et pour le mode de recirculation (triangles noirs)  $SR^{syst} = 1.4$  à 1.8, taux de recirculation variables

Des mesures de tension des cellules en mode recirculation ont été extraites du plan d'expériences aux conditions de température et de pression de 70°C, 1.2 bar avec des taux de recirculation et des stœchiométries systèmes variables. Les efficacité système en recirculation sont comparées aux résultats obtenus pour une humidification passive dans des conditions similaires à 70°C, 1.2 bar et  $SR^{syst}=2$ .

Un écart minimum de 3.7 points sur l'efficacité du système est observé à une densité de courant de 0.3 A/cm² avec un  $R=0.48$  et  $SR^{syst}=1.8$ , tandis qu'un écart de 10.1 points est observé à une densité de courant de 0.5 A/cm² avec  $R=0.32$  et  $SR^{syst}=1.6$ . Les meilleures performances sont obtenues avec un taux de recirculation élevé en raison de la température de fonctionnement. En effet, une température élevée de 70°C nécessite une teneur en eau plus élevée à l'entrée de la pile et donc un  $R$  plus élevé. L'analyse de sensibilité à un fonctionnement à plus basse température à 60 et 65°C sera présenté dans la section 2.4.4 suivante, où l'humidité relative pourrait être légèrement diminuée sans affecter les performances et la stabilité de la cellule.

La diminution d'efficacité de la recirculation par rapport au mode passif peut être expliquée à l'aide de la dilution de l'oxygène, de la diminution de l'humidité relative à l'entrée de la cathode et à la puissance du compresseur. En premier lieu, la dilution de l'oxygène à l'entrée de la pile induit une chute de tension due à la diminution de l'activité de l'oxygène dans la couche catalytique de la cellule.

Ensuite, une humidification faible des gaz à l'entrée de la cathode lors de la diminution du taux de recirculation a un effet néfaste sur les performances du stack, du fait d'une mauvaise hydratation de la membrane. Enfin, la puissance théorique consommée par le compresseur 2 pour compenser les pertes de charge de la pile et de la boucle d'air peut représenter de 4% à 20% de la consommation totale d'énergie. La puissance de la pile et l'efficacité du système sont donc inférieures à celles obtenues en mode d'humidification passive.

Pour visualiser l'impact de la puissance de compression pendant le fonctionnement, la consommation des deux compresseurs est modélisée sur la base du modèle isentropique écrit dans l'équation (1-19) pour le compresseur 1 (compression d'air frais). La Figure 2-14 présente la puissance totale consommée par la compression de l'air en fonction à la fois du taux de recirculation et de la stœchiométrie du système. On observe sur la Figure 2-14-a que la consommation d'énergie pour la compression idéale de recirculation est très faible par rapport à celle pour l'air frais en particulier pour les faibles taux de recirculation (i.e.  $R$  est inférieur à 0.35).

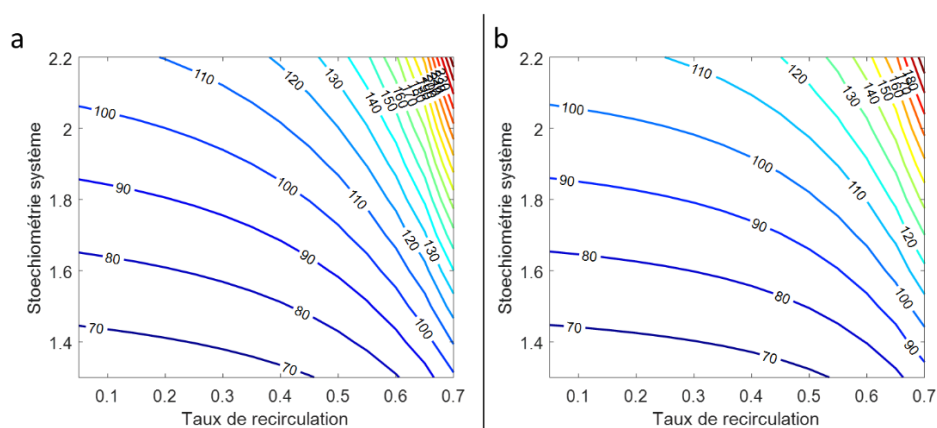


Figure 2-14 : Puissance théorique consommée en watts à la fois par le compresseur d'air frais et par la pompe de recirculation en fonction du taux de recirculation et de la stœchiométrie du système côté cathode pour une densité de courant simulée de  $0.3 \text{ A/cm}^2$ ,  $1.35 \text{ bar}$ ,  $65^\circ\text{C}$  a) stack réel du banc b) stack virtuel avec réduction de 33% des pertes de charge de la cathode

En effet, le taux de compression de la pompe de recirculation étant faible par rapport au premier compresseur, la consommation en énergie des auxiliaires n'est pas très éloignée du cas de référence sans recirculation. En outre, pour éviter une forte augmentation du débit d'entrée cathode si le débit de recirculation augmente, celui d'air frais doit diminuer. Autrement dit, pour limiter l'augmentation de  $SR^{stack}$ , alors  $SR^{syst}$  doit diminuer. Donc, la consommation du compresseur 1 diminue. Par ailleurs, pour obtenir une consommation des compresseurs en configuration recirculation équivalente à un cas sans recirculation, il faut une baisse de la stœchiométrie système.

Par exemple, un cas sans recirculation à un  $SR^{syst}$  de 2 a une consommation électrique équivalente à un cas de recirculation à  $SR^{syst}=1.75$  et  $R=0.5$ .

Une augmentation du taux de recirculation augmente la puissance parasite consommée par le composant de recirculation. L'un des principaux facteurs influençant cette consommation est la valeur des pertes de charge le long de la ligne de recirculation. Par conséquent, une simulation avec des pertes de charge de pile réduites a été effectuée pour observer les avantages en termes de consommation totale d'énergie. La Figure 2-14-b présente la puissance consommée avec des pertes de charge de pile réduites d'un tiers. On observe que la puissance consommée est inférieure à celle du cas précédent, la réduction étant plus prononcée lorsque le taux de recirculation est élevé. Par exemple, à  $SR^{syst}=1.8$  et  $R=0.6$ , la consommation totale est de 123 W dans le premier cas et n'est plus que de 110 W dans le second, ce qui permet un gain de puissance consommée de 10%.

Ce dernier résultat met en évidence le fait que les pertes de charge dans la boucle d'air doivent être minimisées. La recirculation induit un débit d'air plus élevé côté cathode et donc des pertes de charge plus importantes dans la pile à combustible. Une optimisation de la conception de la cellule réduisant les pertes de charge dans la pile pourrait réduire considérablement la consommation d'énergie du compresseur 2, avec un impact moins marqué sur l'efficacité du système.

### 2.4.4. Analyse de sensibilité en recirculation

Cette section s'intéresse à l'influence des conditions opératoires sur la pile lors d'un fonctionnement en recirculation. L'effet de la température, de la pression et de la stœchiométrie système a été étudié. Les performances étant plus faibles à haute température, il était nécessaire d'analyser le comportement de la pile dans d'autres conditions opératoires pour comprendre les phénomènes induisant cette baisse. Cette étude complémentaire a donc été réalisée dans le but d'évaluer les performances en recirculation. Par souci de concision, seul l'effet de la stœchiométrie système sur les performances de la pile sera présentée en détails ici.

Les Figure 2-15-a et Figure 2-15-b présentent l'influence de la stœchiométrie système sur la tension de cellule moyenne du stack (moyennée également sur la durée du test), pour 3 niveaux de recirculation définis dans le plan d'expériences. Les figures présentent les résultats enregistrés respectivement à  $0.3 \text{ A/cm}^2$  et  $0.5 \text{ A/cm}^2$  pour la même pression mais 2 températures différentes :  $60^\circ\text{C}$  et  $65^\circ\text{C}$ .

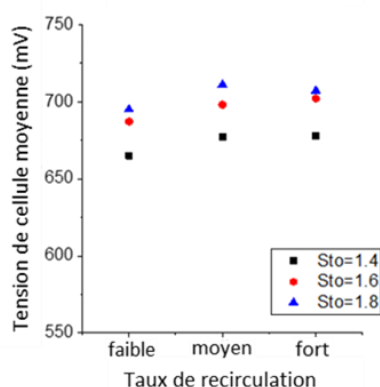
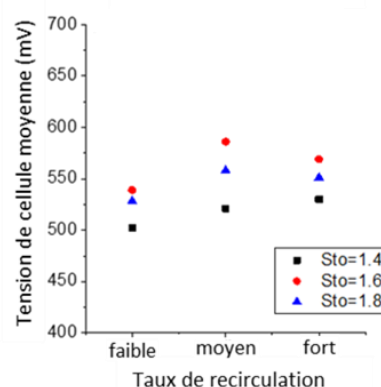
a) 0.3 A/cm<sup>2</sup>, 1.2 bar, 60°Cb) 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 1.2 bar, 65°C

Figure 2-15 : Tensions moyennes (spatiales et temporelles) de cellules obtenues avec des niveaux de recirculation variables a) impact de  $SR^{syst}$  à 0.3 A/cm<sup>2</sup>, 1.2 bar, 60°C et b) impact de  $SR^{syst}$  à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 1.2 bar, 65°C

À faible densité de courant, l'augmentation de la stœchiométrie système relève la tension pour tous les taux de recirculation, tandis qu'à plus haute densité de courant une stœchiométrie système optimale apparaît à  $SR^{syst}=1.6$ .

L'existence de conditions de fonctionnement optimales à une densité de courant donnée peut s'expliquer par l'influence de deux phénomènes ayant un impact sur la performance : l'assèchement de la membrane et l'appauvrissement en oxygène. Une augmentation de la stœchiométrie système favorise l'assèchement et réduit l'appauvrissement en oxygène. Ainsi, pour une faible stœchiométrie système, l'appauvrissement en oxygène réduit la performance, tandis que pour une forte stœchiométrie système, c'est l'assèchement qui est responsable de la baisse de performance. Par conséquent, il est possible d'observer un optimum pour une stœchiométrie système moyenne. Ici, un optimum est visible à forte densité de courant, puisque les meilleures performances sont toujours obtenues à  $SR^{syst}=1.6$ . Il est probable qu'un optimum existe également à faible densité de courant, pour  $SR^{syst} > 1.8$ .

La tendance est inversée pour le taux de recirculation : son augmentation diminue l'assèchement mais favorise l'appauvrissement en oxygène. Un optimum est observé au taux de recirculation moyen pour les stœchiométries système les plus élevée (soit 1.8 à 0.3 A/cm<sup>2</sup>, 1.6 et 1.8 à 0.5 A/cm<sup>2</sup>). Il est probable que pour les autres conditions testées, il existe un optimum à plus fort R. A un R, quelle que soit la stœchiométrie, les performances enregistrées sont toujours les plus faibles. En effet, ce faible niveau de recirculation induit une très faible HR à l'entrée de la pile qui renforce l'assèchement et donc la baisse de performance. Ce comportement est cohérent vis-à-vis de la littérature existante à faible humidité relative [68,113,114].



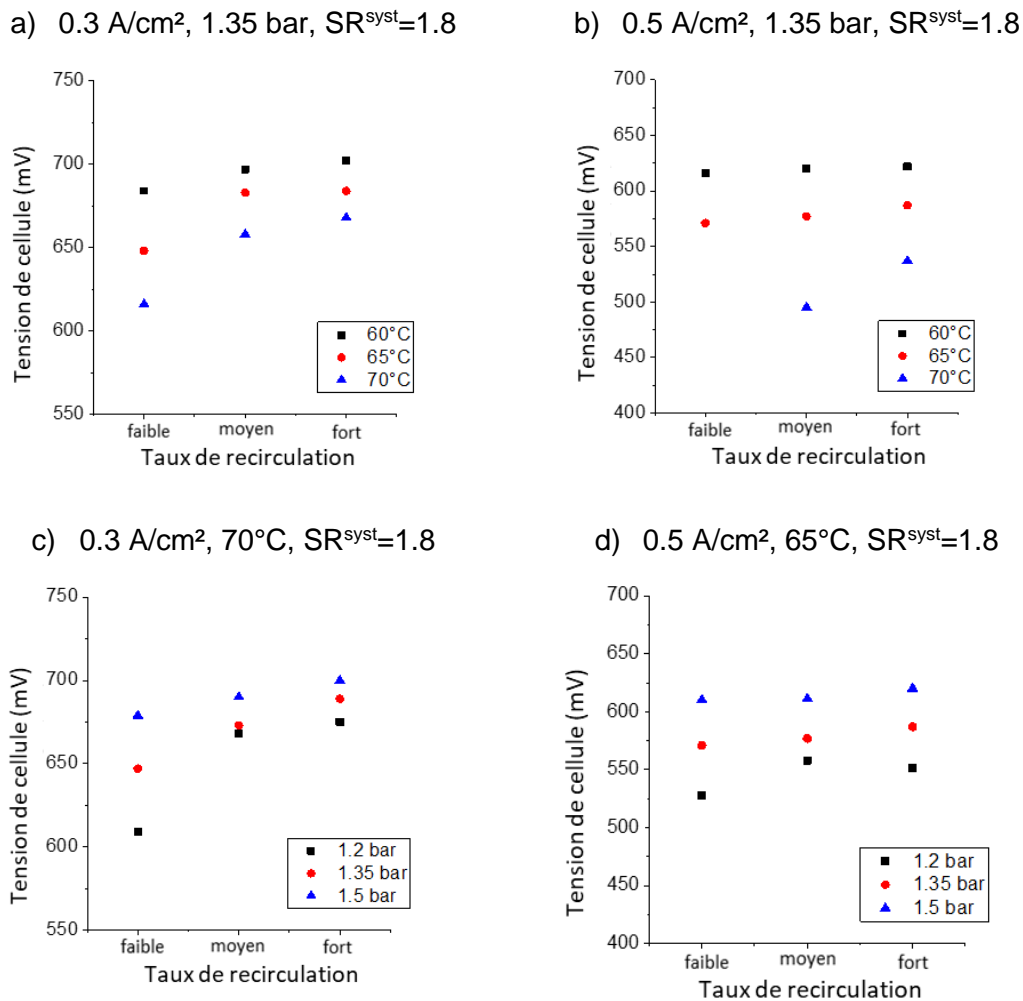


Figure 2-16 : Tensions moyennes des cellules obtenues avec des niveaux de recirculation variables: a) impact de la température de la pile à 0.3 A/cm<sup>2</sup>, 1.35 bar et SR<sup>syst</sup> = 1.8, b) impact de la température de la pile à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 1.35 bar et SR<sup>syst</sup> = 1.8, c) impact de la pression de la pile à 0.3 A/cm<sup>2</sup>, 70°C et SR<sup>syst</sup> = 1.8, d) impact de la pression de la pile à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 65°C et SR<sup>syst</sup> = 1.8

L'effet de la température et de la pression a également été étudié, comme le montre la Figure 2-16. Une augmentation de la température accentue les effets d'un assèchement, tandis qu'une augmentation de la pression les réduit, et diminue également l'appauvrissement en oxygène. En cohérence avec les observations précédentes, on constate qu'une augmentation de la température diminue systématiquement la performance (augmentation de l'assèchement), et qu'une augmentation de la pression augmente la performance dans tous les cas étudiés ici (réduction de l'assèchement et de l'appauvrissement). On note que l'effet de la pression est plus visible à faible taux de recirculation, où l'assèchement est plus marqué, et à fort taux de recirculation, où l'appauvrissement est plus marqué.

### *2.4.5. Impact de la recirculation sur les performances des cellules à faible recirculation*

Etant donné que les performances de la pile sont réduites à forte recirculation du fait de la dilution de l'oxygène, il peut être intéressant de travailler à plus faible recirculation pour pallier ce phénomène. Cependant, les conditions d'humidification seront nécessairement plus faibles. Au cours de l'analyse de sensibilité, des hétérogénéités entre les cellules ont été identifiées dans ces conditions.

Des tests complémentaires ont été menés pour comprendre les raisons menant aux hétérogénéités des tensions observées au sein du stack. Le bilan de ces tests peut être observé sur la Figure 2-17. Cet essai spécifique a été réalisé à un faible taux de recirculation où des cellules sèches et noyées peuvent être détectées. Les conditions de fonctionnement de l'essai peuvent être considérées comme des conditions sèches, avec un faible taux de recirculation de 0.17 et une stœchiométrie système élevée soit 1.8. La température et la pression ont été fixées au centre de la plage étudiée soit 65°C et 1.35 bar respectivement. La densité de courant a été choisie à 0.3 A/cm<sup>2</sup>. L'humidité relative à l'entrée de la cathode n'est que de 22% dans ces conditions. La tension moyenne des cellules, calculée sur toute l'expérience, est de 626 mV.

La Figure 2-17-a montre le profil des tensions de cellules du stack complet ainsi que la tension de cellule moyenne enregistrée pendant l'expérience. Trois comportements de cellules particuliers ont été comparés, correspondant à trois emplacements différents à l'intérieur du stack : près de l'entrée d'air, où l'assèchement des cellules est souvent observé (cellule n°66), entre les deux demi-stacks au bord de la culasse centrale (cellule n°36) et au milieu de l'autre demi-stack (cellule n°21). Le profil de tension de ces trois cellules en fonction du temps est présenté sur la Figure 2-17-b.

La cellule 21 est considérée comme saine car sa tension moyenne (633 mV) est supérieure à la tension moyenne des cellules de l'expérience (626 mV). Son emplacement n'est pas affecté par l'architecture du stack, car il n'est proche ni de l'entrée d'air ou d'hydrogène, ni d'une plaque terminale ou d'une plaque centrale, où des effets de bords peuvent se produire (voir Figure 2-4 pour les emplacements des flux). Si la cellule 21 semble être saine, les cellules 36 et 66 peuvent quant à elles être considérées comme noyées et asséchées respectivement en raison de leur faible tension et de leur emplacement dans la pile. La cellule 36 est considérée noyée car son profil de tension pendant la mesure augmente après chaque purge anodique.

Comme l'une des fonctions principales de la purge est l'élimination de l'eau liquide, on en déduit qu'un noyage de l'anode se produit dans cette cellule. La tension de la cellule 66 est inférieure de 14 mV à celle de la cellule saine.

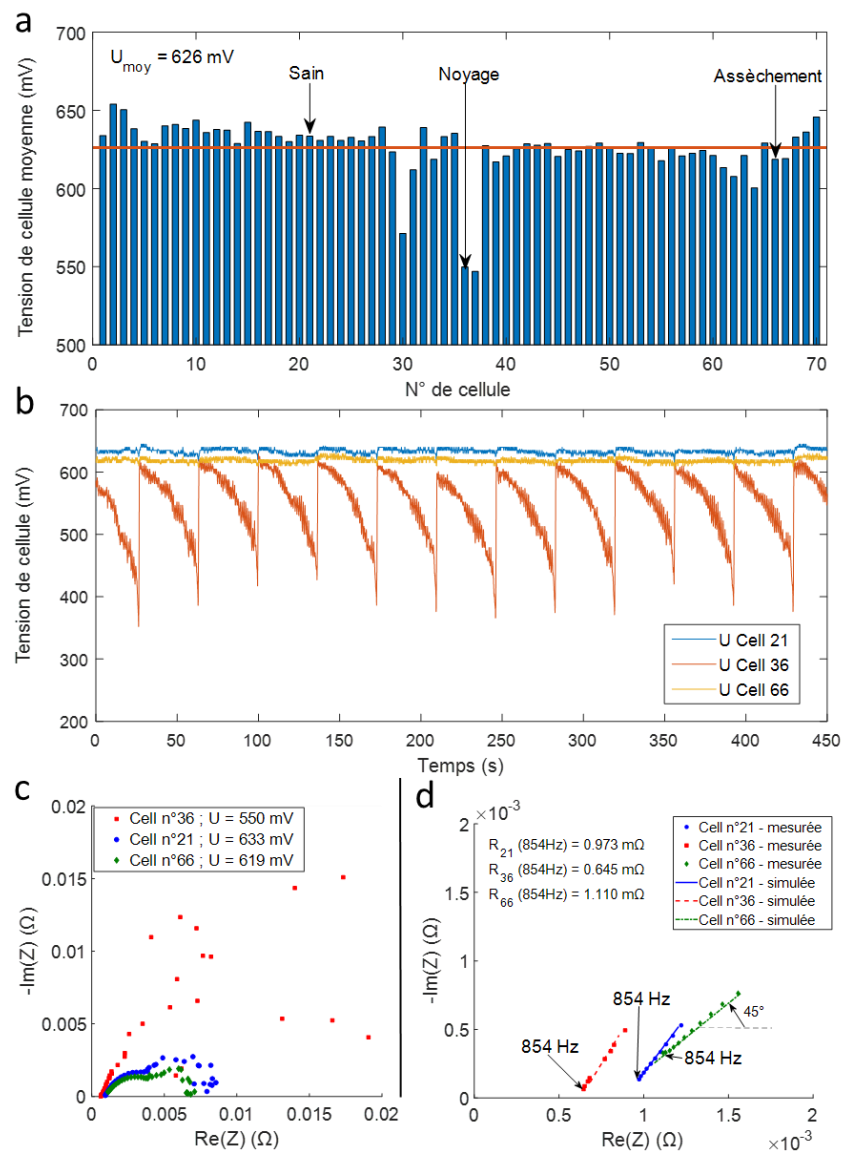


Figure 2-17: Comportements de la pile et des cellules dans des conditions sèches à  $0.3 \text{ A/cm}^2$ ,  $65^\circ\text{C}$ ,  $1.35 \text{ bar}$ ,  $SR^{\text{sys}}=1.8$  et taux de recirculation =  $0.17$  avec a) le profil de tension moyen des cellules le long de la pile pendant l'expérience, b) Mesure temporelle de la tension des cellules pour les cellules 21, 36 et 66 c) spectres d'impédance électrochimiques de 3 cellules particulières de la pile: 21 cellule saine, 36 noyée et 66 sèche d) Zoom sur la zone à haute fréquence du spectre d'impédance

Elle est supposée asséchée, compte tenu de son emplacement à proximité de l'entrée du collecteur d'air, dans des conditions de fonctionnement relativement sèches. Il est important de noter que les effets de bord thermiques ont une forte influence sur le comportement de la cellule. Par exemple, les tensions enregistrées pour les cellules numérotées de 68 à 70 sont supérieures à celles de la cellule 66. Leur température est probablement inférieure à celle de la cellule 66, ce qui peut expliquer un effet d'assèchement plus faible.

Pour confirmer ces hypothèses, des spectres d'impédance électrochimique ont été réalisés. La variation de fréquence a été limitée entre 5000 et 0.1 Hz en sélectionnant 10 points par décade et en utilisant un seul signal sinusoïdal en mode galvanostatique (66 A avec une amplitude de 10%). La Figure 2-17-c montre les spectres de SIE obtenus pour les cellules 21, 36 et 66 avec leurs tensions moyennes respectives enregistrées avant chaque spectre. Sur le spectre de SIE, la boucle basse fréquence peut être déformée en raison des instabilités dues au fonctionnement du système. La fréquence d'alimentation alternée de Ping-Pong ainsi que les purges anodiques génèrent des instabilités de pression et d'humidité relative qui peuvent avoir un impact sur le comportement des cellules. Par conséquent, seules les hautes fréquences sont utilisées pour cette analyse. Ainsi, la résistance haute fréquence mesurée à 854 Hz caractérisant la résistance de la membrane [115,116] est comparée à la Figure 2-17-d. Pour la cellule saine n°21, la résistance haute fréquence mesurée à 854 Hz est de 0.973 mΩ. Pour la cellule noyée n°36, la résistance haute fréquence est mesurée à 0.645 mΩ, ce qui confirme le noyage de cette cellule car cette valeur est significativement inférieure à celle de la cellule saine. En effet, lorsque la conductivité de la membrane est améliorée par une bonne hydratation, la résistance haute fréquence est réduite. Par conséquent, une faible valeur de résistance couplée à un profil de tension bas et instable indique un comportement de noyage. Pour la cellule n°66, la résistance haute fréquence est mesurée à 1.1 mΩ, soit 0.138 mΩ de plus que la cellule saine. De plus, une pente typique à 45° est observée dans la région des hautes fréquences. Cette pente qui ressemble à une impédance de Warburg dans la région haute fréquence est typique des spectres réalisés en conditions sèches et laisse présager un comportement d'assèchement [115].

Ces analyses mettent en évidence les comportements de tension hétérogènes des cellules se produisant à faible taux de recirculation. Étant donné que l'humidité relative à l'entrée de la pile est très faible, certaines cellules peuvent souffrir d'assèchement. De plus, comme le débit à l'entrée de la cathode est réduit, certaines cellules peuvent se noyer.

## 2.5. Conclusion

Malgré leur grand volume et leur inertie thermique, les humidificateurs passifs sont classiquement utilisés dans les systèmes PEMFC pour humidifier l'air frais avant l'entrée de la cathode. Leur dynamique très lente les rend inaptes à assurer le maintien des meilleures performances suite à des variations de puissance imposées par les conditions de l'automobile. Une possibilité de remplacer les humidificateurs passifs par une architecture spécifique à la cathode est étudiée expérimentalement et théoriquement. L'objectif est de réduire le volume du système tout en optimisant ses performances et sa stabilité.

Cette architecture est la recirculation des gaz de sortie de la cathode. Elle utilise la vapeur d'eau produite par la pile à combustible pour humidifier le flux d'air alimentant la cathode. Contrairement aux humidificateurs passifs, la recirculation offre la possibilité de contrôler la quantité d'eau injectée à l'entrée de la cathode alors que les techniques passives dépendent complètement des conditions de fonctionnement de la pile à combustible.

L'impact de la recirculation a été étudié sur un système de 5 kW avec différentes densités de courant, températures, pressions, stœchiométries système et plusieurs taux de recirculation. Malgré des résultats de modèle encourageants et un comportement dynamique bien plus avantageux que l'humidification passive, les performances obtenues en recirculation sont très inférieures à celles de l'humidification passive. Le rendement du système en recirculation perd jusqu'à 10 points à  $0.5 \text{ A/cm}^2$ .

Cette perte de performance s'explique par la dilution de l'oxygène à fort taux de recirculation même si l'humidité relative atteinte est comparable à l'humidification passive. Par ailleurs, le comportement à haute température s'est révélé complexe à mettre en œuvre du fait des limitations induites par le dimensionnement du recirculateur. Plus la température est élevée, plus les niveaux d'humidité relative requis sont élevés, or le recirculateur n'a pas permis d'atteindre les niveaux requis du fait d'un débit maximal trop faible.

Bien que les performances soient inférieures à celles attendues, l'humidification de l'air grâce à la recirculation pourrait en revanche présenter un avantage en terme de durabilité, car la tension est réduite par la dilution de l'oxygène. En effet, à très faible densité de courant, les tensions élevées favorisent la corrosion du carbone et les mécanismes de dégradation du catalyseur. C'est notamment le cas lors des arrêts démarrages.

La diminution de la tension des cellules en cas de fonctionnement à faible courant peut réduire la perte de performance et prolonger la durée de vie de la pile à combustible. Une étude de durabilité pourrait compléter cette étude sur les avantages de l'architecture. Cette fonction plusieurs fois brevetée [102,105,106,117] pour l'arrêt des systèmes pile n'a toutefois pas été réalisée expérimentalement dans le cadre de cette thèse.

# Chapitre 3. Impact de l'alimentation alternée en hydrogène sur les performances de la pile à combustible

---

Dans la même optique de réduction du volume du système et de sa complexité, ce chapitre propose une nouvelle architecture anodique, le Ping-Pong, permettant avec seulement 3 vannes d'égaliser les performances de la recirculation H<sub>2</sub>.

## 3.1. Présentation de l'architecture anodique

### 3.1.1. *Etat de l'art*

La gestion de l'eau dans la pile dépend en grande partie des conditions opératoires et de la stratégie de gestion fluide. En mode Dead-End Anode (DEA), la sortie hydrogène est bouchée. Ce fonctionnement induit souvent une accumulation d'espèces gazeuses voire d'eau liquide vers la zone proche de la sortie anodique. Il en résulte un comportement hétérogène de la cellule. Ces hétérogénéités ont été particulièrement étudiées ces dernières années et les travaux réalisés peuvent se classer en deux axes : la gestion de l'eau, d'une part, et de l'accumulation d'azote d'autre part. Pour pallier ce comportement, l'hydrogène peut être recirculé en entrée de pile. Ceci facilite l'évacuation de l'eau par l'augmentation du débit à travers la pile. Néanmoins, la sortie hydrogène étant également bouchée en recirculation, des effets d'accumulation de l'azote et de l'eau peuvent aussi être observés.

Lee et al. [29] ont étudié le transport d'eau à travers la membrane en fonction de différentes conditions opératoires (70°C et 100% HR ou 40% HR) sur une cellule fonctionnant en DEA. La cellule transparente face anode leur permet de visualiser la formation d'eau en sortie H<sub>2</sub>. Avec un bilan sur l'eau, ils en déduisent les flux de transport d'eau dans la cellule. Ils mettent en évidence que le flux d'eau vers l'anode est bien plus important lorsque l'humidité relative augmente quelle que soit la localisation (à l'anode ou à la cathode). Par contre, comme présenté sur la Figure 3-1 il semble que ce soit la diminution de l'humidité relative à la cathode qui ait le plus d'impact pour éviter le noyage observé en DEA.

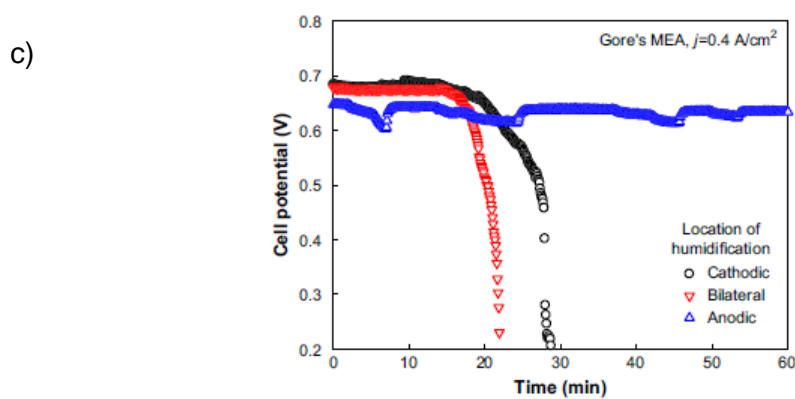
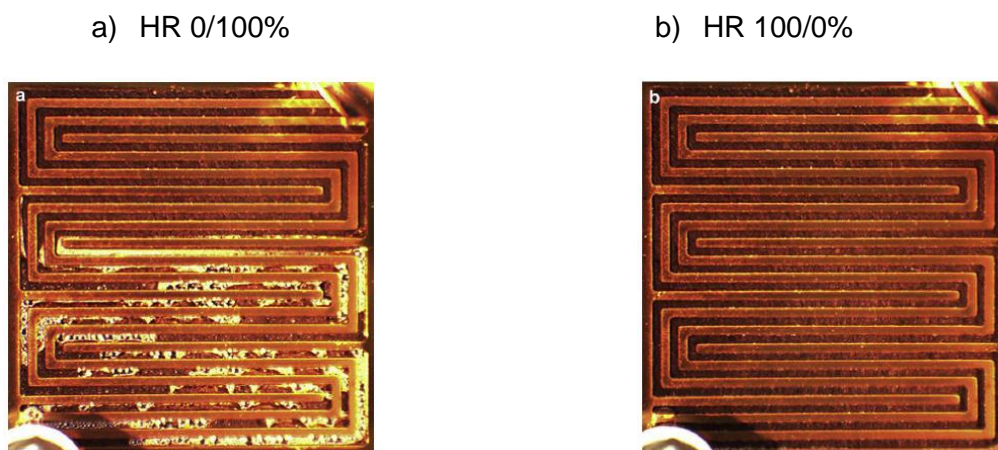


Figure 3-1 : Photographie de la face anode d'une cellule soumise à un fonctionnement DEA à 70°C, 100% HR en fin de période de purge, juste avant l'ouverture de la vanne avec différentes humidification a) humidification anode/cathode 0/100% HR b) humidification anode/cathode 100/0% HR, et c) Tension obtenues pour les 3 tests de localisation de l'humidification (bilatérale, cathodique ou anodique), (Figure adaptée de [29])

L'étude de Siegel [22] met aussi en évidence l'accumulation d'eau par une observation sous un flux de neutrons. En conditions relativement noyantes (60°C, 1.2 bar et des humidités relatives variables à la cathode), il montre que l'alimentation en hydrogène sec couplée à une stratégie de purge anodique et de « surge » (pic de débit) cathodique lui permet de différencier le noyage à la cathode de celui à l'anode. Par ailleurs, la modélisation de la perméation d'azote et des bilans sur l'eau indiquent que l'accumulation d'azote à l'anode est beaucoup moins préjudiciable pour les performances de la pile que le noyage à la cathode.

Des chutes de 2 mV sont identifiées sous l'effet de l'azote alors qu'elles atteignent 5 à 8 mV lors de l'accumulation d'eau à la cathode. Dans une autre étude en hydrogène et oxygène pur, le mode Dead-End a été mis en place à la fois à l'anode et à la cathode [89].



Les pertes de performances les plus importantes sont également attribuées à la mauvaise gestion de l'eau. De ce fait des purges fréquentes sont recommandées pour évacuer l'eau liquide à la cathode comme à l'anode.

Pourtant, parmi les hétérogénéités mises en évidence en fonctionnement DEA, le transport d'azote est souvent cité comme l'un des facteurs responsable de la perte de performances de la pile [37, 118–120]. Son impact a été observé en particulier par Meyer et al. [23] sur une mono-cellule fonctionnant en DEA, avec une architecture « cathode ouverte » ayant aussi une fonction de refroidissement. En conditions très sèches à la cathode, ils montrent que la géométrie des plaques bipolaires joue un rôle important dans les hétérogénéités observées en DEA.

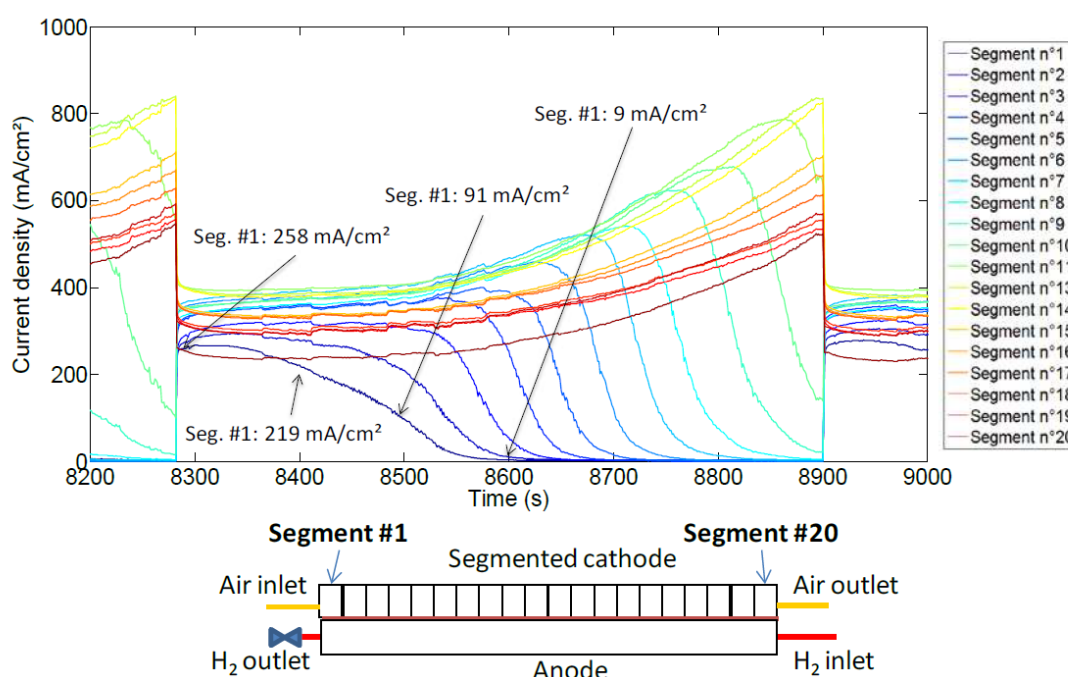


Figure 3-2 Evolution des densités de courant locales au sein d'une cellule segmentée fonctionnant en DEA entre 2 purges [25]

L'étude du fonctionnement en DEA, et notamment des hétérogénéités de fonctionnement, a été réalisé sur une cellule segmentée par Abbou [25]. La Figure 3-2 montre l'évolution des densités de courant de chaque segment d'une cellule entre 2 purges successives. Il met en évidence une baisse des densités de courant en sortie H<sub>2</sub> corrélée à l'augmentation des potentiels à la fois à l'anode autour de 0.7 V et à la cathode jusqu'à 1.2 V. Ces augmentations de potentiels, avec un maximum sur l'entrée d'air, sont couplées à une mesure de concentration de CO<sub>2</sub> en sortie de cathode qui montre que cette dernière croît jusqu'à un maximum avant la purge anodique.

Ceci met en évidence la corrosion du support carboné de la cathode due à l'augmentation des potentiels locaux qui est apparenté au mécanisme de « manque de réactif ».

Ces hétérogénéités ont aussi été observées par Asghari et al. [24] par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ils étudient la résistance à haute fréquence souvent synonyme d'assèchement pour des températures jusqu'à 50°C et différentes stœchiométries air. Ils concluent que la résistance haute fréquence peut augmenter en présence d'une accumulation d'azote et non uniquement du fait d'un assèchement. Une autre étude, dans des conditions similaires (50°C, 1.3 bar et de très faibles humidités relatives), s'appuie sur des mesures de SIE [28] et ajoute que la résistance haute fréquence n'augmente pas à cause d'un assèchement mais du fait de la formation d'un film d'eau liquide sur le ionomère qui peut marquer le point de départ d'un mécanisme de manque de H<sub>2</sub>. Pourtant les noyages sont souvent observés sur les basses fréquences.

La perméation de l'azote est inévitable quel que soit le mode de fonctionnement : DEA ou recirculation. Plusieurs études de modélisation s'intéressant à l'accumulation d'azote à l'anode en recirculation [37,39,121,122] montrent qu'une faible humidité relative à la cathode et une faible température ralentissent la perméation d'azote. Certains simulent [37,122] des stratégies de débit de fuite à l'anode pour évacuer l'azote et concluent qu'un taux de fuite de 2 à 3% du flux de sortie de pile permet d'éviter une chute de performance trop importante. Baik [118] met en évidence l'évolution de la perméation d'azote en fonction des conditions opératoires en recirculation H<sub>2</sub> grâce à un spectromètre de masse. Il conclut que l'augmentation de l'humidification des réactifs ou de la température augmente la perméation d'azote tout comme l'augmentation de la densité de courant qui joue à la fois sur la température locale de la membrane et son hydratation. Eskin and Yesilyurt [123] confirment qu'un taux de fuite protège des pertes de performances instantanées mais que le fonctionnement DEA induit à termes une diminution réversible de la surface de catalyseur du fait de la présence d'eau liquide.

La stratégie de purge anodique en DEA a été très étudiée [30,124–127] et souvent des purges fréquentes sont recommandées pour éviter le noyage en sortie hydrogène. La perte de performance de la pile est donc minimisée mais les pertes hydrogène deviennent conséquentes. Afin de diminuer l'impact des hétérogénéités des gaz et de minimiser les pertes en H<sub>2</sub>, Uno et Tanaka [128] proposent une nouvelle stratégie de fonctionnement anodique basée sur une combinaison de plusieurs stratégies déjà connues. La séquence de fonctionnement démarre en DEA.

Lorsque la tension chute et atteint un seuil fixé, le fonctionnement bascule en mode recirculation hydrogène. La tension remonte, puis chute à nouveau jusqu'à un second seuil de tension. Le mode de fonctionnement change alors pour passer en compression (la vanne de sortie  $H_2$  reste fermée et la pompe de recirculation continue de fonctionner, ce qui élève la pression). Ceci relève temporairement la tension qui rechute ensuite jusqu'à un dernier dépassement du seuil de tension, où une purge est déclenchée.

Cette stratégie est mise en place à la fois à l'anode et à la cathode car ils fonctionnent en  $O_2$  et  $H_2$  purs. Ils démontrent une augmentation de la stabilité 10 fois plus longue lors du fonctionnement en recirculation quel que soit le côté anode ou cathode. Très récemment, Lee [129] a étudié la répartition des courants locaux d'une cellule segmentée soumise à ce même cycle de fonctionnement en DEA, en recirculation puis en compression avant la purge. Il remarque que la répartition est bien plus homogène en recirculation  $H_2$  qu'en DEA. Par ailleurs, la mise en place de cette séquence de fonctionnement particulière couplant les architectures a permis, pour une même chute de tension, un fonctionnement stable 6.5 fois plus long qu'en DEA classique.

L'étude de Migliardi et al. [34] met aussi en évidence les avantages de la recirculation comparée au fonctionnement DEA. Les essais sont effectués sur un système de 6 kW où la recirculation montre de sérieux avantages pendant les phases de démarrage. Une gestion fluidique à la cathode pendant le fonctionnement en DEA : des « surges » (pics de débits) répétés évite les noyages alors qu'aucune gestion particulière n'est mise en œuvre en recirculation. Au final, une répartition plus homogène des tensions de cellules au sein de la pile est observée en recirculation plutôt qu'en DEA.

Toutes ces études montrent des hétérogénéités dans le comportement de la pile en fonctionnement DEA et une nette amélioration lors de son fonctionnement en recirculation. La recirculation, cependant, suggère aussi un fonctionnement à des pressions variables dépendant du point de fonctionnement [121]. Comme déjà développé dans le Chapitre 1, le développement de l'architecture de recirculation peut donc être complexe tout comme son contrôle. Or, les systèmes tendent aujourd'hui à se simplifier pour devenir moins coûteux.

Dans ce chapitre, on se propose donc de travailler sur une nouvelle architecture permettant de conserver la simplicité du DEA en intégrant les avantages de la recirculation hydrogène. Cette architecture est appelée « Ping-Pong » et nécessite une nouvelle configuration de la pile.

### 3.1.2. Configuration de la pile pour le Ping-Pong

La nouvelle architecture appelée Ping-Pong (PP) est mise en place du côté anodique. La Figure 3-3 présente le fonctionnement en Ping-Pong et une vue plus détaillée de la configuration de la pile. Comme dans le cas de la stratégie Dead-End Anode (DEA), une électrovanne située à la sortie hydrogène s'ouvre par intermittence pour les purges. Du côté de l'entrée d'hydrogène, deux électrovannes sont nécessaires car la pile est divisée en deux parties. Dans le cadre de cette étude, la pile est constituée de 70 cellules, et donc deux empilements de 35 cellules se répartissent de chaque côté d'une plaque de distribution. Cette nouvelle configuration permet à l'hydrogène d'être alimenté par l'un ou l'autre des deux empilements en fonction de l'état des 2 électrovannes d'alimentation d'hydrogène. Comme le montre la Figure 3-3-a, les deux demi-piles sont connectées en cascade pour l'alimentation en hydrogène. En fonctionnement PP, lorsque l'électrovanne de gauche est ouverte, celle de droite est fermée. Par conséquent, la demi-pile du côté droit de la plaque de distribution centrale est alimentée par la demi-pile de gauche. Le même processus est illustré sur la Figure 3-3-b avec une circulation inverse. L'électrovanne de droite est ouverte et celle de gauche est fermée, ce qui permet d'alimenter la demi-pile de gauche par celle de droite. Enfin, la sortie hydrogène étant fermée pendant l'alternance d'alimentation en  $H_2$ , de l'eau liquide et de l'azote peuvent s'accumuler en sortie des cellules. De ce fait, des purges à intervalle de temps réguliers sont indispensables. L'état des vannes lors de la purge est illustré sur la Figure 3-3-c. Les 3 vannes s'ouvrent simultanément pour l'évacuation de l'eau et de l'azote. Une séquence complète de fonctionnement PP est une alternance des Figure 3-3-a et b interrompue périodiquement par la Figure 3-3-c.

L'architecture de la pile permet également d'autres stratégies de fonctionnement. À titre d'exemple : un fonctionnement en DEA peut être effectué de manière classique avec toutes les cellules alimentées en parallèle. La Figure 3-3-d illustre cette stratégie de gestion fluïdique. Elle peut être réalisée avec cette configuration de la pile si les deux électrovannes situées à l'entrée de l'hydrogène sont ouvertes en permanence. Celle située en sortie garde le même comportement, c'est-à-dire qu'elle s'ouvre par intermittence pour permettre les purges. La séquence de DEA est donc une répétition de la Figure 3-3-c et d à intervalles réguliers. Cette opération de pile sera appelée «DEA parallèle» tout le long de cette étude puisque les cellules sont alimentées en hydrogène en parallèle.

Une deuxième stratégie de DEA peut être réalisée en raison de la division en 2 parties de la pile. Dans le cas précédent, les 2 demi-stacks sont alimentés en parallèle. Cependant, une configuration en série peut également être considérée. En effet, en maintenant une électrovanne d'entrée hydrogène fermée comme en Figure 3-3-a ou b, les 2 demi-stacks sont alimentés en série. La localisation de l'alimentation en  $H_2$  est fixée au préalable soit à gauche soit à droite. Puis, de façon similaire au fonctionnement DEA classique, un intervalle de purge régulier est déclenché pour éliminer les espèces accumulées en ouvrant toutes les électrovannes comme illustré sur la Figure 3-3-c. Cette configuration peut être appelée « DEA série ». C'est la stratégie la plus proche du Ping-Pong si on considère le parcours de l'hydrogène dans la pile complète. En effet, la stratégie PP n'est rien d'autre qu'un fonctionnement en DEA série en alternant les entrées d'hydrogène.

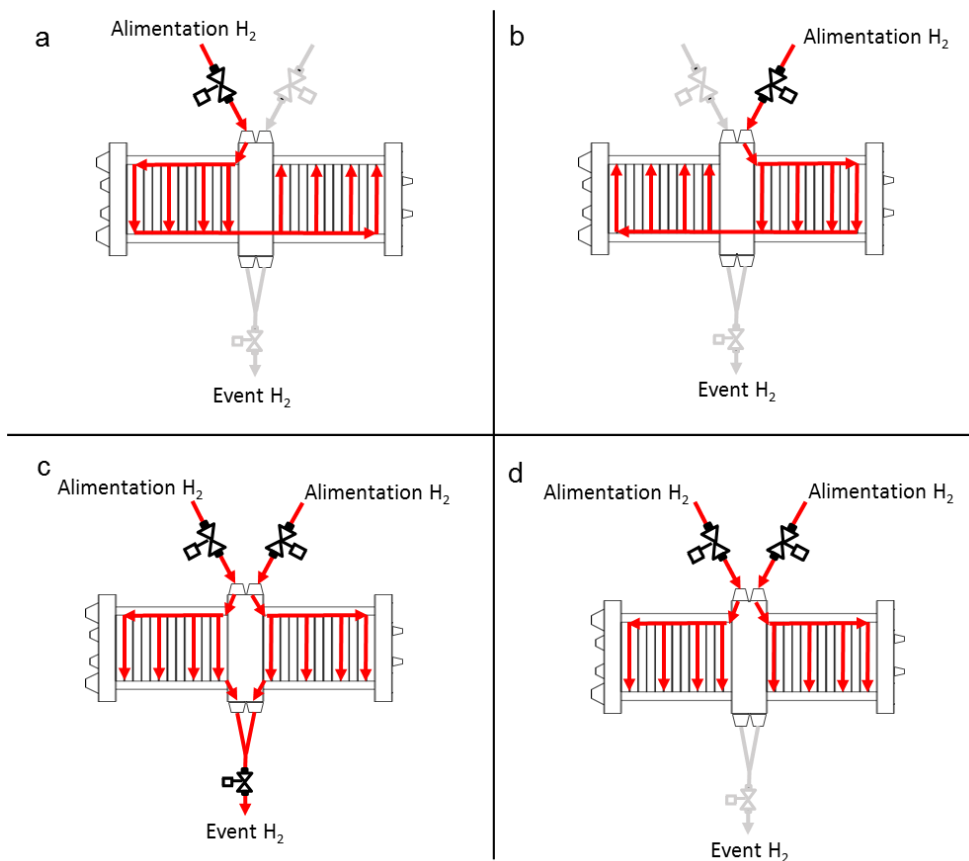


Figure 3-3 : Configuration fluide de la pile du côté hydrogène en configuration Ping-Pong a) alimentation de la pile de gauche, b) alimentation de la pile de droite, c) purge et d) alimentation des deux piles en parallèle pour la configuration DEA

### 3.1.3. Avantages liés à l'alimentation alternée ou Ping-Pong

Cette nouvelle configuration présente théoriquement plusieurs avantages. D'une part, sur l'humidification des cellules et d'autre part sur la stratification en azote. Comme en mode DEA, de l'eau et de l'azote peuvent s'accumuler à la sortie hydrogène. La Figure 3-4 présente la répartition de l'eau et de l'azote dans la pile pendant le fonctionnement. Si on considère uniquement une alimentation par la pile de gauche, l'électrovanne de gauche est alors ouverte alors que celle de droite est fermée. Les cellules de la demi-pile de gauche sont alimentées en hydrogène sec. De ce fait, la zone proche de l'entrée hydrogène est susceptible de s'assécher alors qu'une fraction d'eau transportée à travers la membrane est emportée vers la sortie hydrogène, humidifiant cette zone. Un gradient d'humidification peut donc se mettre en place dans les cellules de la pile de gauche.

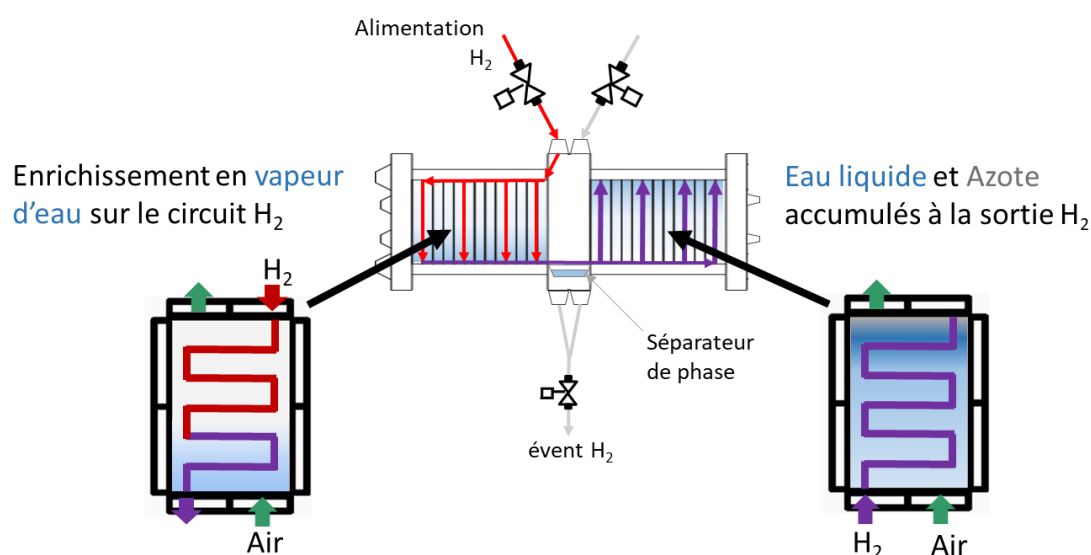


Figure 3-4 : Répartition des espèces gazeuses (vapeur d'eau en bleu clair et azote en gris) et de l'eau liquide en bleu foncé dans chaque demi-pile en fonctionnement Ping-Pong

Les cellules de la demi-pile de droite étant alimentées par le flux provenant de la demi-pile de gauche, ce dernier contient de l'hydrogène humidifié grâce au transport d'eau à travers la membrane de la première demi-pile, et une faible fraction d'azote. La surface complète des cellules de cette demi-pile peut donc être hydratée. Le long du circuit hydrogène, la fraction d'eau comme celle d'azote augmentent. Le flux de circulation induit par consommation d'hydrogène conduit l'azote, la vapeur d'eau et éventuellement l'eau liquide jusqu'à la sortie des cellules, – là où toutes les espèces s'accumulent. Ceci entraîne des pertes de performances souvent observées en DEA et par la suite des phénomènes de dégradations associés au manque d' $H_2$ .

Pour éviter la stratification de l'azote et les hétérogénéités au sein des cellules, les localisations d'alimentation en  $H_2$  sont interverties régulièrement en PP pour créer une circulation entre les deux demi-stacks. La vapeur d'eau est ainsi homogénéisée dans l'ensemble de la pile au lieu de s'accumuler à la sortie de l'hydrogène et la membrane peut être humidifiée de façon homogène du côté anodique. De même, l'azote qui s'accumulait en sortie hydrogène d'une demi-pile est homogénéisé dans tout le volume anodique évitant la stratification. De façon similaire au DEA, des purges à intervalles réguliers sont nécessaires pour éliminer les espèces accumulées (azote et eau liquide) dans tous le volume anodique de la pile. Cependant, la configuration de la pile permet d'insérer un séparateur de phase dans la plaque de distribution centrale pour y accumuler le surplus d'eau liquide. De ce fait, la gestion de l'eau liquide peut être améliorée comparée au fonctionnement DEA classique. La période de purge pourra donc être allongée. Celle-ci sera l'un des paramètres analysés dans cette étude.

Un avantage supplémentaire de la stratégie Ping-Pong par rapport au DEA est l'introduction d'un nouveau degré de liberté, à savoir la fréquence de commutation des vannes d'entrée hydrogène. Ce paramètre sera appelé « fréquence de Ping-Pong » et sera également présenté avec la période correspondante appelée « période de Ping-Pong ». Ce nouveau paramètre permet de contrôler le flux de circulation entre les deux demi-piles et pourrait être adapté à différents points de fonctionnement.

Finalement, le fonctionnement en Ping-Pong combine les avantages de la recirculation en hydrogène sans éjecteur ni pompe de recirculation. Du fait de la consommation électrique réduite des trois électrovannes, l'architecture présente un avantage certain en termes de rendement énergétique face à une recirculation effectuée avec une pompe. On peut aussi considérer que la complexité de la ligne hydrogène est réduite par rapport à celle développée avec des éjecteurs. En effet, plusieurs éjecteurs sont souvent nécessaires pour atteindre une large plage de débits et obtenir une adaptabilité rapide du système. Cela rend le système plus complexe et volumineux. Au contraire, l'architecture Ping-Pong tend à simplifier le développement du système et son contrôle.

## 3.2. Outils et méthode de caractérisation de l'architecture anodique

### 3.2.1. Configuration du système

L'étude de l'architecture PP a été effectuée sur le même système que présenté initialement (Chapitre 1 section 2.2.1). La pile de 70 cellules a été assemblée avec des AMEs fabriqués au CEA et des plaques bipolaires au design serpents « F » déjà décrits dans le Chapitre 1.

La Figure 3-5 présente la configuration du système dans le cadre de cette étude. Sur la ligne air, on retrouve le filtre puis le compresseur suivi d'un humidificateur passif qui permet d'humidifier le gaz sec grâce à un transfert de la vapeur d'eau contenue dans le gaz de sortie de pile. Côté hydrogène, c'est l'architecture Ping-Pong qui est mise en place. Les deux électrovannes en entrée d'hydrogène permettent l'alimentation alternée du réactif et l'électrovanne de sortie s'ouvre et se ferme lors des purges du volume anodique permettant l'évacuation de l'eau et de l'azote.

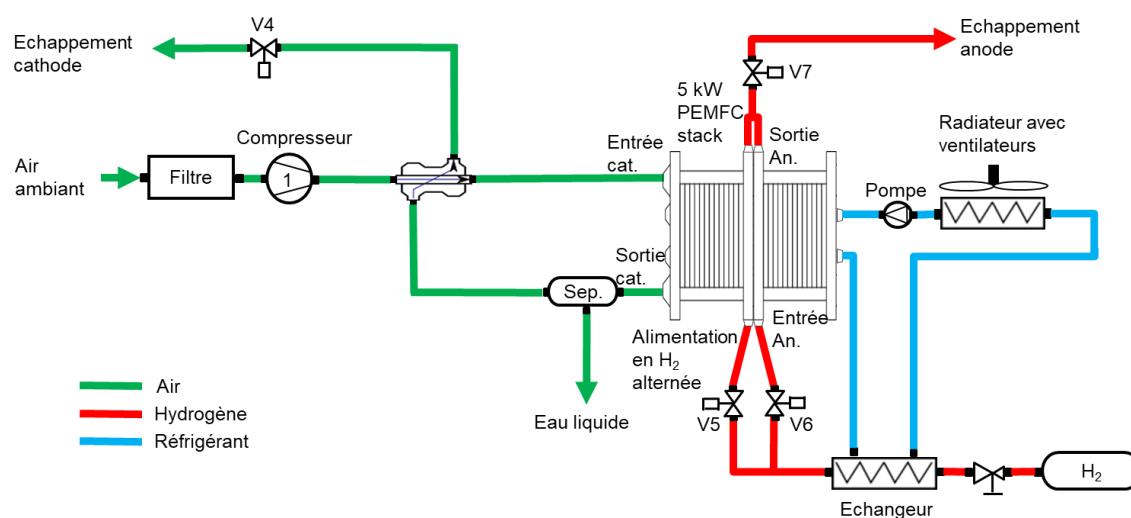


Figure 3-5 : Configuration du système Prospac 2 pour l'étude du Ping-Pong

### 3.2.2. Protocole de test

La caractérisation du fonctionnement du Ping-Pong a été conçue sur une large plage de fonctionnement pouvant s'adapter aux conditions automobiles. Une analyse de sensibilité sur 5 paramètres a été menée pour l'étude des performances de la pile et du rendement du système.



Ces paramètres sont : la densité de courant, la température, la pression des deux côtés de la membrane, la stœchiométrie système côté air et la fréquence de PP. Les valeurs choisies sont présentées dans le Tableau 3-1. L'analyse comporte 2 niveaux pour chaque paramètre et un niveau supplémentaire pour la fréquence de PP. Les trois niveaux de fréquence de commutation des vannes de Ping-Pong ont été fixés à 0.5 Hz, 1 Hz et 1.5 Hz.

Une attention particulière a été portée à trois paramètres : la stœchiométrie, la température et la pression de l'air. En effet, ce sont les plages de variation de ces paramètres qui affectent principalement le dimensionnement et le rendement du système (cf. Chapitre 1 section 1.3). La température maximale a été fixée intentionnellement à un niveau élevé, à savoir 80°C. Le niveau minimum a lui été fixé à 65°C. La pression a été fixée à 1.35 et 1.5 bar et la stœchiométrie d'air à 1.8 et 2. La densité de courant maximale dépendant du débit maximal délivré par le compresseur d'air, le niveau haut n'a pas pu être supérieur à 0.5 A/cm<sup>2</sup>.

Tableau 3-1 : Paramètres de l'étude de sensibilité et seuils identifiés pour la caractérisation du Ping-Pong

	Niveau bas	Niveau moyen	Niveau haut
<b>Densité de courant</b>	0.3 A/cm <sup>2</sup>	-	0.5 A/cm <sup>2</sup>
<b>Température</b>	65°C	-	80°C
<b>Pression à l'anode</b>	1.35 bar	-	1.5 bar
<b>Stœchiométrie air</b>	1.8	-	2
<b>Fréquence de Ping-Pong</b>	0.5 Hz	1Hz	1.5 Hz

Dans le même temps, des expériences en DEA Parallèle ont été réalisées dans les mêmes conditions de fonctionnement que le Ping-Pong afin de pouvoir comparer les deux stratégies. D'un point de vue fluïdique, le fonctionnement DEA Série serait plus proche du fonctionnement PP et plus pertinent pour la comparaison. Cependant, comme le montre la Figure 3-6, les niveaux de tension obtenus en DEA Série sont inférieurs à ceux enregistrés en DEA Parallèle. Cette observation est donc défavorable pour le DEA Série qui servirait de référence. Or dans la littérature, c'est le DEA Parallèle qui est couramment utilisé et étudié. De ce fait, le DEA Parallèle a été choisi comme la seule stratégie de DEA pour l'analyse de sensibilité. Les résultats en DEA Parallèle dans les sections suivantes seront simplement nommés « DEA ».

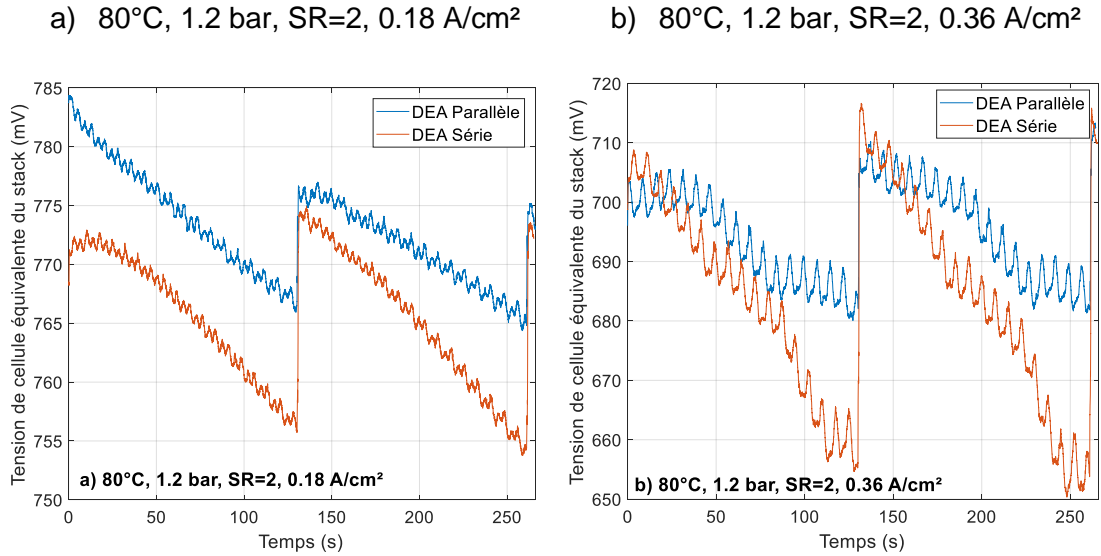


Figure 3-6 : Comparaison du DEA "Série" (en rouge) avec le DEA "Parallèle" (en bleu) a) 80°C, 1.2 bar, SR=2, 0.18 A/cm<sup>2</sup>, b) 80°C, 1.2 bar, SR=2, 0.36 A/cm<sup>2</sup>

La période de purge sur le banc n'est pas directement définie par l'utilisateur, mais par l'intermédiaire d'une chute de tension. Plusieurs seuils de tension préenregistrés selon le niveau de courant commandent la purge de l'hydrogène. Après des essais préliminaires, il s'est avéré que ces seuils ne permettaient pas d'obtenir une chute de tension du même ordre de grandeur pour toutes les conditions opératoires testées. Parmi les paramètres de l'analyse de sensibilité, il est apparu que la température était le paramètre le plus influent sur la réponse en tension. Deux seuils ont donc été redéfinis en fonction de la température de fonctionnement du stack pour permettre de garder une chute de tension équivalente, de l'ordre de 50 mV, quels que soient les essais.

### 3.3. Analyse des résultats expérimentaux en fonctionnement Ping-Pong

#### 3.3.1. Evolution de la tension de cellule

Cette section propose de comparer le fonctionnement de la pile en mode Ping-Pong par rapport au mode DEA. Plus précisément, il s'agit d'observer l'impact de la stratégie d'alimentation alternée sur les performances et le comportement de la pile. La sensibilité à la fréquence de Ping-Pong, à la densité de courant, à la température, à la pression ou à la stœchiométrie d'air est étudiée.

La Figure 3-7 présente les différents profils temporels de la moyenne des tensions de cellule mesurées en mode DEA (Figure 3-7-a) et en mode Ping-Pong pour 3 fréquences différentes : 0.5Hz (Figure 3-7-b), 1Hz (Figure 3-7-c) et 1.5 Hz (Figure 3-7-d). Ces profils ont été enregistrés à  $0.5 \text{ A/cm}^2$ , à une température de  $80^\circ\text{C}$ , à une pression d'hydrogène de 1.5 bar et à une stœchiométrie air de 1.8. Les 70 tensions de cellules mesurées sont moyennées pour obtenir la tension de cellule moyenne de la pile. Le seuil du critère de purge est similaire pour les 4 essais.

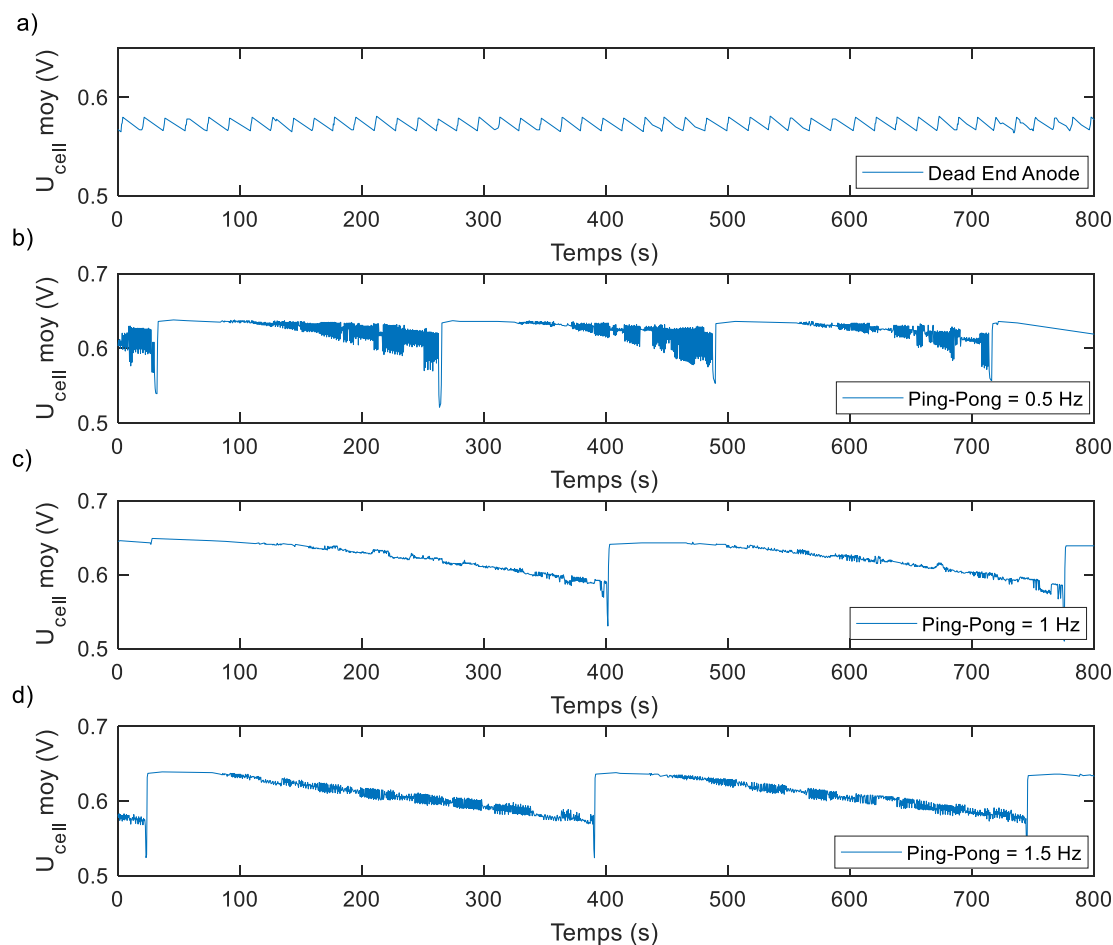


Figure 3-7 : Profils de tension obtenus a) en DEA, et b) en Ping-Pong à 0.5 Hz, c) en Ping-Pong à 1 Hz et d) en Ping-Pong à 1.5 Hz

Tous les profils montrent une chute suivie d'une remontée périodique de la tension après la purge. Ceci est généralement observé en stratégie DEA du fait de l'accumulation d'azote et d'eau vers la sortie d'hydrogène. Le mode de fonctionnement Ping-Pong étant dérivé du DEA par l'ouverture de la vanne de sortie d'hydrogène par intermittence, observer un comportement globalement similaire de chute de tension était attendu.

Néanmoins, la chute de tension en mode Ping-Pong est moins rapide que celle observée en DEA. Ce type de profil aussi relevé par Siegel et al. [22], est associé à une accumulation plus progressive de l'eau. Pour quantifier l'impact des deux architectures sur les performances de la pile, plusieurs critères sont identifiés :

- la période de purge  $\tau$
- la tension maximale atteinte après la purge  $U_{pic}$
- la période de maintien de la tension maximale (à  $\pm 3$  mV)  $T_{Umax}$
- la moyenne temporelle de la tension de cellule équivalente du stack atteinte entre 2 purges  $U_{moy}$

Chacun de ces 4 paramètres mesurés sur les enregistrements de la Figure 3-7 a été reporté dans le Tableau 3-2.

Le premier paramètre analysé est la période de purge. En DEA, celle-ci a été enregistrée autour de 20 secondes alors qu'elle atteint 231 à 374 secondes en Ping-Pong respectivement à 0.5 et 1 Hz soit une augmentation d'un facteur 11 au minimum pour un même critère de purge. Cette évolution montre déjà une amélioration nette des conditions de fonctionnement de la pile en Ping-Pong. Pour un critère de purge fixé, la période de purge est multipliée par 10 et même jusqu'à 18 en Ping-Pong par rapport au DEA.

Tableau 3-2 : Valeurs spécifiques mesurées pour le DEA et le Ping-Pong

	$\tau$	$U_{pic}$	$T_{Umax}$	$U_{moy}$
<b>DEA</b>	20 s	0.578 V	0 s	0.572 V
<b>Ping-Pong à 0.5 Hz</b>	231 s	0.637 V	81 s	0.625 V
<b>Ping-Pong à 1 Hz</b>	374 s	0.643 V	97s	0.622 V
<b>Ping-Pong à 1.5 Hz</b>	367 s	0.637 V	63 s	0.624 V

Le deuxième paramètre observé est la tension maximale obtenue après chaque purge. Cette tension est très faible en DEA, mesurée à 578 mV, et est très proche du critère de purge fixé à 566 mV. Les tensions maximales obtenues en Ping-Pong sont bien plus élevées, elles peuvent atteindre 643 mV à 1 Hz et 637 mV à 0.5 et 1.5 Hz. L'augmentation de la période de purge et du niveau de tension maximal atteint après la purge peuvent s'expliquer par une meilleure homogénéisation du flux gazeux le long du circuit  $H_2$  par rapport au DEA.

Alterner l'emplacement de l'alimentation en  $H_2$  semble éviter le phénomène de stratification d'azote et l'accumulation d'eau à la sortie hydrogène puisque l'azote se déplace d'une pile à l'autre et l'eau liquide est guidée vers le collecteur en sortie  $H_2$ . La vapeur d'eau étant aussi homogénéisée le long du volume anodique, l'état d'hydratation de la membrane est ainsi amélioré et la chute de tension ralentie.

Les performances moyennes de la pile sont aussi évaluées par la tension moyenne obtenue entre 2 purges (moyenne temporelle de la tension de cellule équivalente). Cette fois-ci c'est le cas à 0.5 Hz qui donne les meilleurs résultats avec une moyenne de 625 mV. Les trois valeurs relevées en Ping-Pong sont cependant très proches. Celles-ci sont bien meilleures encore une fois que celle de l'essai en DEA qui montre une tension à 572 mV soit une baisse de 53 mV comparé au Ping-Pong.

Le troisième paramètre défini comme la période de maintien à la tension maximale vient appuyer l'hypothèse d'une meilleure hydratation de la membrane. En effet, cette période est nulle en DEA mais est de l'ordre de la minute dans le cas du fonctionnement en Ping-Pong. Une période maximale de 97 secondes est obtenue à une fréquence de 1 Hz. Ce paramètre tout comme le premier ( $\tau$ ), permet de différencier les essais en Ping-Pong selon la fréquence de commutation des vannes. Cette fréquence a donc un impact sur la réponse en tension du stack.

Finalement, de meilleures performances sont enregistrées en Ping-Pong comparées au DEA. D'une part, les valeurs de tensions moyennes sont meilleures en Ping-Pong qu'en DEA et les périodes de purges sont bien plus longues. La fréquence de Ping-Pong a elle aussi un impact sur le profil de tension et le niveau de tension moyenne. Dans le cas présent, c'est le profil enregistré à 0.5 Hz qui donne les meilleures performances. C'est aussi celui des 3 essais en Ping-Pong qui a la période de purge la plus courte. Afin de confirmer ces observations, une étude du rendement de la pile en fonction de la fréquence a été réalisée dans différentes conditions opératoires.

#### *3.3.2. Etude du rendement de la pile*

Le Ping-Pong a été testé dans différentes conditions opératoires permettant d'analyser la sensibilité du procédé aux conditions de fonctionnement en système. Les conditions testées ont été reportées dans le Tableau 3-1. Le but est de caractériser les pertes en hydrogène pendant le fonctionnement.

Le rendement hydrogène défini dans la section 1.3.1 (Equation (1-16)) a été utilisé comme paramètre de comparaison puisqu'il permet de tenir compte à la fois des pertes hydrogène (période de purge) et des performances de la pile (tension moyenne). Il a été réécrit avec les paramètres de l'étude comme suit :

$$\eta_{stack,H_2} = \frac{U_{stack} \times I \times \tau}{PCI_{H_2} \times (Q_{H_2}^{cons} \tau + Q_{H_2}^{purge} t_{purge})} \quad (3-1)$$

Avec  $Q_{H_2}^{cons}$  et  $Q_{H_2}^{purge}$  qui sont respectivement les débits d'hydrogène consommé et de purge (pertes d'hydrogène uniquement). Enfin,  $\tau$  et  $t_{purge}$  sont la période et la durée de la purge. Cette grandeur permet de comparer plusieurs systèmes quelle que soit l'architecture choisie. Elle est indépendante des consommations électriques des auxiliaires à l'inverse du rendement système global utilisé dans le Chapitre 2.

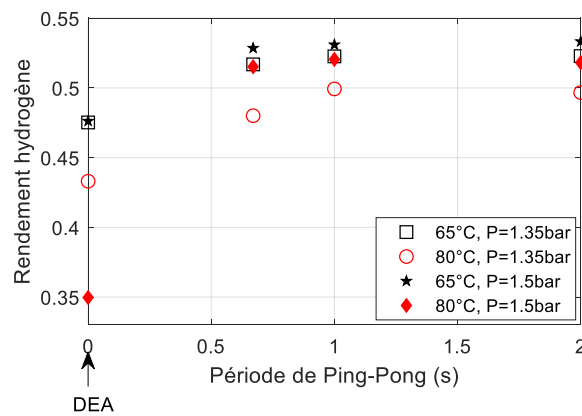


Figure 3-8 : Rendements de la pile obtenus pour différentes périodes de Ping-Pong et en DEA à 0.5 A/cm<sup>2</sup> et SR = 2 dans différentes conditions de température et de pression 65°C, 1.35 bar (carrés noirs), 65°C, 1.5 bar (étoiles noires), 80°C, 1.35 bar (cercles rouges), 80°C, 1.5 bar (losanges rouges)

Par souci de synthèse, seuls les résultats obtenus à 0.5 A/cm<sup>2</sup> et une stœchiométrie en air de 2 sont analysés dans cette section. Les résultats des rendements de pile et la période de purge correspondante sont présentés sur la Figure 3-8. Deux niveaux de température (65 et 80°C) sont présentés ainsi que 2 niveaux de pression (1.35 et 1.5 bar). Le rendement de la pile est présenté ici en fonction de la période de Ping-Pong et non de sa fréquence. Ceci permet de visualiser le DEA, correspondant à une période nulle.

Une première observation permet de conclure sur l'efficacité de la stratégie Ping-Pong par rapport au DEA. Tous les rendements obtenus en Ping-Pong, quelle que soit la période choisie, sont supérieurs à ceux enregistrés en DEA. L'écart le plus flagrant est observé à 80°C et 1.5 bar qui affiche un rendement de 0.52 alors que le point en DEA n'atteint que 0.35, soit une différence de 17 points.

Cet écart se réduit avec une baisse de la pression, puisque 7 points séparent le rendement maximum en Ping-Pong à 1.35 bar et 80°C de celui en DEA. L'écart est à nouveau réduit en baissant la température à 65°C pour atteindre 6 et 5 points de différence, respectivement à 1.5 bar et 1.35 bar.

En fonction de la période de Ping-Pong, les meilleurs rendements quelles que soient les conditions sont observés à une période de 1 seconde. Le rendement maximal a été mesuré pour une température de 65°C à 1.5 bar et vaut 0.531. Puis viennent deux valeurs quasi équivalentes à 0.522 et 0.52 respectivement mesurées pour 65°C, 1.35 bar et 80°C, 1.5 bar. Et enfin, le rendement maximal à 80°C, 1.35 bar est enregistré à 0.499. Ce classement est différent de celui obtenu en DEA. La différence s'observe à haute température (à 80°C), où en Ping-Pong un meilleur rendement est obtenu à forte pression, alors qu'en DEA c'est le rendement à faible pression qui est bien meilleur. Ceci laisse penser que l'eau liquide qui est plus présente à haute pression, ici 1.5 bar, est moins bien évacuée en DEA qu'en Ping-Pong. La gestion de l'eau serait donc effectivement améliorée en fonctionnement Ping-Pong.

L'impact de la période de Ping-Pong semble très faible à 65°C. A forte pression, aucune différence sur le rendement n'est visible, mais à plus faible pression, un écart de 0.6 point est mesuré entre les périodes de 1 s (0.522) et 0.67 s (0.516). Cet impact est du même ordre à 80°C et forte pression mais il devient plus sensible à plus faible pression. Une différence de 2 points est observée, entre les périodes 1 s et 0.67 s. Il semble donc qu'un optimum de période de Ping-Pong existe pour obtenir les meilleures performances. Au vu de ces premières observations, cet optimum semble se trouver à une période comprise entre 1 et 2 secondes.

Tous ces résultats montrent qu'une optimisation est possible mais les périodes de PP testées sont trop éloignées les unes des autres pour permettre de déterminer un optimum de performances. Des essais supplémentaires sont donc nécessaires pour permettre une éventuelle optimisation du procédé.

## 3.4. Analyse de sensibilité aux paramètres de Ping-Pong

Afin d'étudier le comportement du stack en fonction des paramètres inhérents au Ping-Pong une seconde analyse de sensibilité est menée sur deux grandeurs: la fréquence de commutation des vannes et la période de purge. La section 3.4.1 est dédiée à l'étude de la fréquence de Ping-Pong sur la tension alors que la section 3.4.2 est plutôt centrée sur la période de purge.

### 3.4.1. Sensibilité à la fréquence de Ping-Pong

#### 3.4.1.1. Résultats expérimentaux

Une optimisation du fonctionnement en PP semble possible en jouant sur la fréquence de Ping-Pong (ou période) mais n'est pas clairement visible avec les trois niveaux de fréquence testés jusqu'ici dans l'analyse de sensibilité de la section 3.3.2. Par conséquent, des tests supplémentaires ont été effectués avec des fréquences de PP variant de 0.1 à 1.5 Hz avec un pas de 0.2 Hz.

Trois conditions différentes ont été sélectionnées pour ces tests. La première en fixant les paramètres de fonctionnement au niveau minimum de la première analyse de sensibilité à 0.3 A/cm<sup>2</sup>, 65°C, 1.35 bar, et une stœchiométrie air à 1.8. La seconde avec les paramètres de fonctionnement au maximum soit : 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80° C, 1.5 bar et une stœchiométrie en air de 2. La dernière a été choisie pour l'optimisation des systèmes automobiles à haute température et basse pression : 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.35 bar et une stœchiométrie de 1.8. Les niveaux d'humidité atteints à la cathode sont de l'ordre de 50% à 65°C et 35% à 80°C. Les rendements hydrogène sont présentés sur la Figure 3-9 pour différentes valeurs de la périodes de PP.

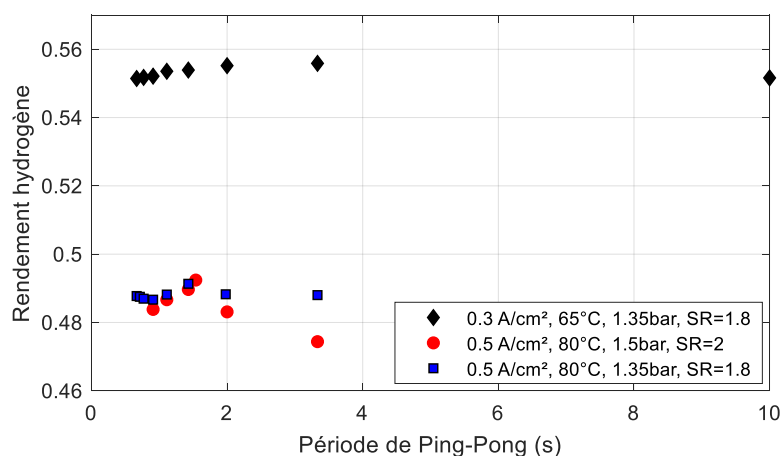


Figure 3-9 : Rendement de la pile en fonction de la fréquence de Ping-Pong pour 3 conditions, 0.3 A/cm<sup>2</sup>, 65°C, 1.35 bar SR=1.8 (diamants noirs), 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.5 bar, SR=2 (cercles rouges), 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.35 bar, SR=1.8 (carrés bleus)

En première approche, la figure confirme qu'un ajustement de la fréquence de Ping-Pong permet d'optimiser les performances de la pile quelles que soient les conditions. L'exemple le plus flagrant a été enregistré à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.5 bar, et SR=2 pour lequel un rendement maximal de 0.492 est obtenu pour une période de Ping-Pong de 1.54 secondes (soit  $f_{PP} = 0.65$  Hz). Avec une période plus longue, autour de 3.3 secondes, le rendement n'est plus que de 0.474, soit un écart de 1.8 points.



A une pression et une stœchiométrie d'air inférieures, ( $0.5 \text{ A/cm}^2$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $1.35 \text{ bar}$ ,  $\text{SR}=1.8$ ), le rendement maximal atteint  $0.491$  pour une période de  $1.43$  secondes (soit  $f_{PP}=0.7 \text{ Hz}$ ). Un écart significatif de  $0.5$  point est mesuré avec une période plus courte à  $T_{PP}=0.9 \text{ s}$ .

A plus faible courant,  $0.3 \text{ A/cm}^2$ ,  $65^\circ\text{C}$ ,  $1.35 \text{ bar}$ ,  $\text{SR}=1.8$ , la période correspondant au rendement maximal ( $0.555$ ) est bien plus élevée, autour de  $3.3$  secondes. La différence maximale entre les rendements maximum (à  $T_{PP}=3.3 \text{ s}$ ) et minimum (à  $T_{PP}=0.66 \text{ s}$ ) mesurés dans ces conditions est plus faible : de l'ordre de  $0.4$  point. Au vu de ces derniers résultats, la période correspondant au rendement maximal dépend des conditions opératoires.

Ces expériences permettent aussi d'entrevoir les limites du fonctionnement Ping-Pong. En effet, une fréquence de Ping-Pong choisie très rapide, donc une période qui tend vers  $0$  seconde est analogue à un fonctionnement en DEA dit Parallèle. A l'inverse, une fréquence de Ping-Pong très lente qui tend vers l'infini est un fonctionnement en DEA dit Série. Or ces deux modes de fonctionnement induisent des hétérogénéités. Il convient donc de choisir une fréquence de commutation adaptée pour éviter l'installation de ces phénomènes (accumulation d'azote et d'eau).

La sensibilité à l'humidité n'a pas pu être réellement testée sur Prospac 2. En effet, l'humidificateur passif ne permet d'obtenir que de faibles humidités inférieures à  $50\%$  à la cathode. D'autres tests ont donc été reproduits sur un système différent de celui de l'étude ayant une puissance maximale de  $12 \text{ kW}$ . La conception de ce système est similaire à celle du système Prospac 2 du point de vue des architectures cathodiques et anodiques. L'humidification est gérée par un humidificateur passif en entrée de la pile côté air. En revanche, celui-ci permet d'obtenir des conditions plus humides que sur Prospac 2. L'humidité relative se stabilise autour de  $50\text{-}80\%$  pour une température de fonctionnement de la pile entre  $73$  et  $80^\circ\text{C}$ .

La Figure 3-10 présente les rendements calculés pour différentes périodes de Ping-Pong sur le système de  $12 \text{ kW}$  dans deux conditions différentes. A nouveau, un rendement maximum peut être atteint quelles que soient les conditions pour une période de Ping-Pong donnée. A  $0.65 \text{ A/cm}^2$ , un rendement maximal de  $0.497$  est observé à  $1.43$  secondes, et une différence de  $2.1$  points est mesuré avec la période la plus longue ( $5 \text{ s}$ ). L'architecture Ping-Pong s'adapte donc sur des systèmes plus puissants puisque les mêmes phénomènes sont observés quelle que soit la puissance.

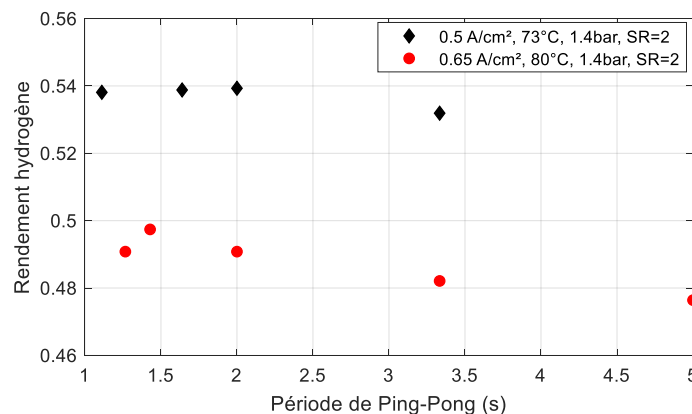


Figure 3-10 : Rendement de pile calculé sur un système de 12 kW à différentes périodes de Ping-Pong dans 2 conditions : 0.5 A/cm², 73°C, 1.4 bar et SR=2 et 0.7 A/cm², 80°C, 1.4 bar et SR=2

Plus le courant et la température sont importants, plus la fréquence où est repéré le rendement maximal est faible. L'identification de la fréquence au rendement maximal peut dépendre :

- du débit de consommation d'hydrogène (dépendant du courant de consigne),
- des conditions opératoires (température, pression, humidité relative à la cathode),
- de la géométrie du stack.

L'influence de ces paramètres sur la fréquence de Ping-Pong est discutée dans la section suivante.

### 3.4.1.2. Détermination d'une fréquence de Ping-Pong limite

Comme évoqué dans la section précédente, l'ajustement de la fréquence de Ping-Pong permet d'obtenir des performances maximales en maintenant tous les autres paramètres fixés. Cette section propose de déterminer une limite maximale de  $f_{PP}$  en fonction des conditions opératoires.

Cette limite maximale est supposée atteinte lorsque l'hydrogène occupant le volume de gaz du compartiment anodique est totalement recirculé lors de chaque changement de direction du flux. Dans ces conditions, l'intégralité de la surface de toutes les cellules du stack est supposée avoir accès à un gaz réactif renouvelé. Ainsi, les performances maximales devraient être observées pour ce débit  $Q_{lim}$  permettant de recirculer l'hydrogène entre les 2 demi-stacks de la pile :

$$Q_{lim} = \frac{V_{an}}{T_{PP}^{lim}} = (1 - s_{an})V_{an} \cdot f_{PP}^{lim} \quad (3-2)$$

Avec  $V_{an}$  le volume du compartiment anodique,  $s_{an}$  la fraction volumique d'eau liquide à l'anode,  $T_{PP}^{lim}$  la période de Ping-Pong limite qui peut s'apparenter à un temps de séjour dans le compartiment anodique et  $f_{PP}^{lim}$  la fréquence de Ping-Pong limite.

En fonctionnement Ping-Pong, le débit traversant le compartiment anodique est en fait le débit de consommation d'hydrogène noté  $Q_{cons}$ . Ce débit volumique (en m<sup>3</sup>/s) peut être dérivé de la loi de Faraday et adapté en fonction des conditions de fonctionnement :

$$Q_{cons} = \frac{n_{cell} \cdot I \cdot R_{GP} \cdot T_{stack}}{2F \cdot p_{an}} \quad (3-3)$$

Afin d'assurer la recirculation totale du gaz à l'anode, le débit de consommation doit être égal au débit limite. Par conséquent, en prenant  $Q_{cons} = Q_{lim}$ , la fréquence  $f_{PP}^{lim}$  peut être calculée en fonction des conditions opératoires de la pile et du volume anodique du stack :

$$f_{PP}^{lim} = \frac{n_{cell} \cdot I \cdot R_{GP} \cdot T_{stack}}{2F \cdot p_{an} (1 - s_{an}) V_{an}} \quad (3-4)$$

Dans cette optique, la fréquence limite a été calculée pour les 2 systèmes testés dans les conditions de la section précédente (3.4.1.1). Les périodes de Ping-Pong calculées selon l'équation (3-4) ont été rassemblées dans le Tableau 3-3. Les périodes où le rendement de pile est maximal, lues sur la Figure 3-9 et la Figure 3-10, y sont aussi reportées. Les volumes anodiques mesurés sont respectivement de 1.2 L et de 2.1 L pour les systèmes de 5 kW et 12 kW. Les périodes limites sont calculées pour  $s_{an}=0.2$  en l'absence de valeur mesurée pour ce paramètre.

Une bonne adéquation entre la période calculée et la période mesurée est observée à fort courant (0.5 A/cm<sup>2</sup>) sur le système de 5 kW. La période mesurée à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 1.35 bar et SR=1.8 est comprise entre 1.4 et 2 s, soit des fréquences de 0.7 à 0.5 Hz. La fréquence limite calculée à 0.7 Hz est bien comprise dans cet intervalle. De même, à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 1.5 bar et SR=2, la période mesurée est comprise entre 1.1 et 2 s et un maximum est visible autour de 1.5 s qui correspond bien à la fréquence limite calculée, soit une fréquence de 0.65 Hz. Ces essais étant dans des conditions plutôt sèches (température élevée, faible HR), l'hypothèse  $s_{an}=0$  semble ici justifiée.

A faible courant (0.3 A/cm<sup>2</sup>), la période limite calculée est de 2.4 secondes en accord avec les résultats expérimentaux qui indiquent un maximum entre 2s et 3.3s. Un plus grand nombre d'essais dans cette gamme de période aurait permis de valider plus précisément cette approche.

Par ailleurs, cet essai étant dans des conditions plus humides, l'utilisation d'une valeur plus élevée pour  $s_{an}$  pourrait être justifiée. Par exemple, en prenant  $s_{an}=0.2$ , la période limite calculée est de 3 secondes, ce qui concorde avec la plage expérimentale relevée.

Tableau 3-3 : Périodes de Ping-Pong limites calculées et expérimentales relevées sur les Figure 3-9 et Figure 3-10

Conditions expérimentales	Période calculée	Période expérimentale
<b>Système 5 kW (Prospac 2)</b>		
0.3 A/cm <sup>2</sup> , 65°C, 1.35 bar, SR=1.8, HRc 40%	2.4 s	2 - 3.3 s
0.5 A/cm <sup>2</sup> , 80°C, 1.5 bar, SR=2, HRc 30%	1.5 s	1.1 - 2 s
0.5 A/cm <sup>2</sup> , 80°C, 1.35 bar, SR=1.8, HRc 30%	1.4 s	1.4 - 2 s
<b>Système 12 kW</b>		
0.5 A/cm <sup>2</sup> , 73°C, 1.4 bar, SR=2, HRc 55%	1.5	1.6 - 3.3
0.65 A/cm <sup>2</sup> , 80°C, 1.4 bar, SR=2, HRc 70%	1.1	1.2 - 2

Sur le système de 12 kW, en conditions plus humides, des écarts non négligeables entre les périodes calculées et mesurées sont observés. A 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 73°C, 1.4 bar, et une stœchiométrie en air de 2, la période limite est calculée à 1.5 s alors que la mesure donne un rendement maximal pour une période plutôt proche de 2 s. De même à 0.65 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.4 bar, et SR=2, la période mesurée est supérieure de 0.3 s à celle calculée. Le nombre de tests limités ne permet pas de déterminer avec précision la période où le rendement serait effectivement maximal. En posant par exemple  $s_{an}=0.2$ , les périodes calculées passent respectivement de 1.5 s à 1.9 s, et de 1.1 s à 1.4 s. On obtient alors des valeurs qui sont en accord avec celles obtenues expérimentalement.

Ainsi, les fréquences limites données par l'équation (3-4) avec  $s_{an}=0$  sont proches des fréquences où le rendement est maximal dans des conditions sèches. Dans ces conditions, le choix de la fréquence limite pour un fonctionnement optimal est justifié. Cependant, en conditions plus humides, un écart plus significatif est observé entre la fréquence limite calculée et celle où le rendement est maximal. Avec  $s_{an} > 0.2$  la fréquence où est observé le rendement maximal est décalée vers des valeurs plus faibles (i.e. des périodes plus longues). Donc en conditions très humides, la fréquence de Ping-Pong au rendement maximal pourrait être corrigée par rapport à la valeur limite. En première approximation, il convient donc de choisir une fréquence inférieure à la fréquence limite pour se rapprocher des conditions optimales quelles que soient les conditions opératoires.

### *3.4.2. Sensibilité à la période de purge*

La section précédente a démontré qu'une fréquence de Ping-Pong adéquate permettait de maximiser le rendement de pile. Néanmoins, ces rendements ont été calculés pour une période de purge déterminée. Cette période de purge peut tout comme la fréquence de Ping-Pong être adaptée aux conditions de fonctionnement pour maximiser le rendement de la pile.

#### *3.4.2.1. Méthode*

Cette partie présente la méthode mise en place pour mener une analyse de sensibilité du Ping-Pong à la période de purge. L'objectif final étant de déterminer un couple fréquence de PP/période de purge en fonction des conditions de fonctionnement, l'analyse est centrée sur le rendement de la pile.

Il a été observé précédemment que des périodes de purge plus courtes augmentaient la tension de cellule moyenne. Cependant, raccourcir la période de purge augmenterait les pertes en hydrogène et diminuerait donc le rendement en hydrogène (Equation (3-1)). La première étape consiste donc à mettre en évidence la période de purge la plus appropriée pour maximiser la tension de la cellule. Cependant, de multiples expériences seraient nécessaires pour rechercher les périodes de purge optimisées pour toutes les conditions de fonctionnement testées. Au total, le temps expérimental a été jugé trop important.

L'optimisation a donc été basée sur les profils de tension enregistrés lors des tests dans différentes conditions de fonctionnement et pour des fréquences de PP variant de 0.1 à 1.5 Hz. Ces tests sont ceux déjà présentés dans la section précédente à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.35 bar et SR=1.8.

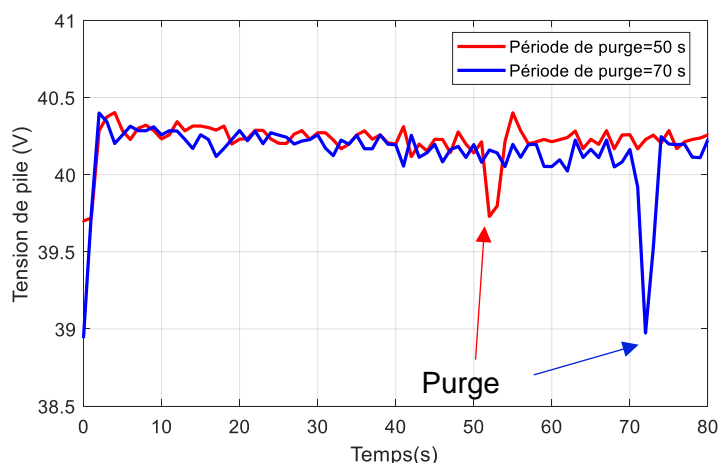


Figure 3-11 : Profils de tension enregistrés à  $0.42 \text{ A/cm}^2$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $1.3 \text{ bar}$ ,  $SR=1.8$  et  $f_{PP}=0.7 \text{ Hz}$  pour 2 périodes de purges différentes à 50 s et 70 s

Des profils de tension virtuels pour différentes périodes de purge ont donc été créés sur la base de ceux déjà enregistrés. Les périodes de purge optimales ont été identifiées par traitement des profils de tension mesurés. Ce traitement fait l'hypothèse que pour des conditions de fonctionnement données et une fréquence de PP fixée, un profil de tension avec une période de purge plus courte est superposable avec un profil de tension avec une période de purge longue. Ceci a été observé expérimentalement pour 2 périodes de 50 et 70 secondes comme montré sur la Figure 3-11. L'étape suivante consiste à créer des profils de tension virtuels en utilisant une partie seulement des profils de tension réels entre deux purges. La portion de signal sélectionnée démarre après une purge anodique et s'étend sur une période prédéfinie simulant la nouvelle période de purge allant de 10 à 200 secondes au maximum si le profil initial le permet. Ce mode opératoire est appliqué tant que la période de purge initialement mesurée est supérieure à la période définie pour le profil virtuel. L'objectif est de générer des profils de tension virtuels ayant des périodes de purge plus courtes sans répéter les expériences. Ainsi, un maximum de 20 profils virtuels a été généré à partir de chaque test. A partir de ces profils virtuels, les tensions moyennes de la pile ainsi que les rendements en hydrogène ont été calculés.

La Figure 3-12 montre l'ensemble des rendements hydrogène (Equation (1-17)) obtenus à partir des 20 profils virtuels générés sur la base d'un seul test réel à  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $1.35 \text{ bar}$  et  $\text{SR}=1.8$  à une fréquence de PP de  $1 \text{ Hz}$ . Les périodes de purge s'étendent sur toute la plage simulée de 10 à 200 secondes. On observe qu'un rendement hydrogène maximal existe pour une période de purge donnée. Dans les conditions spécifiées ci-dessus, la période optimale de purge serait proche de 90 secondes avec un rendement  $\text{H}_2$  maximal à 0.49. On peut également noter que la différence entre le minimum et le maximum atteint presque 2 points. L'optimisation de la période de purge n'est donc pas négligeable.

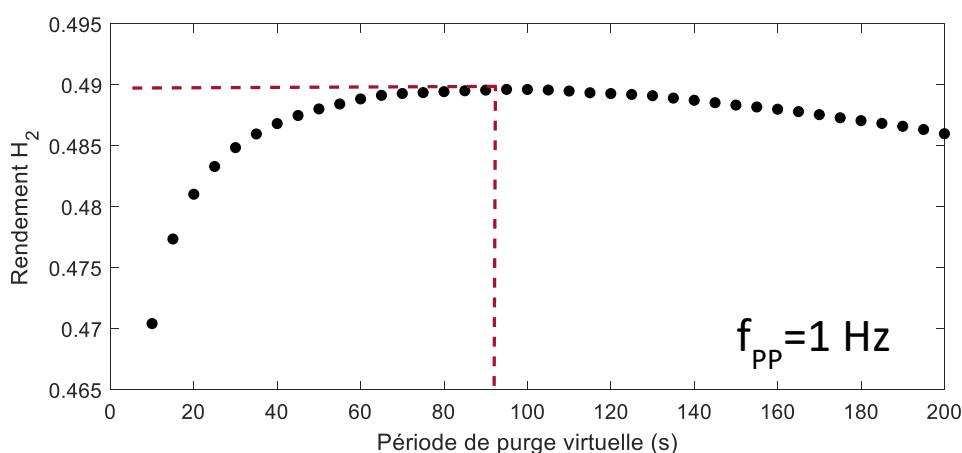


Figure 3-12: Rendements de pile calculés pour chaque profil de tension virtuel créés à partir d'un profil mesuré à  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $1.35 \text{ bar}$ ,  $\text{SR}=1.8$ ,  $f_{pp} = 1 \text{ Hz}$

Une fois la période de purge optimale identifiée, l'étape suivante consiste à répéter le processus pour différentes fréquences de Ping-Pong et ainsi sélectionner les conditions fréquence/période de purge permettant d'obtenir un rendement hydrogène maximal. Cette méthode peut ensuite s'appliquer à toutes les conditions opératoires permettant de définir une série de points de fonctionnement optimum.

### 3.4.2.2. Résultats de l'optimisation

Les résultats de l'optimisation du fonctionnement en PP pour des conditions opératoires particulières sont présentés dans cette section. Les conditions ont été choisies pour l'application automobile à  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $1.35 \text{ bar}$ , et une stœchiométrie en air de 1.8.

Le profil d'optimisation du rendement hydrogène en fonction des paramètres de Ping-Pong, soit la période de purge et la fréquence de Ping-Pong, est illustrée sur la Figure 3-13. L'ensemble des points obtenus suivant le protocole présenté ci-dessus, sont représentée sous forme de surface.

Soit pour différentes fréquences de PP, ce sont tous les rendements obtenus pour chaque période de purge grâce aux profils virtuels. Sur cette figure, sont aussi tracées 2 courbes caractéristiques différentes.

La première tracée en points noirs est identique à celle de la Figure 3-12 et représente le rendement hydrogène en fonction de la période de purge pour une fréquence de PP fixée à 1 Hz (ici représentée sous forme de période de PP). Enfin la courbe bleue pointillée permet de repérer les rendements hydrogène maximum identifiés à chaque fréquence de Ping-Pong. Un rendement hydrogène optimum est identifié pour chaque fréquence de Ping-Pong, et donc un rendement maximum existe pour un couple {fréquence de PP/période de purge} donné.

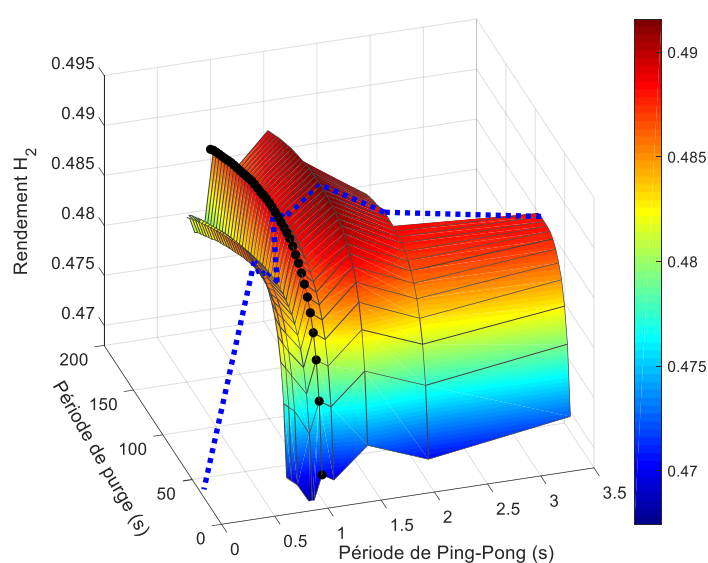


Figure 3-13 : Résultats des rendements pile (surface) calculés par la méthode d'optimisation de profils virtuels obtenus en variant à la fois la période de Ping-Pong et la période de purge à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.35 bar, et SR=1.8, Courbe d'optimisation de la période de purge à fréquence fixée (points noirs), Rendements maximum calculés à chaque couple {période de PP, période de purge} (pointillés bleus)

La Figure 3-14 présente la projection de la courbe de rendements maximum de la Figure 3-13 sur les axes {Période de PP/Rendement hydrogène}. Chaque point représente le rendement maximal identifié à une fréquence de PP fixée comme sur la courbe de la Figure 3-12. Le rendement hydrogène maximal est calculé à 0.491 pour une période de Ping-Pong de 1.43 secondes soit 0.7 Hz. Ce rendement diminue en augmentant la période de PP jusqu'à 10 secondes (soit 0.1 Hz), avec un minimum de 0.482. Si la période diminue, les rendements varient jusqu'à une valeur minimale à 0.484 pour une période de PP de 0.91 secondes soit 1.1 Hz. Le rendement minimal (0.433) est enregistré en fonctionnement DEA soit lorsque la période de Ping-Pong est nulle (les 2 vannes d'alimentation en hydrogène étant constamment ouvertes).



On observe un écart de rendement hydrogène de 5.2 points entre le DEA et les conditions de Ping-Pong optimales identifiées.

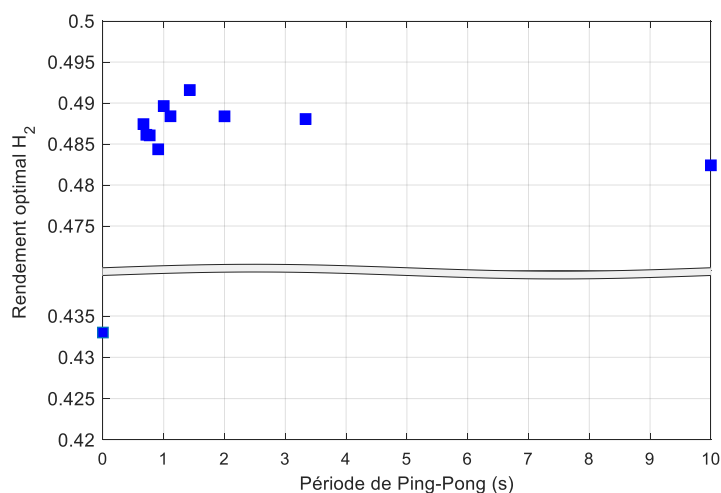


Figure 3-14 : Projection de la courbe de rendements maximum (Figure 3-13) calculés pour chaque période de Ping-Pong à la période de purge optimale à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.35 bar, SR=1.8

La Figure 3-15 présente quant à elle la projection de la courbe de rendements maximum de la Figure 3-13 sur les axes {Période de PP/Période de purge}. Le fait qu'un maximum se détache à une période de 1 seconde alors que le rendement n'est pas maximal en ce point (0.489) permet de confirmer que l'étude de la période de purge maximale ne permet pas à elle seule d'obtenir des performances maximales. En effet, la période de purge est directement liée aux pertes en hydrogène mais n'est pas le reflet des performances de la pile. En revanche, l'étude du rendement hydrogène permet de tenir compte à la fois des pertes en hydrogène et du niveau de tension obtenu dans des conditions fixées.

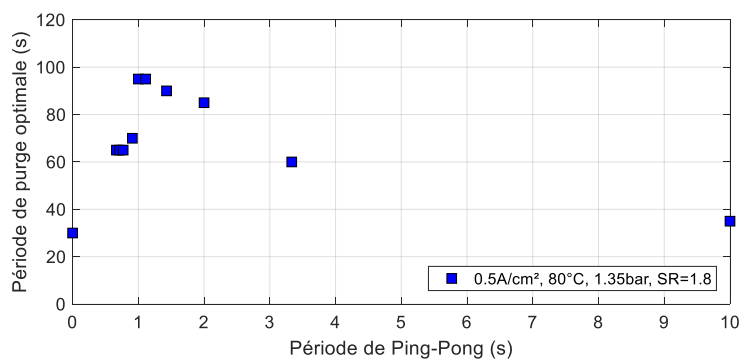


Figure 3-15 : Périodes de purge optimales pour chaque période de PP, déterminées après l'optimisation du fonctionnement PP à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.35 bar, SR=1.8

La période optimale est de 90 secondes atteinte à  $T_{PP}=1.43$  s au lieu de 1 seconde. Le rendement moins élevé à  $T_{PP}=1$  s indique une tension moyenne plus faible qu'à 1.43 s. Il est aussi important de noter que les périodes de purge atteintes en Ping-Pong sont toutes supérieures à celle en DEA. La période maximale est même jusqu'à 3 fois supérieure à celle obtenue avec le DEA. Les rendements de pile sont donc améliorés d'une part par les niveaux de tension plus élevés en PP qu'en DEA et d'autre part, par une moindre consommation/perte d'hydrogène.

Finalement, l'analyse de sensibilité à la période de purge permet de déterminer des paramètres optimaux de fonctionnement du Ping-Pong. La fréquence de commutation des vannes peut être calculée grâce au calcul du débit d'hydrogène limite dans le volume anodique, et la période de purge peut être déterminée grâce à un seul essai enregistré avec une période de purge aussi longue que possible. Des profils virtuels peuvent ainsi être créés et les rendements de pile pour chacun des profils déterminés. La période optimale est ensuite sélectionnée pour obtenir un rendement maximal.

### 3.5. Comparaison du fonctionnement Ping-Pong avec la recirculation hydrogène et le Dead-End Anode

Aujourd'hui, l'architecture anodique la plus couramment utilisée dans les systèmes dédiés à la mobilité est la recirculation de l'hydrogène. Comme détaillé dans le Chapitre 1, cette architecture est performante et montre des profils de tension bien plus stables que le DEA. Bien que l'architecture DEA soit la plus proche du Ping-Pong, il est aussi intéressant de comparer les performances du Ping-Pong face à la recirculation hydrogène qui est l'état de l'art. Cette section propose donc de comparer les performances de pile obtenues avec ces 3 architectures.

Pour cette comparaison, le système a été équipé en plus de l'architecture Ping-Pong/DEA, d'une pompe de recirculation d'hydrogène. Ceci a permis de réaliser le test des 3 architectures sur le même système et donc d'obtenir des conditions d'essais similaires. Les conditions opératoires sont les suivantes : 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.3 bar, et SR=2 côté air. L'humidificateur passif dans ces conditions permet d'atteindre une humidité relative côté air de 35%. Ces conditions sont donc relativement sèches et s'inscrivent toujours dans l'objectif de diminuer la taille et d'augmenter le rendement du système avec une haute température et une pression plus faible que les systèmes automobiles aujourd'hui.

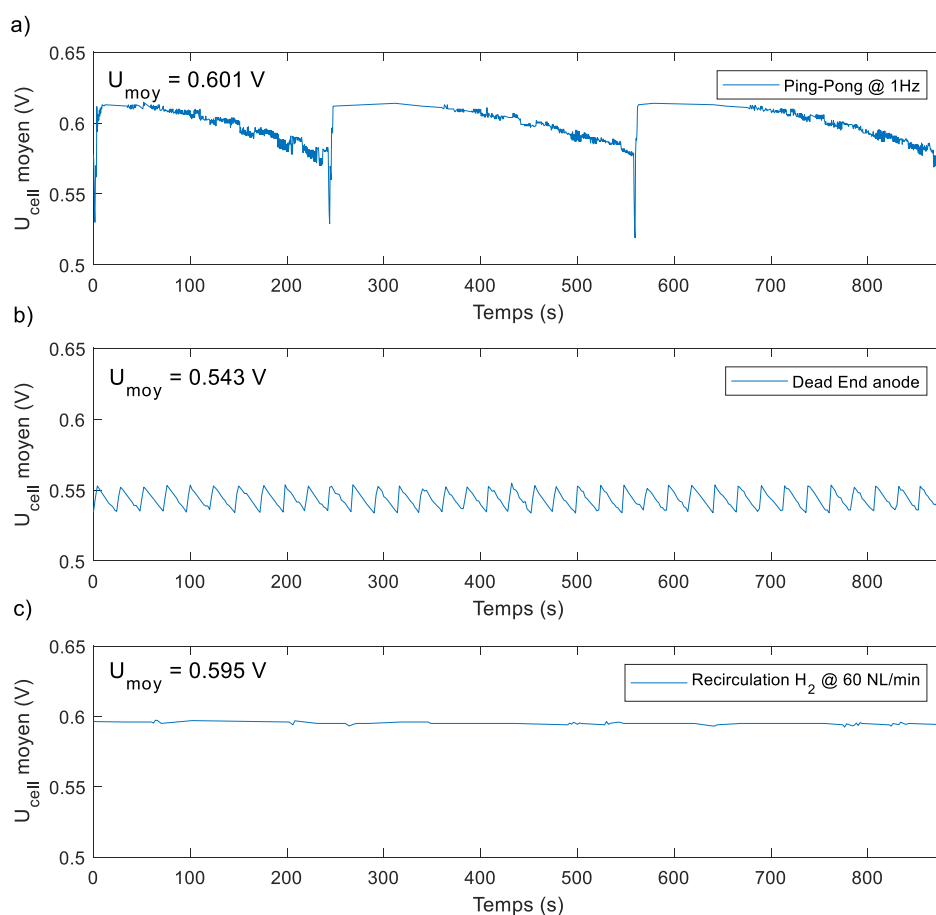


Figure 3-16 : Profils de tension obtenus à  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $1.35 \text{ bar}$ ,  $SR \text{ cathode} = 2$  a) en fonctionnement DEA, b) en fonctionnement Ping-Pong à  $1 \text{ Hz}$  et c) en recirculation hydrogène à  $60 \text{ NL/min}$  ( $SR \text{ H}_2 = 2.1$ )

Les profils de tension mesurés ainsi que les tensions moyennes de cellules sont présentés sur la Figure 3-16. Le premier test représenté sur la Figure 3-16a a été réalisé en Ping-Pong à une fréquence de commutation des vannes de  $1 \text{ Hz}$  et un critère de purge à  $566 \text{ mV}$  ( $90\%$  de  $U_{\text{ref}}$ ). Le profil est similaire à ceux observés dans la section 3.3.1 et la tension moyenne des cellules est mesurée à  $601 \text{ mV}$  pour une période de purge de  $315$  secondes. Le rendement hydrogène est de  $0.494$ . Pour le second test, présenté sur la Figure 3-16-b, le système a été configuré en mode DEA. Les conditions opératoires sont identiques ainsi que le critère de purge. La tension moyenne de cellule dans ce cas est mesurée à  $543 \text{ mV}$  soit  $58 \text{ mV}$  de moins qu'en Ping-Pong. Le rendement hydrogène est de  $0.433$ , soit une baisse de  $6$  points par rapport au Ping-Pong. Enfin, le dernier test réalisé en mode recirculation est présenté sur la Figure 3-16-c. Le débit de recirculation de l'hydrogène a été fixé à  $60 \text{ NL/min}$ , ce qui représente une stœchiométrie de  $2.1$  pour l' $\text{H}_2$ .

La pile ayant été endommagée pendant le test en DEA, il est apparu nécessaire de réaliser des purges fréquentes pour éviter la chute de tension d'une cellule percée, indépendamment du critère de purge choisi initialement pour les deux autres architectures. De ce fait, pour des raisons de sécurité, la purge a été fixée à 70 s. L'humidité relative en entrée de l'anode a pu être mesurée dans ce cas à 22%. La tension moyenne de cellule est légèrement inférieure à celle du Ping-Pong avec 595 mV soit une baisse de 6 mV. Cependant même si la pile est endommagée, il faut noter que le profil obtenu en recirculation est très stable comparé aux deux autres architectures. L'eau semble donc mieux évacuée en recirculation du fait du débit important qui reste asséchant. L'humidité relative mesurée en sortie de pile n'atteint que 30%, ce qui indique que l'eau liquide ne s'accumule pas.

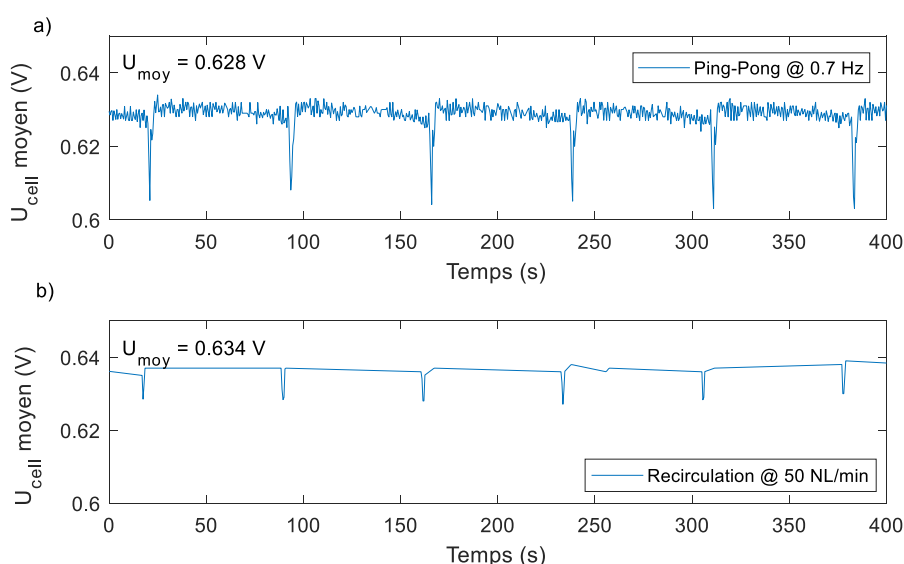


Figure 3-17 Profils de tension obtenus à  $0.36 \text{ A/cm}^2$ ,  $80^\circ\text{C}$ ,  $1.3 \text{ bar}$ ,  $SR \text{ cathode} = 1.8$  et purge constante de 70 secondes a) en fonctionnement Ping-Pong à  $0.7 \text{ Hz}$  et b) en recirculation hydrogène à  $50 \text{ NL/min}$  ( $SR \text{ H}_2 = 2.2$ )

Pour appuyer cette hypothèse, le test a été reconduit sur une seconde pile en Ping-Pong et recirculation. Durant celui-ci, l'état de santé de la pile est sensiblement le même pour les 2 tests qui ont été réalisés à quelques heures d'intervalle. La purge a été maintenue constante pour les 2 configurations à 70 secondes. Ainsi, seuls les niveaux de tension moyens obtenus seront comparés. Les profils enregistrés sont visibles sur la Figure 3-17. La densité de courant maximale atteinte pour observer une tension stable est ici de  $0.36 \text{ A/cm}^2$  au maximum à  $80^\circ\text{C}$ ,  $1.3 \text{ bar}$ , et une stœchiométrie d'air de 1.8. Pour le Ping-Pong, la fréquence est fixée à  $0.7 \text{ Hz}$  tandis qu'en recirculation, le débit d'hydrogène recirculé est fixé à  $50 \text{ NL/min}$ , ce qui est égal à une stœchiométrie en hydrogène de 2.2. Dans les conditions de recirculation, l'humidité relative atteint 15% en entrée de la pile et 30% en sortie au maximum.

A nouveau, le comportement du Ping-Pong apparait moins stable que la recirculation. Des oscillations de très faible amplitude (5 mV) sont observées, pouvant être dues à la présence d'eau liquide déplacée à chaque période de commutation des vannes de Ping-Pong. Le niveau de tension est de ce fait légèrement inférieur de 6 mV par rapport à la recirculation. Cette différence est faible et peu significative d'autant plus si l'on compare les puissances de pile dans chaque configuration. En Ping-Pong, la puissance obtenue est de 3 434 W alors qu'en recirculation elle est de 3 484 W, soit une différence de 50 W. Il faut cependant noter que la recirculation dans cet essai a été réalisée avec une pompe de recirculation et sa consommation dans le système n'est pas négligeable. A ce débit (50 NL/min), sa consommation est proche des 50 W, ce qui rend les deux architectures ici comparables en termes de puissance système.

## 3.6. Conclusion

Dans le but de réduire la complexité et le volume des systèmes pile, une nouvelle architecture fluide a été mise en place à l'anode. Il s'agit du Ping-Pong. Basée sur le « Dead End Anode », cette architecture ne nécessite qu'une électrovanne supplémentaire. Le principe de fonctionnement requiert aussi une nouvelle configuration du stack en deux parties qui permet d'alterner la localisation de l'alimentation en hydrogène. Cette alternance entraîne un brassage de tout le compartiment anodique. L'objectif était de se rapprocher des performances et de la stabilité obtenues en recirculation hydrogène sans utiliser de pompe de recirculation ou d'éjecteurs. Ces composants étant soit consommateurs d'énergie soit complexes à contrôler, les supprimer est un atout dans les systèmes embarqués.

Les performances du Ping-Pong ont été comparées en premier lieu au DEA. La durée de purge en Ping-Pong a été allongée d'un facteur 10 au minimum par rapport au DEA. De plus, les performances globales ont été améliorées en choisissant une fréquence de commutation des vannes d'alimentation adaptée. Une optimisation simple de la fréquence de Ping-Pong et de la période de purge a permis de gagner jusqu'à 17 points de rendement hydrogène sur le DEA. La méthode d'optimisation ne requiert qu'un minimum d'essais pour fonctionner à un rendement maximal puisque l'étude du procédé a permis de borner l'un des paramètres en fonction du volume anodique et des conditions opératoires : la fréquence de Ping-Pong. Les performances du Ping-Pong ont aussi été comparées à la recirculation hydrogène. Les mêmes niveaux de performance ont été obtenus pour ces deux architectures.

Cette architecture PP simple peut facilement s'intégrer dans tous les types de système. Dans cette étude, son intégration a été réalisée avec succès dans deux systèmes, l'un de 5 et l'autre de 12 kW avec les mêmes résultats. Par ailleurs, l'analyse de sensibilité aux conditions opératoires mise en œuvre a montré une sensibilité aux conditions très humides. Or les conditions automobiles tendent vers la haute température et une faible pression, ce qui fait du Ping-Pong une architecture adéquate pour ce type d'application.

Finalement, cette architecture est plus simple et moins coûteuse en termes d'investissement sur les composants système, et est aussi performante que l'architecture à l'état de l'art actuel : la recirculation hydrogène. Elle s'adapte à toutes les conditions de fonctionnement et est facilement optimisable, ce qui en fait une candidate de choix pour de futurs systèmes embarqués. Sa sensibilité à l'eau liquide pourrait cependant être améliorée par une modification de la conception du stack et de la géométrie des plaques bipolaires [130].

Pour aller plus loin, une étude de l'impact de cette architecture en durabilité est nécessaire pour valider intégralement son fonctionnement et sera présentée dans le chapitre suivant.

# Chapitre 4. Impact de l'alimentation alternée en hydrogène sur la durabilité de la pile à combustible

---

Les performances de l'architecture Ping-Pong étant similaires à celles de la recirculation de l'hydrogène, le vieillissement des piles soumises à ce mode de fonctionnement doit aussi être analysé. Ce dernier chapitre propose de comparer le vieillissement de deux stacks soumis chacun à une de ces deux stratégies fluidiques anodiques : la recirculation H<sub>2</sub> ou le Ping-Pong.

## 4.1. Outils et méthodes de caractérisation

### 4.1.1. Présentation des bancs de test et des stacks

Deux bancs de test ont été utilisés dans cette étude. Le premier est le banc système déjà présenté dans ce manuscrit « Prospac 2 » (cf. section 2.2.1). Il a été utilisé dans sa configuration en Ping-Pong côté H<sub>2</sub> et avec une humidification passive côté air, similaire en tous points à celle présentée dans le Chapitre 3. Le stack testé sur ce banc sera nommé « stack Ping-Pong ».

Le second est un banc commercial pour pile à combustible Greenlight nommé « Gargas » pouvant tester des piles de quelques centaines de watts. Il est possible d'y tester des stacks allant jusqu'à 10 cellules avec un design « F ». Les débits, pressions, températures et humidités relatives sont contrôlés sur chaque ligne de réactifs. Sur ce banc d'essai, la température du stack est maintenue par un groupe froid permettant de chauffer ou de refroidir la ligne de caloporteur. L'architecture fluidique des lignes de gaz est simple, ce sont toutes les deux des modes passant. Ce banc de test a été utilisé dans le but de simuler un fonctionnement en recirculation H<sub>2</sub>. Pour ce faire, en l'absence d'organe de recirculation, le mélange gazeux en entrée de pile a été simulé par une augmentation de la stœchiométrie hydrogène à 1.5 et une humidité relative de 50% en entrée. La présence d'azote dans le mélange réel a été négligée. Le stack testé sur ce banc de test sera nommé « stack Recirculation ».

Les stacks montés pour chacun des deux tests sont constitués des mêmes éléments. Les plaques bipolaires sont de design « F », les AME préassemblés avec des GDL sont des standards commerciaux dont la couche active cathodique est composée d'un catalyseur de type alliage de Platine et Cobalt PtCo/C. Ces AMEs ont déjà été assemblés sur une première pile de forte puissance et ont fonctionné quelques heures. Ils ne sont donc pas neufs. Toutefois, l'état de ces AMEs sera qualifié à l'état initial de l'étude, de « référence ». Le stack Ping-Pong compte 70 cellules. La configuration des alimentations en réactifs et en caloporteur de la pile est la même que celle présentée sur les Figure 2-4 et Figure 3-3.

Le stack testé sur le banc de caractérisation ne compte que 8 cellules. Sa configuration au niveau des alimentations fluidiques est similaire à la précédente, excepté pour l'hydrogène qui est alimenté en mode passant. Tous les fluides sont alimentés par la même plaque terminale anodique, au niveau de la cellule numérotée 1. Les tests en stacks de design F de toutes tailles réalisés au CEA depuis ces dernières années, ont montré qu'un stack de petite taille (8 cellules) est représentatif du comportement d'un stack plus conséquent.

#### *4.1.2. Protocole de test*

De façon analogue aux protocoles de tests d'AMEs défini par l'Europe en 2015 [59] et toujours considéré aujourd'hui dans les projets pour l'application automobile, les stacks ont fonctionné suivant un cycle de courant construit à partir du cycle FC-DLC. Le rapport européen préconise des tests de durée supérieure à 460 h soit environ 1400 cycles FC-DLC de 1180 secondes. Dans cette étude, le test a duré environ 1000 h. Ceci représente plus de 8500 cycles adaptés d'une durée de 400 secondes.

Le cycle est présenté sur la Figure 4-1 en densité de courant. Les niveaux de densité de courant ont été repris d'une étude précédente sur le même design de plaques [49]. En revanche, le niveau maximal est relativement faible ( $0.42 \text{ A/cm}^2$ ) comparé à un cycle FC-DLC habituel ( $0.8 \text{ A/cm}^2$  pour le design F) du fait des limitations de débit liées au compresseur d'air du système Prospac 2. De même, la plage à courant maximal est relativement plus longue pour éviter une baisse de température du système. En effet, en l'absence de système de chauffage, la chaleur produite à faible courant n'est pas suffisante pour maintenir la pile à la température définie par l'utilisateur. Les cycles de température et humidité relative qui résulteraient d'un fonctionnement prolongé au ralenti ont été évités par une adaptation du cycle de courant. Ainsi, la température a pu être maintenue quasi constante pendant toute la durée du test sur chaque banc.



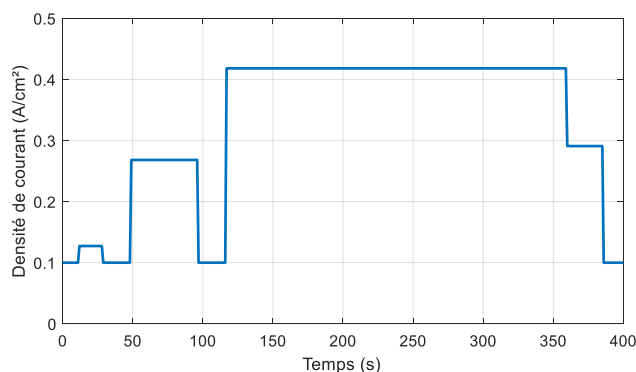


Figure 4-1 : Cycle de courant appliqué aux deux systèmes pour le test de durabilité

Tableau 4-1 : Paramètres des tests de durabilité

Banc utilisé	Prospac 2	Gargas
Architecture anodique testée	Ping-Pong	Recirculation
Nombre de cellules	70 (2*35)	8
AME	Commerciaux	Commerciaux
Humidification anode	<b>pas d'humidification</b>	<b>50% HR</b>
Humidification cathode	<b>passive (30±2% HR)</b>	<b>30% HR</b>
Fréquence de Ping-Pong	<b>0.7 Hz</b>	-
Stœchiométrie H <sub>2</sub>	<b>env. 1.02 (à T<sub>PP</sub>=70s)</b>	<b>1.5</b>
Stœchiométrie air	1.8	1.8
Température de sortie de pile	80°C	80°C
Pression d'entrée des gaz	1.3 bar	1.3 bar
Débit de refroidissement/cellule	<b>0.21 L/min</b>	<b>0.56 L/min</b>
Gradient de température Entrée/Sortie du caloporteur	<b>6°C</b>	<b>2°C</b>

Les conditions de test ont été choisies parmi celles testées dans l'étude de sensibilité du Ping-Pong : 80°C, 1.3 bar, et une stœchiométrie en air de 1.8. Elles sont regroupées dans le Tableau 4-1. Les paramètres qui diffèrent entre les deux tests sont mis en évidence en gras. L'humidité relative à la cathode est relativement faible toujours dans l'optique de réduction du volume des systèmes.

Elle est de 30% sur le banc de test et un niveau similaire est atteint sur le banc système avec l'humidification passive autour de  $30\pm 2\%$ . Le débit de refroidissement est 2.5 fois plus important sur le banc de test que sur Prospac 2 du fait d'une limitation de la pompe de refroidissement. Ceci induit un gradient de température plus fort sur le système ( $6^{\circ}\text{C}$ ) que sur le banc de test ( $2^{\circ}\text{C}$ ) entre l'entrée et la sortie du caloporteur.

### *4.1.3. Méthodes de caractérisation*

Les dégradations d'une pile à combustible sont caractérisables à plusieurs échelles. A l'échelle du système, les pertes de performances globales peuvent être quantifiées. A l'échelle du stack, des hétérogénéités de fonctionnement entre cellules peuvent apparaître. Enfin, à l'échelle de la cellule des hétérogénéités de fonctionnement locales sur la surface des AMEs peuvent être détectées. Les méthodes de caractérisation citées dans cette section permettent de mettre en évidence les conséquences de défauts de fonctionnement permettant d'en déduire des mécanismes de dégradation de la pile.

#### *4.1.3.1. Méthodes in situ operando*

Une méthode rapide de caractérisation des performances des piles à combustible est le tracé des courbes de polarisation. Celles-ci ont été réalisées pour chaque stack à l'état initial puis toutes les 200 h de test. L'enregistrement de toutes les tensions de cellules d'un stack permet de tracer à la fois une courbe globale image de la tension moyenne du stack et des cellules individuelles.

Les courbes de polarisation du stack Ping-Pong en début, milieu et fin de vie ont été effectuées hors système, sur un banc de caractérisation de forte puissance (banc « PACMOD ») permettant un meilleur contrôle des conditions de fonctionnement.

Les deux stacks ont été équipés de cartes segmentées S++<sup>®</sup> (Current Scan Shunt) permettant des mesures de densité de courant et de température locales. Ce dispositif permet d'accéder aux grandeurs locales des cellules entre lesquelles il est inséré. Elle est divisée en 480 segments de  $0.49\text{ cm}^2$  chacun. Chaque segment est équipé de résistances séparées permettant de calculer un courant à partir de mesures de tension. La mesure de température est utilisée pour tenir compte des variations de résistivité du matériau en fonction de la température. La résolution des cartographies de température est plus faible que celle du courant, avec seulement 120 segments.

Des relevés de densités de courant et température sont effectués toutes les 15 secondes pendant les mesures des courbes de polarisation et toutes les minutes pendant le test de durabilité.

Ces mesures permettent de suivre l'évolution des performances et des hétérogénéités locales dans les cellules. Le stack Ping-Pong est équipé de deux cartes de mesure S++<sup>®</sup>, la première entre les cellules 18 et 19, et la seconde entre les cellules 50 et 51. Malheureusement, seule l'une de ces deux cartes a fonctionné durant le test de durabilité, celle entre les cellules 18 et 19. Le stack recirculation est lui aussi équipé d'une carte de mesure, entre les cellules 4 et 5.

##### 4.1.3.2. Méthodes *in situ*

En complément des courbes de polarisation et des cartographies de répartition de courant et de température, des mesures de la surface active de la cathode ont été effectuées au cours des deux tests de durabilité. La mesure de surface active est réalisée sur un banc de test permettant d'injecter de l'azote à la cathode et de maintenir la pile à une température de 60°C dans de bonnes conditions d'hydratation (50% HR à l'anode et à la cathode). Le stack en recirculation a été caractérisé toutes les 200 h, alors que le stack Ping-Pong n'a pu être caractérisé que toutes les 500 h au cours du test pour des raisons de logistique.

Cette mesure est réalisée par voltampérométrie cyclique. Cette technique consiste à mesurer le courant induit par un balayage en potentiel de la cathode entre 0.07 V et 0.7 V. Dans ce cas, l'électrode de référence est l'anode qui est placée sous hydrogène pendant que la cathode est placée sous azote. Pour cette mesure, la vitesse de balayage est élevée (entre 50 et 200 mV/s). Lors de ce balayage en potentiel, la courbe obtenue rend compte des phénomènes d'adsorption et de désorption de l'hydrogène sur le catalyseur ainsi que de l'oxydation/réduction superficielle du platine. Finalement la zone d'intérêt est celle hachurée sur la Figure 4-2. La ligne de base tracée en pointillés permet de corriger le courant de la valeur du courant de double couche  $I_{dc}$  et du courant de perméation  $I_{H_2}$ . La valeur de l'intégrale dans cette zone donne accès à la charge  $Q$  mise en jeu lors de la désorption de l'hydrogène adsorbé sur les sites actifs du Platine, accessibles à la fois aux protons et aux électrons.

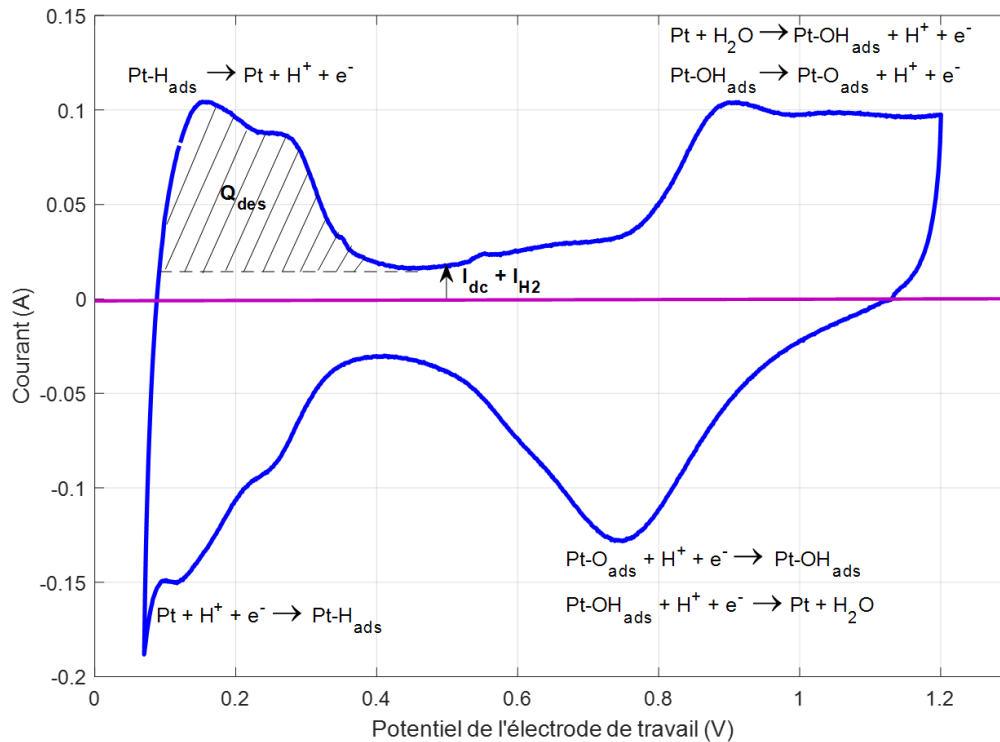


Figure 4-2 : Exemple de voltampérogramme de cathode réalisé sur un AME commercial constitué d'un alliage de Pt/Co et identification des différents pics

La surface active de catalyseur  $S_{Pt}$  est ensuite déduite grâce à l'expression (4-1) :

$$S_{Pt} = \frac{Q}{v \cdot Q_{ref}} \quad (4-1)$$

Avec  $v$  la vitesse de balayage, et  $Q_{ref}$  la charge maximale adsorbable par  $\text{cm}^2$  de platine polycristallin soit  $0.210 \text{ mC/cm}^2$  de platine. Plus généralement, c'est le facteur de rugosité  $R$  (en  $\text{cm}^2\text{Pt/cm}^2$ ) qui est préféré car il permet une comparaison indépendante de l'aire géométrique des cellules. Il s'exprime comme le ratio de la surface active calculée précédemment sur la surface géométrique de l'électrode  $S_{cell}$ .

$$R = \frac{S_{Pt}}{S_{cell}} \quad (4-2)$$

Les voltampérométries cycliques sont aussi réalisées à vitesse de balayage plus lente, de l'ordre de  $1 \text{ mV/s}$  pour permettre la mesure du courant de perméation des AME. Un balayage lent permet d'atténuer les phénomènes transitoires d'adsorption et de désorption des protons pour mettre en exergue le courant produit par l'oxydation de l' $\text{H}_2$  à l'électrode de travail suite à sa perméation au travers de la membrane. Celui-ci est généralement relevé à un potentiel autour de  $0.5 \text{ V}$ .

Les numéros des cellules testées sont répertoriés dans le Tableau 4-2. Toutes les cellules du stack Recirculation ont été surveillées. Ce n'est pas le cas en Ping-Pong du fait de la taille du stack. La localisation des cellules testées a été choisie soit d'après leur position singulière (cellules extrêmes) dans le stack, soit à cause d'un comportement plutôt asséché (cf. Section 2.2.1), soit au contraire, d'après un comportement plutôt représentatif de la majorité des cellules du stack. L'évolution du courant de perméation de 8 cellules a été caractérisée sur le stack Ping-Pong, et le double de cellules a fait l'objet de mesures de surfaces actives.

Tableau 4-2 : Identification des cellules testées dans chaque pile selon le type de mesure

	Ping-Pong	Recirculation
<b>Surface active</b>	1, 3, 6,7, 10, 11, 21, 22, 36, 37, 51, 52, 62, 63, 66, 67	Toutes
<b>Perméation</b>	1, 6, 10, 21, 36, 51, 62, 67	Toutes

#### 4.1.3.3. Méthodes post mortem ex situ

En fin de test de durabilité, chaque pile est désassemblée pour effectuer des caractérisations plus invasives. L'accès à chaque AME individuellement permet de le soumettre à un test de visualisation infrarouge (IR) à la caméra thermique pour vérifier la présence ou non de trous dans la membrane. Le montage est présenté sur la Figure 4-3-a. Face anode, un mélange gazeux composé d'azote majoritairement et de 2.5% d'hydrogène circule alors que la face cathodique est en contact avec l'air ambiant. Si la membrane est percée, l'hydrogène traversant alors facilement la membrane, réagit sur le platine face cathode avec l'oxygène de l'air, en provoquant un échauffement local. Cet échauffement, maintenu en dessous de 30°C grâce à la dilution de l'H<sub>2</sub> évite une détérioration de l'AME (cf. Figure 4-3-b). Si l'AME est sain, comme présenté sur la Figure 4-3-c, aucun échauffement local n'est visible sur sa surface.

Enfin, pour accéder aux performances locales des cellules et caractériser les modifications morphologiques des AME, deux méthodes destructives sont mises en place. La première consiste à prélever des échantillons d'une surface utile de 1.8 cm<sup>2</sup> pour les caractériser dans un montage en monocellule différentielle. Ces cellules de 1.8 cm<sup>2</sup> permettent d'une part de s'affranchir du design des plaques bipolaires et donc des hétérogénéités de fonctionnement intrinsèques à la cellule, et d'autre part de travailler de manière homogène sur toute la surface avec l'utilisation de fortes stœchiométries en réactifs (env. 30 à 50).

Le circuit de caloporteur, qui est surdimensionné par rapport à un stack et par rapport à la faible production de chaleur (au mieux 1-3 W), permet également un très bon contrôle en température de l'ensemble. De ce fait, la réponse électrochimique ne dépend plus des conditions fluidiques locales d'un design de plaque de grande surface. Elle dépend uniquement des conditions de température, de pression et d'humidité définies par l'utilisateur, et de l'état de santé des composants de l'AME.

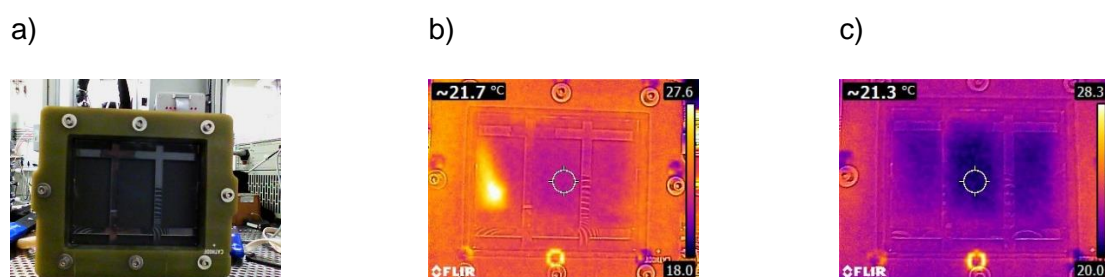


Figure 4-3 : Caractérisation infra rouge a) photo du montage, b) visualisation IR d'un AME percé, c) visualisation IR d'un AME sain

Les AMEs étudiés électrochimiquement en post-mortem sont choisis parmi ceux dont le comportement est soit caractéristique de la majorité de ceux présents dans le stack (AME « sain »), soit caractéristique de défauts de fonctionnement (AME « défaut »). Les AMEs testés en cellule différentielle sont les 21, 62 et 41 en Ping-Pong et les 3, 6 et 7 en recirculation.

Ces échantillons, sélectionnés et découpés dans des zones spécifiques du design des plaques, sont soumis à un test de fonctionnement dans plusieurs conditions opératoires. L'analyse des différents comportements permet, en complément des autres techniques de caractérisation déjà présentées, de mettre en évidence les hétérogénéités de fonctionnement à l'échelle d'une cellule et d'expliquer le(s) défaut(s) subi(s) au cours du test de durabilité et leur(s) impact(s) sur la dégradation intrinsèque des composants et la baisse de performances. Ces mêmes zones sont ensuite examinées en microscopie électronique à balayage (MEB) pour mettre en évidence le changement de la structure des électrodes (corrosion du carbone, dissolution du Platine...), les modifications de taille des particules de platine, ou les dégradations de la membrane. Les observations au MEB sont effectuées sur des AMEs proches de ceux analysés en cellules différentielles. Sur la pile recirculation il s'agit de l'AME n°5, et sur la pile Ping-Pong, c'est l'AME n°22.

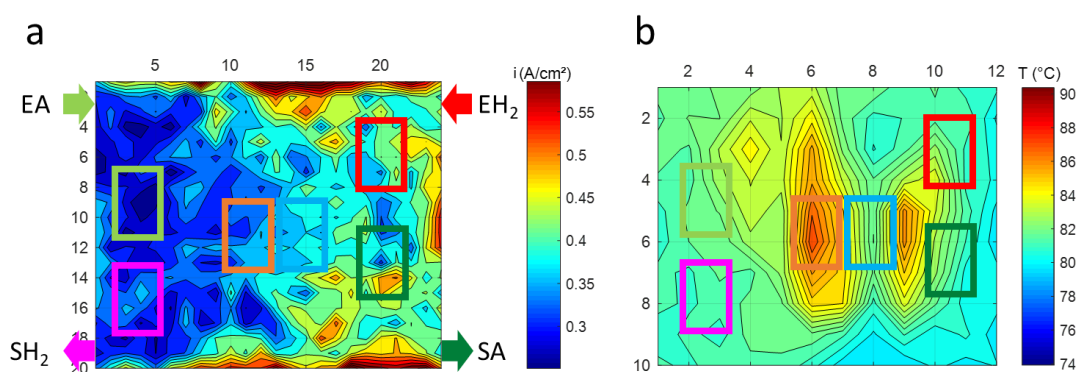


Figure 4-4 : Schéma de découpe des échantillons de  $1.8 \text{ cm}^2$  sur a) une cartographie de densité de courant réalisée en recirculation en conditions de durabilité à  $0.42 \text{ A/cm}^2$ , b) une cartographie de température dans les mêmes conditions

La sélection et la localisation des zones à découper ont été faites grâce aux cartographies des densités de courant et de température. Le positionnement des zones d'intérêt est ensuite adapté pour obtenir uniquement des canaux à l'anode et la cathode en face à face (éviter les coudes) pour faciliter par la suite l'observation au MEB. La Figure 4-4 présente les zones découpées superposées à une cartographie de répartition de courant Figure 4-4-a et à une répartition de température Figure 4-4-b. Au total, 6 zones sont découpées, en entrée air (EA), sortie air (SA), en entrée hydrogène (EH<sub>2</sub>), en sortie hydrogène (SH<sub>2</sub>) et au milieu sur un point chaud (MC) supposé plus sec et sur un point froid (MF) supposé plus humide. En fonctionnement Ping-Pong, l'entrée et la sortie hydrogène sont confondues. Mais par convention, les désignations entrée et sortie hydrogène seront conservées pour nommer ces deux zones.

Tableau 4-3 : Conditions opératoires testées sur les cellules différentielles

Appellation	Courbe de polarisation				Mesure de surface active (ECSA)
	favorable	sèche	humide	système	ambiante
Température (°C)	80	80	60	80	25
Pression (bar)	1.5			1.3	1.5
Humidité relative (%) anode/cathode	80/80	50/50	80/80	50/30	100
Gaz	H <sub>2</sub> /Air				H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>

Différentes conditions opératoires sont testées sur chaque échantillon. Celles-ci sont regroupées dans le Tableau 4-3. Chaque échantillon est d'abord soumis aux conditions dites favorables, puis la sensibilité à l'humidité est analysée par une comparaison des comportements en conditions sèches et humides. Enfin l'échantillon est soumis à la condition système représentative du test de durabilité afin d'observer son comportement en condition « modèle ».

## 4.2. Résultats expérimentaux

### 4.2.1. Analyses *in situ*

#### 4.2.1.1. A l'échelle du système

L'évolution de la tension de pile au cours des deux tests est présentée sur la Figure 4-5 en recirculation (Figure 4-5-a) et en Ping-Pong (Figure 4-5-b). La perte de performance est progressive quel que soit le mode de fonctionnement. Les pics de tension visibles dans les deux cas correspondent à des arrêts du banc de test accidentels ou prévus pour les caractérisations. Au cours des 250 premières heures du test en Ping-Pong, un bug logiciel indépendant du mode de fonctionnement de la pile a provoqué des arrêts environ toutes les 50 heures.

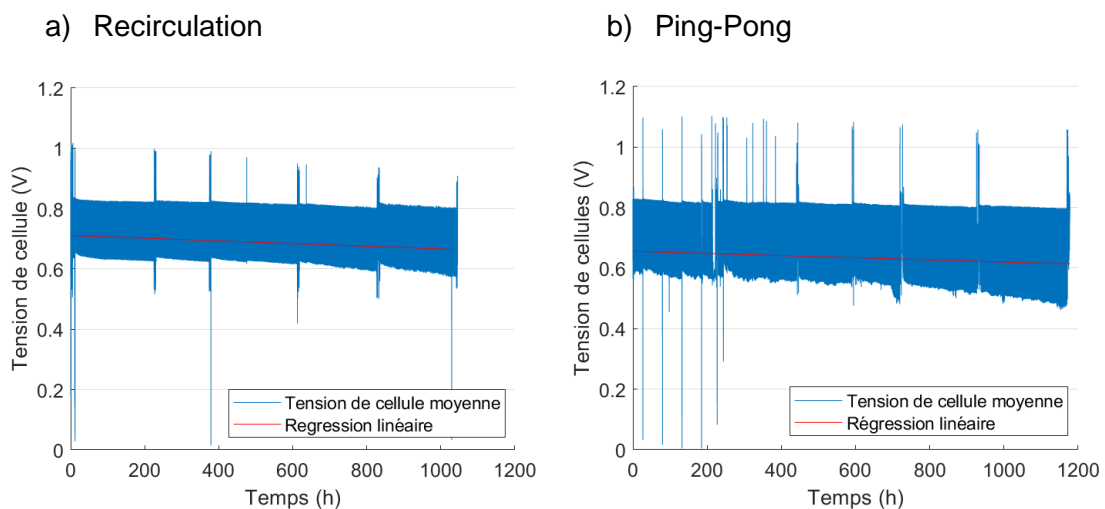


Figure 4-5 : Evolution de la tension de pile au cours du test de durabilité a) en recirculation et b) en Ping-Pong

Les performances globales des deux stacks ont été enregistrées en début et fin de test chacun sur un banc de caractérisation dans les conditions système soit 80°C, 1.3 bar, et en recirculation simulée avec SR=1.5/1.8 et HR=50/30% (anode/cathode).



Les courbes de polarisation de début et fin de test sont présentées sur la Figure 4-6. L'allure générale des courbes entre le début et la fin du test montre des performances similaires. En début de test, les deux courbes de polarisation, celle du stack recirculation de 8 cellules et celle du stack Ping-Pong de 70 cellules sont superposées. Même si un léger écart peut être observé à fort courant ( $> 0.5 \text{ A/cm}^2$ ) où un effet du transport de matière commence à s'installer sur la pile Ping-Pong, les performances obtenues dans les deux cas sont comparables. Ceci montre que les lots d'AME sont similaires, et que la configuration et la taille du stack n'a pas d'impact sur les performances initiales dans la gamme de fonctionnement visée (cycle  $< 0.42 \text{ A/cm}^2$ ).

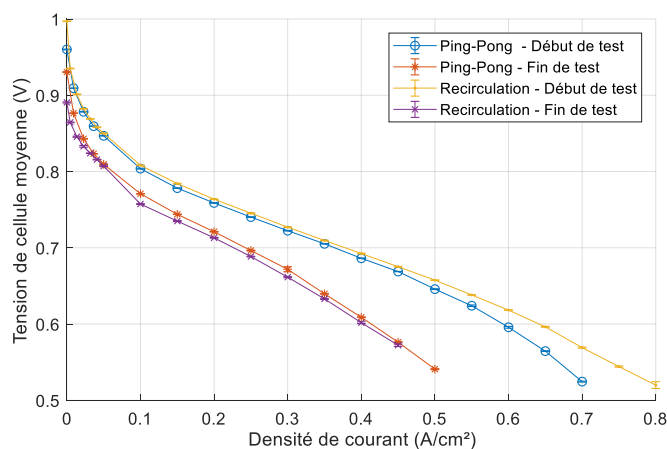


Figure 4-6 : Courbes de polarisation en conditions système ( $80^\circ\text{C}$ ,  $1.3 \text{ bar}$ ,  $SR=1.5/1.8$ ,  $HR$   $50/30\%$ ) et recirculation simulée des deux stacks testés en durabilité, en début de test et fin de test.

En fin de test, l'observation est identique. La baisse de performances globales est quasi similaire pour les deux configurations. A une densité de courant de  $0.42 \text{ A/cm}^2$ , la baisse de performance atteint  $90 \text{ mV}$  en recirculation et  $89 \text{ mV}$  en Ping-Pong. Toutefois, la baisse de tension en circuit ouvert est plus importante en recirculation qu'en Ping-Pong. Elle est inférieure à  $900 \text{ mV}$  en fin de test en recirculation alors qu'elle atteint  $930 \text{ mV}$  sur le stack Ping-Pong.

Malgré une baisse de performance a priori équivalente, il convient de se questionner sur les causes de cette baisse de performance. Le tracé de courbes de polarisation est en effet un outil de quantification de la perte de performance, mais il ne permet ni de comprendre ni de qualifier les dégradations subies par les cellules des deux piles.

Les sections suivantes présentent une analyse des deux piles à d'autres échelles pour une meilleure compréhension des phénomènes de dégradation.

### 4.2.1.2. A l'échelle du stack

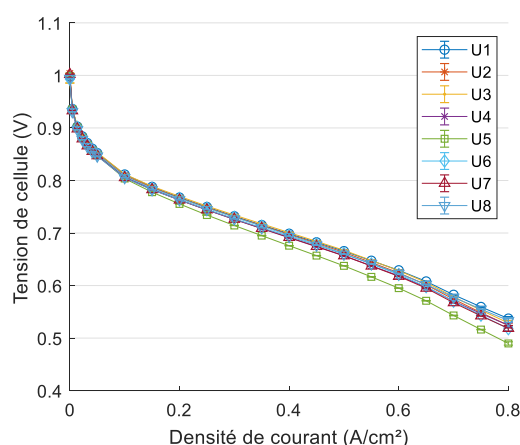
#### 4.2.1.2.1. Courbes de polarisation et taux de dégradation des cellules

La mesure des tensions de toutes les cellules de chaque pile permet de tracer les courbes de polarisation individuelles de chaque cellule. Ainsi, l'homogénéité des tensions de cellules peut être vérifiée ou non.

En début de vie, comme le montre la Figure 4-7, les tensions de cellule des deux stacks montrent des comportements similaires. Pendant le tracé des courbes de polarisation, l'écart-type maximal entre les tensions de cellules est inférieur à 8 mV en recirculation, et inférieur à 14 mV en Ping-Pong. La distribution des tensions dans les deux piles est homogène. En recirculation une cellule (n°5) est moins performante que les autres, c'est une cellule en contact avec la carte S++<sup>®</sup>. Sa mesure de tension tient compte à la fois de la cellule et de la résistance de la carte de mesure d'où sa valeur plus faible que les autres.

En fin de vie, comme le montre la Figure 4-8, des disparités apparaissent. L'écart type maximal entre les tensions de cellule atteint 50 mV pour la pile en recirculation et seulement 22 mV pour la pile en Ping-Pong. En recirculation, deux groupes de cellules se forment. Le premier groupe montre des tensions plus faibles qu'en début de test, avec un courant maximum plus faible (0.45 A/cm<sup>2</sup> au lieu de 0.8 A/cm<sup>2</sup>) mais des OCV restent supérieurs à 0.95 V. Pour le deuxième groupe en revanche, les performances sont moins bonnes que le premier car des OCV sont inférieurs à 0.85V.

a) Recirculation



b) Ping-Pong

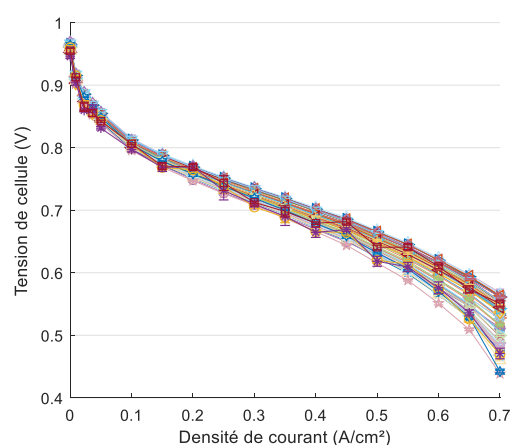


Figure 4-7 : Courbes de polarisation des cellules de chaque pile en début de vie en conditions de test de durabilité a) en recirculation et b) en Ping-Pong

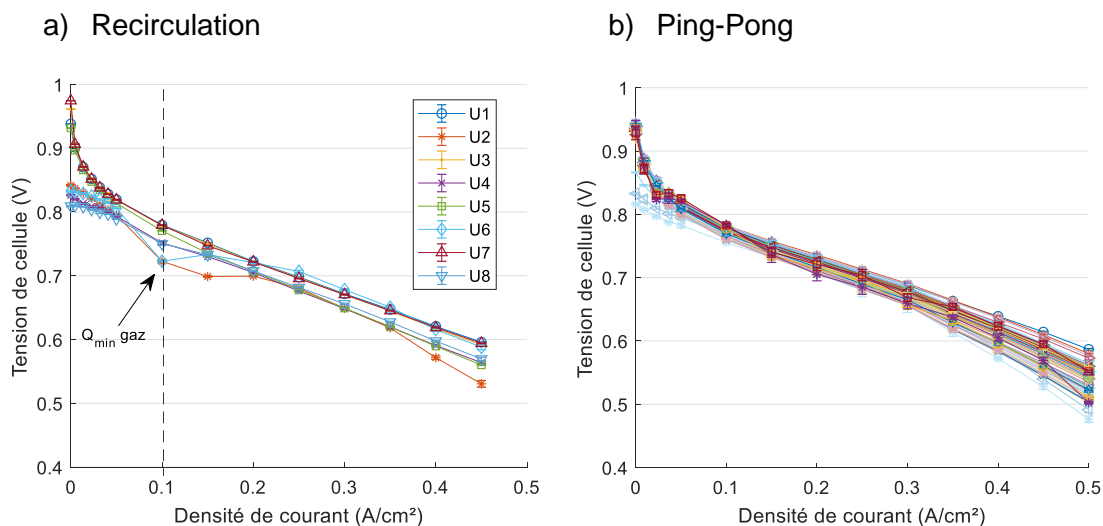


Figure 4-8 : Courbes de polarisation des cellules de chaque pile en fin de test en conditions de test de durabilité a) en recirculation avec le courant équivalent au débit de gaz minimum injecté dans la pile et b) en Ping-Pong

En Ping-Pong, la distribution reste homogène même en fin de vie sauf à très faible courant. Trois cellules ont des OCV inférieurs à 0.85 (les cellules n° 36, 41 et 55).

Les taux de dégradation ont aussi été calculés pour différents niveaux de courant, grâce aux plages de courant du cycle imposé (Figure 4-1). Ils correspondent à la pente de la régression linéaire tracée pour toutes les mesures de tensions de cellules collectées au cours du test à un même courant. En comparant les taux de dégradation entre cellules, les hétérogénéités de comportement entre les cellules au sein d'un même stack peuvent être observées.

La Figure 4-9 présente les taux de dégradation de chaque cellule du stack vieilli en recirculation à 0.42 A/cm<sup>2</sup> et 0.1 A/cm<sup>2</sup>. L'emplacement de la carte de mesure S++<sup>®</sup> est signalé. Le cas à 0.42 A/cm<sup>2</sup> correspond au plateau de courant maximal du cycle de sollicitation. Le taux de dégradation moyen est de 56  $\mu$ V/h avec une relative hétérogénéité entre cellules. Cette valeur est élevée mais cohérente avec les taux de dégradation obtenus avec ce design de plaque dans d'autres tests (cf. Projet européen « IMPALA<sup>1</sup> » Improve Pemfc with Advanced water management and gas diffusion Layers for Automotive application", numéro de projet : 303446, et [49]).

<sup>1</sup> <http://impala-project.eu/index.htm>

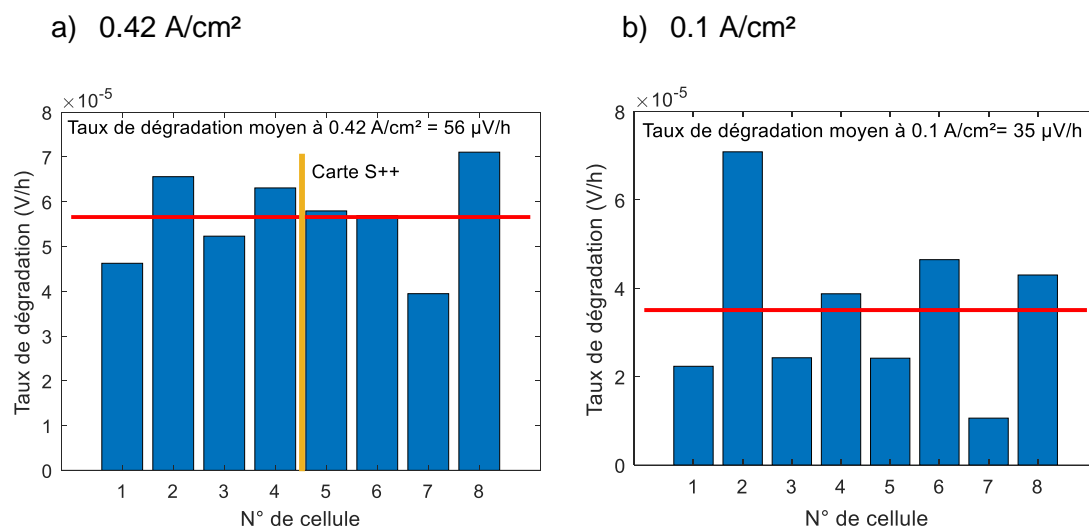


Figure 4-9 : Taux de dégradation par cellules du stack vieilli en recirculation et emplacement de la carte de mesure S++® a) à 0.42 A/cm<sup>2</sup> et b) à 0.1 A/cm<sup>2</sup>.

A plus faible courant (0.1 A/cm<sup>2</sup>), deux groupes de cellules se distinguent. Quatre d'entre elles, soit les cellules 2, 4, 6, et 8 ont des taux bien supérieurs à la moyenne calculée, soit 35 µV/h. La cellule 2 atteint même un maximum de 70 µV/h. Ce sont les cellules dont les OCV étaient très faibles sur les courbes de polarisation.

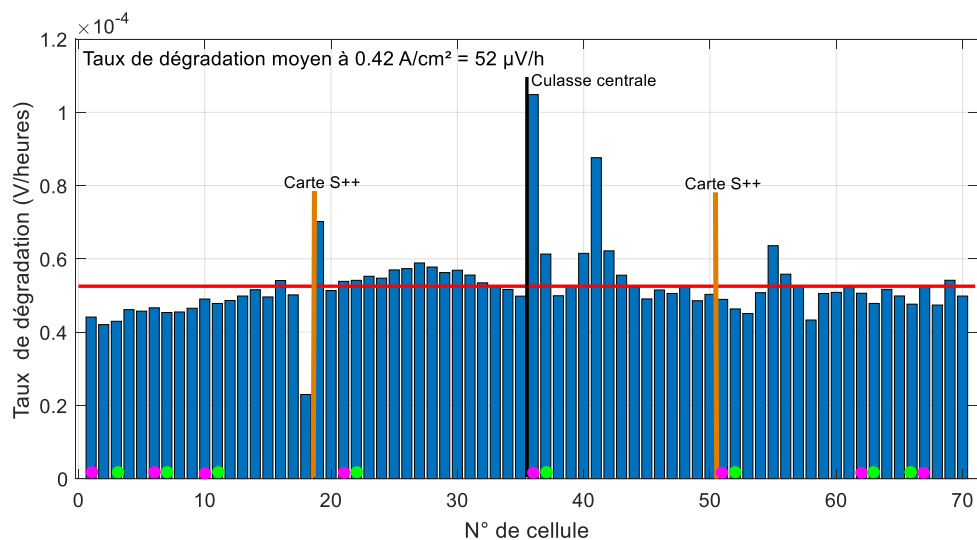
La Figure 4-10 montre les taux de dégradation obtenus pour le stack vieilli en Ping-Pong aux mêmes courants que la pile en recirculation. La Figure 4-10-a présente les taux de dégradation pour une densité de courant de 0.42 A/cm<sup>2</sup>. L'emplacement de la carte de mesure S++® est signalé ainsi que les cellules analysées au cours du fonctionnement. Celles marquées d'un point rose sont celles dont la surface active et la perméation ont été mesurées par voltampérométrie cyclique à 0 h, 500 h et 1000 h de fonctionnement et en vert celles dont seulement la surface active a été mesurée. Ces cellules ont déjà été étudiées en recirculation air (section 2.4.5) pour leur comportement singulier ou au contraire comme représentative de la moyenne du stack. La représentativité des cellules se vérifie sur les taux de dégradations mesurés. La moyenne est de 52 µV/h, ce qui est quasi similaire à celle mesurée en recirculation à la même densité de courant.

Les cellules semblent se dégrader de façon homogène à l'exception de quelques-unes : les 18, 19, 36, 41 et 55. Les cellules 18 et 19 peuvent être affectées par la présence de la carte de mesure S++®. Celle-ci induit une résistance supplémentaire qui impacte la mesure de tension de la cellule 19. La cellule 36 est en contact avec la culasse centrale, c'est une cellule particulière du point de vue de la conception du stack.

Son comportement a déjà été analysé dans le cadre de l'étude de la recirculation air. Elle est généralement plus froide que les autres et se noie plus facilement, ce qui peut expliquer son taux de dégradation très élevé.

A faible courant ( $0.1 \text{ A/cm}^2$ ), quelques cellules se distinguent par leurs taux de dégradation bien supérieurs à la moyenne de  $25 \mu\text{V/h}$ . Les cellules déjà identifiées à plus fort courant s'ajoutent aux deux autres repérées ici, les numéros 58 et 60.

a)  $0.42 \text{ A/cm}^2$



b)  $0.1 \text{ A/cm}^2$

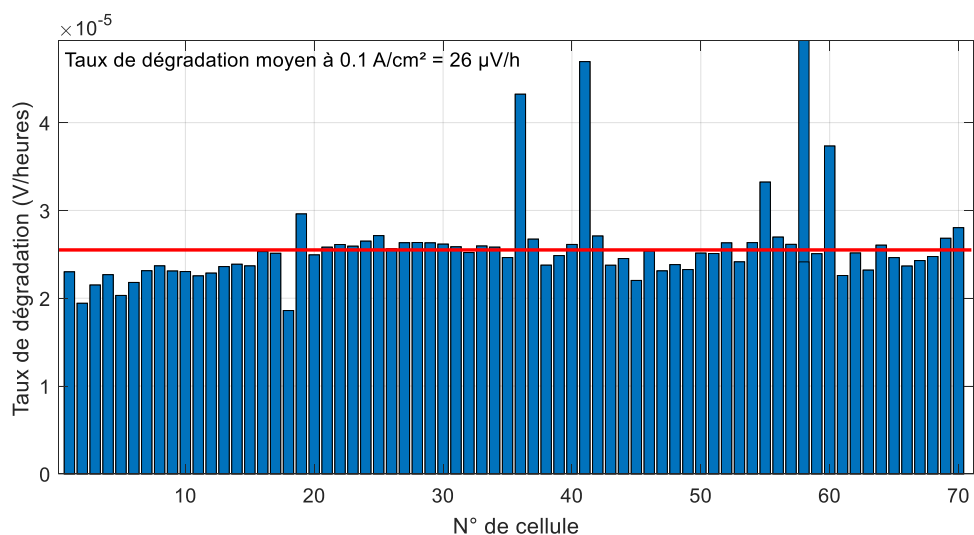


Figure 4-10 : Taux de dégradation par cellules du stack vieilli en Ping-Pong a) à  $0.42 \text{ A/cm}^2$ , et b) à  $0.1 \text{ A/cm}^2$ , emplacement des cartes S++<sup>®</sup>, de la culasse centrale et identification des cellules analysées en perméation et ECSA (points roses) et ECSA uniquement (points verts)

## 4.2.1.2.2. Mesure de courant de perméation

Les 8 cellules du stack vieilles en recirculation ont subi des mesures de courant de perméation toutes les 200 h pendant le test de durabilité. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-11-a. Le groupe de 4 cellules déjà repéré dans la section précédente (Cellules 2, 4, 6 et 8) ayant un OCV très faible en fin de fonctionnement et des taux de dégradation élevés à faible densité de courant présente également un fort courant de perméation à partir de 600 h de sollicitation.

La Figure 4-11-b présente les mêmes résultats pour le stack vieilli en Ping-Pong. Cette fois-ci les mesures n'ont été effectuées que toutes les 500 h. Seule la cellule 36 parmi les 8 sélectionnées montre un courant de perméation très fort dès 500 h de test. Elle a déjà été identifiée comme une cellule à la localisation problématique dans le stack. Pour les 7 autres cellules testées, le courant de perméation n'a pas évolué.

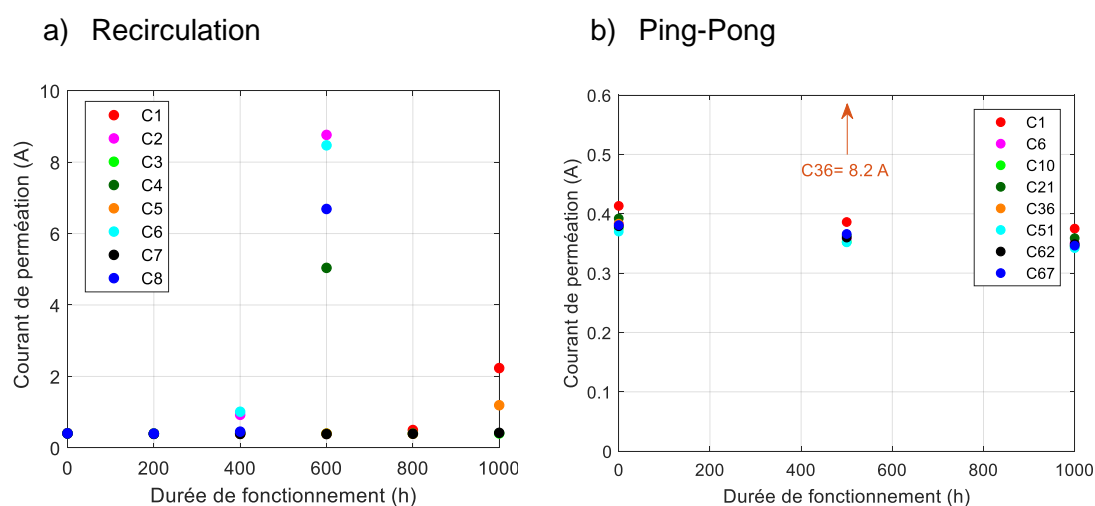


Figure 4-11 : Courants de perméation mesurés sur les stack vieillis pour 8 cellules choisies a) en Recirculation et b) en Ping-Pong

En complément, des voltampérométries cycliques ont été menées sur les mêmes cellules pendant le fonctionnement pour mesurer la surface électroactive de platine. La comparaison des facteurs de rugosité n'a montré qu'une baisse de l'ordre de 10% entre le début et la fin du test quelle que soit la pile ou la cellule testée. Cette seule mesure ne permet ni d'expliquer les pertes de performances globales ni les hétérogénéités de vieillissement observées sur les deux piles. Une série d'analyses à l'échelle locale a donc été mise en œuvre.

## 4.2.2. A l'échelle de la cellule

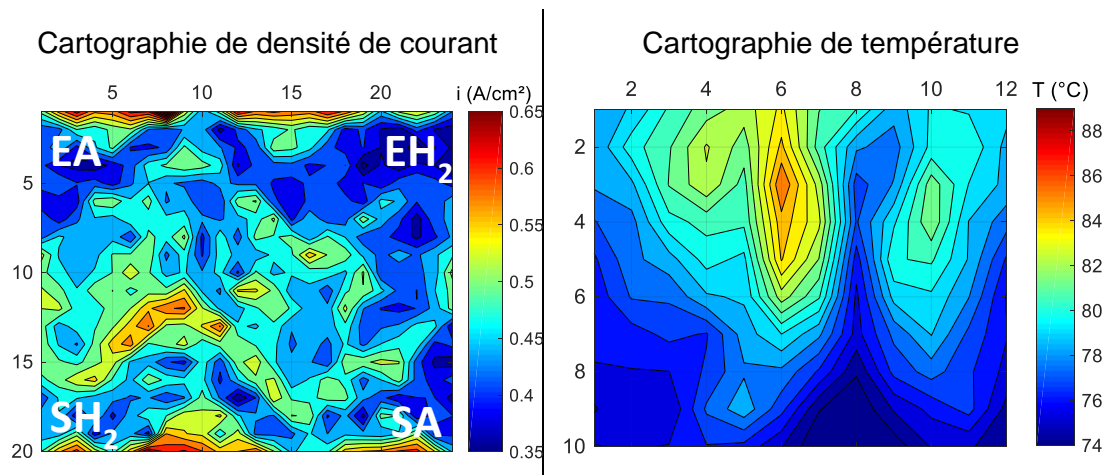
### 4.2.2.1. Cartographies de densité de courant et de température

Une mesure de répartition des densités de courant a été effectuée dans les 2 stacks pendant le vieillissement. Malheureusement sur le stack Ping-Pong, seule l'une des deux cartes de mesure a fonctionné durant le test, celle entre les cellules 18 et 19. Les cartographies présentées proviennent donc uniquement de cet instrument.

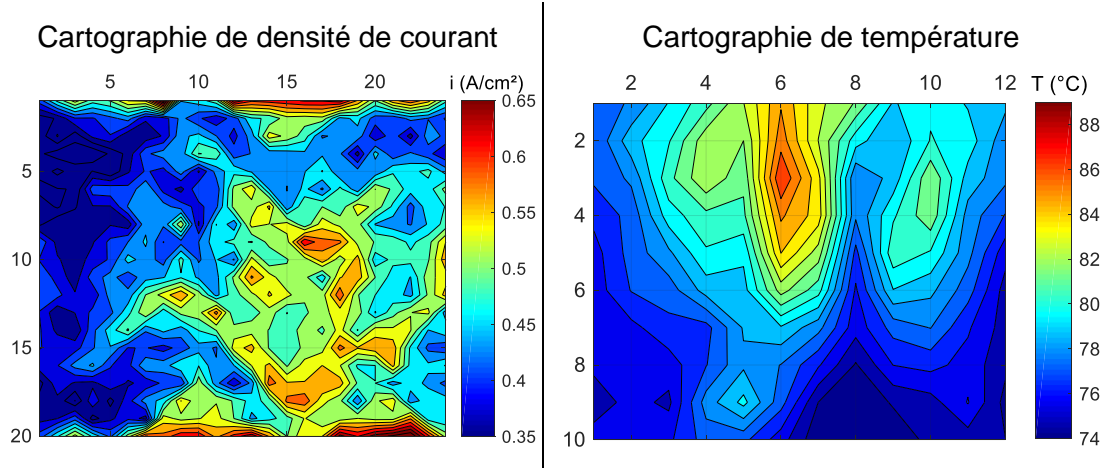
Au démarrage de chaque stack, plusieurs courbes de polarisation sont réalisées dans différentes conditions opératoires. La Figure 4-12 présente les cartographies de densité de courant et de température obtenues sur le stack Ping-Pong à 0.5 A/cm<sup>2</sup> pendant des courbes de polarisation en début de vie sur le banc de caractérisation. Deux conditions différentes sont présentées sur le banc de caractérisation (en recirculation simulée) et une dernière sur le banc système (en Ping-pong). Elles montrent des variations de répartition des densités de courant en fonction des conditions d'humidité et de température. Le but de ces analyses préliminaires est de montrer que le stack se comporte de manière équivalente sur le banc de caractérisation ou sur le banc système et que la stratégie de fonctionnement Ping-Pong n'exacerbe pas les défauts de gestion thermique du design des plaques bipolaires.

La Figure 4-12-a présente des cartographies réalisées sur le banc de caractérisation en recirculation simulée dans des conditions favorables pour le stack en termes d'humidité. Les conditions utilisées sont standards pour ce design de plaque, 80°C, 1.5 bar, SR=1.5/2, HR=50/50%. La répartition de densité de courant est plutôt homogène, avec une zone plus faible localisée en entrée hydrogène. Sur la cartographie de température, trois points chauds sont repérés. Ils sont typiques de ce design de plaques et ont déjà été analysés dans une étude précédente [131]. En effet, au sein de la plaque bipolaire, le débit de refroidissement n'est pas homogène. Le profil simulé de vitesse de l'eau met en évidence des points particuliers où la vitesse est très faible. En ces points, le refroidissement est donc inefficace, d'où l'augmentation de température locale jusqu'à 85.8°C.

a) Recirculation simulée, 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.5 bar, SR=1.5/2, HR=50/50%



b) Recirculation simulée à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.3 bar, SR=1.5/1.8, HR=50/30%



c) Ping-Pong à 0.5 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.3 bar, SR<sub>air</sub>=1.8, HR<sub>air</sub>=30% ± 2

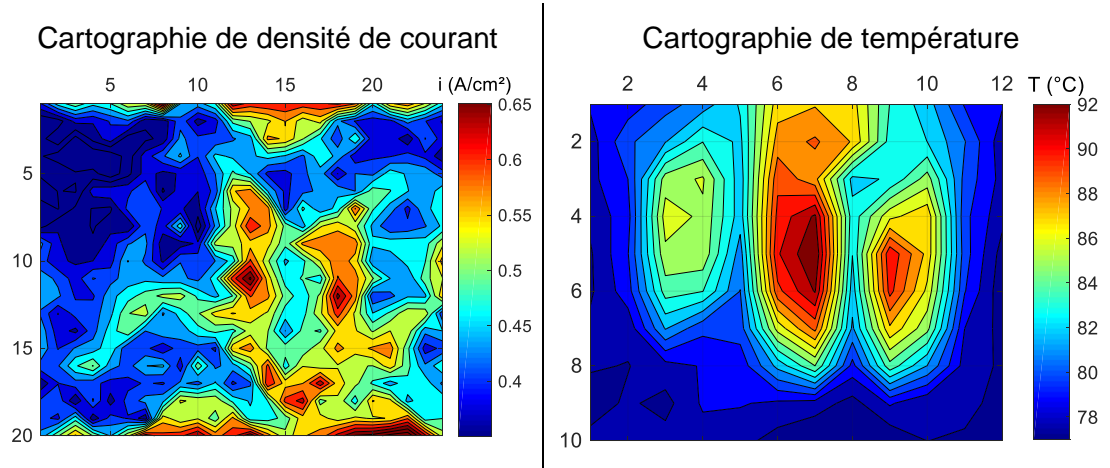


Figure 4-12 : Cartographies de densité de courant (à 0.5A/cm<sup>2</sup>) et de température en début de test du stack Ping-pong (70 cellules) dans 3 conditions, a) en recirculation simulée sur banc de caractérisation et en conditions favorables (80°C, 1.5 bar, SR=1.5/2, HR=50/50%), b) en recirculation simulée sur banc de caractérisation et en conditions de test de durabilité (80°C, 1.3 bar, SR=1.5/1.8, HR=50/30%) et c) sur le système en Ping-Pong dans les conditions de test de durabilité (80°C, 1.3 bar, SR<sub>air</sub>=1.8, HR<sub>air</sub>= 30 ± 2%)



La Figure 4-12-b montre des cartographies réalisées sur le même banc, en recirculation simulée mais dans des conditions plus sèches. Ce sont les conditions du test de durabilité : 80°C, 1.3 bar, SR=1.5/1.8, HR=50/30%. L'impact de la baisse d'humidité est clairement visible du côté de l'entrée d'air où le gaz est plus sec que dans les conditions précédentes. La zone impactée semble s'étendre jusqu'à la sortie hydrogène. En conséquence, la densité de courant augmente dans la zone la moins affectée par cette baisse d'humidité. Toutefois, ce comportement a peu d'incidence sur la thermique puisque la répartition de température reste sensiblement la même avec une augmentation d'un degré (85.8 à 86.8°C) du point le plus chaud.

La Figure 4-12-c montre des cartographies réalisées sur le banc système, en Ping-Pong dans les conditions du test de durabilité analogues à celles de la Figure 4-12-b. Seuls deux paramètres évoluent : la stœchiométrie de l'hydrogène qui est proche de 1 dans un fonctionnement Ping-Pong, et l'humidité relative à l'anode. Cette dernière est variable selon les cycles de purge à l'anode. Sur la cartographie de densité de courant, un comportement similaire à celui observé sur la Figure 4-12-b est retrouvé avec une sensibilité à l'assèchement en entrée d'air. Cependant la densité de courant se concentre à des niveaux plus importants dans les zones superposées aux points chauds où la température maximale est de 93°C.

Ceci est dû à la gestion thermique du banc système. Même si les débits de refroidissement sont équivalents (environ 0.20 L/min/cellule en système au lieu de 0.18 sur banc de caractérisation PACMOD) et les gradients thermiques similaires (5.5°C sur le système et 5.3°C sur le banc de caractérisation) les températures de régulation sont différentes. Sur le système, la mesure de température du fluide de refroidissement à la sortie de la pile est souvent gênée par des bulles d'air. Il en résulte une erreur sur la mesure de la température de sortie de pile notamment utilisée pour la régulation thermique. Cette erreur de mesure provoque un offset sur la température moyenne de régulation qui est proche de 83°C sur le système alors qu'elle est de 80°C sur le banc de caractérisation. Nécessairement, la température du point chaud est aussi plus haute (93°C au lieu de 85.8°C). Cette erreur de mesure a persisté pendant les 245 premières heures de fonctionnement. La répartition en température n'est donc pas causée par le Ping-Pong, puisque la répartition en densité de courant est similaire, mais plutôt par la gestion de la boucle thermique.

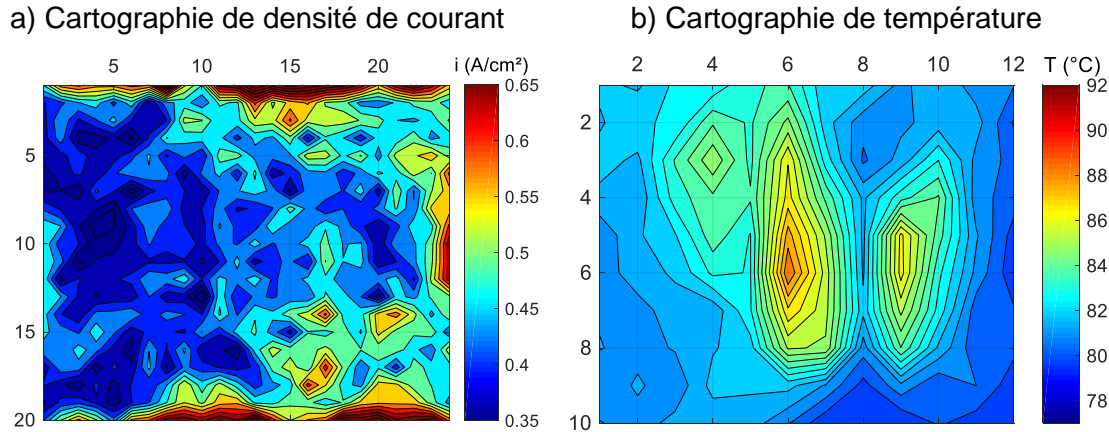


Figure 4-13 : Cartographies a) de densité de courant (à  $0.5 \text{ A/cm}^2$ ) et b) de température en début de test du stack recirculation (8 cellules) en conditions de test de durabilité  $80^\circ\text{C}$ ,  $1.3 \text{ bar}$ ,  $SR=1.5/1.8$ ,  $HR=50/30\%$

La Figure 4-13 présente une cartographie de courant et de température de la pile en recirculation à l'état initial dans les conditions du test de durabilité à  $0.5 \text{ A/cm}^2$ . La répartition des courants locaux semble mettre en évidence une sensibilité plus forte à l'assèchement que la pile de 70 cellules dans les mêmes conditions. La zone proche de l'entrée air présente des densités de courants faibles. En revanche, la thermique est mieux maîtrisée sur ce banc d'essai du fait d'un débit plus important. Le gradient thermique entrée/sortie du stack est de  $1.4^\circ\text{C}$  et un pic de température au point chaud de  $86^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2.2. Cartographies différentielles

Pour traiter un essai de longue durée, plusieurs méthodes de traitement des données S++<sup>®</sup> sont envisageables. La première méthode consiste à réaliser une cartographie de densité de courant différentielle. La méthodologie consiste à soustraire deux cartographies pour obtenir une image de la variation de la densité de courant entre deux instants. La méthode complète est détaillée en Annexe A. La Figure 4-14 présente les cartographies différentielles calculées entre la fin de test et le début du test pour les deux stacks testés. Elles sont calculées pour la densité de courant maximale du cycle soit  $0.42 \text{ A/cm}^2$  et dans les conditions du test de durabilité. Les cartographies de densité de courant utilisées pour ce traitement sont également présentées en Annexe A.

De manière générale, la cartographie différentielle obtenue en recirculation présente une répartition moins homogène que celle en Ping-Pong. L'évolution des densités de courant vers la sortie hydrogène montre une diminution maximale de  $0.13 \text{ A/cm}^2$  au cours du test et une augmentation de  $0.17 \text{ A/cm}^2$  proche de l'entrée hydrogène.

Cette évolution est moins marquée en Ping-Pong avec une diminution maximale de  $0.12 \text{ A/cm}^2$  sur le point chaud central et une augmentation de  $0.09 \text{ A/cm}^2$  en sortie air.

Il faut aussi noter que la zone qui fonctionne le moins bien (zone bleue) en fin de test en Ping-Pong est la zone qui fonctionne à la plus haute température. C'est la zone où est repéré le point chaud quelle que soit la stratégie fluïdique. Par ailleurs, pour les deux tests, les zones qui fonctionnent le moins en fin de test sont aussi localisées entre l'entrée et la sortie hydrogène où l'effet de l'assèchement était déjà visible en début de test comme mentionné dans la section précédente.

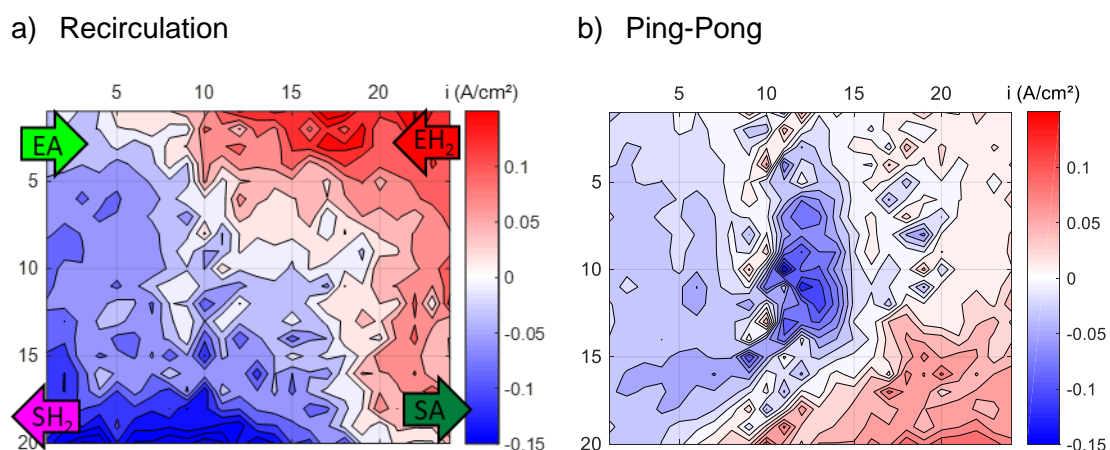


Figure 4-14 : Cartographies différentielles à  $0.42 \text{ A/cm}^2$  dans les conditions de test de durabilité calculées entre le début et la fin du test pour les deux architectures étudiées a) en recirculation et b) en Ping-Pong

Cette méthode permet déjà de constater des différences de comportement des deux piles. Cependant, elle permet de considérer uniquement l'état des distributions de courant en début et fin de vie de la pile à l'image des courbes de polarisation. Elles montrent une redistribution du courant après vieillissement mais elles ne prennent pas en compte la plupart des cartographies mesurées. Une autre méthode d'analyse permettant de tenir compte de toutes les cartographies enregistrées pendant le test pourrait compléter cette analyse.

### 4.2.2.3. Cartographie statistique

La seconde méthode de traitement des cartographies est basée sur une analyse statistique pendant toute la durée du vieillissement.

D'après les cartographies de densité de courant mesurées par le dispositif S++<sup>®</sup>, un traitement spécifique de celles réalisées à un courant donné dans les conditions de test permet de mettre en évidence les zones les moins performantes (valeur de densité de courant en dessous d'un seuil déterminé) et de les quantifier. La méthodologie du traitement des cartographies est présentée en Annexe A. Elle consiste à sélectionner sur chaque cartographie tous les segments dont la densité de courant est inférieure à un seuil déterminé par l'utilisateur. Une nouvelle matrice est ainsi constituée. Enfin, parmi toutes les cartographies, la fréquence où chaque segment se trouve en dessous du seuil fixé est calculée. Il en résulte une nouvelle cartographie. Etant donné le caractère subjectif de la sélection du critère de seuil de densité de courant, plusieurs cartographies sont présentées avec trois seuils différents.

La Figure 4-15 illustre les cartographies réalisées pour les deux piles à 0.42 A/cm<sup>2</sup>, pour trois différents seuils de densité de courant allant de 50 à 30% de la densité de courant nominale. Une distribution de la surface par tranche de 10% de la fréquence de dépassement est aussi présentée. En premier lieu, les cartographies montrent une similitude en entrée air. Les densités de courant de la zone proche de l'alimentation en air sont souvent inférieures au seuil de densité de courant fixé quelle que soit sa valeur. La fréquence de dépassement du seuil atteint souvent 90% dans les deux configurations fluidiques.

Le choix du seuil de densité de courant permet d'obtenir différentes cartographies. La comparaison de trois cartographies calculées à différents seuils peut montrer l'évolution des zones les plus impactées par la stratégie fluidique pendant le fonctionnement de la pile à un courant donné. La première, calculée pour un seuil de densité de courant de 0.21 A/cm<sup>2</sup>, est proche de la signature des cartographies brutes enregistrées. En recirculation, seule la zone entre l'entrée hydrogène et la sortie air semble performante dans la majeure partie des cartographies. Ce sont les zones en entrée air, sortie hydrogène et au milieu qui sont identifiées comme ayant un mauvais fonctionnement pendant la majeure partie du test. Elles atteignent des fréquences de dépassement de seuil supérieures à 90%. En revanche, en Ping-Pong, la distribution des zones performantes est centrée sur les points chauds et la sortie air.

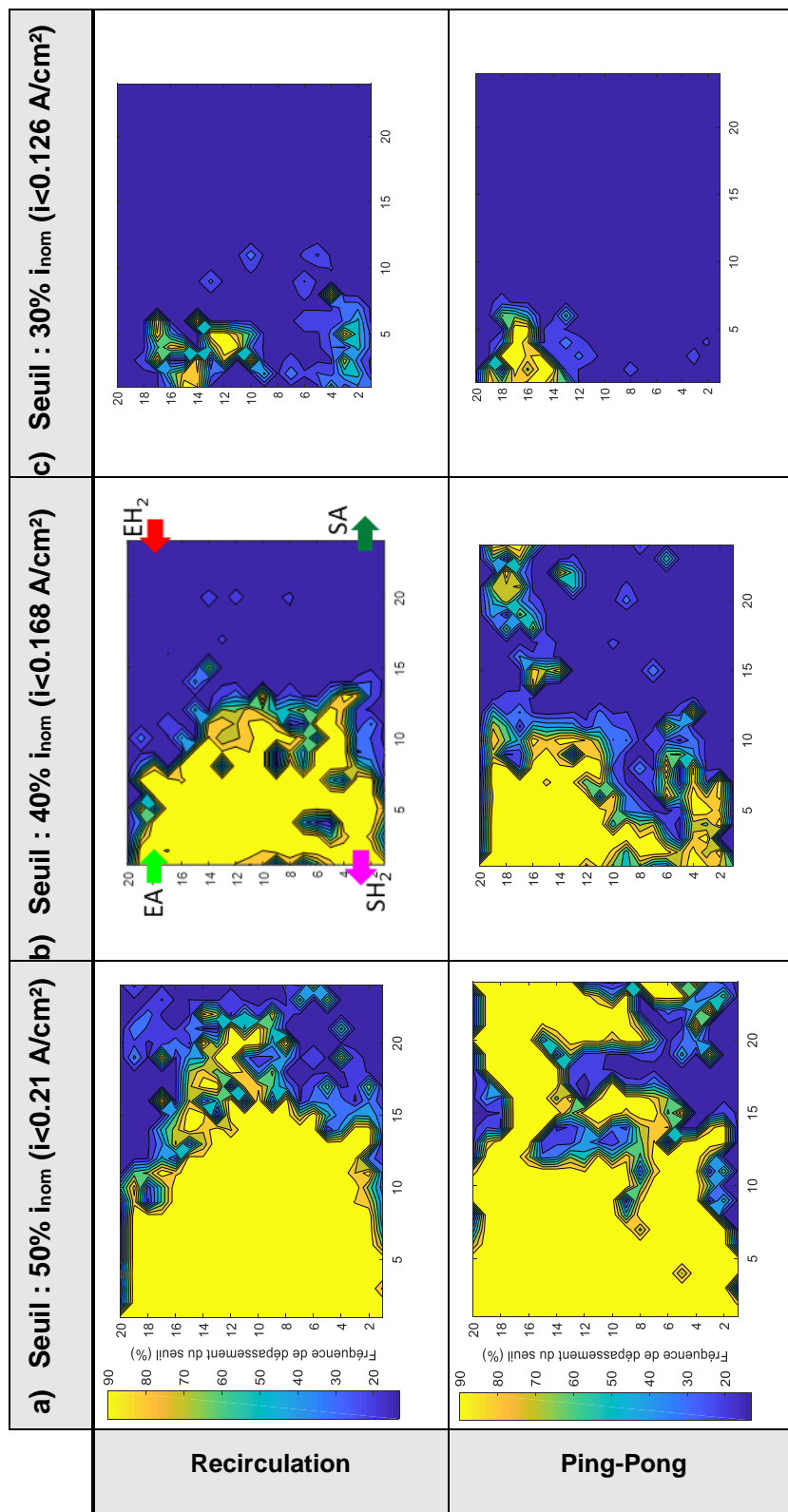


Figure 4-15 : Cartographies des fréquences de dépassement de seuil de densité de courant (en % des cartographies analysées) réalisées en conditions de test de durabilité à 0.42 A/cm<sup>2</sup> mettant en évidence les segments les moins performants dont la densité de courant est inférieure à a) 0.21 A/cm<sup>2</sup>, b) 0.168 A/cm<sup>2</sup>, et c) 0.126 A/cm<sup>2</sup> en Recirculation et en Ping-Pong

A un seuil de  $0.168 \text{ A/cm}^2$ , soit 40% de la valeur nominale, en recirculation, la zone la moins performante (fréquences  $> 90\%$ ) s'étend sur toute la zone en entrée air en englobant la sortie hydrogène. En Ping-Pong, la zone à 90% est moins étendue comme le montre le graphique de distribution des surfaces, seuls  $44 \text{ cm}^2$  sont touchés alors qu'en recirculation la zone la moins performante représente  $60 \text{ cm}^2$ . En revanche, l'entrée et la sortie hydrogène sont affectées. Les fréquences sont plus faibles en Ping-Pong qu'en recirculation en sortie hydrogène, mais elles augmentent en entrée hydrogène.

En recirculation, le seuil le plus faible à 30% ( $i < 0.126 \text{ A/cm}^2$ ) montre que l'entrée air est la zone la plus faible en fonctionnement dans la plupart des cartographies avec quelques segments qui atteignent des fréquences au-delà de 90%. La sortie hydrogène atteint des fréquences inférieures à 50%. En Ping-Pong, seule l'entrée air est touchée, ce qui indique que la sortie hydrogène est préservée par le brassage fluide anodique.

### 4.2.3. Analyses ex-situ post mortem, recherche des mécanismes locaux de dégradation

#### 4.2.3.1. Mesures de perméation $\text{H}_2$ par caméra infrarouge

Pour vérifier la présence ou localiser les trous dans les membranes de certains AMEs, toutes les cellules du stack vieilli en recirculation ainsi que la majorité des cellules du stack vieilli en Ping-Pong sont testées par thermographie infrarouge. Les résultats sont récapitulés sur la Figure 4-16.

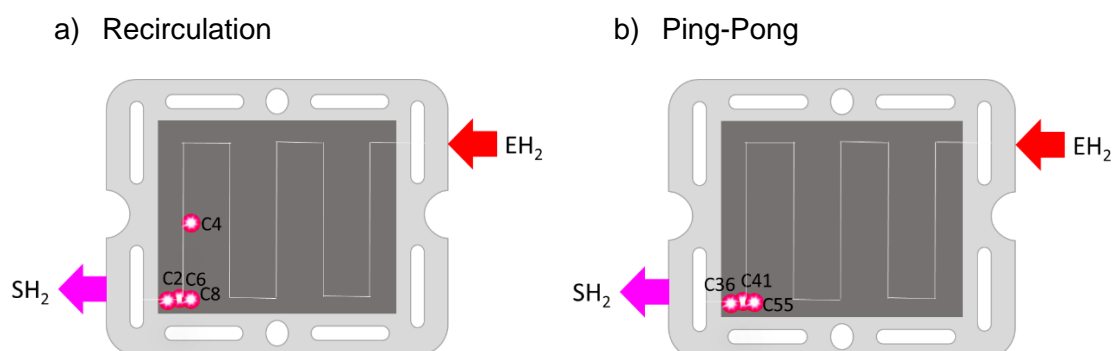


Figure 4-16 : Récapitulatif de la localisation des trous dans les AMEs réalisé à la caméra infrarouge sur a) le stack vieilli en recirculation, b) le stack vieilli en Ping-Pong

En recirculation, les 4 cellules problématiques identifiées par les taux de dégradation et les forts courants de perméation sont toutes percées dans la zone proche de la sortie hydrogène. Les trous des cellules 2, 6 et 8 sont très proches du collecteur de sortie, alors que le trou de la cellule 4 est au centre de la dernière passe d'hydrogène.

Au total, 4 AME sur 8 du stack vieilli en recirculation sont percés alors que seulement 3 sur 70 sont percés (parmi 35 caractérisés) sur le stack vieilli en Ping-Pong. La localisation des trous est proche du collecteur de sortie hydrogène dans tous les cas, excepté pour 1 AME de la pile recirculation (n°4).

#### 4.2.3.2. Observation des plaques bipolaires

L'aspect de certaines plaques bipolaires a évolué entre le début et la fin du test. La Figure 4-17 présente les faces anode et cathode des deux plaques bipolaires en contact avec l'AME n°36 qui s'est percé. Elle montre une perte du revêtement carboné dans des zones spécifiques. La zone affectée est sur la face anodique en sortie hydrogène, où les trous ont été localisés. Tandis que sur la face cathode, une perte de revêtement est observée sur une surface plus faible et sur la zone face à la sortie hydrogène.

De plus, des traces de corrosion ont été relevées sur les plaques bipolaires comme le montre la Figure 4-17. Des traces de dépôt de produits de corrosion ont été identifiées sur la dernière moitié du circuit d'hydrogène sur la face anode comme sur la face cathode. Ces indices marquent la présence d'eau liquide qui a été acheminée dans cette zone et s'est évaporée, déposant ainsi les produits de corrosion.

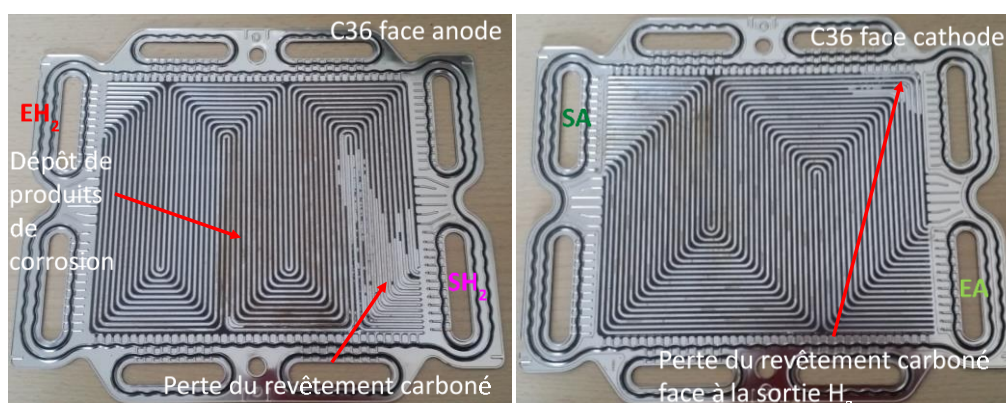


Figure 4-17 : Photo d'une plaque bipolaire placée face à un AME percé et montrant des traces de corrosion en sortie hydrogène

Les autres AME percés des deux piles ont montré des marques similaires dans les mêmes zones. D'autres plaques sont présentées en Annexe B.

Tableau 4-4 : Récapitulatif des observations provenant des analyses in situ et ex-situ à l'échelle du système, du stack et des cellules

	Recirculation	Ping-Pong
<b>Analyses in-situ</b>		
$\tau_{deg}$ sur tensions de cellules pendant le test à 0.42 A/cm <sup>2</sup>	56 $\mu$ V/h	52 $\mu$ V/h
<b>Courbes de polarisation individuelles des cellules</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 2 groupes de cellules distincts</li> <li>- 4 cellules avec des OCV &lt; 0.85 V</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Homogène</li> <li>- 4 à 5 cellules plus faibles avec OCV &lt; 0.85 V</li> </ul>
<b>Cartographies S++® Conditions système</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Visualisation de l'effet asséchant en EA jusqu'en SH<sub>2</sub></li> <li>- Possible noyage SH<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Visualisation de l'effet asséchant en EA</li> <li>- Fonctionnement homogène entre EH<sub>2</sub> et SH<sub>2</sub></li> </ul>
<b>Cartographies différentielles Conditions système</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Très faibles densités de courant en EA, SH<sub>2</sub>, MC et MF</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faibles densités de courant en EA, SH<sub>2</sub></li> <li>- Très faibles densités de courant MC</li> </ul>
<b>Cartographies statistiques Conditions système</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fonctionnement très faible en EA, SH<sub>2</sub></li> <li>- Fonctionnement faible en zones MC et MF</li> <li>- Fonctionnement concentré sur les zones EH<sub>2</sub> et SA.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Fonctionnement très faible en EA</li> <li>- Fonctionnement plus faible en EH<sub>2</sub> (distribution de sa contribution par l'alternance des flux avec SH<sub>2</sub>)</li> <li>- Fonctionnement concentré (ou mieux réparti) sur les zones du milieu et SA.</li> </ul>
<b>Analyses ex-situ</b>		
<b>Détection des trous dans les membranes par infrarouge</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 3 cellules percées en SH<sub>2</sub></li> <li>- 1 cellule percée entre EA et SH<sub>2</sub> (C4)</li> <li>- Cellules percées parmi celles à faibles OCV</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 3 cellules percées en SH<sub>2</sub> (parmi les cellules à faibles OCV)</li> </ul>
<b>Observations des plaques bipolaires autour des AMEs percés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Corrosion du revêtement carboné de la plaque bipolaire en SH<sub>2</sub> face cathode</li> <li>- Dépôts de produits de corrosion (an/cat) principalement au milieu, en SA et SH<sub>2</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Corrosion du revêtement carboné en SH<sub>2</sub> face anode (important) et face cathode (plus faible)</li> <li>- Dépôts de produits de corrosion (an/cat) principalement au milieu, en SA et SH<sub>2</sub></li> </ul>



### 4.2.3.3. Analyse des modifications locales

Dans cette section, une analyse de certains AMEs en cellule différentielle est proposée. Elle permet de mettre en évidence des différences de performances selon les zones des AMEs testés et d'identifier/quantifier les dégradations locales. Les deux stacks présentent des vieillissements d'AMEs qui peuvent se classer en deux catégories. Chacune sera considérée dans cette partie. Une première répertorie les AMEs dont les taux de dégradations sont proches de la moyenne calculée sur le stack (cf. Figure 4-9 et Figure 4-10). Ces AMEs sont dits au fonctionnement « nominal ». La seconde répertorie les AMEs dont les performances se sont dégradées plus rapidement. La Figure 4-18 montre les courbes de polarisation en conditions de test des cellules sélectionnées pour les analyses locales comparées à la tension de cellule moyenne.

En recirculation, pour la cellule n°3, un vieillissement nominal est considéré. Elle a été analysée en électrochimie. L'AME n°5 montre aussi un vieillissement nominal, il a été examiné au MEB. Pour rappel, sa tension légèrement plus faible est justifiée par la présence de la carte de mesure des densités de courant. Par contre, l'AME n°6 présente un OCV plus faible et est percée. Elle sera traitée parmi les AMEs les plus dégradés. Le même raisonnement est appliqué en Ping-Pong. Les AMEs n°21, 22 et 62 ont le même comportement que la moyenne, caractérisé comme nominal. Les n° 21 et 62 ont été caractérisés en électrochimie et le n° 22 au MEB. L'AME n°41 montre une tension plus faible que la moyenne et un OCV faible. Il est percé. Il sera traité parmi les AMEs les plus dégradés.

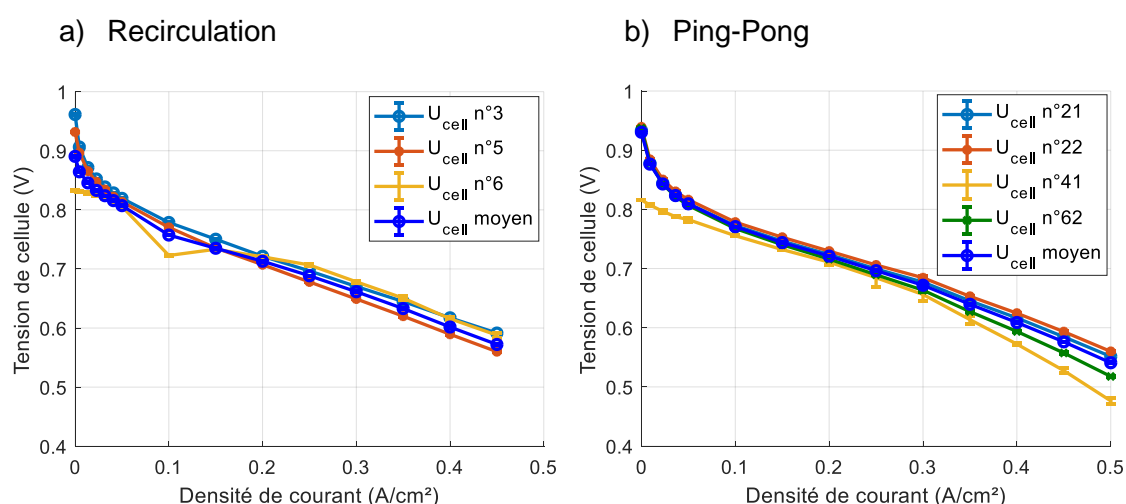


Figure 4-18 : Courbes de polarisation en conditions de test des cellules analysées localement post mortem après 1000h de fonctionnement a) en recirculation les cellules n°3, et 6 analysées en électrochimie et n°5 au MEB b) en Ping-Pong, cellules n°21, 41, 62 analysées en électrochimie et n°22 au MEB

## 4.2.3.3.1. AME au vieillissement « nominal »

Les courbes de polarisation obtenues en conditions favorables et humides (en cellules différentielles, conditions du Tableau 4-3) sur deux AMEs au vieillissement nominal sont présentés sur la Figure 4-19. La Figure 4-19-a illustre celles des 6 zones découpées au sein d'un même AME vieilli en recirculation, et de façon analogue la Figure 4-19-b présente un AME vieilli en Ping-Pong.

En recirculation, deux zones correspondant aux zones milieux s'éloignent légèrement de l'échantillon de référence avec un écart enregistré de 31 mV à 2.5 A (1.38 A/cm<sup>2</sup>).

En Ping-Pong, la distribution des courbes de polarisation est plus large qu'en recirculation. A 2.5 A, l'écart maximal avec l'échantillon de référence est mesuré pour la sortie air et l'entrée air. Il est de 80 mV, soit 2.5 fois plus que la zone la plus dégradée en recirculation. En Ping-Pong, le classement suivant est établi selon les performances à 2.5 A des différentes zones : Référence > EH<sub>2</sub> > SH<sub>2</sub> > MF > MC > EA > SA. Alors qu'en recirculation il est le suivant : Référence ≈ EH<sub>2</sub> ≈ SH<sub>2</sub> ≈ SA > EA > MF > MC. Une différence de comportement entre le Ping-Pong et la recirculation est d'ores et déjà visible à l'échelle locale. Les zones aux extrémités du circuit air sont moins performantes en Ping-Pong qu'en recirculation.

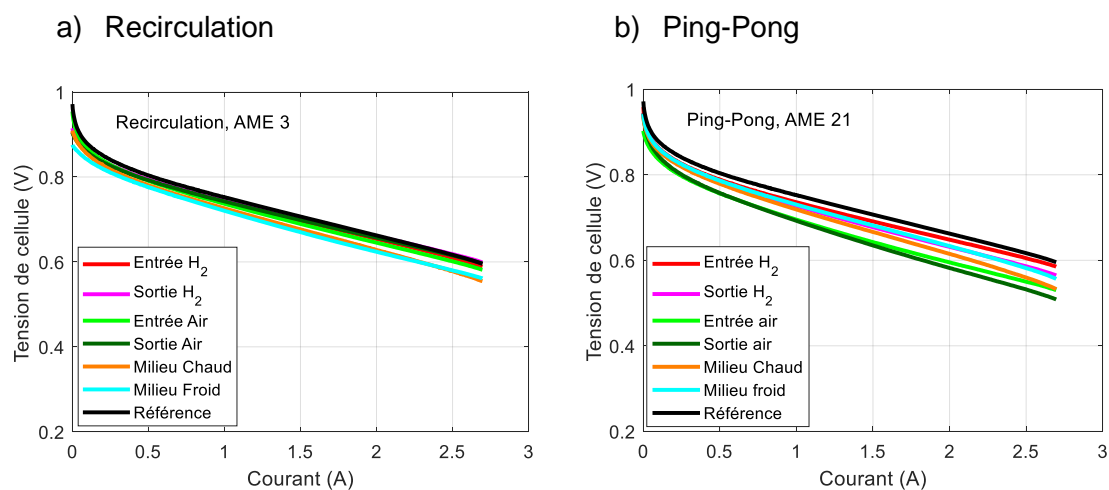


Figure 4-19 : Caractérisations électrochimiques locales en conditions favorables (80°C, 1.5 bar, 80% HR) de deux AMEs a) en recirculation et b) en Ping-Pong

Des courbes de polarisation ont aussi été tracées dans des conditions plus humides : 60°C, 1.5 bar et 80% HR. Elles sont présentées pour les deux configurations sur la Figure 4-20. De la même façon qu'en conditions favorables, les performances en recirculation diffèrent très peu de celles enregistrées pour l'échantillon de référence. La zone dont les performances sont les moins bonnes est le milieu chaud avec une chute de tension de 50 mV à 2.5 A par rapport à la référence. Le classement des zones reste inchangé par rapport aux conditions favorables.

En Ping-Pong par contre, trois zones sont particulièrement affectées par les conditions humides. Le milieu chaud est la zone qui enregistre les plus mauvaises performances avec une chute de tension de 177 mV à 2.5 A par rapport à l'échantillon de référence. La suivante est le milieu froid avec une chute de 100 mV et enfin l'entrée H<sub>2</sub> avec une chute de 56 mV. La sortie hydrogène n'a pas pu être mesurée sur cet AME, mais sur un autre AME au comportement similaire (n°62), elle a obtenu les mêmes performances que l'entrée H<sub>2</sub>. La figure est présentée en Annexe C. L'entrée et la sortie air n'ont pas de perte de performance significative dans ces conditions. Un nouveau classement des zones à 2.5 A peut être mis en place en Ping-Pong : Référence > EA ≈ SA > EH<sub>2</sub> ≈ SH<sub>2</sub> > MF > MC

Dans les conditions humides en Ping-Pong, une inversion des comportements des zones du milieu et de celles aux extrémités du circuit air est observée. L'entrée et la sortie air sont bien plus performantes en conditions humides qu'en conditions favorables et leurs performances sont mêmes proches de la référence. En revanche, les zones du milieu voient leurs performances diminuer drastiquement en présence d'eau.

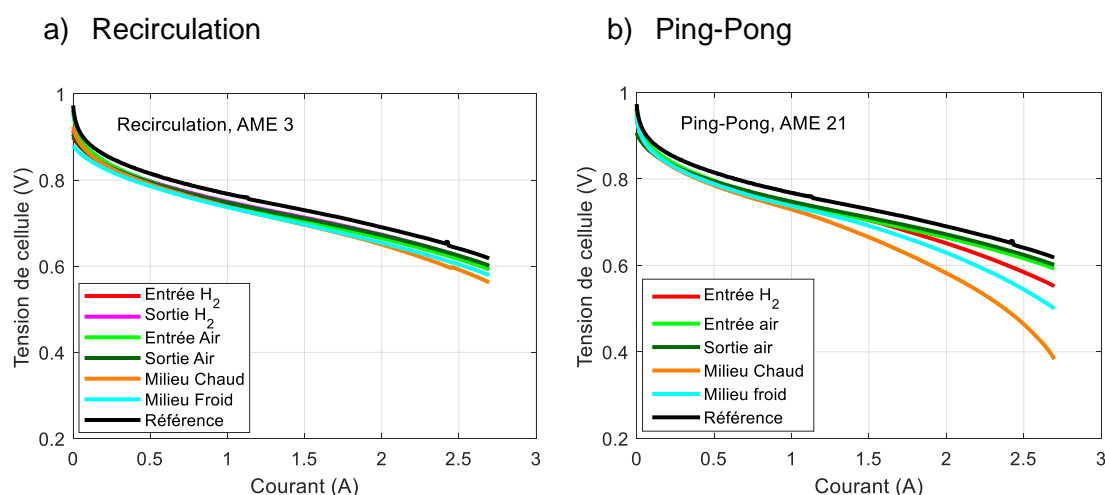


Figure 4-20 : Caractérisations électrochimiques locales en conditions humides (60°C, 1.5 bar, 80% HR) de deux AME vieillies nominalement a) en recirculation et b) en Ping-Pong

Les surfaces électroactives de platine ont été mesurées à l'anode et à la cathode pour chacune des 6 zones découpées. Seuls les voltampérogrammes des cathodes sont présentés sur la Figure 4-21 pour les mêmes AMEs que la Figure 4-19 car elles sont généralement plus affectées par les mécanismes de dégradation.

En recirculation (Figure 4-21-a) la diminution de la surface de catalyseur est peu marquée. L'intégrale  $Q_{des}$  ne semble pas très différente de la référence pour les échantillons vieillis. Elle sera analysée plus finement grâce au calcul des facteurs de rugosité. De même, le grossissement des particules n'est pas évident. L'apparition de deux pics distincts à 0.1 V (phase (110) du Pt) et 0.25 V (phase (100) du Pt) est visible pour le milieu froid, la sortie air et l'entrée d'hydrogène. Il faut noter que ces AMEs sont constitués d'un alliage de platine/cobalt qui masque à l'état neuf ces deux pics. Les pics relevés en voltampérométrie sur des électrodes en Pt<sub>3</sub>Co/C évoluent en effet vers des profils plus proches du Pt/C attribué à la modification de la composition en surface. L'évolution des voltampérogrammes est cohérente avec la littérature [132].

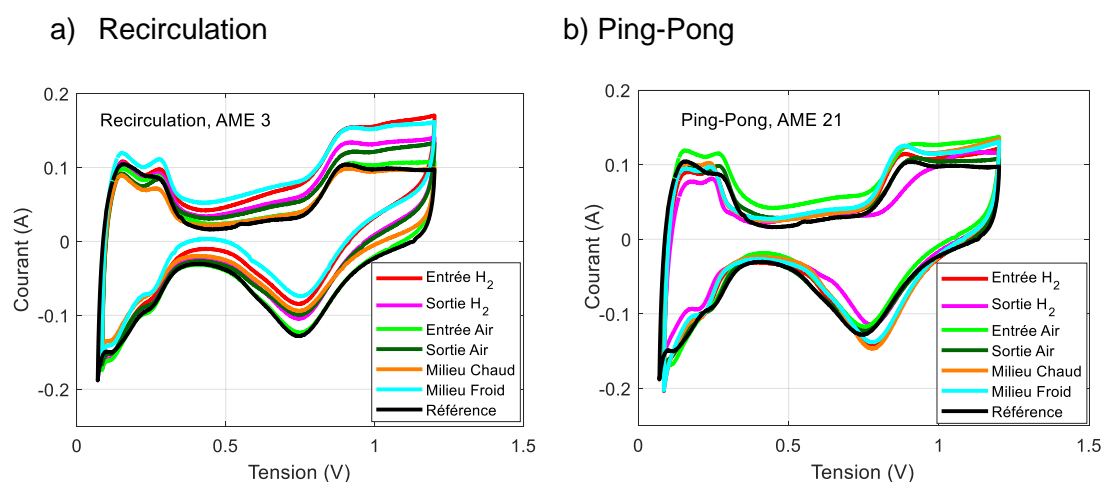


Figure 4-21 : Voltampérogrammes enregistrés pour mesurer la surface électroactive de platine des cathodes sur les 6 zones découpées de a) l'AME n°3 vieilli en recirculation et b) l'AME n°21 vieilli en Ping-Pong

En Ping-Pong (Figure 4-21-b), la perte de surface active la plus flagrante est visible pour la sortie hydrogène. De même, le grossissement des particules s'observe par l'apparition des deux pics distincts liés à la désorption de l'hydrogène à des potentiels de 0.1 et 0.25 V. Ils sont accompagnés d'un déplacement du pic de réduction des oxydes de Pt autour de 0.75 V pour l'échantillon de référence et qui se déplace pour les 3 zones MC, MF, SH<sub>2</sub> de 0.74 V à 0.79 V. Ce déplacement à plus haut potentiel est également une signature du grossissement des nanoparticules [133].

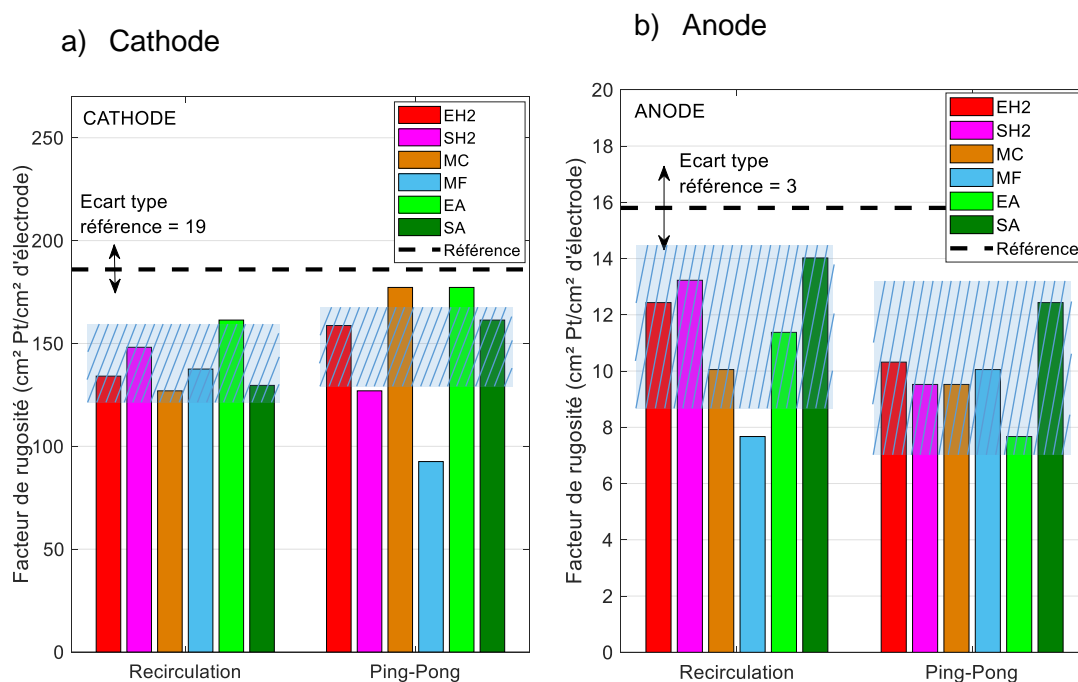


Figure 4-22 : Facteurs de rugosité calculés à partir des mesures de surfaces actives de chaque zone prélevée sur les deux stacks vieillis en recirculation ou en Ping-Pong à 25°C a) à la cathode et b) à l'anode sur des AMEs « sains », le facteur de rugosité moyen de chaque échantillon est symbolisé avec l'écart type par un rectangle hachuré

Les facteurs de rugosité (en considérant la charge surfacique de 210  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  Pt) ont été calculés pour les deux AMEs vieillis, à la cathode et à l'anode. La Figure 4-22 présente les résultats obtenus. Des mesures de rugosité ont été effectuées en amont sur trois échantillons de référence et un écart type de 19  $\text{cm}^2$  Pt/ $\text{cm}^2$  d'électrode a été obtenu à la cathode pour une valeur moyenne de 186 symbolisée par une ligne pointillée. A l'anode la moyenne est de 15.8 et l'écart-type est de 3.

A la cathode et en recirculation, les différences entre les zones sont peu significatives. En Ping-Pong, deux zones ont des facteurs de rugosités très faibles en comparaison de l'échantillon de référence : la sortie H<sub>2</sub> et le milieu froid. A l'anode, en recirculation, une zone a son facteur de rugosité plus faible que les autres zones : le milieu froid. En Ping-Pong, la répartition est plutôt homogène, plus faible au global que la recirculation.

Au regard de ces résultats, il semble bon de rappeler que les surfaces actives mesurées sont l'image de particules de platine accessibles aux protons et aux électrons (point double) uniquement. Or, en fonctionnement, seules les particules en contact à la fois avec les protons, les électrons et les gaz sont électroactives (point triple). Il est donc très probable que les surfaces mesurées soient surestimées et que la structure des électrodes ait évolué.

## 4.2.3.3.2. AME vieillies les plus dégradés

Comme déjà mis en évidence dans la section 4.2.1.2.1, un vieillissement hétérogène est observé au sein du stack recirculation dû à des défauts de fonctionnement dans la moitié des cellules. En Ping-Pong, quelques cellules seulement présentent des comportements indiquant un défaut de fonctionnement. Les trous dans les membranes déjà mis en évidence via la caméra infrarouge en plus des marques de corrosion sur les plaques bipolaires suggèrent un noyage de longue durée ou plusieurs épisodes répétés. Les AMEs présentant de telles caractéristiques ont été analysés dans cette partie.

La Figure 4-23 présente les courbes de polarisation réalisées dans les conditions favorables sur deux AMEs présentant des défauts de fonctionnement (percés).

La Figure 4-23-a illustre celles du stack recirculation. Deux zones se démarquent des autres et de l'échantillon neuf. Leurs performances sont très faibles. Elles atteignent un courant maximal de 0.4 A pour la zone en sortie hydrogène, la plus dégradée, et 1.4 A pour l'entrée air alors que toutes les autres zones ne montrent que très peu d'évolution par rapport à l'échantillon neuf. Les zones en EA et SH<sub>2</sub> ne présentaient pas de perte de performances sur l'AME sain.

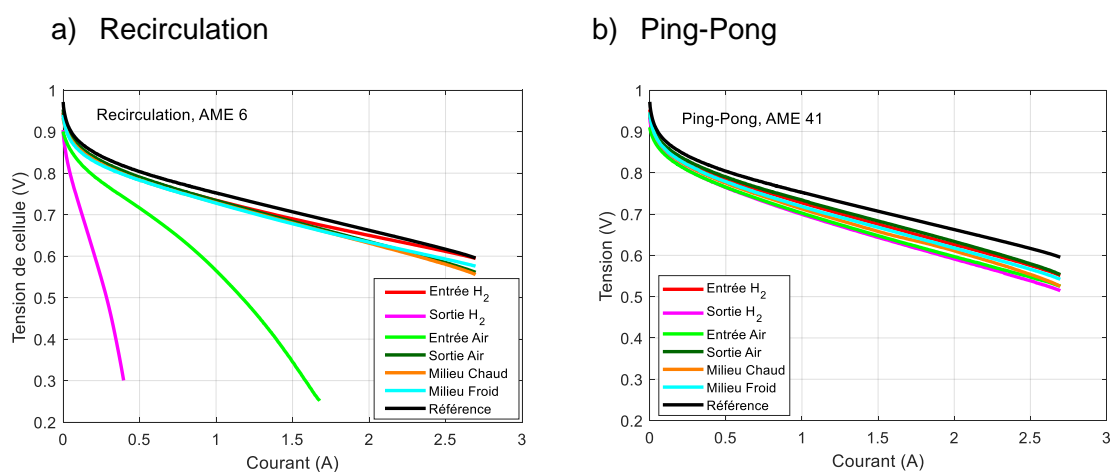


Figure 4-23 : Caractérisation électrochimiques locales en conditions favorables (80°C, 1.5 bar, 80% HR) de deux AMEs présentant des défauts de fonctionnement a) en recirculation et b) en Ping-Pong

La Figure 4-23-b présente les courbes de polarisation réalisées sur un AME du stack vieilli en Ping-Pong. Contrairement à l'AME vieilli en recirculation, l'observation des courbes de polarisation ne montre aucune zone semblant très dégradée.

Les zones légèrement moins performantes sont toutefois similaires même si les écarts sont peu significatifs : la sortie hydrogène et l'entrée air, avec des chutes de tension à 2.5 A par rapport à l'échantillon de référence de 78 mV et 63 mV, respectivement. La zone la moins impactée est la sortie air avec une chute dans les mêmes conditions de 37 mV. Deux classements des performances peuvent être établis : en recirculation :

Réf. >  $EH_2 \approx SA \approx MF \approx MC \gg EA \gg SH_2$ , et en Ping-Pong où toutes les zones sont peu dégradées Réf. >  $SA \approx EH_2 \approx MF \approx MC \approx EA \approx SH_2$ .

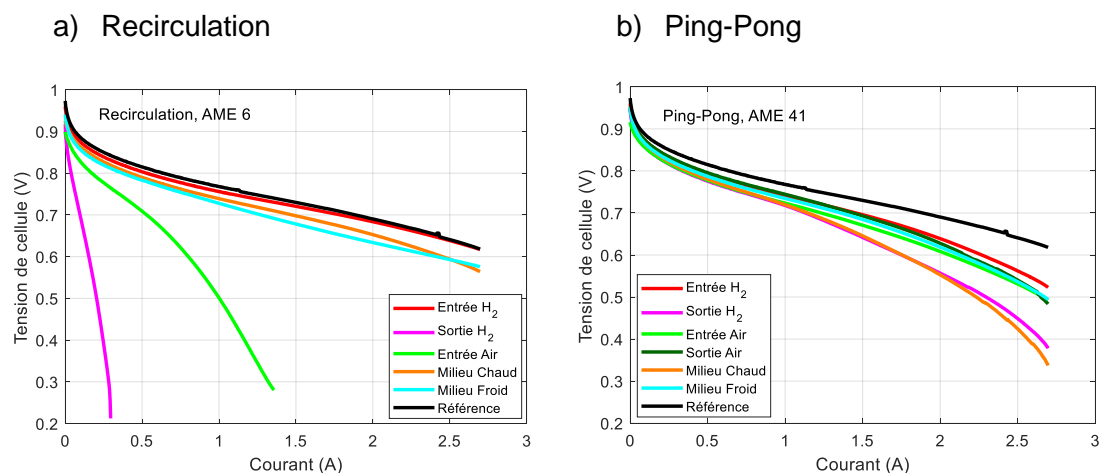


Figure 4-24 : Courbes de polarisations tracées dans les conditions humides (60°C, 1.5 bar, 80% HR) pour toutes les zones découpées de a) l'AME n°6 en recirculation et b) de l'AME n°41 en Ping-Pong

Pour compléter ces observations, des courbes de polarisation ont été tracées dans des conditions humides. Elles sont tracées sur la Figure 4-24.

En recirculation, les observations sont les mêmes qu'en conditions favorables, simplement exacerbées par la présence d'eau. Le classement des zones selon leurs performances à 2.5 A demeure inchangé : Référence >  $EH_2 > MF \approx MC \gg EA \gg SH_2$ . La sortie air n'a pas pu être caractérisée dans ces conditions.

En Ping-Pong en revanche, les performances et le classement des zones est dépendant des conditions de fonctionnement. Ici en conditions humides, deux zones se détachent nettement des autres : la sortie hydrogène et le milieu chaud. Ces deux zones montrent une très forte sensibilité à l'humidité dès 1 A. Le classement des zones selon leurs performances à 2.5 A est donc le suivant : Référence >  $EH_2 > EA \approx SA \approx MF > SH_2 > MC$ .

En comparaison avec l'AME sain, ce sont les zones en sortie hydrogène et en entrée d'air qui ont le plus évolué, ce qui laisse penser que le défaut est le même en recirculation qu'en Ping-Pong : du noyage provoquant un mécanisme d'appauvrissement en réactif.

Le milieu froid, n'obtient pas les mêmes performances que le milieu chaud en Ping-Pong. Cette différence laisse supposer que l'altération de la gestion de l'eau dans ces AMEs occupe une place importante parmi les causes de dégradation.

Les surfaces électroactives de platine ont été mesurées à l'anode et à la cathode pour chacune des 6 zones découpées. Les voltampérogrammes des cathodes sont présentés sur la Figure 4-25 pour les mêmes AMEs que la Figure 4-23.

En recirculation, l'observation des mesures de surfaces actives de platine en Figure 4-23-a confirme que la baisse de performance des deux zones les moins performantes (SH<sub>2</sub> et EA) est due à une perte de la majeure partie de la surface de catalyseur (85% et 50% respectivement par rapport à l'échantillon de référence). En Ping-Pong, une perte importante de surface active est relevée uniquement en sortie hydrogène avec une réduction de la surface active de 50% par rapport à la référence. Pour toutes les autres zones, en recirculation comme en Ping-Pong, un grossissement des particules est identifié. La distinction des deux pics de désorption de l'hydrogène à 0.1 V et 0.25 V l'atteste, ainsi que l'augmentation du pic de potentiel de réduction des oxydes.

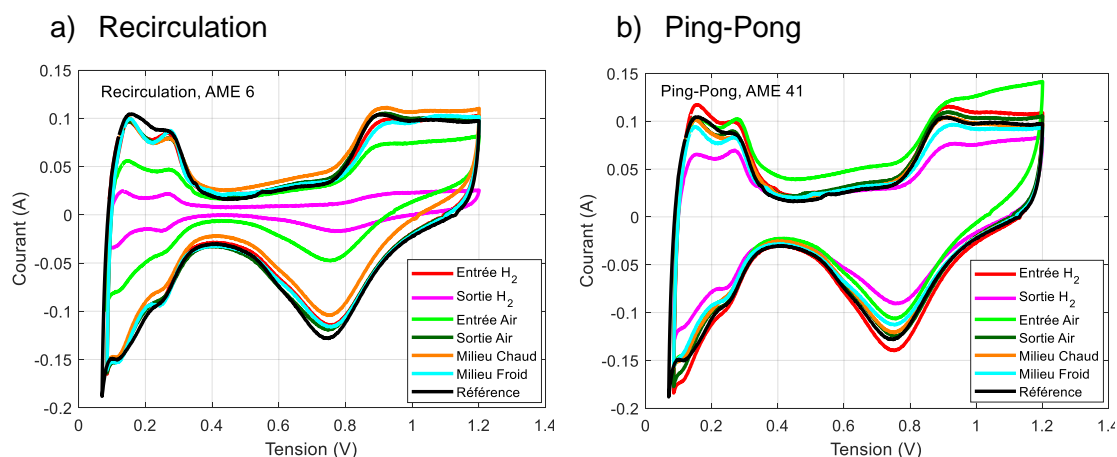


Figure 4-25 : Voltampérogrammes enregistrés pour mesurer la surface électroactive de platine des cathodes sur les 6 zones découpées de a) l'AME n°6 vieilli en recirculation b) l'AME n°41 vieilli en Ping-Pong et présentant tous les deux un défaut en fin de test



La comparaison des facteurs de rugosité calculés sur toutes les zones des deux AMEs sont présentés sur la Figure 4-26. Des tendances similaires entre les deux architectures sont observées. A la cathode (Figure 4-26-a), une zone se distingue en particulier par sa faible rugosité pour les deux architectures, c'est la sortie hydrogène. En recirculation, l'entrée air présente également un facteur de rugosité bien plus faible que l'échantillon de référence et les autres zones. En revanche, en Ping-Pong, les écarts sont peu significatifs pour les autres zones.

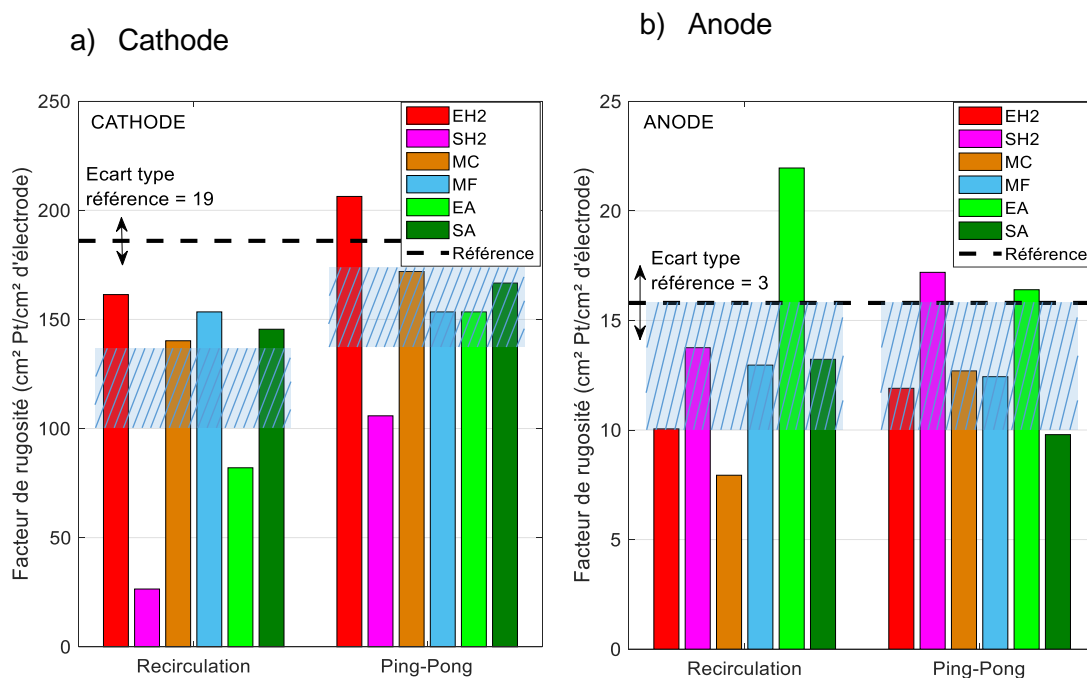


Figure 4-26 : Facteurs de rugosité calculés à partir des mesures de surfaces actives de chaque zone prélevée sur les deux stack vieillis en recirculation ou en Ping-Pong sur les AME présentant des défauts (AME n°6 en recirculation et AME n°41 en Ping-Pong) à 25°C a) à la cathode et b) à l'anode

A l'anode (Figure 4-26-b), les mêmes tendances sont observées entre les deux modes de fonctionnement. Le facteur de rugosité en entrée hydrogène est inférieur à la sortie dans les deux cas. Pour l'air, la sortie est supérieure à l'entrée. En entrée air et en recirculation, la valeur très élevée du facteur de rugosité qui est bien supérieure à la valeur de l'échantillon de référence peut être liée à une erreur de mesure ou un défaut d'homogénéisation de la couche catalytique anodique.

Tableau 4-5 : Récapitulatif des observations à l'échelle locale en cellules différentielles

	Recirculation	Ping-Pong
<b>AMEs « sains »</b>		
<b>Courbes de polarisation</b> <b>Cond. favorables</b>	- Peu de pertes de performance vs. référence et homogène entre les différentes zones	- Distribution plus hétérogène des performances locales - Zones les plus dégradées : SA, EA
<b>Courbes de polarisation</b> <b>Cond. humides</b>	- Peu de pertes de performance vs. référence et homogène entre les différentes zones	- Performances MC << MF < EH <sub>2</sub> ≈ SH <sub>2</sub> - Performances SA et EA proches de la référence
<b>ECSA cathode</b>	- Grossissement global des nanoparticules : (déplacement à plus haut potentiel du pic de réduction des oxydes de Pt et mise en exergue des pics de d'adsorption/désorption des protons)	- Idem recirculation - Légère perte de surface active en SH <sub>2</sub> et MC
<b>ECSA anode</b>	- Perte de surface active sur toutes les zones vs. Référence, perte plus importante en MC et MF	- Perte de surface sur toutes les zones, plus marquée qu'en recirculation
<b>AMEs « défaut »</b>		
<b>Courbes de polarisation</b> <b>Cond. favorables</b>	- Performances EA et SH <sub>2</sub> très dégradées	- Peu de pertes de performance, peu de disparités entre les différentes zones
<b>Courbes de polarisation</b> <b>Cond. humides</b>	- Performances EA et SH <sub>2</sub> très faibles	- Pertes de performances sur toutes les zones comparées aux cond. favorables - SH <sub>2</sub> et MC dégradées
<b>ECSA cathode</b>	- Perte de surface active : - EA – 50% - SH <sub>2</sub> – 85% - Grossissement global des nanoparticules	- Perte de surface active : - SH <sub>2</sub> – 50% - Grossissement global des nanoparticules
<b>ECSA anode</b>	- MC et EH <sub>2</sub> très faibles - SH <sub>2</sub> , MF, SA faibles	- MC, EH <sub>2</sub> , MF, SA faibles - SH <sub>2</sub> comme référence

#### 4.2.3.4. Observations locales au Microscope Electronique à Balayage

Des échantillons provenant d'un AME de référence et d'AMEs vieillis ont été analysés en Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

La Figure 4-27 présente deux images MEB prise sur un échantillon d'un AME de référence. La zone observée a été prélevée dans la zone centrale de l'AME, proche du milieu chaud. Cet AME de référence n'est pas neuf, tout comme les AMEs ayant servis pour le test de durabilité. Ils ont tous été assemblés une première fois dans une pile ayant été conditionnée et qui a fonctionné quelques heures. La Figure 4-27-a montre la structure des AMEs utilisés. L'épaisseur des électrodes est homogène sur l'échantillon observé. La cathode à l'état initial a une épaisseur de 13  $\mu\text{m}$ . La membrane est renforcée en son centre par une grille de PTFE. Aucune trace de corrosion des électrodes n'est visible sur l'échantillon de référence. En revanche, un indice de fonctionnement avant le test de durabilité est la présence d'une légère bande de Platine précipité dans la membrane à 7  $\mu\text{m}$  de la cathode comme le montre la Figure 4-27-b.

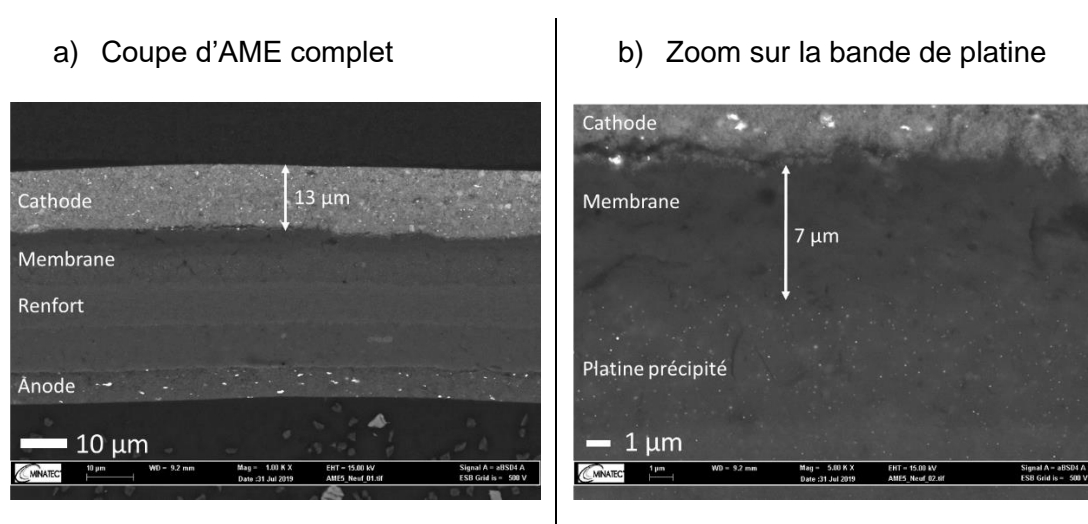


Figure 4-27 : Image MEB réalisée sur l'AME de référence sur une zone prélevée proche du milieu chaud a) coupe de l'AME complet et identification de ses composants, b) zoom sur la zone de membrane proche de la cathode où une bande de platine précipité est visible

Après le fonctionnement en recirculation et en Ping-Pong, la quasi-totalité des zones d'intérêt sur le design « F » déjà étudiées localement en électrochimie ont été observées via le MEB. Toutes ces zones sont passées en revue dans la suite de cette section. Un AME vieilli a été analysé pour chaque mode de fonctionnement. En recirculation, il s'agit de l'AME n°5 et en Ping-Pong c'est l'AME n°22, présentant tous les deux une dégradation « nominale » de performance.

La Figure 4-28 présente les images réalisées en entrée air. En recirculation, comme le montre la Figure 4-28-a, la zone apparaît très dégradée. Une compaction de la couche catalytique cathodique est observée. Son épaisseur a été réduite à 4  $\mu\text{m}$  au lieu de 13  $\mu\text{m}$  mesurée initialement et la zone est très claire synonyme d'une forte concentration en Platine. La diminution de l'épaisseur est attribuée à la corrosion du support carboné de l'électrode, ce qui modifie sa microstructure en réduisant sa porosité. Un agrandissement de la zone proche de la cathode permet de montrer un dépôt de platine formant une bande dans la membrane à 4  $\mu\text{m}$  de la cathode. Celle-ci est plus intense que sur l'échantillon de référence.

En Ping-Pong, comme le montre la Figure 4-28-b, la structure de l'électrode ne semble pas avoir été modifiée par rapport à l'échantillon de référence. L'épaisseur de la cathode à 14  $\mu\text{m}$  est proche de la référence, et seules quelques particules de platine sont visibles à partir de 4  $\mu\text{m}$  de la cathode. Celles-ci étaient peut-être initialement présentes avant le test de durabilité.

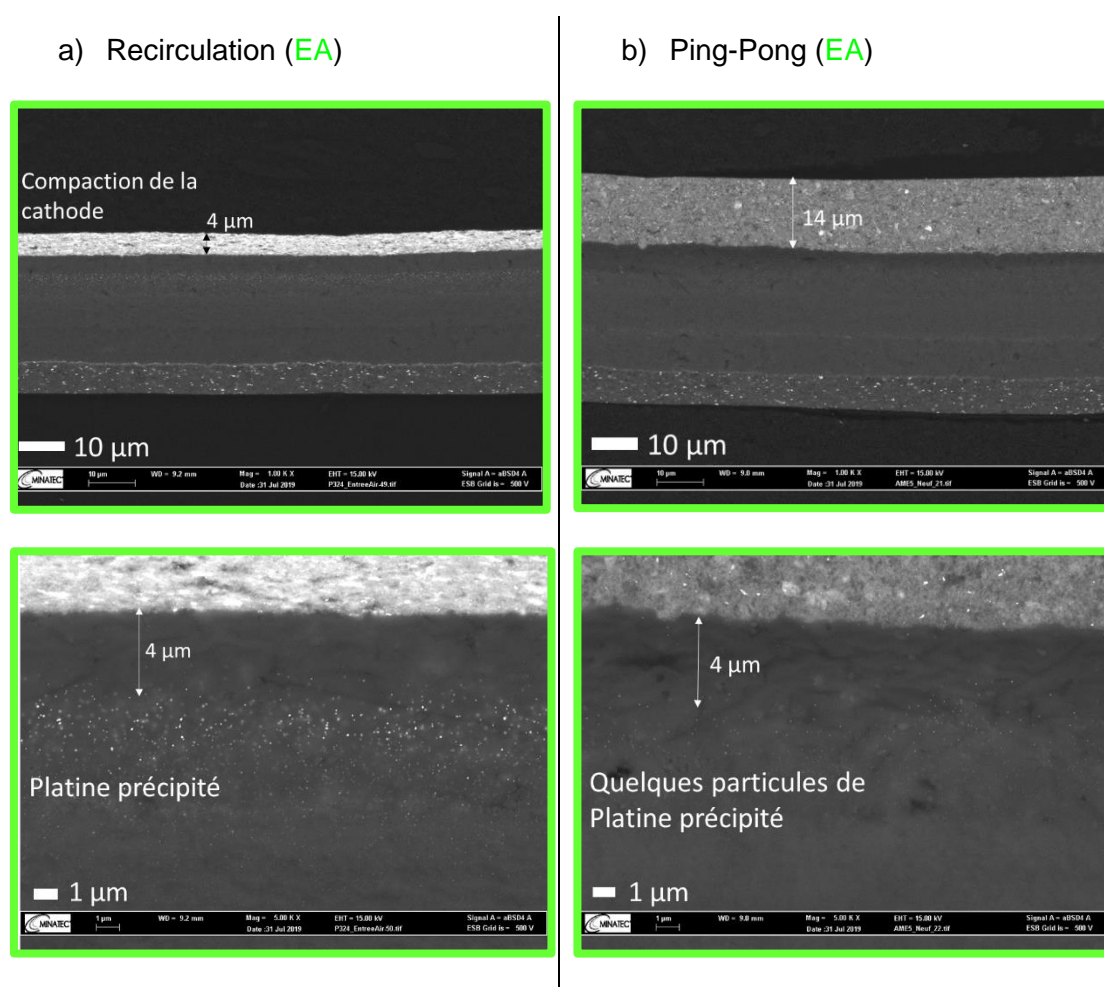


Figure 4-28 : Images MEB en coupe de la zone prélevée en entrée air d'un AME vieilli et zoom sur la zone de membrane proche de la cathode pour visualiser le dépôt de Platine précipité a) en recirculation et b) en Ping-Pong

La Figure 4-29 présente les images réalisées en sortie air. En recirculation comme en Ping-Pong, les vues en coupe des AMEs ne montrent que peu de différences. Les épaisseurs des cathodes sont légèrement plus faibles qu'initialement (11  $\mu\text{m}$  en recirculation et 10  $\mu\text{m}$  en Ping-Pong). Les cathodes sont donc très légèrement compactées. En revanche, une bande de platine est visible dans la membrane à 4  $\mu\text{m}$  de la cathode sur l'échantillon vieilli en Ping-Pong alors que seules quelques particules sont présentes sur l'échantillon en recirculation. Les particules observées sur ce dernier étaient probablement présentes avant le test de durabilité. Cependant, en Ping-Pong, l'intensité de la bande montre que cette zone a été soumise au mécanisme de dissolution puis précipitation du Platine dans la membrane.

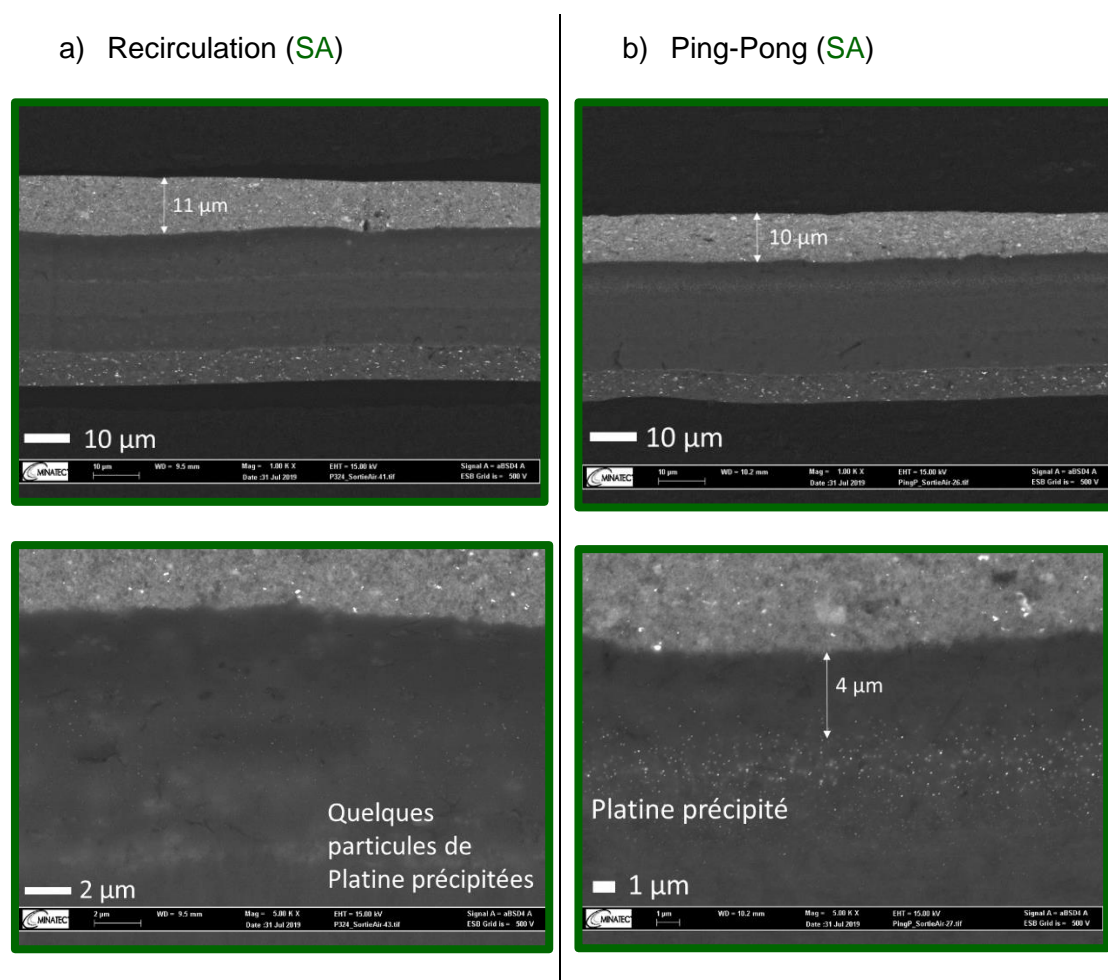


Figure 4-29 : Images MEB en coupe de la zone prélevée en sortie air d'un AME vieilli et zoom sur la zone de membrane proche de la cathode pour visualiser le dépôt de Platine précipité a) en recirculation et b) en Ping-Pong

La Figure 4-30 présente les images réalisées sur différentes zones du milieu des AMEs. En recirculation, comme le montre la Figure 4-30-a, il s'agit du milieu chaud et en Ping-Pong, la Figure 4-30-b présente les images du milieu froid. Les images présentent des caractéristiques similaires.

En recirculation comme en Ping-Pong, les cathodes sont plus fines qu'initialement avec des épaisseurs de 10 et 11  $\mu\text{m}$  respectivement. Cependant, en recirculation, un affinement plus fort est relevé à certains endroits. Ceci peut être dû à un effet dent/canal ou au procédé de fabrication de l'électrode. Etant donné la faible surface d'échantillon observé, il est difficile de conclure sur la source de l'affinement local.

Une bande de platine est encore observée dans la membrane sur chaque échantillon, à 6  $\mu\text{m}$  de la cathode en recirculation sur le milieu chaud, et à 5  $\mu\text{m}$  de la cathode en Ping-Pong sur le milieu froid. La bande en Ping-Pong semble plus intense qu'en recirculation. Celle observée en recirculation semble d'ailleurs similaire en intensité à celle de l'échantillon de référence. La dissolution du platine n'a donc probablement pas eu lieu pendant le test de recirculation dans cette zone.

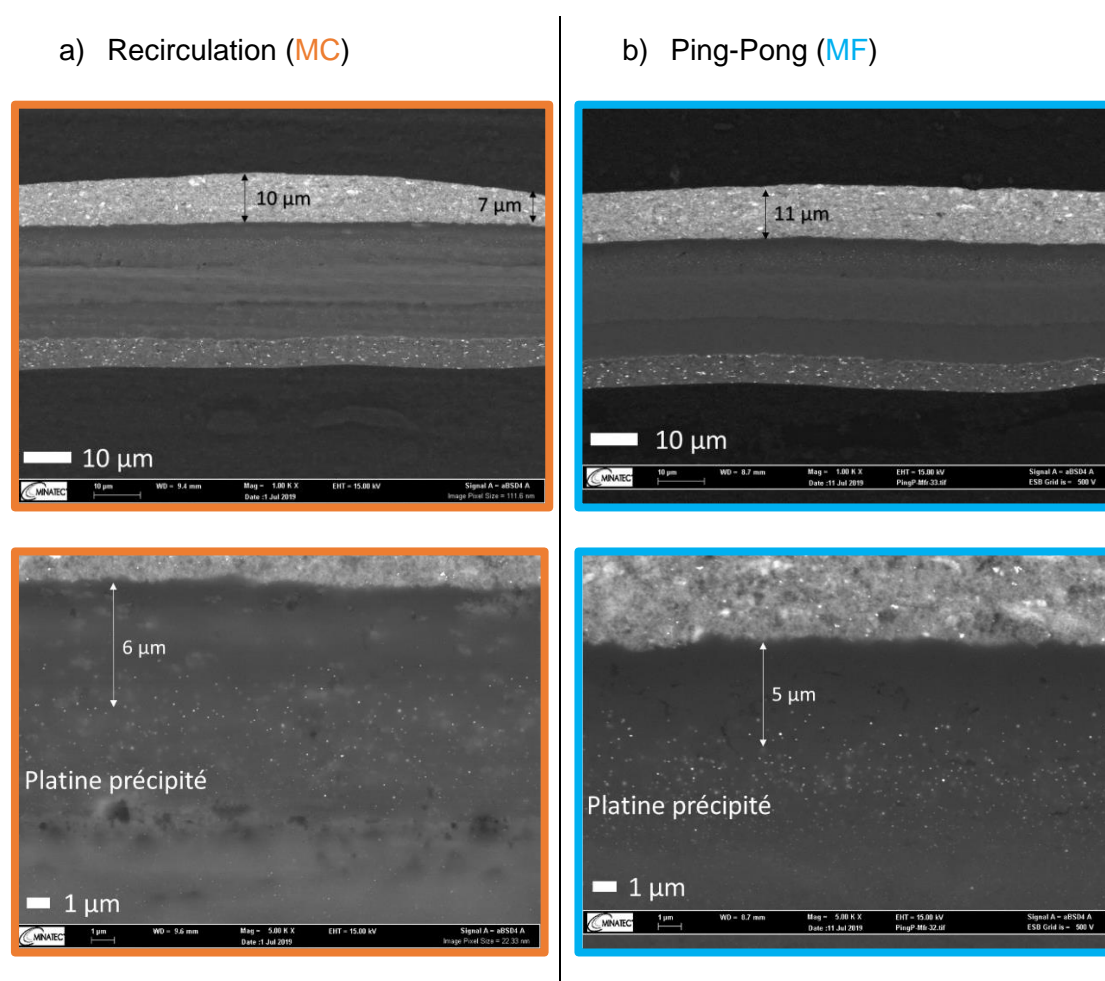


Figure 4-30 : Images MEB en coupe des zones prélevées aux milieux d'un AME vieilli et zoom sur la zone de membrane proche de la cathode pour visualiser le dépôt de Platine précipité a) en recirculation sur le milieu chaud et b) en Ping-Pong sur le milieu froid

La Figure 4-31 présente les images réalisées en entrée hydrogène. En recirculation, comme le montre la Figure 4-31-a, aucune modification significative de la microstructure de l'échantillon n'est clairement visible.

## 4.2 Résultats expérimentaux

L'épaisseur de la cathode est homogène et similaire à l'échantillon de référence. Dans la membrane, seules quelques particules de Platine vraisemblablement déjà présentes avant le test ont été identifiées.

En Ping-pong, l'épaisseur de la cathode n'est pas homogène sur tout l'échantillon. De nombreux défauts sont recensés sur cet échantillon. Ils sont probablement dus soit au procédé de fabrication de l'AME soit à la préparation de l'échantillon. La réduction d'épaisseur locale jusqu'à 9  $\mu\text{m}$  sur cette image n'est donc probablement pas due au mode de fonctionnement Ping-Pong même s'il est difficile de conclure définitivement. Il faut aussi noter que le contraste de cette image est plus clair que les autres. La teinte plus claire de la cathode n'est donc pas synonyme de compaction de l'électrode. Cependant, une bande de platine est clairement visible dans la membrane à 7  $\mu\text{m}$  de la cathode indiquant qu'un mécanisme de dissolution puis précipitation du Platine dans la membrane a eu lieu.

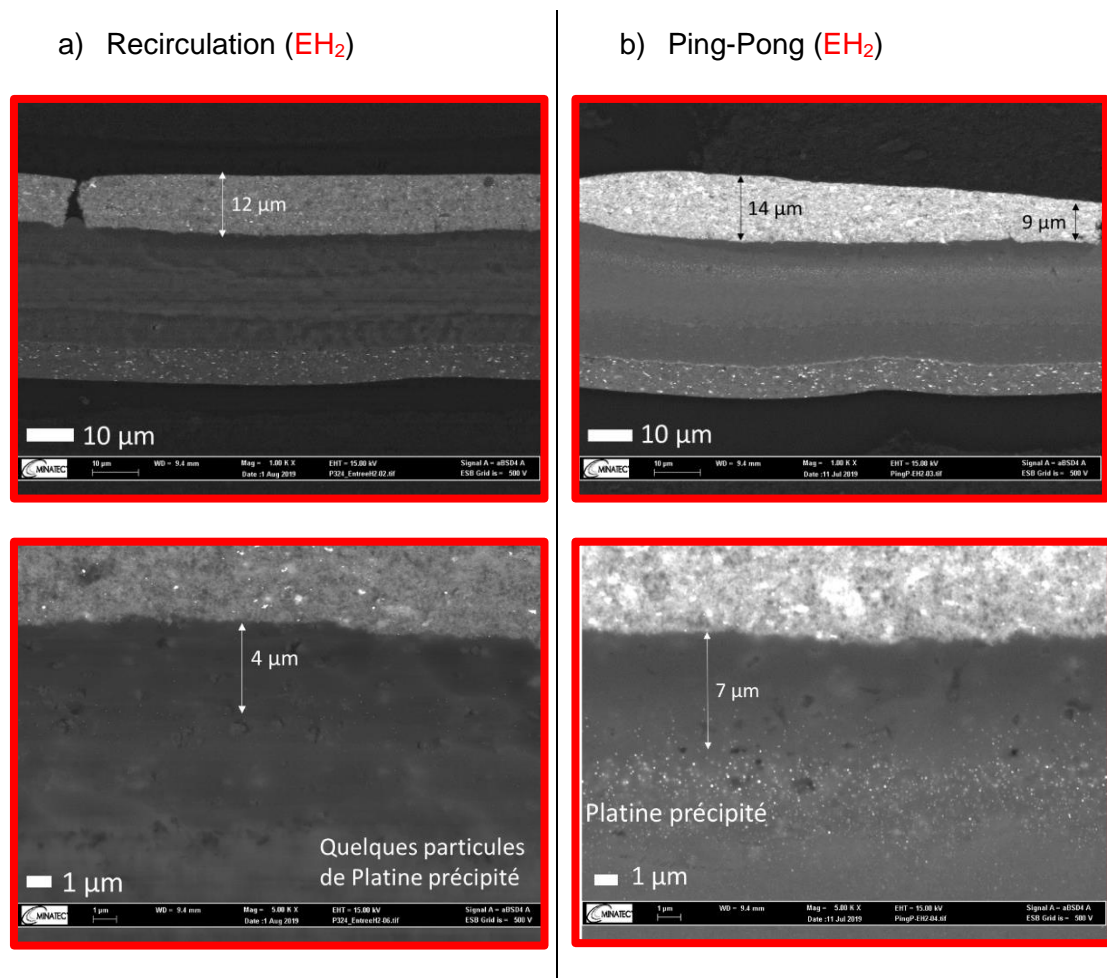


Figure 4-31 : Images MEB en coupe de la zone prélevée en entrée  $\text{H}_2$  d'un AME vieilli et zoom sur la zone de membrane proche de la cathode pour visualiser le dépôt de Platine précipité a) en recirculation et b) en Ping-Pong

La Figure 4-32 présente les images réalisées en sortie hydrogène. En recirculation, sur la Figure 4-32-a, la cathode est légèrement plus fine que l'échantillon de référence, elle ne mesure que 11  $\mu\text{m}$ . Une faible compaction de l'électrode a donc eu lieu. Il faut noter que les images en recirculation sont éclaircies et donc les différences de contrastes entre les images des deux modes de fonctionnement ne doivent pas être prises en compte. En Ping-Pong, sur la Figure 4-32-b, l'épaisseur de la cathode reste inchangée par rapport à la référence n'indiquant aucune modification de microstructure.

Une bande de platine précipité dans la membrane est clairement visible sur l'échantillon vieilli en recirculation. Cette bande est localisée à 7  $\mu\text{m}$  de la cathode. En Ping-Pong, quelques particules sont identifiées dans la membrane autour de 6  $\mu\text{m}$  de la cathode. Cependant, elles sont très peu nombreuses et étaient probablement présentes avant le test.

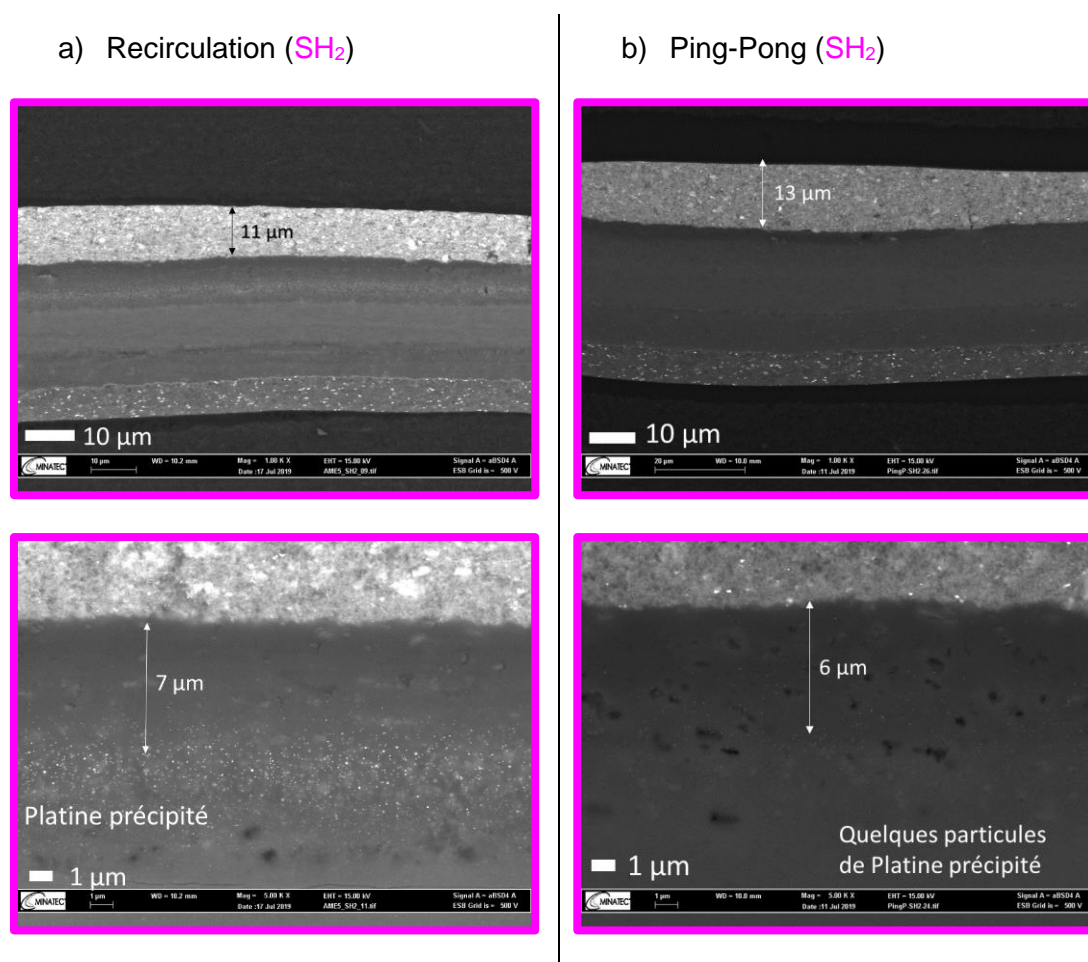


Figure 4-32 : Images MEB en coupe de la zone prélevée en sortie  $\text{H}_2$  d'un AME vieilli et zoom sur la zone de membrane proche de la cathode pour visualiser le dépôt de Platine précipité a) en recirculation et b) en Ping-Pong



Une seconde zone en sortie hydrogène a été analysée. Les images sont présentées sur la Figure 4-33. Elle provient de l'AME n° 41 vieilli en Ping-Pong et probablement noyé qui s'est percé pendant le test. C'est l'AME n°41. Sur cet échantillon, l'épaisseur de la cathode n'a pas varié par rapport à la référence. Mais une bande de platine plus nette que sur l'AME précédent est observée dans la membrane à 6  $\mu\text{m}$  de la cathode.

La différence entre les observations de cet échantillon et celui de l'AME précédent en Ping-Pong sur la Figure 4-32-b peut provenir soit du défaut de fonctionnement (noyage probablement) soit d'un effet dent/canal qui a déjà été observé sur ce type de design. En effet, la taille de l'échantillon observé étant relativement faible, il est difficile de visualiser plusieurs zones sous les dents ou sous les canaux. Les effets du design dent/canal sont déjà connus pour provoquer des dégradations de nature et d'intensité différentes [57].

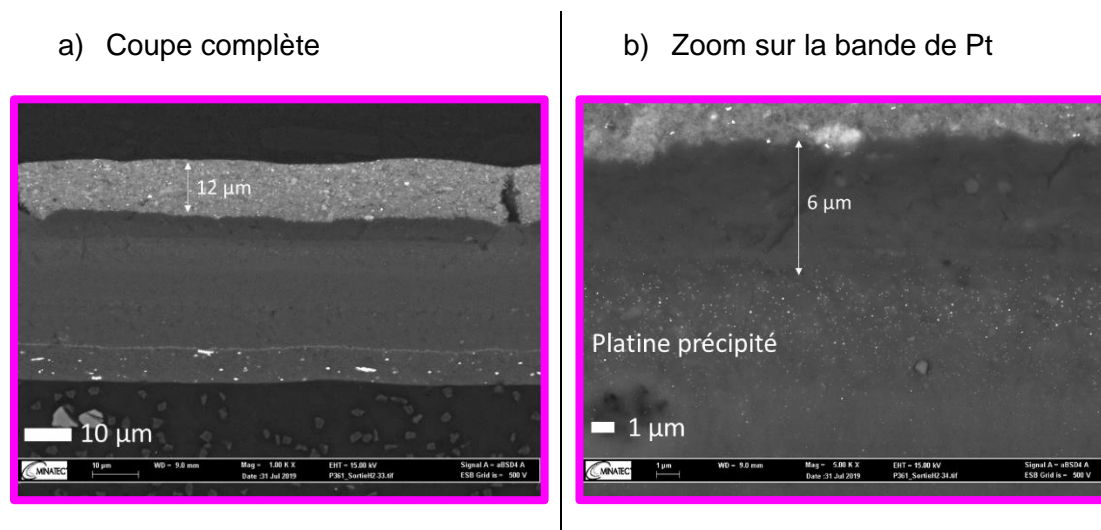


Figure 4-33 : Images MEB en coupe de la zone prélevée en sortie  $\text{H}_2$  d'un AME vieilli en Ping-Pong et percé (AME n°41) a) Vue en coupe complète et b) zoom sur la zone de membrane proche de la cathode pour visualiser le dépôt de Platine précipité

Tableau 4-6 : Récapitulatif des observations au MEB sur les AMEs vieillis et l'AME de référence

Echantillon de référence prélevé au milieu d'un AME non vieilli (proche MC)		
Membrane	- Bande de Pt déjà visible (en faible quantité) avec quelques particules à 6 µm de la cathode	
Cathode	- Pas de trace de corrosion - Epaisseur cathode 13 ± 1 µm	
	Recirculation AME n°5 « sain »	Ping-Pong AME n°22 « sain »
Membrane	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bande de Pt sur : MC, SH<sub>2</sub>, EA</li> <li>- Localisation de la bande de Pt par rapport à la cathode                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- EA : 4 µm</li> <li>- SH<sub>2</sub> : 6 µm</li> <li>- MC : 6 µm</li> <li>- SA : diffus, qq partic.</li> <li>- EH<sub>2</sub> diffus, qq partic.</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bande de Pt sur : MF, EH<sub>2</sub>, SA, EA et SH<sub>2</sub> noyée (effet dent/canal ou défaut de fonctionnement ?)</li> <li>- Localisation de la bande de Pt par rapport à la cathode                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- MF : 4 µm</li> <li>- EH<sub>2</sub> : 7 µm</li> <li>- SA : 4 µm</li> <li>- EA : diffus, qq partic.</li> <li>- SH<sub>2</sub> noyée (AME n°41) : 6 µm</li> <li>- SH<sub>2</sub> sain, diffus, qq particules</li> </ul> </li> </ul>
Cathode	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cathode EA plus claire et réduction d'épaisseur donc corrosion du carbone</li> <li>- EA = 4 µm</li> <li>- SH<sub>2</sub> = 11-12 µm</li> <li>- MC = 7-10 µm</li> <li>- EH<sub>2</sub> = 12 µm</li> <li>- SA = 10-12 µm</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas de traces de corrosion du carbone visible</li> <li>- EA = 14µm</li> <li>- SH<sub>2</sub> = 13 µm</li> <li>- SH<sub>2</sub> noyée (AME n°41) = 12 µm</li> <li>- MF = 11µm</li> <li>- EH<sub>2</sub> = 9-15 µm (défaut de procédé ?)</li> <li>- SA = 9-10 µm</li> </ul>

## 4.3. Discussion

L'analyse multi-échelle des dégradations dans les deux stacks, soumis chacun à un mode de fonctionnement différent, montre en premier lieu des comportements similaires. Après un test en cyclage de courant de plus de 1000h, les taux de dégradation calculés à  $0.42 \text{ A/cm}^2$  sont équivalents :  $56 \mu\text{V/h}$  en recirculation et  $52 \mu\text{V/h}$  en Ping-Pong. Ces valeurs sont confirmées par des courbes de polarisation quasi superposées, réalisées sur les deux stacks en début et fin de test. Ces résultats montrent que l'impact du système sur les performances de la pile dans la durée est faible. Malgré des conditions de fonctionnement distinctes, un fonctionnement sur banc de test en conditions contrôlées ou un fonctionnement en système réel, les performances globales des deux stacks sont équivalentes (hormis à faible courant).

Toutefois, des différences apparaissent à l'échelle locale liées à la fois aux architectures fluidiques anodiques et aux différents bancs de test. L'impact des deux architectures sur les performances et les dégradations de chaque zone est discutée dans la suite de cette section.

### 4.3.1. Zones d'alimentation/sortie du combustible

#### 4.3.1.1. Recirculation

En recirculation, une des zones les plus dégradées est la sortie hydrogène ( $\text{SH}_2$ ). Les performances relevées par les cartographies de densité de courant étaient faibles depuis le début du test et le restent jusqu'à la fin. La moitié des AMEs de ce stack sont percés dans cette zone. Des dépôts de produits de corrosion ainsi qu'une perte de revêtement carboné sont aussi relevés sur les plaques bipolaires. Ces observations suggèrent la présence d'eau liquide accumulée. L'hypothèse du noyage en sortie hydrogène de certaines cellules est appuyée par deux observations caractéristiques de l'appauvrissement en hydrogène : la légère réduction d'épaisseur de la cathode synonyme de corrosion du support carboné et l'apparition d'une bande de platine dans la membrane par dissolution et précipitation.

Les données électrochimiques ont permis de distinguer deux catégories d'AMEs. Ceux dont le comportement est nominal ne montrent qu'une faible baisse de performance en sortie hydrogène. Au contraire, ceux qui sont percés et ont donc subi un fonctionnement en défaut, sont très dégradés. Leurs performances chutent drastiquement ainsi que leur surface électroactive de catalyseur. Toutefois, les observations au MEB d'un AME au fonctionnement nominal témoignent de son noyage.

Ceci peut signifier que la totalité des AME s'est noyée durant le test avec des conséquences plus ou moins marquées sur leur structure.

Les causes du noyage demeurent cependant peu claires. En effet, l'alimentation en air peu humide et le gradient de température très faible dans cette pile ne favorisent pourtant pas des conditions noyantes. Malgré tout, les cycles de courant ont provoqué des passages répétés à très faibles courants. Il a déjà été montré sur ce design que les faibles courants pouvaient provoquer des noyages du fait des pertes de charges insuffisantes induites par un débit d'hydrogène très faible.

La zone en entrée de l'hydrogène (EH<sub>2</sub>) montre un bon fonctionnement, comme le témoignent les cartographies de densité de courant et les cartographies statistiques en condition système. La perte de performance enregistrée dans cette zone a été attribuée principalement à une diminution de la surface active par le mécanisme de maturation électrochimique d'Ostwald, donc par un grossissement des particules et par la perte de Cobalt par dissolution. Les analyses MEB n'ont mis en évidence aucune modification de la structure des électrodes. La très faible quantité de platine retrouvée dans la membrane est plutôt attribuée au fonctionnement antérieur de la pile qu'au fonctionnement en recirculation. Cette zone fonctionne bien du début à la fin du test.

Avec cette stratégie fluidique, l'entrée et la sortie hydrogène ont un comportement bien distinct. Les mécanismes de dégradation sont donc très différents.

#### 4.3.1.2. Ping-Pong

En Ping-Pong, les performances de la zone dite de sortie hydrogène (SH<sub>2</sub>) et celle de l'entrée sont très proches contrairement à la recirculation. L'entrée est légèrement supérieure à la sortie d'après les cartographies de densité de courant (différentielles et statistiques). Ceci peut s'expliquer par l'alternance des flux d'alimentation en hydrogène et le meilleur état d'hydratation de la membrane.

On peut seulement noter une perte de surface active de catalyseur plus marquée en sortie hydrogène qu'en entrée. Les facteurs de rugosité à la cathode de la sortie hydrogène sont très inférieurs à l'entrée. Toutes les deux montrent des signes d'un mécanisme de maturation électrochimique d'Ostwald, de perte du Cobalt et de dissolution du platine dans la membrane. Cependant, deux comportements différents ont été relevés en sortie hydrogène concernant la quantité de platine dans la membrane. Cette différence, est probablement due à un effet dent/canal qui a déjà été observé dans une autre étude.

En effet, la section observée au MEB étant très limitée (environ 100  $\mu\text{m}$ ) alors que le canal est bien plus large (de l'ordre du mm), elle ne permet pas de définir la zone où se trouve précisément l'échantillon, sous une dent ou sous un canal. Or les phénomènes de dégradation en fonction de la localisation dent/canal peuvent être très différents. La dissolution du platine en quantité importante pourrait être attribuée au fonctionnement à très faible courant (0.1 A/cm<sup>2</sup>, donc avec un potentiel >0.7 V) ou encore à de très courts instants d'appauvrissement en hydrogène lors du basculement des vannes d'alimentation en combustible. Ces phases transitoires de non-alimentation pourraient être simplement évitées par un débit de fuite permanent en sortie hydrogène (au détriment du rendement H<sub>2</sub>) ou par une modification de la séquence d'ouverture/fermeture des vannes d'alimentation.

Les deux zones ont aussi une sensibilité plus forte aux conditions humides que les échantillons en recirculation. La gestion de l'eau liquide semble particulièrement difficile pour les deux zones mais la sortie hydrogène obtient des performances plus faibles que l'entrée. Cette sensibilité globale pourrait être attribuée à une perte d'hydrophobicité des GDL. En effet, la structure des électrodes ne semble pas avoir évolué d'après les observations au MEB. La bande de platine est relativement éloignée de la cathode témoignant d'un accès facile de l'oxygène à travers l'électrode cathodique et les épaisseurs de cathodes sont relativement proches de l'échantillon de référence. L'hypothèse d'une modification de la structure des GDL est privilégiée. Elle serait exacerbée par la haute température (80°C), un gradient thermique plus important qu'en recirculation donc une température de sortie de pile plus élevée, et des cycles hydriques induits par les cycles de purges à l'anode.

En électrochimie, la zone de sortie hydrogène d'un AME percé montre de faibles performances et une perte considérable de sa surface active. Cette perte de catalyseur couplée à la légère diminution d'épaisseur de la cathode est probablement la conséquence d'un noyage de la zone témoignant d'un début de mécanisme d'appauvrissement en hydrogène. Certaines cellules en fonctionnement Ping-Pong se sont d'ailleurs percées dans cette zone, de manière semblable à la recirculation. L'accumulation d'eau liquide en fonctionnement Ping-Pong avait déjà été mise en évidence dans le Chapitre 3 section 3.4.1.2. Ce stack n'étant pas équipé d'un séparateur de phase, de l'eau liquide peut donc s'accumuler dans le collecteur de sortie hydrogène. Si la quantité d'eau devient trop importante, des gouttes peuvent être emportées à nouveau dans les canaux par le flux d'alimentation en hydrogène. Ce type de noyage peut donc être facilement évité par l'ajout d'un séparateur par exemple entre les deux demi-stacks.

Cependant, l'apparition de trous dans certains AMEs des deux piles localisés dans la même zone peut laisser penser à une fragilité liée à la conception de l'AME. En effet, comme le montre la Figure 4-34, lors du montage, la membrane est insérée entre deux couches de support.

Les trous observés en IR, ont été localisés sur la zone où la superposition des matériaux est moins large, sur le bord long de la membrane. Il est donc possible qu'en présence d'eau liquide, la membrane gonflée d'eau ait provoqué un décollement au niveau de la zone de superposition. L'élargissement de cette zone de superposition pourrait éviter une telle situation.

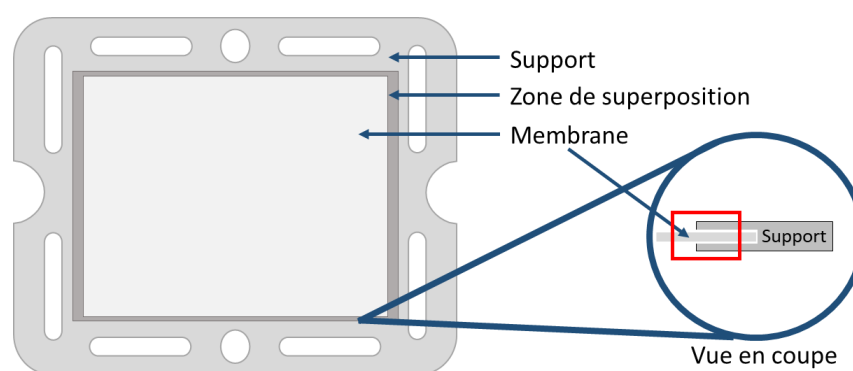


Figure 4-34 : Illustration du montage de la membrane sur le support de l'AME

## 4.3.2. Zones d'alimentation/sortie de l'air

### 4.3.2.1. Recirculation

En recirculation tout comme en Ping-Pong, les cartographies de densité de courant ont mis en évidence des performances de l'entrée air en dessous de la moyenne. Dans les deux cas, il semble que l'effet asséchant de l'alimentation en air sec (30% HR) soit à l'origine des faibles performances. Cependant, en recirculation, ce phénomène semble aggravé sur certains AME par un noyage anodique. Les performances de la zone sont, en conditions favorables comme en conditions humides, sur un AME sain pourtant proches de la référence. Cependant sur un AME en défaut, la zone est très dégradée. Une perte de 50% de la surface électroactive est mesurée. Elle peut être due à la fois au grossissement des particules de platine comme à la dissolution du platine retrouvé dans la membrane très proche de la cathode à 4  $\mu\text{m}$ . Cette perte de catalyseur est couplée à la corrosion du support de carbone puisque les observations au MEB révèlent une couche catalytique très dense d'une épaisseur très faible, seulement 4  $\mu\text{m}$  au lieu de 13  $\mu\text{m}$  pour la référence initiale.

La faible distance de la bande de platine par rapport à la cathode et la très faible épaisseur de la couche catalytique montrent que la couche s'est effondrée, réduisant drastiquement sa porosité et rendant ainsi très difficile l'accès du gaz aux sites actifs [134]. Il semble donc que le noyage de la sortie hydrogène se soit étendu jusqu'à l'entrée d'air.

En sortie air, les performances restent bonnes du début à la fin du test. La baisse de performance par rapport à la référence est attribuée au grossissement des particules. La structure des électrodes semble avoir légèrement évolué. Une diminution de l'épaisseur a été constatée sur les images MEB. La baisse de performances pourrait donc aussi être attribuée à une faible réduction de porosité des électrodes. Une faible quantité de platine précipité a été observée dans la membrane. Or, des particules de Platine ont aussi été observées dans la membrane de l'échantillon de référence. Cette observation ne permet donc pas de conclure sur un effet spécifique de la recirculation sur la dissolution du platine.

##### 4.3.2.2. *Ping-Pong*

En entrée air, comme déjà évoqué pour le cas de la recirculation, les faibles performances de la zone sont attribuées en premier lieu à l'assèchement pendant le fonctionnement. Les cartographies de densité de courant montrent une zone où la densité de courant est inférieure à la moyenne pendant toute la durée du test. De plus, en cellule différentielle, l'échantillon prélevé sur un AME « sain » soumis aux conditions favorables est aussi le moins performant. En revanche, les performances en conditions humides sont parmi les meilleures, elles sont proches de la référence. Ce comportement peut faire penser à une dégradation de la conduction protonique dans la couche active. En effet, il semble que ce soit l'accès du proton aux sites actifs qui soit rendu difficile en conditions favorables (donc plus sèches). Des mesures de résistance à haute fréquence réalisées en SIE n'ont cependant pas permis de confirmer cette hypothèse, les différences entre les zones étant trop peu significatives.

Les images réalisées au MEB ne montrent aucune trace de corrosion de l'électrode, son épaisseur est identique à la référence. De même, seules quelques particules de Platine sont identifiées dans la membrane, très proche de la cathode. Étant donné la très faible quantité observée, il est probable que l'origine des particules soit antérieure au test. Il est possible que l'état très sec de la zone l'ait protégé des mécanismes de corrosion du carbone et de dissolution du Platine, l'eau étant a priori indispensable à ces deux mécanismes.

Finalement, ces observations indiquent que cette zone n'a pas été soumise au phénomène d'appauvrissement en réactif contrairement à la recirculation.

En sortie air, une bande de platine est clairement visible ainsi qu'une diminution de l'épaisseur de la cathode. L'eau produite étant conduite jusqu'à la sortie air, cette zone est généralement plus humide que l'entrée. Les phénomènes de noyages déjà évoqués en sortie hydrogène peuvent également se produire en entrée hydrogène du fait de l'alternance des flux. L'eau liquide formée ou emportée depuis les collecteurs peut probablement s'accumuler dans la zone en sortie air côté anode. Il semble donc que les mécanismes de corrosion du carbone et de dissolution du Platine se soient produits. En complément, il est possible tout comme en entrée air que le ionomère de la couche active soit altéré. Les faibles performances en conditions favorables puis l'amélioration en conditions humides sont similaire à celles enregistrées en entrée. Cette observation conduit au même raisonnement qu'en entrée air.

Plusieurs observations laissent penser que la stratégie fluidique anodique Ping-Pong pourrait déclencher une dégradation du ionomère. En effet, les conditions locales dans les deux zones évoquées précédemment (SA et EA) sont très différentes. L'une est très humide côté cathode alors que l'autre est très sèche. La stratégie fluidique et le conditionnement de l'air est similaire pour les deux tests, il n'y a donc pas de raison qu'elles réagissent de façon différente. Or les dégradations constatées en recirculation ou en Ping-Pong dans ces deux zones sont très différentes. Cette dégradation de l'électrode pourrait être due aux cycles hydriques induits par les cycles de purges du Ping-Pong.

#### *4.3.3. Zones aux milieux*

En recirculation, que ce soit le milieu chaud ou froid, la baisse de performance est faible et du même ordre de grandeur. Elle peut être attribuée comme dans la plupart des zones à une diminution de la surface active par grossissement des particules et par dissolution du Platine. Les images MEB montrent au milieu chaud quelques particules de Platine précipité. Cependant, la faible quantité est similaire à celle déjà vue sur l'échantillon de référence. La dissolution est donc probablement antérieure au test de durabilité. Dans ce test, l'aspect thermique et la teneur locale en eau ne semble pas avoir eu d'effet assez prononcé pour qu'il soit visible.



En Ping-Pong en revanche, la thermique semble avoir joué un rôle majeur dans la dégradation des deux zones du milieu. La perte de performance en conditions favorables est similaire à celle mesurée en recirculation, mais c'est en conditions humides que des différences apparaissent. Les deux zones du milieu sont les plus dégradées sur les AMEs sains. La zone la plus faible est le milieu chaud, pourtant c'est celle dont la surface active est la plus proche de la référence. La sensibilité aux conditions humides est attribuée à une modification de structure des électrodes et probablement la porosité et l'hydrophobie des GDL. Sur le milieu chaud, la température était particulièrement élevée et pouvait atteindre en fonctionnement plus de 93°C. Or le traitement hydrophobe des GDL peut se dégrader à haute température. Le maintien d'une température élevée dans cette zone est supposé avoir altéré le caractère hydrophobe de l'électrode.

Sur le milieu froid, la température est plus faible, autour de 83°C d'après les cartographies mais dans ce cas c'est la présence d'eau liquide qui a pu altérer la structure de l'électrode. La dégradation de cette zone a pu être provoquée par le noyage conduisant au mécanisme d'appauvrissement en réactif. Les images MEB pourraient confirmer cette hypothèse puisqu'une légère diminution de l'épaisseur de la cathode est observée. Elle pourrait être due à la corrosion du support carboné de l'électrode. De plus, la densification de l'électrode peut aussi conduire à une sensibilité plus forte à l'humidité comme celle observée en électrochimie. L'hypothèse de la présence d'eau liquide dans cette zone est aussi confirmée par l'apparition d'une bande de platine plus nette que sur l'échantillon de référence. Celle-ci est relativement proche de la cathode, à 5 µm ce qui pourrait témoigner de la densification de l'électrode.

#### *4.3.4. Synthèse graphique des dégradations observées*

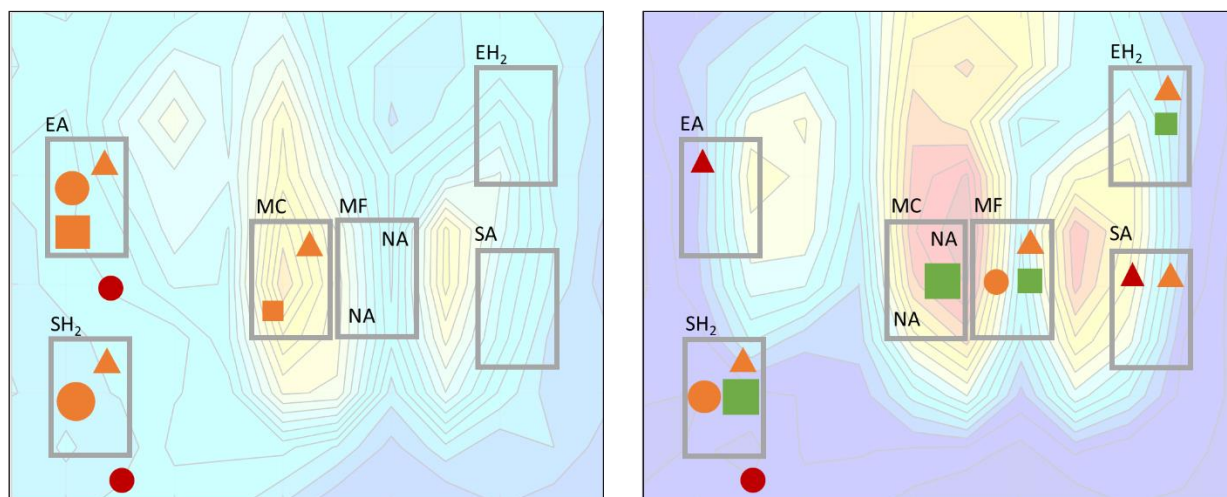
La Figure 4-35 présente une synthèse des dégradations observées localement post-mortem pour les deux modes de fonctionnement.

Parmi les dégradations observées, le percement de membrane, représenté par des disques rouges, a été relevé dans les deux cas en sortie H<sub>2</sub>, mais il est plus fréquent en recirculation qu'en Ping-Pong. En revanche, la dégradation du ionomère (triangle rouge) sur la couche catalytique n'est observée qu'en Ping-Pong. Ce type de dégradation est uniquement supposé car aucune analyse n'a été effectuée permettant de valider cette hypothèse.

Elle est simplement déduite du fait que ni la surface catalytique n'a diminué, ni la corrosion du support carboné n'a été observée, et que la condition asséchante testée écarte l'idée de la formation d'un film d'eau liquide limitant l'accès du gaz jusqu'au catalyseur.

a) Recirculation

b) Ping-Pong



- |   |   |                  |
|---|---|------------------|
| <span style="color: red;">●</span> Percement de membrane                        | <span style="color: orange;">■</span> Corrosion du support carboné des électrodes | NA : Non analysé |
| <span style="color: red;">▲</span> Dégradation du ionomère sur la couche active | <span style="color: orange;">●</span> Diminution de la surface active             |                  |
| <span style="color: green;">■</span> Perte d'hydrophobicité des électrodes      | <span style="color: orange;">▲</span> Précipitation de Pt dans la membrane        |                  |

Figure 4-35 : Synthèse graphique des principales dégradations déduites des analyses post-mortem locales schématisées sur les cartographies de température a) en recirculation et b) en Ping-Pong

La diminution de la surface active, représentée par un disque orange, reste généralement peu marquée, sauf dans le cas des AMEs fortement dégradés en recirculation. On peut supposer que les percements de membrane ont pu engendrer une hausse de température locale, à l'origine de ces dégradations. En PP, ce type de dégradation est observé de manière plus modérée en sortie hydrogène (comme en recirculation) et au milieu froid. Il semble que la présence d'eau liquide dans ces zones ait favorisé la perte de surface active. Cependant, la diminution de surface active n'est notable que dans le cas d'un percement de membrane, favorisé par la recirculation.

Néanmoins, des dégradations des couches catalytiques sont observées. Ainsi, une autre différence observée entre la recirculation et le Ping-pong est la corrosion du support carboné des électrodes (carrés oranges).

Elle n'est observée qu'en recirculation dans les zones où le noyage anodique est sans doute responsable de son apparition. Une zone est très marquée par ce mécanisme : l'entrée d'air. Une seconde est moins touchée : le milieu chaud. Ce sont des zones où les courants locaux observés sur les cartographies de répartition de la densité de courant sont les plus faibles. La même conclusion était donc attendue en sortie hydrogène mais aucune observation n'a permis de le confirmer au MEB. Il est en effet possible que tous les canaux en sortie hydrogène ne soient pas noyés. De ce fait, la taille de l'échantillon sélectionnée pour le MEB a sans doute rendu difficile le repérage des zones corrodées.

Par ailleurs, la répartition de l'eau dans les composants des cellules est à nouveau mise en cause pour expliquer la précipitation de Platine dans la membrane (symbolisée par un triangle orange). En recirculation, la condensation d'eau en sortie anode engendre des conditions plus humides dans toute la moitié gauche de la surface active, favorisant ainsi la précipitation du platine. En PP, les zones les plus humides sont cette fois la sortie air et les entrées et sorties hydrogène, ainsi que le milieu froid. C'est bien là que des précipitations de Platine dans la membrane sont observées. La conséquence d'une forte précipitation de Platine est une diminution de la surface active. Néanmoins, les pertes moyennes de surface active en PP et en recirculation sont similaires. Au final, même si le mode de fonctionnement a un effet significatif sur la répartition spatiale de la dissolution/précipitation du Platine dans la membrane, l'impact sur la performance de pile reste faible.

Enfin le dernier type de dégradation relevé est relatif à la perte de l'hydrophobicité des électrodes (carrés verts). Celle-ci est favorisée par une température élevée et de fortes variations d'humidité. C'est le cas en Ping-Pong où la température de fonctionnement de la pile a dépassé la température de consigne pendant une grande partie du test, et où les variations d'humidité relative à l'anode sont très fortes (de 0 à 100% HR à chaque cycle de purge). En recirculation en revanche, l'humidité relative en entrée pile reste stable pendant toute la durée du fonctionnement. A nouveau, l'hypothèse de la perte d'hydrophobicité n'a pas été validée par des analyses dédiées, mais pourrait faire l'objet d'une étude complémentaire par la mesure par exemple des angles de contact de l'eau sur la GDL.

## 4.4. Conclusion et perspectives

Globalement, les performances enregistrées en recirculation et en Ping-Pong sont équivalentes à l'échelle du système. Des taux de dégradation globaux ont été mesurés sur les tensions de cellules à  $0.42 \text{ A/cm}^2$  et atteignent  $56 \mu\text{V/h}$  en recirculation et  $52 \mu\text{V/h}$  en Ping-Pong respectivement. Ces valeurs sont en accord avec celles déjà mesurées sur ce type de design de pile. En revanche, les hétérogénéités de fonctionnement relevées au sein des deux stacks sont très différentes. En recirculation deux groupes de cellules se distinguent : un groupe de 4 cellules « saines » avec un comportement classique de perte de performance peu marquée, et un groupe de 4 cellules « très dégradés » dont tous les AMEs sont percés. En Ping-Pong, seules 3 cellules sur les 70 du stack sont très dégradées, leurs AMEs sont percés alors que l'ensemble du reste du stack se comporte de la même façon que les AME dits « sains » du stack en recirculation.

Les dégradations en recirculation sont plutôt dues au noyage anodique en sortie hydrogène. Les dégradations sont localisées dans la zone couvrant l'entrée d'air et la sortie hydrogène. Ces deux zones ont subi un noyage à l'anode qui a provoqué la corrosion du carbone et la dissolution/précipitation du platine dans la membrane. Plusieurs cellules se sont percées dans la zone noyée, en sortie hydrogène. La zone de percement étant identique pour toutes les cellules, et également en Ping-Pong, une fragilité provenant de la conception des AME est mise en cause.

En Ping-Pong, les dégradations sont probablement dues à la fois à la présence d'eau liquide à l'anode, aux cycles d'humidité liés au fonctionnement Ping-Pong, et à la mauvaise gestion thermique du design de plaque. Contrairement à la recirculation, l'eau liquide ne s'accumule pas dans les canaux du fait de l'alternance des flux d'alimentation en combustible. Cependant, la conception de la culasse centrale de ce stack et son orientation (horizontale) sur le banc de test permet à l'eau de s'accumuler dans le collecteur de sortie hydrogène du stack. Ceci peut provoquer des noyages non liés aux conditions de fonctionnement par l'injection de gouttelettes d'eau liquide dans les canaux. Pour pallier ce problème, la conception des stacks Ping-Pong doit prévoir un séparateur d'eau liquide entre les deux demi-stack.

Entre deux purges anodiques, l'humidité relative dans le compartiment anodique varie vraisemblablement de 0 à 100%. Ces cycles répétés environ toutes les minutes ont probablement provoqué des dégradations irréversibles sur les couches de diffusion des gaz modifiant leur caractère hydrophobe.

En vieillissant, une pile soumise à un fonctionnement Ping-Pong devient donc plus sensible au noyage. Ce comportement a été observé sur toutes les zones, mais il est particulièrement sévère sur les zones où la température est très élevée, au milieu. La gestion thermique particulière du design « F » a donc probablement exacerbé ce défaut. L'adaptation du Ping-Pong sur des piles actuelles au design linéaire permettrait sans doute d'éviter ces hétérogénéités au centre des AMEs.

Au sein du stack en fonctionnement Ping-Pong, une bonne homogénéité du comportement de l'ensemble des cellules a été observée. La dégradation est quasi uniforme entre les cellules à l'exception d'une cellule dont la localisation est particulièrement problématique. En effet, le fonctionnement Ping-Pong induit un design de stack en deux parties, ce qui se traduit par la mise en place d'une culasse centrale. La cellule dont l'anode est en contact avec la culasse centrale est quasi constamment noyée. Ce comportement est habituellement observé sur les cellules externes dont la température est plus faible du fait de pertes thermiques plus importantes, et d'une inertie thermique plus importante au démarrage de la pile. Sur ce stack, les cellules externes sont particulièrement sensibles au noyage au démarrage mais la cellule en contact avec la culasse centrale l'est davantage. Cette sensibilité accrue peut s'expliquer par la différence d'inertie des collecteurs de courant. Aux extrémités du stack, ceux-ci sont d'une épaisseur de quelques millimètres alors que celui de la culasse centrale atteint 3 cm. L'inertie thermique de ce dernier est bien plus importante, favorisant donc le noyage de la cellule qui le borde. Il est bon de rappeler que le chauffage de tous les éléments lors des démarrages de la pile sur le banc système est accompli par la seule chaleur produite par la pile favorisant ainsi le noyage des cellules sensibles. Le chauffage du collecteur de courant central par une résistance externe ou par le caloporteur serait un moyen d'atténuer ce phénomène de noyage.

La plupart des hypothèses établies pour tenter d'expliquer les dégradations observées et les différentes localisations relèvent de la gestion de l'eau et de la thermique. Une solution qui pourrait permettre de valider ces hypothèses passe par la modélisation du mode de fonctionnement Ping-Pong. Obtenir des cartographies d'humidité à différents instants du fonctionnement Ping-Pong à l'anode comme à la cathode et dans les différents composants de la cellule pourrait faciliter la compréhension des phénomènes observés.

Globalement, cette architecture montre un comportement similaire en termes de perte de performance que la recirculation hydrogène tout en étant plus simple à mettre en œuvre. Les hétérogénéités entre cellules semblent aussi significativement moins importantes en Ping-Pong qu'en recirculation sur les essais menés dans cette étude. Le brassage du volume anodique semble donc éviter les phénomènes d'accumulation d'eau en  $\text{SH}_2$  écourtant la durée de vie de la pile.

Les résultats de cette étude montrent par ailleurs que la gestion fluïdique peut avoir un impact comparable à une structuration des composants de la cellule telle que la structuration des AMEs par exemple. Cette modification des AMEs peut se traduire par exemple par une adaptation de la concentration en catalyseur dans des zones spécifiques des électrodes en fonction des mécanismes de dégradations connus. L'effet positif de la structuration des électrodes a été étudié en durabilité par Chandesris et al. [135]. Une autre étude montre aussi les avantages de la structuration des GDL sur la gestion de l'eau [136]. Dans le cas présent, les différences de performance entre les entrée et sortie hydrogène sont moins marquées en Ping-Pong qu'en recirculation. Il est pertinent de noter que sur des stacks de forte puissance, il est intéressant de se pencher sur de nouvelles architectures fluïdiques autant que sur la modification des composants pour parvenir à une atténuation des phénomènes de dégradation du cœur de pile.

## Conclusion générale

---

Réduire le coût des systèmes pile à combustible et augmenter leur durabilité comptent parmi les axes d'amélioration qui faciliteraient leur introduction sur le marché. Ce travail a permis d'évaluer l'impact de deux architectures fluidiques sur les performances et la durabilité du système, de la pile et des cellules. Ces deux architectures ont pour but de recirculer l'eau produite par la pile pour assurer une bonne hydratation de la membrane lorsque la pile fonctionne. Ce faisant, le coût du système peut être réduit soit en supprimant des composants ou en les remplaçant par des composants plus simples ou plus performants. Un second objectif est d'allonger la durée de vie de la pile à combustible. La gestion de l'eau dans une pile à combustible est complexe et est souvent mise en cause dans la réduction de la durabilité des piles. Améliorer cette gestion de l'eau est l'un des objectifs dans l'étude des deux architectures. Pour les deux cas étudiés, une analyse multi-échelles a été mise en place afin de caractériser et d'analyser le comportement de chaque élément de la pile et de proposer des pistes d'amélioration.

Du côté air, l'architecture mise en place a permis, en premier lieu, un gain en volume sur les composants nécessaires à l'humidification des gaz en entrée de la pile. Or, réduire le volume du système est aussi avantageux pour son intégration dans un système embarqué, par exemple dans un véhicule électrique à pile à combustible. Un second atout de cette architecture a été observé sur sa réponse dynamique pour la gestion de l'humidité en entrée de pile en fonction du taux de recirculation. Par la suite, une étude paramétrique a été mise en place pour évaluer les performances du système à plusieurs échelles dans des conditions opératoires dédiées à l'application automobile. L'identification d'un optimum de recirculation a été étudiée dans différentes conditions opératoires. L'existence de cet optimum est liée à la fois à l'humidification et à la concentration d'oxygène en entrée de la pile.

A faible recirculation, l'humidification est insuffisante pour permettre un fonctionnement stable de la pile alors qu'à forte recirculation, la dilution de l'oxygène devient trop forte pour assurer un bon niveau de performances. Par ailleurs, le fonctionnement à des températures supérieures à 70°C s'est révélé instable du fait de la limitation maximale du débit de recirculation.

Malgré de plus faibles performances mesurées en fonctionnement par rapport à une humidification passive, la recirculation de l'air pourrait être envisagée pour une application lors des arrêts et démarrages du système pile. En effet, la diminution du potentiel de la pile dans ces phases spécifiques de fonctionnement pourrait éviter certaines dégradations engendrées par des passages répétés à des potentiels supérieurs à 0.7 V pour chaque cellule.

Les résultats obtenus pour l'architecture développée à l'anode, le Ping-Pong, sont favorables en termes de performance car ils sont similaires à ceux de l'architecture à l'état de l'art, la recirculation. De la même façon que pour l'architecture côté air, une étude paramétrique a été mise en place pour évaluer les performances du système à plusieurs échelles. Le fonctionnement en Ping-Pong s'est avéré plus performant que le DEA (Dead-End Anode) dans toutes les conditions opératoires testées. Par ailleurs, le Ping-Pong est aussi efficace que la recirculation dans toutes les conditions opératoires choisies. De plus, les performances globales ont pu être améliorées en adaptant la fréquence de commutation des vannes d'alimentation au volume anodique et aux conditions opératoires. La méthode d'optimisation mise en place est simple et ne requiert qu'un minimum d'essais pour fonctionner à un rendement maximal.

L'étude a été complétée par un test de durabilité en fonctionnement Ping-Pong en conditions système. Ce test a été effectué en parallèle d'un second test en recirculation hydrogène pour comparer les deux modes de fonctionnement. Le taux de dégradation de la tension est plus important en recirculation qu'en Ping-Pong, et la répartition de la densité de courant est aussi moins homogène. Le test en recirculation a été marqué par du noyage anodique sur au moins la moitié des cellules, ce qui a pu provoquer à la fois des percements de membranes et de la corrosion du carbone. Les noyages ont été sans doute moins fréquents ou de plus courte durée en Ping-Pong puisque les percements de membrane sont très peu fréquents et la corrosion du carbone n'a pas été observée. Les deux modes de fonctionnement ont affecté le catalyseur puisque dans les deux cas, une diminution de la surface active est observée. Elle se caractérise souvent par la dissolution du Platine, qui peut migrer dans la membrane. Localement, les zones affectées par ces phénomènes sont différentes d'un mode de fonctionnement à l'autre.



Cependant, en Ping-Pong, on peut supposer l'existence d'altération du caractère hydrophobe de l'électrode et de dégradation du ionomère qui n'ont pas pu être vérifiés par des analyses post-mortem. Ceux-ci ont pu être causés à la fois par la gestion thermique et de l'humidité différente sur les deux systèmes utilisés.

Il est bon de signaler que les tests ont eu lieu dans des conditions moins favorables pour les composants de la pile en PP (i.e. moins humide et à plus haute température) qu'en recirculation. En effet, la gestion thermique sur le système, proche des conditions réelles, est sans doute en partie responsable des dégradations observées. Le design des plaques bipolaires n'est pas non plus adéquat pour ce mode de fonctionnement. Il n'est donc pas exclu que la recirculation en conditions système donne des résultats comparables en termes de dégradation.

Ces tests ont aussi montré l'importance de l'ingénierie système dans le développement des futurs systèmes de pile à combustible. La gestion des flux gazeux en amont de la pile a permis d'influer sur la composition gazeuse en entrée de celle-ci et surtout sur la gestion de l'eau interne. En Ping-Pong, la réduction de l'humidification à la cathode est rendue possible par une meilleure humidification à l'anode sans ajout de composant dans le système. En recirculation cathodique, la gestion de l'humidité en entrée de la pile est facilitée car elle devient contrôlable en fonction des conditions opératoires. Cependant, dans ce cas, cet atout est à nuancer du fait d'une perte de performance non négligeable. La réduction du coût des systèmes est possible par le développement de nouveaux auxiliaires qui est un axe de travail à ne pas négliger. Par exemple, le développement de nouveaux compresseurs moins énergivores, mais aussi par la gestion fluïdique qui a aussi prouvé son intérêt à travers ce travail.

Ces observations posent également la question de la représentativité des tests de durabilité effectués sur banc de test en conditions contrôlées. En effet, sur un système, la dynamique et le dimensionnement de tous les auxiliaires entrent en jeu ce qui impacte nécessairement le fonctionnement de la pile. Ceci s'est vérifié notamment sur la gestion thermique. Par ailleurs, le profil de courant appliqué lors des deux tests de durabilité est lui aussi très différent de profils réels des véhicules en roulage. La définition de nouveaux cycles de courant est donc cruciale pour la caractérisation de la durabilité des piles à combustible. Des travaux sont d'ailleurs en cours dans ce sens par exemple dans le cadre du projet européen ID-FAST (Investigations on degradation mechanisms and Definition of protocols for PEM Fuel cells Accelerated Stress Testing).

L'engouement vers la pile à combustible aujourd'hui permettra sans doute d'obtenir des statistiques fiables sur le fonctionnement des systèmes. En effet, les tests de durabilité dans des conditions favorables pour la pile sont facilement accessibles, mais les essais en conditions réelles type automobiles ou plus généralement, dans les conditions pour l'application transport sont eux très peu nombreux. Or, les contraintes système ont un impact sur la pile et son fonctionnement et donc sur sa durabilité. La multiplication des essais dans les conditions les plus proches du fonctionnement réel permettra d'améliorer plus efficacement les stratégies de gestion fluidiques, les architectures systèmes et les auxiliaires dans le but de rendre ces systèmes accessibles pour le grand public.

# Annexe A. Traitement de données S++<sup>®</sup>

---

L'une des analyses des données de carte S++<sup>®</sup> consiste à repérer deux cartographies de densité de courant (ou de température) dans les mêmes conditions de fonctionnement (courant, température, pression, humidité, stœchiométrie). Les différentes cartographies sont présentées sur la Figure A-0-1 pour les deux piles analysées. La première est sélectionnée en début de test de durabilité alors que la seconde l'est à la fin du test. Puis, les deux cartographies sont soustraites l'une à l'autre (fin de test – début de test). Ceci permet de mettre en évidence les évolutions de répartition des densités de courant au cours du test de durabilité.

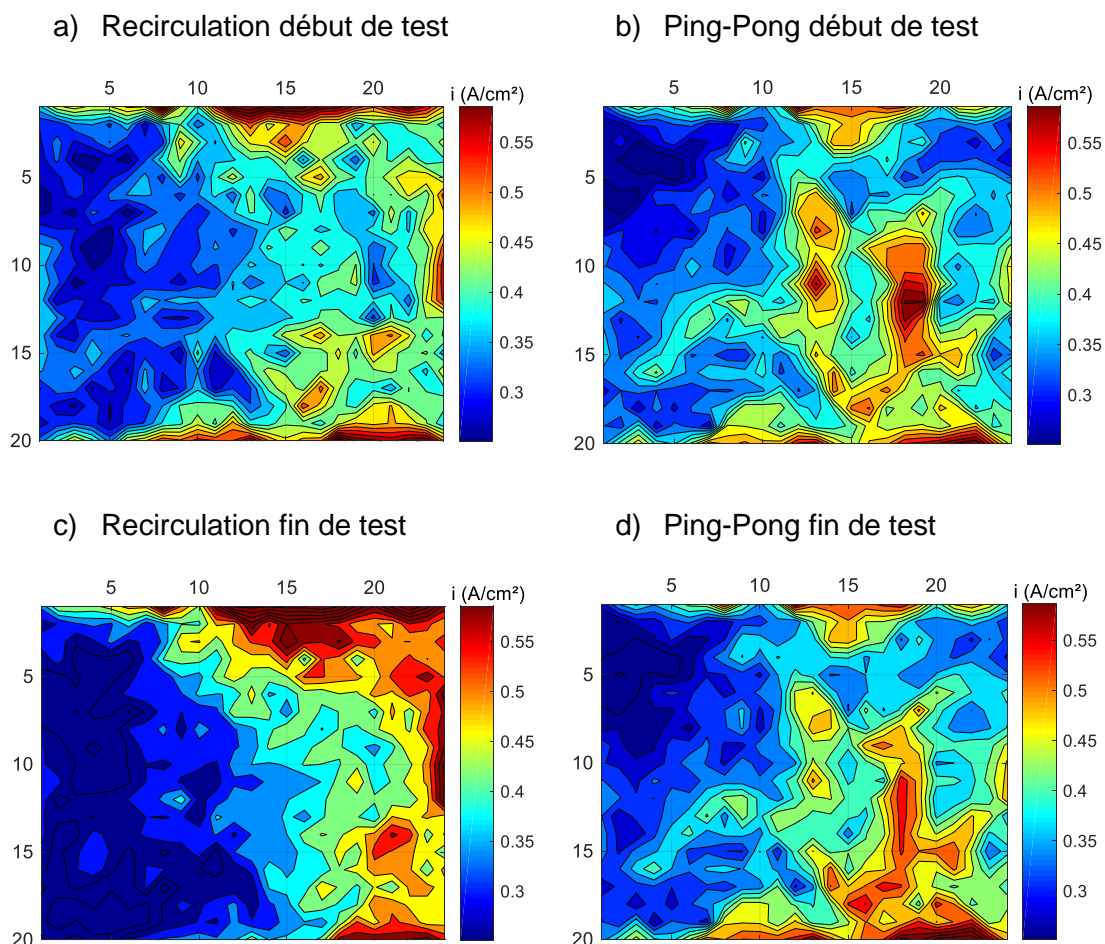


Figure A-0-1 : Cartographies de densité de courant réalisées en recirculation en a) début et c) fin de test de durabilité et en Ping-Pong b) en début et d) fin de test à 0.42 A/cm<sup>2</sup>, 80°C, 1.3 bar, SR=1.5/1.8, HR=50/30%

La Figure A-0-2 présente une cartographie différentielle de densité de courant pour la pile vieillie en recirculation. Les zones en rouge montrent que la densité de courant était bien plus forte en fin de test qu'au début du fonctionnement alors que les zones bleues montrent qu'elle est bien plus faible en fin de test qu'au début. Ces cartographies permettent d'identifier les zones potentiellement très dégradées qui ne fonctionnent plus en fin de test et les zones surexploitées. Cependant, cette analyse ne permet pas de quantifier la surface des zones très dégradées. De plus, elle n'utilise que deux mesures alors que des centaines sont réalisées en cours de test.

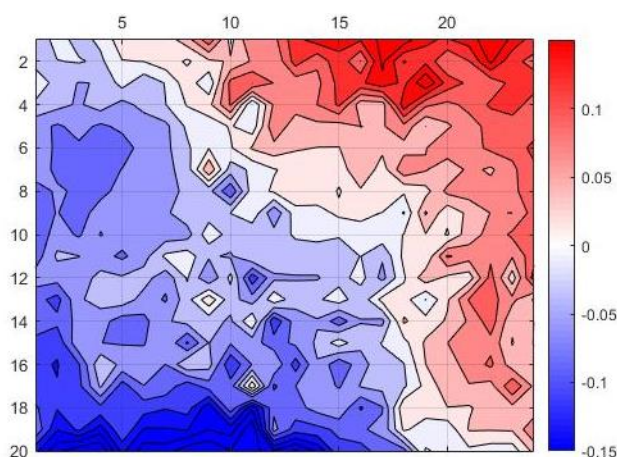


Figure A-0-2 : Exemple de cartographie différentielle réalisée sur le test en recirculation dans les conditions de test de durabilité à  $i=0.42$  A/cm<sup>2</sup> entre le début et la fin du test

Une autre méthode consiste à traiter toutes les cartographies réalisées dans les mêmes conditions pour localiser et quantifier les zones potentiellement très dégradées. L'objectif est d'obtenir une cartographie de la surface de cellule mettant en évidence la probabilité d'un élément de surface à produire une densité de courant en dessous d'un seuil fixé. Pour ce faire, la notion de densité de courant idéale et densité de courant limite doit être introduite. La densité de courant idéale  $i_{idéale}$  est définie comme le ratio du courant total sur la surface totale de la cellule. La densité de courant limite  $i_{lim}$  est une fraction de la densité de courant idéale. Elle est définie comme :

$$i_{lim} = i_{idéale} \cdot (1 - p) \quad (0-1)$$

Avec  $p$  une fraction bornée entre 0 et 1 définie par l'utilisateur.

Ensuite, toutes les cartographies enregistrées dans les mêmes conditions sont analysées. Chaque segment dont la densité de courant est inférieure à  $i_{lim}$  est répertorié. Puis une unique cartographie de probabilité est réalisée. Elle permet de visualiser la probabilité (en %) d'un segment de se trouver en dessous du seuil de

densité de courant limite. En complément, la distribution de la surface est quantifiée par tranche de probabilité de 10%.

Un exemple de cartographie de probabilité est présenté pour le cas de la pile vieillie en recirculation, à  $0.42 \text{ A/cm}^2$  et une fraction  $p=0.6$ .

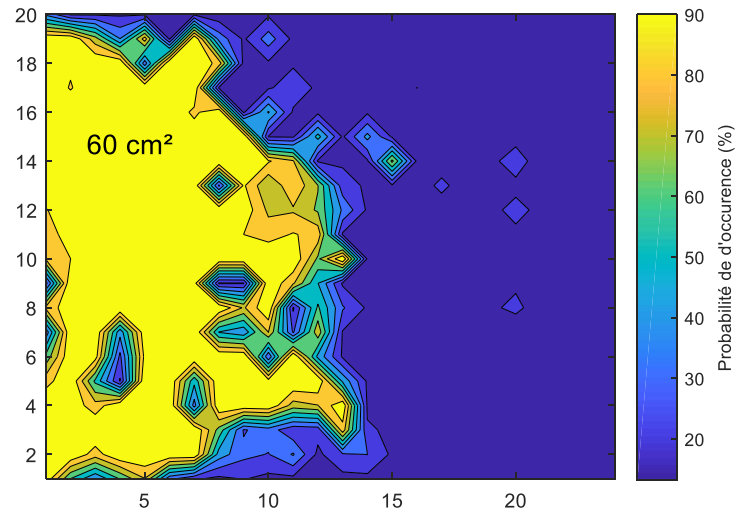


Figure A-0-3 : Exemple de cartographie de probabilité de dépassement du seuil réalisée sur les cartographies de densités de courant de la pile en recirculation dans les conditions de test à  $i=0.42 \text{ A/cm}^2$  et  $p=0.6$

## Annexe B. Observation des plaques bipolaires

---

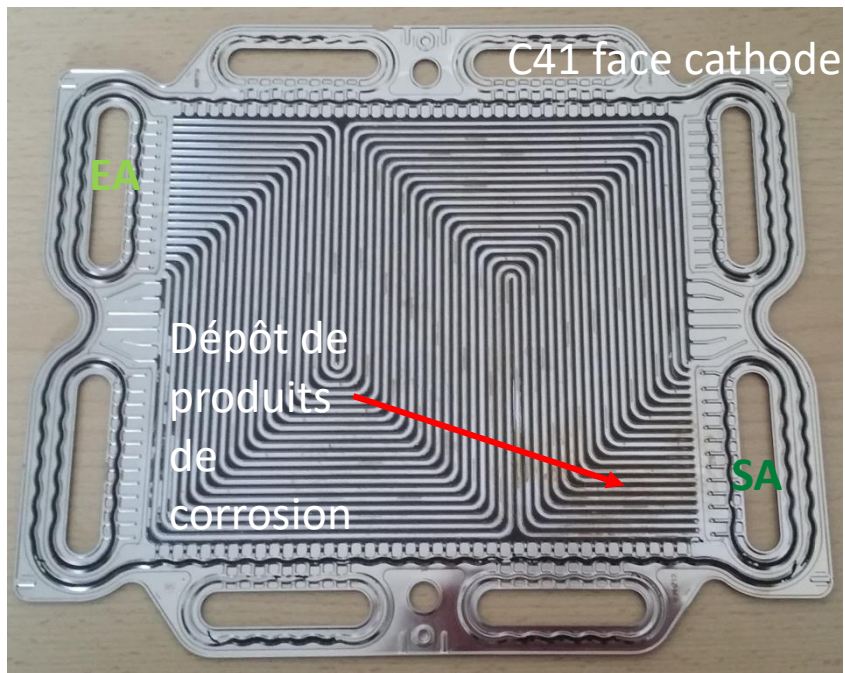
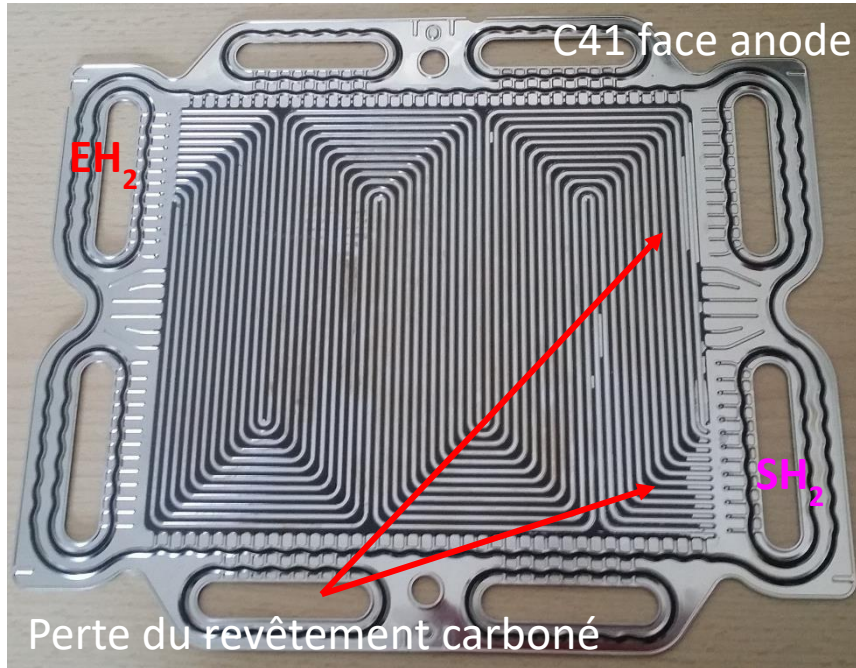


Figure A-4 : Photographie des plaques bipolaires bordant l'AME n°41 percé

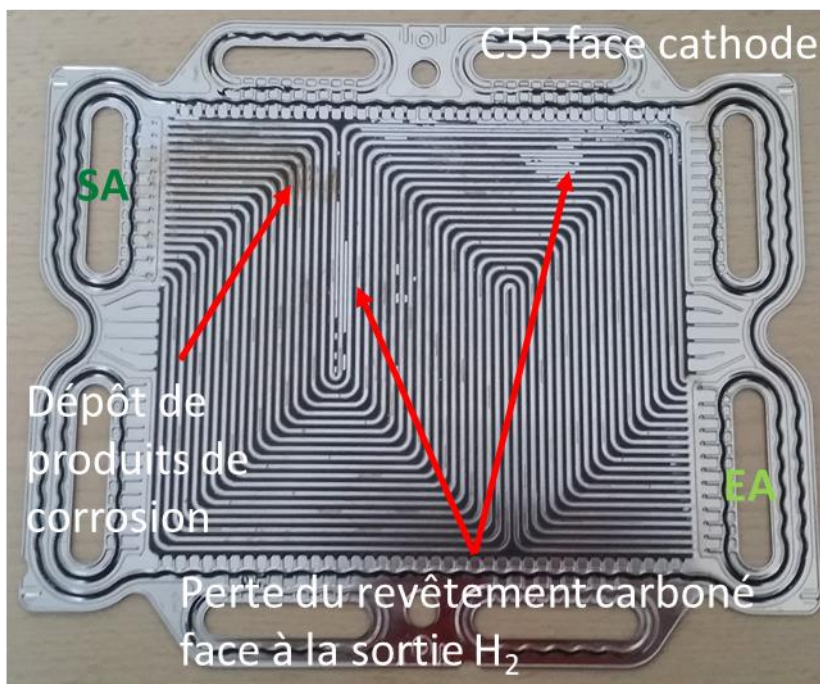
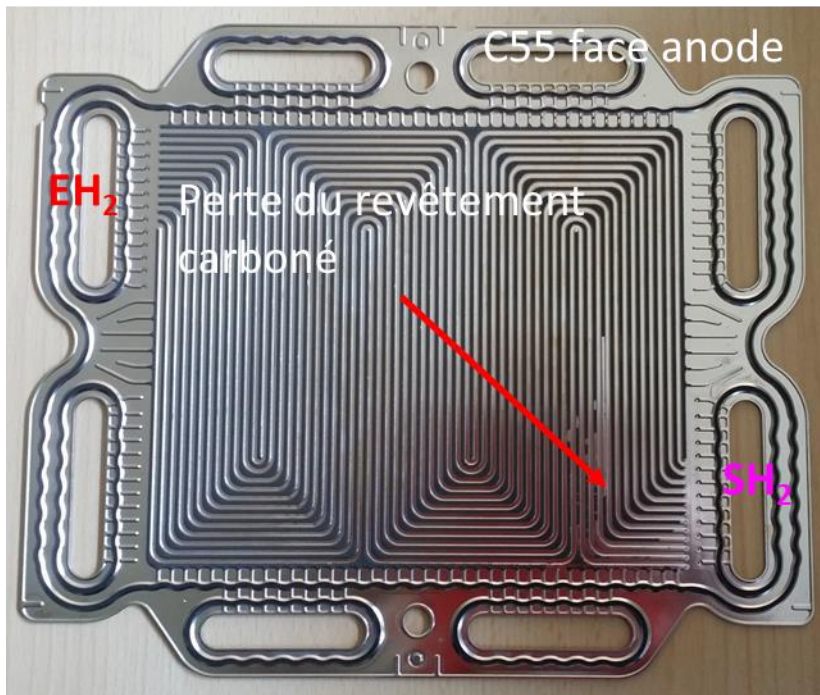


Figure A-5 : Photographie des plaques bipolaires bordant l'AME n°55 percé

# Annexe C. Caractérisations électrochimiques locales

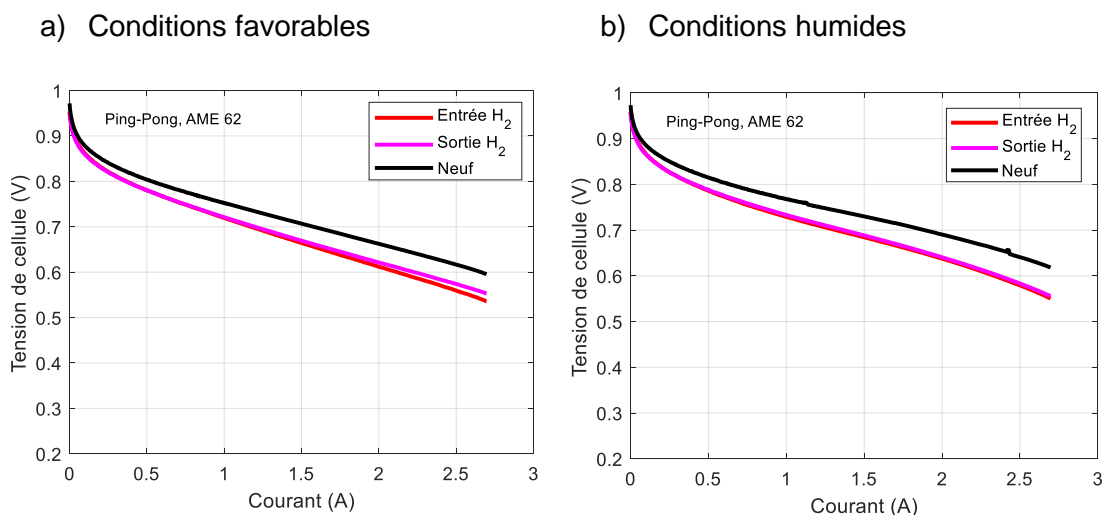


Figure A-6 : Caractérisations électrochimiques locales en a) conditions favorables (80°C, 1.5 bar, 80% HR) et b) conditions humides (60°C, 1.5 bar, 80% HR) de l'entrée et la sortie hydrogène de l'AME n°62

L'emplacement de cet AME est symétrique au n°21 également caractérisé en électrochimie. Sur cet AME, que ce soit en conditions humides ou en conditions favorables, le comportement de l'entrée et de la sortie hydrogène sont identiques. Une perte de performance du même ordre de grandeur est observée entre l'échantillon de référence et les deux échantillons vieillis.



# Références bibliographiques

---

- [1] [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield. Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. 2018.
- [2] Lièvre A. Développement d'un système de gestion de batterie lithium-ion à destination de véhicules "mild hybrid" : détermination des indicateurs d'état (SoC, SoH et SoF). 2015.
- [3] O'Dea JR, Economou NJ, Buratto SK. Surface Morphology of Nafion at Hydrated and Dehydrated Conditions. *Macromolecules* 2013;46:2267–74. doi:10.1021/ma302399e.
- [4] Gostick JT, Ioannidis MA, Fowler MW, Pritzker MD. On the role of the microporous layer in PEMFC operation. *Electrochemistry Communications* 2009;11:576–9. doi:10.1016/j.elecom.2008.12.053.
- [5] Li X, Sabir I. Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005;30:359–71. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.09.019.
- [6] Coralli A, Sarruf BJM, de Miranda PEV, Luigi Osmieri, Specchia S, Minh NQ. Chapter 2 - Fuel Cells. In: de Miranda PEV, editor. *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*, Academic Press; 2019, p. 39–122. doi:10.1016/B978-0-12-814251-6.00002-2.
- [7] Bhatia D, Sabharwal M, Duell C. Analytical model of a membrane humidifier for polymer electrolyte membrane fuel cell systems. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2013;58:702–17. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.11.033.
- [8] Chen D, Peng H. A Thermodynamic Model of Membrane Humidifiers for PEM Fuel Cell Humidification Control. *J Dyn Sys, Meas, Control* 2004;127:424–32. doi:10.1115/1.1978910.
- [9] Chang Y, Qin Y, Yin Y, Zhang J, Li X. Humidification strategy for polymer electrolyte membrane fuel cells – A review. *Applied Energy* 2018;230:643–62. doi:10.1016/j.apenergy.2018.08.125.
- [10] Jiang H, Xu L, Fang C, Zhao X, Hu Z, Li J, et al. Experimental study on dual recirculation of polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* n.d. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.183.
- [11] Junming H, Liangfei X, Jianqiu L, Ouyang M, Siliang C, Chuan F. Water management in a self-humidifying PEM fuel cell system by exhaust gas recirculation. 2014 IEEE Conference and Expo Transportation Electrification Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific), 2014, p. 1–6. doi:10.1109/ITEC-AP.2014.6941251.
- [12] Kim BJ, Kim MS. Studies on the cathode humidification by exhaust gas recirculation for PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012;37:4290–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.103.

- [13] Xu L, Fang C, Hu J, Cheng S, Jianqiu L, Ouyang M, et al. Self-humidification of a proton electrolyte membrane fuel cell system with cathodic exhaust gas recirculation. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* 2017;15. doi:10.1115/1.4038628.
- [14] Hwang SH, Kim MS. An experimental study on the cathode humidification and evaporative cooling of polymer electrolyte membrane fuel cells using direct water injection method at high current densities. *Applied Thermal Engineering* 2016;99:635–44. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.01.091.
- [15] Choi EJ, Hwang SH, Park J, Kim MS. Parametric analysis of simultaneous humidification and cooling for PEMFCs using direct water injection method. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017;42:12531–42. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.201.
- [16] Migliardini F, Unich A, Corbo P. Experimental comparison between external and internal humidification in proton exchange membrane fuel cells for road vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015;40:5916–27. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.012.
- [17] Heavy Duty Mobility Fuel Cell Technology. Hydrogenics n.d. <https://www.hydrogenics.com/hydrogen-products-solutions/fuel-cell-power-systems/mobility-power/heavy-duty/> (accessed May 2, 2019).
- [18] Büchi FN, Srinivasan S. Operating Proton Exchange Membrane Fuel Cells Without External Humidification of the Reactant Gases Fundamental Aspects. *J Electrochem Soc* 1997;144:2767–72. doi:10.1149/1.1837893.
- [19] Martin S, Garcia-Ybarra PL, Castillo JL. Long-term operation of a proton exchange membrane fuel cell without external humidification. *Applied Energy* 2017;205:1012–20. doi:10.1016/j.apenergy.2017.08.157.
- [20] Eckl R, Zehner W, Leu C, Wagner U. Experimental analysis of water management in a self-humidifying polymer electrolyte fuel cell stack. *Journal of Power Sources* 2004;138:137–44. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.06.042.
- [21] Zhang J, Tang Y, Song C, Cheng X, Zhang J, Wang H. PEM fuel cells operated at 0% relative humidity in the temperature range of 23–120°C. *Electrochimica Acta* 2007;52:5095–101. doi:10.1016/j.electacta.2007.02.002.
- [22] Siegel JB, McKay DA, Stefanopoulou AG, Hussey DS, Jacobson DL. Measurement of Liquid Water Accumulation in a PEMFC with Dead-Ended Anode. *J Electrochem Soc* 2008;155:B1168–78. doi:10.1149/1.2976356.
- [23] Meyer Q, Ashton S, Torija S, Gurney C, Boillat P, Cochet M, et al. Nitrogen Blanketing and Hydrogen Starvation in Dead-Ended-Anode Polymer Electrolyte Fuel Cells Revealed by Hydro-Electro-Thermal Analysis. *Electrochimica Acta* 2016;203:198–205. doi:10.1016/j.electacta.2016.04.018.
- [24] Asghari S, Ashraf Khorasani MR, Dashti I. Investigation of self-humidified and dead-ended anode proton exchange membrane fuel cell performance using electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016;41:12347–57. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.133.
- [25] Abbou S, Dillet J, Spornjak D, Mukundan R, Fairweather JD, Borup RL, et al. Time Evolution of Local Potentials during PEM Fuel Cell Operation with Dead-Ended Anode. *ECS Trans* 2013;58:1631–42. doi:10.1149/05801.1631ecst.
- [26] Abbou S, Dillet J, Maranzana G, Didierjean S, Lottin O. Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode –

- Part I: Impact of water diffusion and nitrogen crossover. *Journal of Power Sources* 2017;340:337–46. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.11.079.
- [27] Abbou S, Dillet J, Spornjak D, Mukundan R, Borup RL, Maranzana G, et al. High Potential Excursions during PEM Fuel Cell Operation with Dead-Ended Anode. *J Electrochem Soc* 2015;162:F1212–20. doi:10.1149/2.0511510jes.
- [28] Jiang D, Zeng R, Wang S, Jiang L, Varcoe JR. Paradox phenomena of proton exchange membrane fuel cells operating under dead-end anode mode. *Journal of Power Sources* 2014;265:45–9. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.086.
- [29] Lee Y, Kim B, Kim Y. An experimental study on water transport through the membrane of a PEFC operating in the dead-end mode. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:7768–79. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.07.010.
- [30] Nikiforow K, Karimäki H, Keränen TM, Ihonen J. Optimization study of purge cycle in proton exchange membrane fuel cell system. *Journal of Power Sources* 2013;238:336–44. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.153.
- [31] Toghiani S, Baniasadi E, Afshari E. Performance analysis and comparative study of an anodic recirculation system based on electrochemical pump in proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43:19691–703. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.194.
- [32] Lee H-Y, Su H-C, Chen Y-S. A gas management strategy for anode recirculation in a proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43:3803–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.01.026.
- [33] Jiang H, Xu L, Fang C, Zhao X, Hu Z, Li J, et al. Experimental study on dual recirculation of polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017;42:18551–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.04.183.
- [34] Migliardini F, Capasso C, Corbo P. Optimization of hydrogen feeding procedure in PEM fuel cell systems for transportation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014;39:21746–52. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.070.
- [35] Uno M, Shimada T, Tanaka K. Reactant recirculation system utilizing pressure swing for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 2011;196:2558–66. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.10.094.
- [36] Migliardini F, Di Palma TM, Gaele MF, Corbo P. Hydrogen purge and reactant feeding strategies in self-humidified PEM fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017;42:1758–65. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.196.
- [37] Ahluwalia RK, Wang X. Buildup of nitrogen in direct hydrogen polymer-electrolyte fuel cell stacks. *Journal of Power Sources* 2007;171:63–71. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.01.032.
- [38] Baik KD, Kim MS. Characterization of nitrogen gas crossover through the membrane in proton-exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36:732–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.09.046.
- [39] Kocha SS, Yang JD, Yi JS. Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells. *AIChE Journal* 2006;52:1916–25. doi:10.1002/aic.10780.
- [40] Steinberger M, Geiling J, Oechsner R, Frey L. Anode recirculation and purge strategies for PEM fuel cell operation with diluted hydrogen feed gas. *Applied Energy* 2018;232:572–82. doi:10.1016/j.apenergy.2018.10.004.
- [41] Brunner DA, Marcks S, Bajpai M, Prasad AK, Advani SG. Design and characterization of an electronically controlled variable flow rate ejector for fuel cell

- applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012;37:4457–66. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.116.
- [42] Kim M, Lee W-Y, Kim C-S. Development of the Variable Multi-ejector for a Mini-bus PEMFC System. *ECS Trans* 2007;5:773–80. doi:10.1149/1.2729058.
- [43] Li F, Du J, Zhang L, Li J, Li G, Zhu G, et al. Experimental determination of the water vapor effect on subsonic ejector for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). *International Journal of Hydrogen Energy* 2017;42:29966–70. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.06.226.
- [44] Poirot-Crouvezier J-P. Pile a combustible a injection multiple et procédé de fonctionnement. WO2012152623A1, n.d.
- [45] Poirot-Crouvezier J-P, Buzon D, Micoud F, Vincent R. Method for supplying a fuel cell with alternating supply and purge phases. EP3109934A1, 2016.
- [46] Han I-S, Jeong J, Shin HK. PEM fuel-cell stack design for improved fuel utilization. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013;38:11996–2006. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.06.136.
- [47] Werner C, Busemeyer L, Kallo J. The impact of operating parameters and system architecture on the water management of a multifunctional PEMFC system. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015;40:11595–603. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.02.012.
- [48] Wang Y, Yue L, Wang S. New design of a cathode flow-field with a sub-channel to improve the polymer electrolyte membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources* 2017;344:32–8. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.01.075.
- [49] Nandjou F. Etude locale de la thermique dans les piles à combustibles pour application automobile. Corrélation à la durée de vie. thesis. Grenoble Alpes, 2015.
- [50] Jouin M, Bressel M, Morando S, Gouriveau R, Hissel D, Péra M-C, et al. Estimating the end-of-life of PEM fuel cells: Guidelines and metrics. *Applied Energy* 2016;177:87–97. doi:10.1016/j.apenergy.2016.05.076.
- [51] Kurtz J, Saur G. “Fuel Cell Technology Status: Degradation,” DOE 2017 Annual Merit Review. 2017.
- [52] Pei P, Chen H. Main factors affecting the lifetime of Proton Exchange Membrane fuel cells in vehicle applications: A review. *Applied Energy* 2014;125:60–75. doi:10.1016/j.apenergy.2014.03.048.
- [53] Pei P, Chang Q, Tang T. A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008;33:3829–36. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.04.048.
- [54] Schneider IA, Dahlen S von. Start-Stop Phenomena in Channel and Land Areas of a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Electrochem Solid-State Lett* 2011;14:B30–3. doi:10.1149/1.3518520.
- [55] Qiu Y, Zhong H, Wang M, Zhang H. Effect of relative humidity cycles accompanied by intermittent start/stop switches on performance degradation of membrane electrode assembly components in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 2015;283:171–80. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.134.
- [56] Maranzana G, Lamibrac A, Dillet J, Abbou S, Didierjean S, Lottin O. Startup (and Shutdown) Model for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2015;162:F694–706. doi:10.1149/2.0451507jes.
- [57] Durst J, Lamibrac A, Charlot F, Dillet J, Castanheira LF, Maranzana G, et al. Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton

- exchange membrane fuel cell: Inlet vs. outlet and channel vs. land. *Applied Catalysis B: Environmental* 2013;138–139:416–26. doi:10.1016/j.apcatb.2013.03.021.
- [58] Brightman E, Hinds G. In situ mapping of potential transients during start-up and shut-down of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 2014;267:160–70. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.040.
- [59] Tsotridis G, Pilenga A, De Marco G, Malkow T, European Commission, Joint Research Centre. EU harmonised test protocols for PEMFC MEA testing in single cell configuration for automotive applications. Luxembourg: Publications Office; 2015.
- [60] Fonseca R, Bideaux E, Jeanneret B, Gerard M, Desbois-Renaudin M, 1 AS. Energy management strategy for hybrid fuel cell vehicle. 12th International Conference on Control, Automation and Systems (ICCAS), 2012.
- [61] Yousfi-Steiner N, Moçotéguy Ph, Candusso D, Hissel D, Hernandez A, Aslanides A. A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization. *Journal of Power Sources* 2008;183:260–74. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.04.037.
- [62] Iranzo A, Boillat P, Biesdorf J, Salva A. Investigation of the liquid water distributions in a 50 cm<sup>2</sup> PEM fuel cell: Effects of reactants relative humidity, current density, and cathode stoichiometry. *Energy* 2015;82:914–21. doi:10.1016/j.energy.2015.01.101.
- [63] Yan Q, Toghiani H, Wu J. Investigation of water transport through membrane in a PEM fuel cell by water balance experiments. *Journal of Power Sources* 2006;158:316–25. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.09.013.
- [64] Neyerlin KC, Gasteiger HA, Mittelsteadt CK, Jorne J, Gu W. Effect of Relative Humidity on Oxygen Reduction Kinetics in a PEMFC. *J Electrochem Soc* 2005;152:A1073–80. doi:10.1149/1.1897368.
- [65] Sanchez DG, Ruiu T, Friedrich KA, Sanchez-Monreal J, Vera M. Analysis of the Influence of Temperature and Gas Humidity on the Performance Stability of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2016;163:F150–9. doi:10.1149/2.0071603jes.
- [66] Sanchez DG, Ruiu T, Biswas I, Schulze M, Helmly S, Friedrich KA. Local impact of humidification on degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 2017;352:42–55. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.057.
- [67] Sanchez DG, Garcia-Ybarra PL. PEMFC operation failure under severe dehydration. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012;37:7279–88. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.059.
- [68] Gößling S, Klages M, Haußmann J, Beckhaus P, Messerschmidt M, Arlt T, et al. Analysis of liquid water formation in polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell flow fields with a dry cathode supply. *Journal of Power Sources* 2016;306:658–65. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.060.
- [69] Pozio A, Silva RF, De Francesco M, Giorgi L. Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination. *Electrochimica Acta* 2003;48:1543–9. doi:10.1016/S0013-4686(03)00026-4.
- [70] Nandjou F, Poirot-Crouvezier J-P, Chandesris M, Blachot J-F, Bonnaud C, Bultel Y. Impact of heat and water management on proton exchange membrane fuel cells degradation in automotive application. *Journal of Power Sources* 2016;326:182–92. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.07.004.

- [71] Zhao J, Shahgaldi S, Li X, Liu Z (Simon). Experimental Observations of Microstructure Changes in the Catalyst Layers of Proton Exchange Membrane Fuel Cells under Wet-Dry Cycles. *J Electrochem Soc* 2018;165:F3337–45. doi:10.1149/2.0391806jes.
- [72] Fuller TF. The Importance of Water Content ( $\lambda$ ) on Electroosmotic Drag and Degradation in PEMFCs. *ECS Trans* 2011;41:79–86. doi:10.1149/1.3635545.
- [73] Lee H, Kim T, Sim W, Kim S, Ahn B, Lim T, et al. Pinhole formation in PEMFC membrane after electrochemical degradation and wet/dry cycling test. *Korean J Chem Eng* 2011;28:487–91. doi:10.1007/s11814-010-0381-6.
- [74] García-Salaberri PA, Sánchez DG, Boillat P, Vera M, Friedrich KA. Hydration and dehydration cycles in polymer electrolyte fuel cells operated with wet anode and dry cathode feed: A neutron imaging and modeling study. *Journal of Power Sources* 2017;359:634–55. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.155.
- [75] Jo A, Gwak G, Moazzam M, Lee J, Ju H. Analysis of water film formation and low-humidity operation characteristics of a polymer electrolyte fuel cell (PEFC). *International Journal of Hydrogen Energy* n.d. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.10.014.
- [76] Koz M, Kandlikar SG. Oxygen transport resistance at gas diffusion layer – Air channel interface with film flow of water in a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 2016;302:331–42. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.080.
- [77] Inaba M, Kinumoto T, Kiriake M, Umebayashi R, Tasaka A, Ogumi Z. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 2006;51:5746–53. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.008.
- [78] Borup R, Meyers J, Pivovar B, Kim YS, Mukundan R, Garland N, et al. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chemical Reviews* 2007;107:3904–51. doi:10.1021/cr050182l.
- [79] Coms FD. The Chemistry of Fuel Cell Membrane Chemical Degradation. *ECS Trans* 2008;16:235–55. doi:10.1149/1.2981859.
- [80] Wang H, Hui L, Xiao-Zi Y, editors. *PEM Fuel Cell Failure Mode Analysis*. CRC Press. 2011.
- [81] Laconti A, Liu H, Mittelsteadt C, McDonald R. Polymer Electrolyte Membrane Degradation Mechanisms in Fuel Cells - Findings Over the Past 30 Years and Comparison with Electrolyzers. *ECS Trans* 2006;1:199–219. doi:10.1149/1.2214554.
- [82] Chen C, Fuller TF. The effect of humidity on the degradation of Nafion® membrane. *Polymer Degradation and Stability* 2009;94:1436–47. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.016.
- [83] Dafalla AM, Jiang F. Stresses and their impacts on proton exchange membrane fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43:2327–48. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.12.033.
- [84] Guétaz L, Escribano S, Sicardy O. Study by electron microscopy of proton exchange membrane fuel cell membrane-electrode assembly degradation mechanisms: Influence of local conditions. *Journal of Power Sources* 2012;212:169–78. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.03.096.
- [85] Sassin MB, Garsany Y, Gould BD, Swider-Lyons K. Impact of Compressive Stress on MEA Pore Structure and Its Consequence on PEMFC Performance. *J Electrochem Soc* 2016;163:F808–15. doi:10.1149/2.0291608jes.

- [86] Abbou S, Dillet J, Maranzana G, Didierjean S, Lottin O. Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode – Part I: Impact of water diffusion and nitrogen crossover. *Journal of Power Sources* 2017;340:337–46. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.11.079.
- [87] Abbou S, Dillet J, Maranzana G, Didierjean S, Lottin O. Local potential evolutions during proton exchange membrane fuel cell operation with dead-ended anode – Part II: Aging mitigation strategies based on water management and nitrogen crossover. *Journal of Power Sources* 2017;340:419–27. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.10.045.
- [88] Dubau L, Castanheira L, Chatenet M, Maillard F, Dillet J, Maranzana G, et al. Carbon corrosion induced by membrane failure: The weak link of PEMFC long-term performance. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014;39:21902–14. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.099.
- [89] Chen B, Wang J, Yang T, Cai Y, Zhang C, Chan SH, et al. Carbon corrosion and performance degradation mechanism in a proton exchange membrane fuel cell with dead-ended anode and cathode. *Energy* 2016;106:54–62. doi:10.1016/j.energy.2016.03.045.
- [90] Lee G, Choi H, Tak Y. In situ durability of various carbon supports against carbon corrosion during fuel starvation in a PEM fuel cell cathode. *Nanotechnology* 2018;30:085402. doi:10.1088/1361-6528/aaf48c.
- [91] Wang Y-J, Fang B, Li H, Bi XT, Wang H. Progress in modified carbon support materials for Pt and Pt-alloy cathode catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Materials Science* 2016;82:445–98. doi:10.1016/j.pmatsci.2016.06.002.
- [92] Fairweather JD, Spornjak D, Weber AZ, Harvey D, Wessel S, Hussey DS, et al. Effects of Cathode Corrosion on Through-Plane Water Transport in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2013;160:F980–93. doi:10.1149/2.024309jes.
- [93] Bodner M, Schenk A, Salaberger D, Rami M, Hochenauer C, Hacker V. Air Starvation Induced Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Fuel Cells* 2017;17:18–26. doi:10.1002/fuce.201600132.
- [94] Tang L, Han B, Persson K, Friesen C, He T, Sieradzki K, et al. Electrochemical Stability of Nanometer-Scale Pt Particles in Acidic Environments. *J Am Chem Soc* 2010;132:596–600. doi:10.1021/ja9071496.
- [95] Chung CG, Kim L, Sung YW, Lee J, Chung JS. Degradation mechanism of electrocatalyst during long-term operation of PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy* 2009;34:8974–81. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.08.094.
- [96] Bi W, Fuller TF. Temperature Effects on PEM Fuel Cells Pt / C Catalyst Degradation. *J Electrochem Soc* 2008;155:B215–21. doi:10.1149/1.2819680.
- [97] Padgett E, Yarlaga V, Holtz ME, Ko M, Levin BDA, Kukreja RS, et al. Mitigation of PEM Fuel Cell Catalyst Degradation with Porous Carbon Supports. *J Electrochem Soc* 2019;166:F198–207. doi:10.1149/2.0371904jes.
- [98] Takei C, Kakinuma K, Kawashima K, Tashiro K, Watanabe M, Uchida M. Load cycle durability of a graphitized carbon black-supported platinum catalyst in polymer electrolyte fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources* 2016;324:729–37. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.05.117.
- [99] Pauchet J, Prat M, Schott P, Kuttanikkad SP. 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* 2012;37:1628–41. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.127.
- [100] Yang Y, Ning X, Tang H, Guo L, Liu H. Effects of Potential on Corrosion Behavior of Uncoated SS316L Bipolar Plate in Simulated PEM Fuel Cell Cathode Environment. *Fuel Cells* 2014;14:868–75. doi:10.1002/fuce.201300288.
- [101] Yang Y, Ning X, Tang H, Guo L, Liu H. Effects of passive films on corrosion resistance of uncoated SS316L bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell application. *Applied Surface Science* 2014;320:274–80. doi:10.1016/j.apsusc.2014.09.049.
- [102] Knoop A. Apparatus for recirculation of a cathode gas in a fuel cell arrangement, method for shutting down such a fuel cell arrangement. US8691452 B2, 2014.
- [103] Hild T, Herbig T, Wnendt B. Cathode humidification of a PEM fuel cell through exhaust gas recirculation into a positive displacement compressor. US7781084 B2, 2010.
- [104] Goebel SG. Fuel cell shutdown and startup using a cathode recycle loop. US7479337 B2, 2009.
- [105] Goebel SG. Fuel cell shutdown and startup using a cathode recycle loop. US7691508 B2, 2010.
- [106] Greszler TA, Robb GM, Salvador JP, Lakshmanan B, Gasteiger H. Shutdown strategy to avoid carbon corrosion due to slow hydrogen/air intrusion rates. US20140038073 A1, 2014.
- [107] Cheng S, Li J, Xu L, Ouyang M. Air supply system model with exhaust gas recirculation for improving the life of fuel cell. 2014 IEEE Conference and Expo Transportation Electrification Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific), 2014, p. 1–6. doi:10.1109/ITEC-AP.2014.6941250.
- [108] Jenssen D, Berger O, Krewer U. Improved PEM fuel cell system operation with cascaded stack and ejector-based recirculation. *Applied Energy* 2017;195:324–33. doi:10.1016/j.apenergy.2017.03.002.
- [109] Kim DK, Min HE, Kong IM, Lee MK, Lee CH, Kim MS, et al. Parametric study on interaction of blower and back pressure control valve for a 80-kW class PEM fuel cell vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016;41:17595–615. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.07.218.
- [110] Yang T, Shi P, Du C. Study on self-humidified PEMFC with reactant circulation. *Electrochimica Acta* 2006;51:5618–25. doi:10.1016/j.electacta.2006.02.036.
- [111] Zhao X, Xu L, Fang C, Jiang H, Li J, Ouyang M. Study on voltage clamping and self-humidification effects of pem fuel cell system with dual recirculation based on orthogonal test method. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.06.172.
- [112] Alizadeh E, Khorshidian M, Saadat SHM, Rahgoshay SM, Rahimi-Esbo M. The experimental analysis of a dead-end H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> PEM fuel cell stack with cascade type design. *International Journal of Hydrogen Energy* 2017;42:11662–72. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.094.
- [113] Xu H, Song Y, Kunz HR, Fenton JM. Effect of Elevated Temperature and Reduced Relative Humidity on ORR Kinetics for PEM Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2005;152:A1828–36. doi:10.1149/1.1984351.



- [114]Wahdame B, Candusso D, Harel F, François X, Péra M-C, Hissel D, et al. Analysis of a PEMFC durability test under low humidity conditions and stack behaviour modelling using experimental design techniques. *Journal of Power Sources* 2008;182:429–40. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.122.
- [115]Jiujun Zhang, Xiao-Zi Yuan, Chaojie Song, Haijiang Wang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM fuel cells, Fundamentals and applications* n.d. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2F978-1-84882-846-9.pdf> (accessed April 23, 2018).
- [116]Springer TE, Zawodzinski TA, Wilson MS, Gottesfeld S. Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy. *J Electrochem Soc* 1996;143:587–99. doi:10.1149/1.1836485.
- [117]Paganelli G. Fuel Cell and Method for Stopping a Fuel Cell. US20120308906A1, 2012.
- [118]Baik KD, Kim MS. Characterization of nitrogen gas crossover through the membrane in proton-exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36:732–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.09.046.
- [119]Kocha SS, Yang JD, Yi JS. Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells. *AIChE Journal* 2006;52:1916–25. doi:10.1002/aic.10780.
- [120]Rabbani A, Rokni M. Effect of nitrogen crossover on purging strategy in PEM fuel cell systems. *Applied Energy* 2013;111:1061–70. doi:10.1016/j.apenergy.2013.06.057.
- [121]Wang B, Wu K, Xi F, Xuan J, Xie X, Wang X, et al. Numerical analysis of operating conditions effects on PEMFC with anode recirculation. *Energy* 2019;173:844–56. doi:10.1016/j.energy.2019.02.115.
- [122]Rabbani A, Rokni M. Effect of nitrogen crossover on purging strategy in PEM fuel cell systems. *Applied Energy* 2013;111:1061–70. doi:10.1016/j.apenergy.2013.06.057.
- [123]Eskin MG, Yeşilyurt S. Anode bleeding experiments to improve the performance and durability of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.02.152.
- [124]Chen J, Siegel JB, Stefanopoulou AG, Waldecker JR. Optimization of purge cycle for dead-ended anode fuel cell operation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013;38:5092–105. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.02.022.
- [125]Strahl S, Husar A, Riera J. Experimental study of hydrogen purge effects on performance and efficiency of an open-cathode Proton Exchange Membrane fuel cell system. *Journal of Power Sources* 2014;248:474–82. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.122.
- [126]Sasmito AP, Ali MI, Shamim T. A Factorial Study to Investigate the Purging Effect on the Performance of a Dead-End Anode PEM Fuel Cell Stack. *Fuel Cells* 2015;15:160–9. doi:10.1002/fuce.201300069.
- [127]Gomez AG, Sasmito AP, Shamim T. Investigation of the Purging Effect on the Performance of Dead-End Anode PEM Fuel Cell Vehicle: A Driving Cycle Test. *ECS Trans* 2013;58:229–42. doi:10.1149/05801.0229ecst.
- [128]Uno M, Shimada T, Tanaka K. Reactant recirculation system utilizing pressure swing for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 2011;196:2558–66. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.10.094.

- [129]Lee H-Y, Su H-C, Chen Y-S. A gas management strategy for anode recirculation in a proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy* 2018;43:3803–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.01.026.
- [130]Wan Z, Liu J, Luo Z, Tu Z, Liu Z, Liu W. Evaluation of self-water-removal in a dead-ended proton exchange membrane fuel cell. *Applied Energy* 2013;104:751–7. doi:10.1016/j.apenergy.2012.12.008.
- [131]Nandjou F, Poirot-Crouvezier J-P, Chandesris M, Bultel Y. A pseudo-3D model to investigate heat and water transport in large area PEM fuel cells – Part 1: Model development and validation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2016;41:15545–61. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.117.
- [132]Dubau L, Durst J, Maillard F, Guétaz L, Chatenet M, André J, et al. Further insights into the durability of Pt<sub>3</sub>Co/C electrocatalysts: Formation of “hollow” Pt nanoparticles induced by the Kirkendall effect. *Electrochimica Acta* 2011;56:10658–67. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.073.
- [133]Maillard F, Schreier S, Hanzlik M, Savinova ER, Weinkauff S, Stimming U. Influence of particle agglomeration on the catalytic activity of carbon-supported Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation. *Phys Chem Chem Phys* 2005;7:385–93. doi:10.1039/B411377B.
- [134]Zhang J, Litteer BA, Gu W, Liu H, Gasteiger HA. Effect of Hydrogen and Oxygen Partial Pressure on Pt Precipitation within the Membrane of PEMFCs. *J Electrochem Soc* 2007;154:B1006–11. doi:10.1149/1.2764240.
- [135]Chandesris M, Guetaz L, Schott P, Scohy M, Escribano S. Investigation of Degradation Heterogeneities in PEMFC Stack Aged under Reformate Coupling In Situ Diagnosis, Post-Mortem Ex Situ Analyses and Multi-Physic Simulations. *J Electrochem Soc* 2018;165:F3290–306. doi:10.1149/2.0321806jes.
- [136]Jabbour L, Robin C, Nandjou F, Vincent R, Micoud F, Poirot-Crouvezier J-P, et al. Feasibility of in-plane GDL structuration: Impact on current density distribution in large-area Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Power Sources* 2015;299:380–90. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.09.043.