



HAL
open science

Compréhension des mécanismes de dégradation des cœurs de pile à combustible PEM en application automobile

Benjamin Decoopman

► **To cite this version:**

Benjamin Decoopman. Compréhension des mécanismes de dégradation des cœurs de pile à combustible PEM en application automobile. Autre. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI105 . tel-02990129

HAL Id: tel-02990129

<https://theses.hal.science/tel-02990129>

Submitted on 5 Nov 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.



**Communauté
UNIVERSITÉ Grenoble Alpes**

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Benjamin DECOOPMAN

Thèse dirigée par Pierre-Xavier THIVEL

préparée au sein du Commissariat à l'Energie Atomique et aux
Energies Alternatives
dans l'École Doctorale I-MEP2

Compréhension des mécanismes de dégradation des cœurs de pile à combustible PEM en application automobile

Thèse soutenue publiquement le 3 novembre 2016,
devant le jury composé de :

M. Pierre-Xavier THIVEL

Docteur HDR de l'Université de Grenoble Alpes, Directeur de thèse

M. Olivier LOTTIN

Professeur de l'Université de Nancy, Président du jury

M. Yann BULTEL

Professeur de l'Université Grenoble Alpes, Examineur

M. Daniel HISSEL

Professeur de l'Université de Franche-Comté, Rapporteur

M. Christophe COUTANCEAU

Professeur de l'Université de Poitiers, Rapporteur

M. Sébastien ROSINI

Docteur au CEA/LITEN, Grenoble, Co-encadrant de thèse

M. Rémi VINCENT

Docteur au CEA/LITEN, Grenoble, Membre invité

M. Gino PAGANELLI

Docteur à Michelin Recherche et Technique SA, Givisiez (Suisse),
Membre invité



Remerciements

Je remercie en premier lieu les différents membres du jury, et notamment à Olivier Lottin, Professeur à l'Université de Nancy, de l'avoir présidé. J'adresse également mes remerciements à Christophe Coutanceau, Professeur à l'Université de Poitiers et Daniel Hissel, Professeur à l'Université de Belfort, d'avoir accepté d'évaluer ce travail en fournissant un rapport très détaillé. J'exprime aussi ma profonde sympathie envers Yann Bultel, Professeur de l'Université Grenoble Alpes, pour les connaissances qu'il m'a transmis sur les réacteurs électrochimiques et l'aide qu'il a pu m'apporter pendant ces trois années.

Ce fut pour moi un réel plaisir d'effectuer cette thèse. Et ceci, je le dois en grande partie aux différentes personnes qui m'ont encadré ; je vous en suis infiniment reconnaissant.

Un grand merci à mon directeur de thèse, Pierre-Xavier, pour sa disponibilité ainsi que pour le suivi très attentif dont j'ai bénéficié. Merci d'avoir guidé mon chemin de doctorant pour mieux m'insérer professionnellement. Je n'ai aucun doute que l'on continuera de boire des bières ensemble !

J'exprime également ma gratitude envers Gino Paganelli pour son implication à tous les niveaux et le temps qu'il a pu consacrer à mes travaux, à mon intégration au sein de Michelin, et à mon encadrement. Toujours motivé pour de nouveaux essais, merci de ton intérêt à aller au fond des choses. J'aurais un grand plaisir à continuer de travailler en ta compagnie. Comme tu le disais, peut-être qu'un « effet Decoopman » verra le jour ?

Je tiens à remercier ensuite Rémi et Sébastien ou Sébastien et Rémi. (J'ai pourtant dit « à égalité » !) C'était un honneur de vous avoir tous les deux ; complémentaires, j'ai énormément appris à vos côtés. Merci de m'avoir supporté trois années durant (entre réunions, questions en tous genres, manip...), de m'avoir fait partager vos connaissances, et merci pour ce que vous m'avez apporté autant d'un point scientifique que d'un point de vue personnel. Merci à vous deux d'avoir mis tous vos moyens dans la réalisation de cette thèse. Merci à Sébastien d'avoir été constamment présent, et d'avoir apporté de la rigueur à mon travail. Merci également d'avoir monté cette thèse. Tout ce qui en est ressorti c'est grâce aux fondements que tu as construits. J'espère avoir l'occasion de travailler avec toi par la suite et ... mais qu'est-ce qu'il a mon béret ?! Merci à Rémi d'avoir toujours cherché à abonder dans mon sens. Un tel soutien ne se mérite pas ! Je te remercie de tes conseils avisés et pour nos nombreux échanges. On ne sait pas de quoi l'avenir sera fait, on n'est pas à l'abri d'une bonne surprise !

Ce doctorat a été conçu à l'initiative de Michelin. Je remercie ainsi Maude Portigliatti, Directrice scientifique de Michelin, pour la mise en œuvre du contrat de thèse et son bon déroulement.

Les essais ont en partie été réalisés à Michelin Recherche et Technique SA. Je tiens à saluer le soutien constant de Pierre Varenne, Directeur, dans ces travaux de recherche. Je remercie également Olivier Essinger, Chef de projet Pile à Combustible, pour le grand intérêt qu'il a porté à l'avancée de mes travaux. Je te dois beaucoup à mon intégration en Suisse et à Michelin. J'ai hâte de retourner courir à tes côtés ! Un grand merci également à Antonio Delfino pour les discussions passionnantes, portant ou non sur la problématique des piles à combustibles. Merci enfin à Elsa, Milan, et l'ensemble de l'équipe pile à combustible de Michelin pour son aide tout au long de ces trois années, et notamment à Cédric, Vincent, Lionel, David, Cédric, Arnaud, Fernand, Jean-Baptiste, Xavier...

Je remercie chaleureusement le CEA/Liten/DEHT de m'avoir accueilli. Merci à Laure de m'avoir formé à la microscopie, et pour les nombreux échanges que nous avons eus. Mille mercis à Benoît,

Denis, Lara et Jérémy pour la fabrication des électrodes et des cellules. Merci à Marco pour ce que tu m'as appris. C'était un bonheur de collaborer avec toi. Bonne continuation à toi dans ta vie professionnelle future (et pour la paternité !). Merci à JS (il y avait le banc d'essai avant JS, et le banc après JS), Bertrand (de ton aide constante et généreuse) et Samira (nos longues discussions) pour votre support en travée. Merci à Dominique pour les échanges et les analyses ainsi qu'à Irina, Pierre-André, Fred et Arnaud pour votre soutien.

Je voudrais remercier aussi toutes les équipes du bâtiment Y9 pour l'ambiance qui y régnait et l'aide technique et scientifique que j'ai pu y trouver. Merci Didier Buzon de m'avoir partagé une partie de son expérience dans le génie électrique. Merci à Sylvie, Hortense (on se fera un bœuf à l'occasion !), Anaïs (Attention, je te surveille !), Jean (on se retrouvera sur Bordeaux !), Eric, Fred, Jean-Philippe, Fabrice, Didier, Laurent, Sébastien, François, Laurent (à bientôt, dans le Nord !), Yannick et Cyrille...

Merci à Sylvie Genies et Mathias Gérard. Merci à Joëlle et Kim, nos secrétaires tip top !

Merci aux équipes SOFC avec qui j'ai partagé la travée : Marie, Lucile, Thomas, Pascal, Mich' (rendez-vous au marché de Noël !)... ainsi qu'à Lionel, de m'avoir aidé à dompter le micro-GC !

Je remercie aussi Lucien, fraîchement diplômé aussi. On a partagé le même directeur de thèse et le même bureau pendant un temps. C'est un honneur de te connaître et j'espère que l'on aura l'occasion de randonner ensemble à nouveau !

Merci sincèrement à Augustine, assistante de l'Ecole doctorale I-MEP², pour sa réactivité à mes nombreuses demandes !

Une pensée aussi pour ceux qui m'ont supporté dans le bureau : Hélène, Alexandre (et sa contribution dans la conception de la plaque monopolaire segmentée !) et Stefano, ainsi qu'à Mickaël et Omar et Fred.

Merci également aux personnes avec qui j'ai pu passer beaucoup de temps à découvrir la région de Grenoble, ainsi que la Suisse. Merci à Briac, que j'ai eu la joie de retrouver en Suisse pour continuer nos discussions sur des sujets quasi-métareligio-spirituo-philosophiques. Merci à Gary, qui a passé énormément de temps avec moi sur les bancs d'essai chez Michelin. Je te remercie pour l'aide que tu m'as apportée et très honoré de l'amitié qui nous lie. Merci à Julien avec qui je partage le même sens de l'humour. Tu es toujours là, dans les bons et les mauvais moments. Merci à Emilie, Florian et Philippe (la team CBP) ainsi qu'à Guillaume. On se reverra vite pour profiter des sentiers pédestres et des lacs de montagne ! Merci à Anaïs avec qui je pourrais désormais jouer au sax en Alsace !

Mes derniers remerciements vont enfin à mes amis et à ma famille d'être toujours là malgré la distance. Comme on dit, « loin des yeux près du cœur ».

Table des matières

<i>Remerciements</i>	3
<i>Liste des Figures</i>	9
<i>Liste des Tableaux</i>	15
<i>Liste des Abréviations</i>	17
<i>Liste des Symboles</i>	19
<i>Introduction Générale</i>	21
Chapitre 1 – Dégradation des AME de PEMFC	25
A. Introduction	25
B. Description des PEMFC	25
1. Développement de la technologie PEMFC.....	25
2. Description théorique	26
C. Description d’une cellule de PEMFC	30
1. Plaques bipolaires	31
2. Couches de diffusion.....	32
3. Membrane.....	32
4. Couches actives.....	33
D. Applications de la technologie PEMFC	35
E. Mécanismes de dégradations des AME	36
1. Dégradation de la couche de diffusion	37
2. Dégradation du polymère à conduction protonique.....	37
3. Dégradation du support carboné	38
4. Dégradation de l’électrocatalyseur	42
F. Impact des conditions de fonctionnement en application automobile	44
1. Impact des contaminants	45
2. Impact des démarrages à froid	47
3. Impact des cycles d’arrêts et de démarrages	50
4. Dégradations liées au fonctionnement.....	52
G. Conclusions	55
Chapitre 2 – Outils expérimentaux	57
A. Montage d’une monocellule	57
1. Préparation des Assemblages Membrane Electrode (AME).....	57
2. Assemblage en monocellule	57
3. Assemblage en stack	58
B. Bancs d’essais	58
1. CEA.....	58
2. Michelin	59
C. Caractérisations	60
1. Electrochimiques.....	60
2. Analyses post mortem	68
3. Méthodes analytiques	74

Chapitre 3 – Contamination anodique au monoxyde de carbone induit par la dégradation du carbone75

A. Introduction.....	75
B. Mise en évidence de CO à l’anode.....	76
1. Protocole de mesure	76
2. Description du voltampérogramme.....	77
3. Quantification de l’empoisonnement au CO.....	79
4. Conclusions	80
C. Recherche de la source de la contamination.....	80
1. Recherche de causes externes	80
2. Dégradation chimique du carbone.....	84
3. Conclusions	88
D. Appréhension de la dégradation et recherche de mécanisme	88
1. Introduction	88
2. Hypothèse de la formation de peroxydes d’hydrogène.....	88
3. Rôle ambivalent de l’humidité.....	92
4. Conclusions	94
E. Impact sur les performances	94
1. Impact de la contamination au CO.....	94
2. Performances au démarrage.....	95
3. Impact de la durée de l’arrêt	95
4. Intérêt à récupérer les performances.....	97
5. Conclusions	97
F. Stratégies d’amélioration pour atténuer la dégradation du carbone.....	98
1. Matériaux.....	98
2. Système	101
3. Conclusions	103
G. Conclusions.....	103

Chapitre 4 – Elimination des dégradations réversibles grâce à la pénurie en air périodique105

A. Pénurie en air de type « air swing ».....	106
1. Introduction	106
B. Mécanisme de l’air swing et dégradations réversibles	109
1. Mécanisme.....	109
2. Impact des paramètres liés à l’air swing.....	115
3. Intérêt dans la dégradation réversible.....	119
C. Dégradations irréversibles liées à l’air swing	125
1. Etat de l’art	125
2. Essais de durabilité.....	126
D. Conclusions et perspectives	130

Chapitre 5 – Limitation du courant par le débit d’air.....133

A. Introduction.....	133
B. Etude préalable sur monocellule en potentiostatique.....	133

1.	Appréciation du fonctionnement sur monocellule à faible débit d'air	133
2.	Essais de durabilité sur monocellule	135
C.	Etude en galvanostatique	140
1.	Appréciation du fonctionnement sur monocellule à faible débit d'air	140
2.	Influence de la pompe à protons	141
3.	Essais de durabilité en stack	143
D.	Conclusions.....	151
	<i>Conclusions et perspectives</i>	<i>153</i>
	<i>Bibliographie</i>	<i>157</i>
	<i>Bibliographie personnelle.....</i>	<i>169</i>
	<i>Annexes</i>	<i>171</i>

Liste des Figures

Figure 1. Diagramme de Ragone pour différents convertisseurs d'énergie électrochimique [11]	23
Figure 2. Schéma descriptif du fonctionnement d'une PEMFC [7]	26
Figure 3. Courbe intensité-potentiel des couples H^+/H_2 et O_2/H_2O [19]	29
Figure 4. Schéma de coupe montrant les couches de diffusion [20].....	31
Figure 5. Distribution des gaz par les plaques bipolaires [11]	31
Figure 6. Formule semi-développée du Nafion [®] [8].....	33
Figure 7. Piles à combustible appliquées à la mobilité. (a) Voilier « Zéro CO ₂ » développé en 2010 par le CEA/Liten [27] ; (b) Toyota Mirai [28]	35
Figure 8. Schéma d'un système pile à combustible [11].....	36
Figure 9. Impact de la présence de platine sur les mécanismes de corrosion du carbone [34]. Taux de corrosion déduit de mesures par spectroscopie infrarouge et courant de corrosion déduit par voltampérométrie cyclique. Le trait plein montre les processus d'oxydation alors que le trait en pointillé montre le chemin cathodique. (a) Electrode Pt/C ; (b) Electrode C	39
Figure 10. Rôle des oxydes de platine et du potentiel dans la corrosion du carbone [45]	41
Figure 11. Conséquences de la corrosion du carbone [20].....	41
Figure 12. (a) Diagramme de Pourbaix. La dissolution a lieu si $E > 0,9$ V et $pH < 1$ [8], (b) Croissance du catalyseur par mûrissement d'Ostwald [20]	43
Figure 13. Diagramme schématique des niveaux en potentiel lors de « fuel starvation » [65]	50
Figure 14. Utilisation de la résistance de Shunt	51
Figure 15. Schéma du transport d'eau au sein d'une PEMFC [20]	53
Figure 16. Schéma de l'assemblage de monocellule 25 cm ² au CEA [95]	57
Figure 17. Illustration d'une courbe de polarisation [11].....	60
Figure 18. Illustration d'un voltampérogramme et des réactions associées [18].....	61
Figure 19. (a) Schéma du diagramme de Nyquist obtenu par EIS et (b) Modèle utilisé pour la membrane et une électrode [102].....	63
Figure 20. Photographie de l'AME contenant l'électrode de référence (a) ; Schéma de la plaque bipolaire côté anode et emplacement de l'électrode de référence (b) ; Emplacement de l'électrode de référence au sein du stack (c)	65
Figure 21. Courbe de polarisation de la cellule comportant une électrode de référence H^+/H_2	66
Figure 22. Dispositif permettant de mesurer les potentiels anodique et cathodique sur monocellule avec une électrode de référence Hg/Hg_2SO_4 sur monocellule.....	66
Figure 23. Exemple de cartographie de courant d'une cellule de 200cm ² montée en stack à 100A mesuré avec le dispositif Michelin	67
Figure 24. Schéma de la plaque monopolaire segmentée (a) et Photographie du dispositif (b)	68
Figure 25. Dispositif utilisé pour la thermographie infrarouge	68
Figure 26. Analyse de l'étanchéité de la membrane de deux AME par imagerie infrarouge.....	69
Figure 27. Schéma des interactions électrons-matière [113].....	70
Figure 28. Observation au MEB en vue de dessus d'une anode avec un détecteur RBSD. La présence de platine apparaît en gris clair.....	70
Figure 29. AME enrobé vu en coupe au MEB avec un détecteur d'électrons secondaires	71
Figure 30. Observation à faible grossissement d'un AME vu en coupe préparé par cryofracture	72
Figure 31. Observation à fort grossissement d'une anode préparée par cryo-fracture.....	72
Figure 32. Schéma [115] du chemin optique emprunté par le faisceau d'électrons dans le MET (a) et Schéma [116] en coupe d'un microscope en transmission (b)	73

Figure 33. Observation par MET d'une cathode à faible grossissement et d'un grain de carbone supportant des nanoparticules de platine.....	73
Figure 34. Exemple de chromatogramme obtenu par chromatographie ionique et description des pics associés	74
Figure 35. Impact de la stratégie d'arrêt sur les performances en cyclage avec le stack ID26. Observation d'une dégradation de performances réversible lorsque le stack est maintenu sous hydrogène pendant l'arrêt.....	76
Figure 36. Protocole de mise en œuvre des gaz lors de la mesure par voltampérométrie cyclique. Positionnement des vannes en fonctionnement (a), fermeture des vannes à l'arrêt (b), équilibre chimique entre l'anode et la cathode lors de l'arrêt (c), introduction d'hydrogène à la cathode (d), introduction d'azote à l'anode (e).....	77
Figure 37. Exemple de voltampérométrie cyclique réalisé à l'anode de la cellule 7 après cyclage sur le stack ID26 (1 ^{er} cycle : trait rouge ; 2 ^{ème} cycle : trait bleu).....	77
Figure 38. Microscopie électronique à transmission à l'anode de la cellule 4 de l'ID26 montrant la croissance du platine.....	78
Figure 39. Evolution temporelle de la contamination au CO en régime stationnaire sur monocellule..	79
Figure 40. Résultat de l'analyse de l'hydrogène produit par l'électrolyseur PEM de Michelin.....	81
Figure 41. Rôle de la pureté de l'air dans la contamination au CO. Mise en évidence sur monocellule de la réaction de gaz à l'eau inverse, (a) Air Zéro (b) Air 400 ppm CO ₂	83
Figure 42. Observations par microscopie électronique, avec un détecteur RBSD, en vue de dessus, de la couche active anodique en entrée H ₂ (gauche) et sortie H ₂ (droite) de la cellule 4 de l'ID26. La couche active ressort en gris clair et le microporeux en gris foncé.	84
Figure 43. Contamination d'une anode de noir de platine (b) en régime stationnaire par rapport à une anode standard (a). Mise en évidence de la corrosion du carbone anodique sur monocellule.	85
Figure 44. Evolution temporelle de la contamination au CO sur monocellule en régime stationnaire avec de l'air réseau (b), de l'air pur (a) ; contamination en laissant la pile à combustible à l'arrêt sous flux d'hydrogène (c)	85
Figure 45. Impact de la température sur la contamination au CO en stack (contamination à l'arrêt sous hydrogène).....	87
Figure 46. Taux de corrosion en fonction du potentiel, mesuré par spectroscopie infrarouge [34] (a) et Production de peroxyde d'hydrogène en fonction du potentiel [140], déterminé par électrode tournante (b).....	89
Figure 47. Nature (a) et Description (b) des oxydes de surfaces courant du carbone [96]	90
Figure 48. Exemples de voltampérogrammes anodiques montrant la présence de quinones sur monocellule (a) (— avant essai de durabilité , — après essai de durabilité) et en stack (b)..	90
Figure 49. Variation de la capacité double-couche déterminé lors de la voltampérométrie cyclique réalisée sur une cellule commerciale du stack ID39, après contamination à l'arrêt sous hydrogène.....	91
Figure 50. Ampleur de la contamination à l'arrêt en substituant l'hydrogène par un gaz inerte (Ar, N ₂) et contamination à l'arrêt sous hydrogène en maintenant le stack dans une enceinte inerte (N ₂).	92
Figure 51. Etude du rôle de l'humidité anodique en régime stationnaire sur la contamination au CO observée en stack (• , ▲ , ▼ Commerciale , ■ CEA).....	93
Figure 52. Contamination du platine par le monoxyde de carbone après assèchement du stack ID39..	93
Figure 53. Evolution de la performance moyenne des cellules du stack ID39 au démarrage après avoir maintenu l'anode sous hydrogène pendant une durée variable. L'encart est issu de la Figure 44	95
Figure 54. Impact de la durée de l'arrêt en cyclage sur le taux de dégradation réversible (stack ID39)	96
Figure 55. Evolution de la température, de l'humidité, de la pression, de la concentration en hydrogène et du potentiel en fonction du temps d'arrêt (stack ID39).....	97

Figure 56. Contamination en laissant le stack ID39 à l'arrêt sous hydrogène à 50 °C. Comparaison entre la cellule CEA et les cellules commerciales.	98
Figure 57. Evolution de la contamination des différentes cellules du stack en fonction de la surface active après le fonctionnement d'un stack en régime stationnaire pendant 90 minutes.	99
Figure 58. Etude sur monocellule du rôle du chargement en platine sur la contamination au CO	100
Figure 59. Modification de la formulation de l'anode pour réduire la contamination au CO (essais réalisés sur monocellule).....	101
Figure 60. Observation en stack de la réversibilité de la baisse de performances due à la contamination au CO, grâce à la mesure par voltampérométrie cyclique.....	102
Figure 61. Observation en stack de la réversibilité des performances permise par l'ajout d'air à l'anode.....	103
Figure 62. Répartition de la densité de courant (a) et de l'oxygène (b) lors de pénurie en air à 0,6 V (température à 343 K, pression à 2 bar, humidité à 90 %) [172].....	105
Figure 63. Sens de circulation de l'air selon la position de la vanne ; en contre-flux (a), pendant le basculement de la vanne (b), en co-flux (c)	106
Figure 64. Méthode d'auto-humidification des PEM proposée par Toyota [180].....	107
Figure 65. Répartition du courant à 0,5 A.cm ⁻² sur une cellule de 200 cm ² du stack ID39 ; (a) Perma pure ® (contre-flux), (b) Air swing (co-flux et contre-flux)	108
Figure 66. Evolution du courant local avec l'air swing mesuré sur monocellule à 0,5 A.cm ⁻² avec une plaque monopolaire segmentée (25 cm ²)	109
Figure 67. Superposition des potentiels anodique et cathodique et de la tension de cellule mesurée avec une électrode ESH lors de l'air swing (stack ID39).....	110
Figure 68. Courbes intensité-potential des couples H ⁺ /H ₂ et O ₂ /H ₂ O. Effet de la limitation par le transport de matière	110
Figure 69. Cartographie du courant en régime stationnaire à 0,5 A.cm ⁻² d'une cellule de 200 cm ² (en stack). L'échelle de droite donne la valeur de la densité de courant en A/cm ² (a) co-flux ;(b) basculement de la vanne 4 voies, dépoliarisation de la cellule et concentration des courants ;(c) dépoliarisation de la cellule ;(d) et (e) repolarisation de la cellule ;(f) contre-flux.....	111
Figure 70. Evolution de la tension de cellule et du courant au cours de l'air swing sur monocellule (0,5 A.cm ⁻²)	113
Figure 71. Schéma du fonctionnement d'une cellule lors de pénurie en air.....	113
Figure 72. Performances enregistrées en cyclage sur le stack ID39 pour deux moyens d'humidification	114
Figure 73. Schéma du dispositif (a) et photographie (b) de la pile à combustible utilisée.....	115
Figure 74. Potentiels anodique et cathodique mesurés sur monocellule avec l'électrode de référence en sortie air (a) et en entrée air (b), et tensions de cellule enregistrés pendant l'air swing, à 0,5 A.cm ⁻²	116
Figure 75. Comparaison des potentiels anodique (a) et cathodique (b) d'une monocellule selon l'emplacement de l'électrode de référence à l'entrée air et la sortie air (acquisition 0,25 s), à 0,5 A.cm ⁻² , (— Entrée air, — Sortie air)	117
Figure 76. Evolution du potentiel anodique par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux, selon le sens de circulation de l'air. Cellule fonctionnant en stack à 0,5 A.cm ⁻²	117
Figure 77. Importance de la durée de commutation sur les surtensions anodique (a) et cathodique (b) (monocellule avec électrodes sulfate mercurieux) à 0,5 A.cm ⁻² (— avec délai — sans délai) ..	118
Figure 78. Evolution des potentiels anodique et cathodique en fonction du courant. Mesure en stack avec une électrode au sulfate mercurieux.....	118
Figure 79. Baisse de performance réversible liée à la formation d'oxydes de platine (cyclage en stack ID39).....	119

Figure 80. Voltampérogramme d'une anode faiblement chargée faisant apparaître la formation d'oxydes de platine (réalisée sur une monocellule au CEA).....	120
Figure 81. Performances d'une monocellule à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ selon la méthode d'humidification.....	121
Figure 82. Evolution des tensions de cellule du stack ID39. Une pénurie unidirectionnelle est effectuée à partir de 300 h en diminuant la stoechiométrie en air.	122
Figure 83. Potentiels anodique et cathodique d'une monocellule avec (a) de l'hydrogène technique et (b) de l'hydrogène reformé (— Entrée air, — Sortie air).....	122
Figure 84. Décontamination alternée de l'anode permise par la pénurie en air, observée grâce à une monocellule comportant une électrode de référence au sulfate mercurique (— Entrée air, — Sortie air). Le tracé bleu indique l'impact de l'empoisonnement au CO sur le potentiel anodique. La ligne verte en pointillé permet de comparer ces potentiels par rapport au fonctionnement sous hydrogène pur.	123
Figure 85. Comparaison des potentiels anodique (a) et cathodique (b) en sortie air de la monocellule, après contamination avec H_2 reformé. L'hydrogène technique est introduit à $t=0$	123
Figure 86. Récupération des performances à partir d'une anode polluée, permise par l'air swing lors du cyclage avec l'ID26	124
Figure 87. Évolution temporelle des performances de cellules commerciales et de cellules conçues au CEA lors d'essais de durabilité réalisés avec l'air swing sur le stack ID26.....	127
Figure 88. Imagerie infrarouge d'un AME de l'ID26 ne montrant pas de dégradation de la membrane	127
Figure 89. Vue en coupe d'un AME de l'ID26 préparé par enrobage (détecteur d'électrons secondaires).....	127
Figure 90. Observation microscopique de l'anode d'un AME de l'ID26 préparé par cryo-fracture...	128
Figure 91. Clichés par microscopie électronique à transmission de la couche active anodique dégradée d'un AME du stack ID26. La zone encadrée montre une nanoparticule de platine de 18 nm.	129
Figure 92. Evolution des surfaces actives anodique (a) et cathodique (b) normalisées des stacks ID 57 et ID62, selon le mode d'humidification.....	129
Figure 93. (a) Conditionnement d'une cellule avec l'air swing ; (b) Comparaison des performances lors du conditionnement d'une monocellule avec air swing (—) et bulleur (—).	131
Figure 94. Evolution du courant et de la tension de cellule en fonction du débit d'air en régime potentiostatique (sur monocellule).....	134
Figure 95. Etude de la pénurie en air sur monocellule en mode potentiostatique ; (a) Comparaison du courant mesuré et du courant théorique en fonction du débit d'air introduit. La ligne en pointillé représente le débit équivalent pour un courant de $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ à une stoechiométrie de 1 et (b) Evolution de la puissance réelle en fonction de la puissance théorique. La droite rouge permet de comparer l'écart entre les deux.	135
Figure 96. Régime stationnaire à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ sur monocellule avec pénurie en air périodique. (a) essai de durabilité, (b) agrandissement de l'échelle	136
Figure 97. Evolution temporelle de la tension de cellule et du courant en fonction du temps lors de la pénurie en air sur monocellule (régulation à 700 mV, débit d'air à 60 % du courant nominal ($0,5 \text{ A.cm}^{-2}$))	137
Figure 98. Courbes de polarisation de l'AME testé (a) ainsi que de l'AME témoin (b) dans les conditions de fonctionnement normales avec une stoechiométrie en air égale à 2 (— initial , — final)	138
Figure 99. Résistances à haute-fréquence et résistances de polarisation de l'AME testé (a,c) et de l'AME témoin (b,d) (■ initial , ● final)	138
Figure 100. Surface active (a,b) et capacités double-couche (c,d) anodique et cathodique pour les deux AME testés, mesurés par voltampérométrie cyclique (■ AME témoin, ■ AME testé).....	139

Figure 101. Evolution du courant et de la tension de cellule en fonction du débit d'air en régime galvanostatique (sur monocellule)	140
Figure 102. Etude de la pénurie en air sur monocellule en mode galvanostatique ; Comparaison entre le courant théorique et le courant mesuré lors de la pénurie en air (a), et puissance mesurée en fonction de la puissance théorique (b)	141
Figure 103. Mise en évidence sur monocellule du courant de pompe à protons et de l'hydrogène détecté à la cathode avec un débit en hydrogène à l'anode de 150 (a) et 300 (b) mL/min.	142
Figure 104. Schéma du stack ID01S faisant apparaître les circuits électrique et fluide (en contre-flux).....	143
Figure 105. Effet du sens de circulation des flux sur le fonctionnement en derating à 80 A avec le stack ID01S	144
Figure 106. Effet du courant sur le fonctionnement du stack ID01S en derating en contre-flux	144
Figure 107. Algorithme de calcul utilisé dans le modèle pour appréhender le fonctionnement à faible débit d'air	145
Figure 108. Résultat du modèle montrant la teneur en hydrogène en sortie cathode en fonction du courant de pompe à protons et de la stoechiométrie en air sur la 1 ^{ère} cellule	146
Figure 109. Tensions de cellules lors de la pénurie en air en stack (stoechiométrie 1) à 100 A	147
Figure 110. Courbes de polarisation avant et après l'essai de durabilité en pénurie en air en stack sur des cellules CEA (a et c) et des cellules commerciales (b et d). (—■— avant , —●— après).....	148
Figure 111. Corrélation entre la polarisation de la cellule 2 et la régulation de la pression d'air lors du fonctionnement en contre-flux à 100 A	149
Figure 112. Effet de la recirculation sur le fonctionnement du stack lors de la pénurie en air. Schéma du dispositif (a) et Tensions de cellule du stack ID01S à 100 A (b).....	150

Liste des Tableaux

Tableau 1. Description des technologies de piles à combustible [7]	22
Tableau 2. Composition des stacks utilisés	58
Tableau 3. Coulométrie spécifique selon la structure cristallographique du platine [50]	61
Tableau 4. Concentrations en CO ₂ en sortie anode et cathode relevées par chromatographie en phase gazeuse	86
Tableau 5. Valeurs de tension de cellule, de courant et l'énergie correspondante lors du fonctionnement avec humidificateur ou avec air swing	114
Tableau 6. Evolution de la surface active électrochimique (cm ²) de l'anode et de la cathode.....	148
Tableau 7. Evolution de la capacité double-couche (mF.cm ⁻²) de l'anode et de la cathode.....	148
Tableau 8. Evolution du courant de perméation, mesuré à 0,4 V (mA.cm ⁻²)	148

Liste des Abréviations

	Anglais	Français
<i>AFC</i>	Alkaline Fuel Cell	Pile à combustible alcaline
<i>AFM</i>	Atomic Force Microscopy	Microscope à force atomique
<i>ANCRE</i>		Alliance Nationale de Coordination de la Recherche pour l'Énergie
<i>AME</i>		Assemblage Membrane-Électrode
<i>CCB</i>	Catalyst Coated Backing	
<i>CCM</i>	Catalyst Coated Membrane	
<i>CEA</i>		Commissariat à l'Énergie Atomique
<i>CHP</i>	Combined Heat and Power	Cogénération
<i>CL</i>	Catalyst Layer	Couche active
<i>CPE</i>	Constant Phase Element	Élément à phase constante
<i>CVM</i>	Cell Voltage Monitor	
<i>DMFC</i>	Direct Methanol Fuel Cell	Pile à combustible au méthanol direct
<i>ECSA</i>	ElectroChemical Surface Area	Surface active électrochimique
<i>EDX</i>	Energy Dispersive X-ray spectrometry	
<i>EIS</i>	Electrochemical Impedance Spectroscopy	Spectroscopie d'impédance électrochimique
<i>ENH</i>		Électrode Normale à Hydrogène
<i>ESH</i>		Électrode Standard à Hydrogène
<i>ESR</i>	Electron Spin Resonance	Résonance de spin électronique
<i>FCEV</i>	Fuel Cell Electric Vehicle	Véhicule électrique à pile à combustible
<i>FEG</i>	Field Emission Gun	Canon à effet de champ
<i>FTIR</i>	Fourier Transform InfraRed spectroscopy	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<i>GAP</i>		Groupe Auxiliaire de Puissance
<i>GDL</i>	Gas Diffusion Layer	Couche de diffusion gazeuse
<i>HFR</i>	High Frequency Resistance	Résistance à haute fréquence
<i>HR</i>	Relative Humidity	Humidité relative
<i>ITO</i>	Indium Tin Oxide	Oxyde d'indium dopé à l'étain
<i>LCPEM</i>		Laboratoire des Composants PEM
<i>MCFC</i>	Molten Carbonate Fuel Cell	Pile à combustible à carbonate fondu
<i>MEB</i>		Microscope Électronique à Balayage
<i>MET</i>		Microscope Électronique à Transmission
<i>MRT</i>		Michelin Recherche et Technique SA
<i>MPL</i>	MicroPorous Layer	Couche microporeuse
<i>NEDO</i>	New Energy and industrial technology Development Organization	
<i>OCV</i>	Open Circuit Voltage	Tension en circuit ouvert
<i>OPEP</i>		Organisation des Pays Exportateurs de Pétrole
<i>ORR</i>	Oxygen Reduction Reaction	Réaction de réduction de l'oxygène
<i>PAC</i>		Pile À Combustible
<i>PAFC</i>	Phosphoric Acid Fuel Cell	Pile à combustible à acide phosphorique
<i>PEMFC</i>	Proton-Exchange Membrane Fuel Cell	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons
<i>PFSI</i>	PerFluoroSulfonated Ionomer	Ionomère perfluorosulfoné
<i>PTFE</i>		Poly(TétraFluoroÉthylène), Téflon ®

<i>RMN</i>		Résonance Magnétique Nucléaire
<i>SOFC</i>	Solid Oxide Fuel Cell	Pile à combustible à oxyde solide
<i>US DOE</i>	US Department Of Energy	Département de l'énergie américain
<i>WGS</i>	Water Gas Shift	Réaction de gaz à l'eau
<i>XPS</i>	X-ray Photoelectron Spectrometry	Spectrométrie photoélectronique X
<i>YSZ</i>	Yttria- Stabilized Zirconia	

Liste des Symboles

Pour décrire les dénominations utilisées, [] représente une grandeur physique et X une entité chimique

$\dot{[]}$	Flux	
$[\dot{]}^{n(-m),i/f/t}$	Flux initial/ final/ total de la cellule n (à m)	
$[-]_{np/at/bulk}$	Volume, surface, rayon, nombre de nanoparticule / d'un atome/d'un élément massif	
N_{surf}	Nombre d'atomes en surface de nanoparticules	
N_{cont}	Nombre d'atomes pouvant être contaminés	
A_X	Surface de X	m^2
C	Capacité	F
D_X	Coefficient de diffusion de l'espèce X	$m^2.s^{-1}$
E^+, E^-	Potentiel de l'électrode positive ou négative	
E_{eq}, E^0, E_{thermo}	Potentiel d'équilibre, potentiel standard, potentiel thermodynamique	V
E_A, E_c	Potentiel anodique cathodique	
F	Constante de Faraday	$C.mol^{-1}$
G	Énergie de Gibbs	$J.mol^{-1}$
I_M	Courant maximal	
I_{lim}	Courant limite	
$I_{p/o/t}$	Courant de réduction du proton/de l'oxygène/courant total	A
I_{th}	Courant théorique	
K	Constante d'équilibre	
L	Chargement en platine	$mg.cm^{-2}$
M	Masse molaire	$g.mol^{-1}$
N_A	Nombre D'Avogadro	mol^{-1}
N_X	Nombre d'entités X	
P	Pression	Bar ou Pa
Q	Chaleur	J
Q^0	Élément à phase constante	$F.s^{1-\alpha_0}$
$R_{corr}, R_{act}, R_{diff}$	Résistance de corrosion, d'activation, de diffusion	Ω
R_e	Résistance électrolyte	
R	Constant des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_{Pt}	Rayon du platine	m
SR	Stoechiométrie	
S_X	Surface active occupée par X	
S_{geom}	Surface monocellule géométrique	m^2
S_{Pt}	Surface d'une nanoparticule de Pt	
S'	Entropie	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
T	Température	$^{\circ}C$ ou K
U	Tension de cellule	V
$V_{cath/an}$	Potentiel cathodique/anodique	
V_m	Volume molaire	$L.mol^{-1}$
V_X	Volume de X	m^3
W_e	Travail électrique	J
Y_{O_2}	Fraction volumique d'O ₂ dans l'air	
Z	Impédance	

a_X	Activité de l'espèce X	
c	Concentration	mol.L ⁻¹
e^-	Électron	
i	Courant	A
j, j_0, j_l	Densité de courant, densité de courant d'échange, densité de courant limite	A.m ⁻²
k	Constante de perméabilité	mol.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹
k'	Amplitude du courant de corrosion du carbone	
l	Épaisseur de la membrane	m
m	Masse	g
n_X	Nombre de moles de l'espèce X	mol
p_X	Pression partielle de X	bar
q	Charge d'électrons	C
r	Rendement	
t	Temps	s
Lettres grecques		
$\Delta_r H$	Enthalpie de réaction	J.mol ⁻¹
$\Delta_r S$	Variation isotherme d'entropie	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
$\Delta_r G$	Enthalpie libre de réaction	J.mol ⁻¹
θ	Taux de couverture de la surface active	
α	Coefficient d'échange	
α^0	Puissance du CPE	
δ	Épaisseur	m
$\varepsilon, \varepsilon_e$	porosité de la CL ou de l'électrolyte	
$\eta^{act}, \eta^{conc}, \eta^{ohm}$	Surtension d'activation, de concentration et ohmique	V
λ	Teneur en eau	
φ_{H_2}	Fraction volumique d'H2	
ρ_X	Masse volumique de X	kg.m ³
τ	Constante de temps	s
v_b	Vitesse de balayage	V.s ⁻¹
ω	Pulsation	Rad.s ⁻¹
ζ	Amortisseur corrosion carbone	

Introduction Générale

Le monde connaît actuellement une transition énergétique. Une prise de conscience collective du réchauffement climatique a émergé au cours du siècle dernier. Les activités humaines ont un impact considérable sur l'environnement, en particulier sur la pollution de l'air et l'émission de gaz à effet de serre. Par ailleurs, alors que la consommation d'énergie mondiale n'a cessé de croître depuis 1973 [1], cette tendance risque de ne pas s'inverser compte-tenu du contexte démographique. La source d'énergie principale utilisée au cours du XXème siècle et en ce début de XXIème siècle est le pétrole [1]. L'épuisement de cette ressource et son impact sur l'environnement amènent à la recherche de l'utilisation d'autres vecteurs d'énergie.

La transition énergétique est donc basée sur l'apparition de nouveaux vecteurs énergétiques. L'hydrogène est un excellent candidat grâce à sa densité d'énergie massique élevée, de l'ordre de 33 kWh/kg. Il existe différents procédés de production d'hydrogène, développés soit à l'échelle industrielle, soit à l'échelle du laboratoire. Le reformage du gaz naturel représente actuellement 95 % de la production d'hydrogène dans le monde [2]. L'électrolyse de l'eau constitue une alternative prometteuse, en particulier si l'électricité provient de sources d'énergies décarbonées. Le reformage en phase aqueuse (production de combustible liquide à partir de biomasse), la séparation thermo-chimique de l'eau (« water-splitting ») à haute température (grâce à des miroirs concentrateurs), et de façon plus marginale, la production biologique (par le biais de cyanobactéries) ou la production photocatalytique [3] sont d'autres possibilités de production de l'hydrogène [4].

En dépit d'une bonne densité d'énergie massique, la densité d'énergie volumique de l'hydrogène est faible, ce qui le rend plus coûteux à stocker et à distribuer. Différentes formes de stockage sont envisageables. Le stockage physique réunit d'une part la compression du gaz à 350 ou à 700 bars et d'autre part la cryogénie (hydrogène liquéfié à -253 °C, la pression demeurant entre 6 et 350 bars). L'hydrogène comprimé nécessite l'élaboration de réservoirs composite légers et résistants. L'hydrogène liquéfié est plus dense mais nécessite davantage d'énergie. Le stockage chimique regroupe l'adsorption ou l'absorption de l'hydrogène (organométalliques, zéolithes), les complexes d'hydrure ou les hydrures métalliques. Il permet une densité massique plus élevée mais il est nécessaire d'étudier les mécanismes et les cinétiques de remplissage et de vidage, ainsi que la chaleur émise lors du remplissage [5].

La solution la moins coûteuse pour transporter l'hydrogène serait de développer un réseau de gazoduc. Néanmoins, cette solution est difficilement envisageable en raison du risque de fuites, mais aussi de la nécessité de technologies de compression moins coûteuses (ou plus efficaces). Le transport d'hydrogène comprimé par voie terrestre est intéressant uniquement sur de courtes distances ; au-delà de 300 km environ, il devient plus rentable de liquéfier l'hydrogène. Une solution plus pratique serait alors de produire l'hydrogène sur le lieu de distribution, bien que cela s'avère être encore très coûteux aujourd'hui [6].

Le développement de ces infrastructures promeut l'émergence de nouvelles technologies de conversion de l'énergie à partir de l'hydrogène, telles que les piles à combustible (PAC). Les différentes technologies détaillées dans le Tableau 1 permettent de produire de l'énergie à partir d'un combustible ; le principal vecteur d'énergie est l'hydrogène. Chaque type de pile à combustible utilise un électrolyte qui conditionne la température de fonctionnement. Il existe ainsi les piles basses températures (PEMFC, AFC, PAFC) et les piles hautes températures (MCFC et SOFC). En fonction des avantages et des inconvénients qu'elles présentent, ces différentes familles de pile à combustible, à un degré de maturité différent, sont destinées à des applications définies.

Tableau 1. Description des technologies de piles à combustible [7]

Type de pile à combustible	Électrolyte	Température de fonctionnement	Puissance de stack	Rendement	Applications	Avantages	Inconvénients
Membrane échangeuse de protons (PEM)	Acide perfluorosulfonique (polymère conducteur de proton)	50-100 °C Typiquement 80 °C	<1-100 kW	60 % (H ₂ pur) 40 % (H ₂ reformé)	Alimentation de secours Portable Transport Véhicules de manutention Production décentralisée	Basse température Démarrage rapide Électrolyte polymère (sécurité, résistant à la corrosion)	Catalyseur onéreux Sensible aux contaminants Pertes sous forme de chaleur
Alcalines (AFC)	Solution aqueuse de potasse imprégnée dans une matrice	90-100 °C	10-100 kW	60 %	Militaire Spatial Alimentation de secours transport	Performances (Réaction cathodique rapide) Bas coût	Sensible au CO ₂ (anode et cathode) Gestion électrolyte
Acide phosphorique (PAFC)	Solution d'acide phosphorique imprégnée dans une matrice	150-200 °C	400 kW (module 100 kW)	40 %	Production décentralisée	Température élevée permet cogénération et tolérance aux contaminants	Catalyseur Pt Démarrage long Basses puissances (bas courants)
Carbonate fondu (MCFC)	Solution de carbonate de lithium, sodium et/ou potassium dans une matrice	600-700 °C	300 kW-3 MW (module 300 kW)	45-50 %	Production décentralisée	Rendement élevé Combustible variés Catalyseurs variés Adapté à la cogénération	Corrosion à hautes températures Démarrage lents Faible densité de puissance Stabilité des constituants
Oxyde solide (SOFC)	Zircone stabilisée zircone yttriée (YSZ)	700-1000 °C	1 kW-2 MW	60 %	Production décentralisée Secours et qualité puissance auxiliaire	Rendement élevé Combustibles variés Catalyseurs variés Électrolyte solide Adapté pour la cogénération Combinaison avec turbine à gaz (SOFC/GT)	Corrosion à hautes températures Démarrage lents Faible densité de puissance Stabilité des constituants Nombre d'arrêts limité

Par exemple, l'électrolyte polymère qui compose les piles à combustible à membrane échangeuses de protons (PEMFC) leur impose un fonctionnement à basse température. De plus, grâce à un rendement élevé et une réponse dynamique rapide, cette technologie est compatible avec les applications liées au transport [7], [8].

En 2010, le transport représente à lui seul 23 % des émissions de CO₂ dans le monde, dont 41 % proviennent des véhicules [9]. Ainsi, l'Alliance Nationale de Coordination de la Recherche pour l'Énergie (ANCRE) recommande de réduire de 75 % ces émissions pour 2050 [10]. Pour ce faire, le marché de l'automobile s'adapte et propose des moyens de locomotion plus respectueux de l'environnement. D'une part les véhicules électriques et hybrides ont fait leur apparition. D'autre part, les véhicules à pile à combustible (« Fuel cell electric vehicle », FCEV) commencent à émerger.

Le diagramme de Ragone ci-dessous (Figure 1) justifie l'intérêt des piles à combustible pour les applications automobiles. L'énergie massique, plus élevée que pour les technologies batteries, confère une plus longue autonomie aux automobiles. De plus, contrairement aux accumulateurs, l'énergie d'une pile à combustible (l'hydrogène, dans le cas d'une PEMFC) est découplée de la pile. En conséquence, la recharge d'énergie s'effectue rapidement par un plein d'hydrogène.

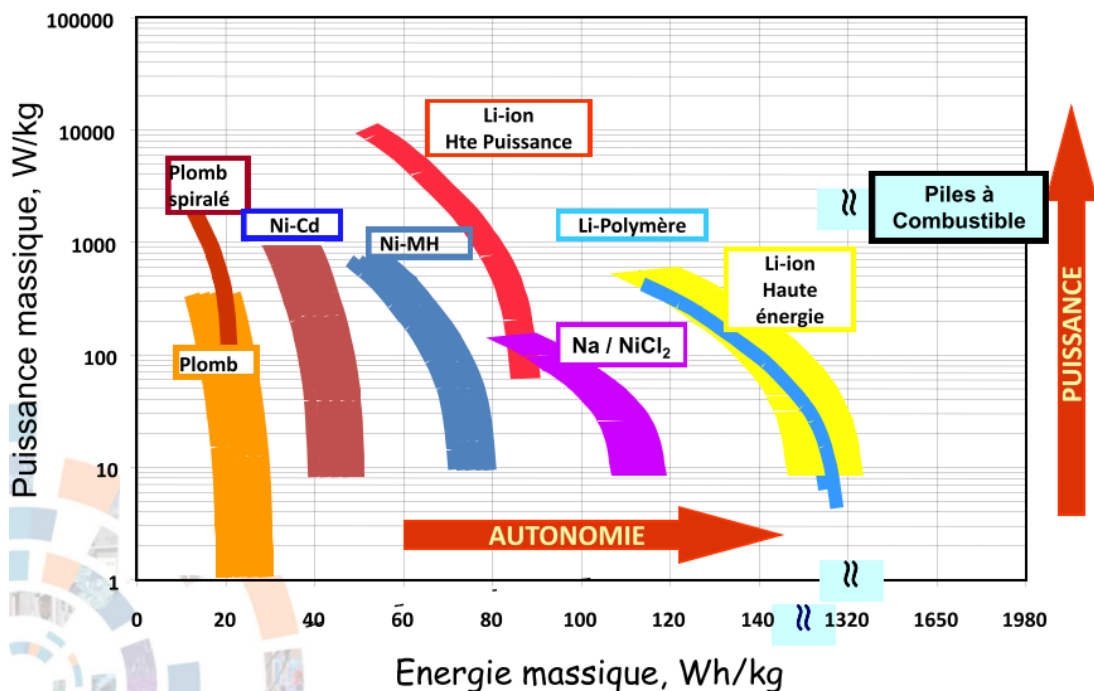


Figure 1. Diagramme de Ragone pour différents convertisseurs d'énergie électrochimique [11]

Bien que la production de masse permette de réduire le prix de ces véhicules [12], leur coût reste élevé. Les principaux leviers sont la densité de puissance, le coût du compresseur d'air et le chargement en platine [13] [14]. Qui plus est, la durée de vie de la pile reste limitée et est fortement soumise aux diverses conditions de fonctionnement.

En effet, ces piles à combustible se dégradent facilement en condition automobile. Le siège des réactions électrochimiques, le cœur de pile ou Assemblage Membrane-Electrode (AME), est particulièrement affecté. Plusieurs facteurs peuvent causer une diminution de performances en application automobile. Les contaminants peuvent réduire l'activité catalytique, les démarrages à températures négatives engendrent une dégradation physique des AME, les cycles d'arrêt et de démarrage représentent également une source de dégradation des AME. Des travaux menés par Pei et

al. [15] ont aussi montré que les cycles de charge représentent la principale cause de la chute de performances.

Afin de faciliter la mise sur le marché de ces technologies, des études approfondies doivent être menées pour comprendre la cause des dégradations observées et proposer des systèmes plus durables. La problématique de ce doctorat est ainsi intitulée : « Compréhension des mécanismes de dégradations des assemblages membrane-électrode des piles à combustible à membrane échangeuse de protons, dans des applications automobiles ».

Une attention particulière a depuis longtemps été apportée à la cathode. Il s'agit effectivement de l'électrode possédant une cinétique de réaction lente. De plus, les hauts potentiels, la température et l'humidité élevée et l'environnement oxydant fournissent les conditions propices à la dégradation du carbone support. Les récents progrès des systèmes piles à combustible permettent désormais d'atteindre une longue durabilité. Désormais, pour de telles durées de fonctionnement, l'anode devient aussi l'objet d'attention. Dans ce manuscrit, seront notamment abordés la dégradation de l'anode en raison d'une présence inattendue de monoxyde de carbone, ainsi que l'effet de la pénurie en air et son possible rôle dans la décontamination du CO.

Ces travaux ont été réalisés au Commissariat à l'énergie Atomique (CEA) de Grenoble et à Michelin Recherche et Technique SA (MRT). Les essais ont été réalisés à la fois sur stack et sur monocellule. Outre l'attachement particulier à comprendre les phénomènes observés, de nombreuses propositions d'améliorations à l'échelle matériau et à l'échelle système ont été proposées durant ce travail de recherche.

Le premier chapitre présentera exhaustivement les piles à combustible à membrane PEM, leur développement, leur principe de fonctionnement et leur conception. Seront ensuite détaillées les différents mécanismes de dégradations affectant l'AME, notamment en application automobile.

Le deuxième chapitre décrira les moyens expérimentaux utilisés ainsi que les méthodes de caractérisation exploitées au cours de ce travail de recherche.

La contamination au CO par un mécanisme de dégradation jusqu'alors jamais rapporté sera ensuite décrite. Il a en effet été constaté une dégradation du carbone lorsque l'anode est en présence d'hydrogène pur. Outre la dégradation irréversible que représente la perte de carbone, cela provoque aussi la contamination du catalyseur par du monoxyde de carbone. Les performances s'en retrouvent alors impactées. Ce chapitre sera alors consacré à élucider le mécanisme de dégradation et s'attachera à proposer des solutions tant du point de vue de la formulation des électrodes que de la modification du fonctionnement.

La pénurie en air périodique est une méthode suggérée pour décontaminer l'anode du CO qui s'y est adsorbé. Alors que la pénurie en hydrogène a largement été rapportée dans la littérature en raison des effets délétères qu'elle engendre, le défaut en air a très peu été abordé. Le quatrième chapitre sera dédié à la compréhension des processus survenant lors de la pénurie en air. L'intérêt et l'impact sur la durabilité seront aussi relatés.

Enfin, un dernier chapitre sera consacré au fonctionnement à faible débit d'air. Après une étude préliminaire du fonctionnement en manque d'air permanent, une autre étude de durabilité sera menée. Ce mode de fonctionnement peut en effet présenter des avantages pour des applications embarquées.

Chapitre 1 – Dégradation des AME de PEMFC

A. Introduction

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) représente l'une des technologies les plus prometteuses pour la conversion de l'énergie. Fonctionnant à basse température et possédant une réponse dynamique rapide, elles sont développées à diverses puissances pour être employées dans des applications très variées (portable, stationnaire ou transport).

Après une description du développement des piles à combustible, ce chapitre a vocation à présenter succinctement la théorie de fonctionnement d'une PEMFC et les éléments qui la composent. Les différents mécanismes de dégradation du cœur de pile affectant la durabilité seront ensuite décrits. Enfin, l'impact des conditions de fonctionnement inhérentes au fonctionnement automobile sera décrit.

B. Description des PEMFC

1. Développement de la technologie PEMFC

Le concept de pile à combustible a été mis en avant à l'aube du XIX^{ème} siècle par Humphry Davy mais c'est Christian Friedrich Schönbein qui, en 1838, a travaillé sur ce qui allait devenir par la suite les piles à combustible [16]. Sir William Grove, un chimiste, physicien et avocat britannique a conduit des expériences en 1839 démontrant la génération d'un courant, issu de la réaction entre l'oxygène et l'hydrogène en présence de platine. Il est ainsi considéré comme l'inventeur des « piles à combustible ». Pourtant, ce terme n'a été utilisé pour la première fois qu'en 1889 par Charles Langer et Ludwig Mond, qui ont repris les travaux de Grove [11], [16]–[18].

A la fin des années 1950, les PAC intéressent la NASA, qui décide de les développer dans le domaine aérospatial [17]. Ce sont dans ces circonstances que la première pile à combustible à électrolyte polymère (PEMFC) a été conçue, par Thomas Grubb de General Electric (GE) [16], [18]. Elle a ensuite été améliorée par un autre chercheur de GE, Leonard Niedrach [16]. Le développement de cette pile à combustible se poursuit avec la NASA, qui l'utilisa pour son programme Gemini dès 1963 [11], [17], [18].

Dans les années 70, aux Etats Unis et en Europe, l'impact des activités humaines sur l'environnement (notamment sur la qualité de l'air) aboutit à la mise en place de plans de prévention de la pollution atmosphérique. Dans le même temps, l'embargo du pétrole par l'OPEP permet le développement de nouvelles sources d'énergies. Ainsi naquit le concept d'efficacité énergétique [16]. Dans le domaine du transport, de nombreux constructeurs américains, allemands et japonais se lancent dans le développement de véhicules électriques alimentés par une PEMFC. De nombreux progrès sont alors effectués pour améliorer le stockage de l'hydrogène et pour augmenter la densité de puissance des systèmes pile [16].

En 1980, se poursuivent la recherche et le développement autour des piles à combustible destinées au transport automobile [16]. L'entreprise canadienne Ballard débute ses travaux dans le domaine des PAC en 1983. Les progrès apportés par cette compagnie lui permettent d'être aujourd'hui reconnue pour ses compétences dans le développement de stacks et de système pour les applications automobiles et stationnaires [16], [17].

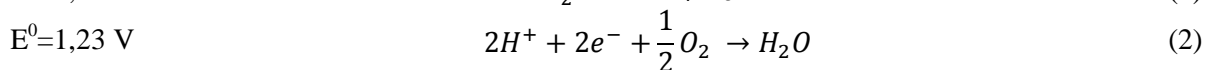
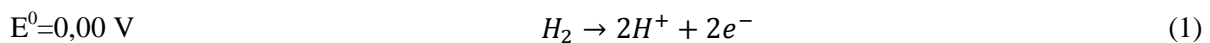
Durant les années 90, Ballard collabore avec Ford et Daimler. D'autres constructeurs automobiles, à l'instar de General Motors et Toyota investissent également dans la recherche sur les PEMFC. Cette décennie voit aussi apparaître le développement d'applications stationnaires, en raison de la diversité des marchés potentiels et de l'amortissement de leur coût dans ces conditions de fonctionnement.

La prise de conscience du dérèglement climatique, au travers du protocole de Kyoto, des Sommets de la Terre de Rio, de Johannesburg et de la COP 21, donne un coup d'accélérateur au développement des piles à combustible, offrant la possibilité de réduire les émissions de dioxyde de carbone tout en satisfaisant les besoins journaliers. De nombreux programmes de recherche subventionnés par les gouvernements du monde entier voient le jour, notamment concernant la PEMFC.

2. Description théorique

a. Principe de fonctionnement

La PEMFC est une pile à combustible fonctionnant en milieu acide et à basses températures. Elle transforme le combustible hydrogène en eau via une réaction d'oxydation en générant de l'électricité et de la chaleur. Les équations électrochimiques des réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu respectivement à l'anode (1) et à la cathode (2) sont rappelées ci-dessous :



L'équation de la réaction électrochimique globale est donc :



Un schéma d'une cellule de pile à combustible est représenté sur la Figure 2. Les couches actives (« catalyst layer », CL), sièges des réactions électrochimiques, sont disposées de part et d'autre d'un électrolyte polymère, formant un assemblage membrane-électrode (AME).

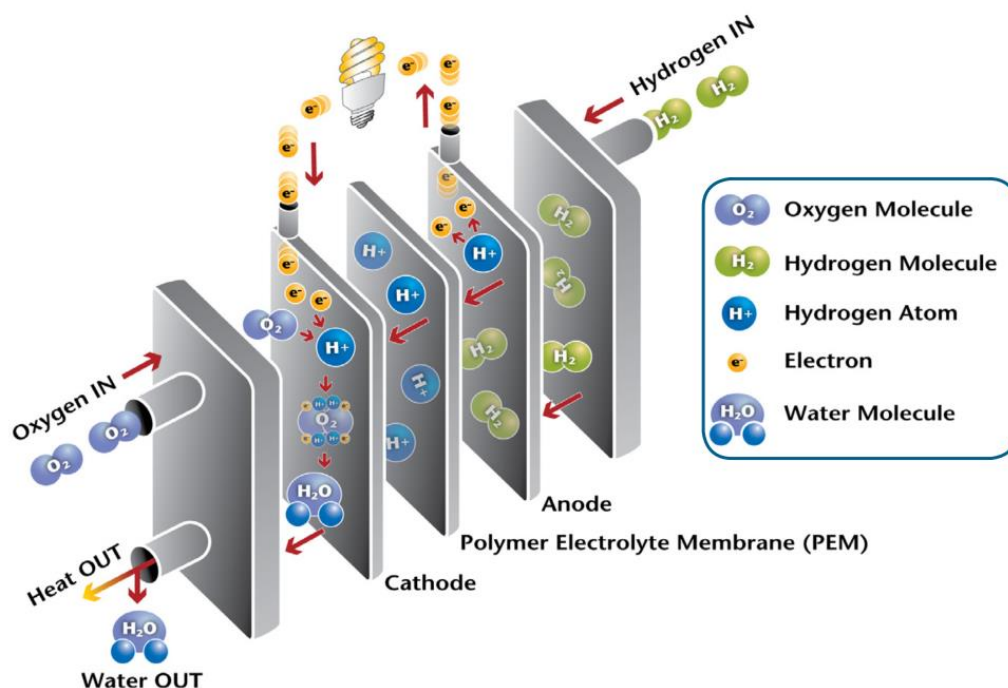


Figure 2. Schéma descriptif du fonctionnement d'une PEMFC [7]

Les protons issus de l'oxydation de l'hydrogène (1) sont transportés de l'anode à la cathode par la membrane polymère échangeuse de protons. Des couches de diffusion accolées aux électrodes, assurent le transport de l'eau, des gaz réactifs et des électrons issus de la réaction d'oxydo-réduction. Ces électrons sont ensuite collectés par des plaques bipolaires, et transitent par le circuit électrique. En présence de catalyseur, la coexistence de protons, d'électrons et de molécules d'oxygène à la cathode permet la formation d'eau selon l'équation (2).

b. Etude thermodynamique

Une transformation directe permet de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique [17], selon l'équation :

$$\Delta_r G = -nFE_{\acute{e}q} \quad (4)$$

Avec $\Delta_r G$, l'enthalpie libre, représentant l'énergie chimique de la réaction ($J.mol^{-1}$)

n , le nombre d'électrons échangés

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

$E_{\acute{e}q}$, la force électromotrice (f.é.m.), exprimée en V, délivrée par la pile à l'équilibre ($I=0$) :

$$E_{\acute{e}q} = E_{\acute{e}q}^+ - E_{\acute{e}q}^- = E_{\acute{e}q} (O_2/H_2O) - E_{\acute{e}q} (H^+/H_2) \quad (5)$$

L'enthalpie libre, également appelée énergie de Gibbs est reliée à l'enthalpie $\Delta_r H$ par la relation thermodynamique suivante :

$$\Delta_r H = \Delta_r G - T\Delta_r S \quad (6)$$

Avec $\Delta_r H$, l'enthalpie de réaction ($J.mol^{-1}$)

$\Delta_r S$, la variation isotherme d'entropie ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T , la température thermodynamique (K)

Le terme $T\Delta_r S$ représente la chaleur isotherme réversible échangée avec le milieu extérieur.

On note parfois Q (en $J.mol^{-1}$) la chaleur de réaction à pression constante :

$$Q = -\Delta_r H \quad (7)$$

Ainsi, l'équation (6) signifie que la quantité totale d'énergie thermique ($\Delta_r H$) se décompose d'une part en énergie électrique ($\Delta_r G$) et en chaleur ($\Delta_r S$).

Dans le cas d'une PEMFC, l'enthalpie et l'énergie de Gibbs dans les conditions standards et à l'équilibre valent pour une mole d'hydrogène :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= -237 \text{ kJ}.mol^{-1} \\ \Delta_r H^0 &= -286 \text{ kJ}.mol^{-1} \end{aligned} \quad (8)$$

Cette équation permet alors de déterminer la f.é.m. à l'équilibre dans les conditions standards, dont l'équation chimique a été rappelée dans le paragraphe précédent :

$$E_{\acute{e}q}^0 = -\frac{\Delta_r G^0}{nF} = 1,23 \text{ V/ESH} \quad (9)$$

Dans les conditions standards, la tension en circuit ouvert de la pile (Open-circuit voltage, « OCV ») est de 1,23V.

Le travail électrique fourni W_e est défini par la relation suivante :

$$W_e = -\Delta_r G \quad (10)$$

Ainsi, dans les conditions standards, la densité d'énergie massique équivaut à 118,5 MJ.kg⁻¹, soit 33 kWh.kg⁻¹.

Dans les conditions réelles, l'OCV est réduite à environ 1 V. En effet, l'énergie libre de Gibbs s'écrit :

$$dG = -S' dT + V dP - dW_e \quad (11)$$

La valeur de tension dépend donc de la pression et de la température. En reprenant les équations (1) et (2), la loi de Nernst permet d'obtenir les demi-équations suivantes :

$$E_A = E^0(H^+/H_2) - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{H_2}/p^0}{a_{H^+}{}^2}\right) \quad (12)$$

$$E_C = E^0(O_2/H_2O) - \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{a_{H_2O}}{p_{O_2}^{1/2} / p^{0^{1/2}} \cdot a_{H^+}{}^2}\right) \quad (13)$$

Soit, en considérant l'activité de l'eau égale à 1 :

$$E_{\acute{e}q} = E_C - E_A = E^0(O_2/H_2O) - E^0(H^+/H_2) + \frac{RT}{2F} \ln(p_{O_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}) \quad (14)$$

Cette relation implique que l'usage de l'air à la place de l'oxygène modifie aussi la valeur d'OCV. En ce qui concerne la température, l'entropie S' est définie par la relation suivante :

$$S' = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad (15)$$

Soit, en reprenant l'équation (4) :

$$\frac{\Delta S'}{nF} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (16)$$

Dans le cadre des PEMFC, la variation d'entropie est négative, ce qui engendrait que l'augmentation de la température engendre une diminution du potentiel [11].

c. Etude cinétique

La force électromotrice d'une pile à combustible est donnée par la différence entre le potentiel cathodique et le potentiel anodique.

$$E_{\acute{e}q}(j) = E_{\acute{e}q}^+(j) - E_{\acute{e}q}^-(j) \quad (17)$$

Lorsque la pile débite un courant non nul, le potentiel obtenu $E_{\acute{e}q}(j)$ est inférieur au potentiel d'équilibre $E_{\acute{e}q}$. Ceci provient de l'existence de surtensions, c'est-à-dire d'un l'écart entre le potentiel d'électrode délivrant un courant et sa valeur à courant nul. Les surtensions anodique et cathodique sont ainsi décrites par les équations (18).

La Figure 3 montre les courbes intensité-potential des couples H⁺/H₂ et O₂/H₂O.

$$\begin{aligned}\eta_A(j) &= E^-(j) - E_{eq}^- \\ \eta_C(j) &= E_{eq}^+ - E^+(j)\end{aligned}\quad (18)$$

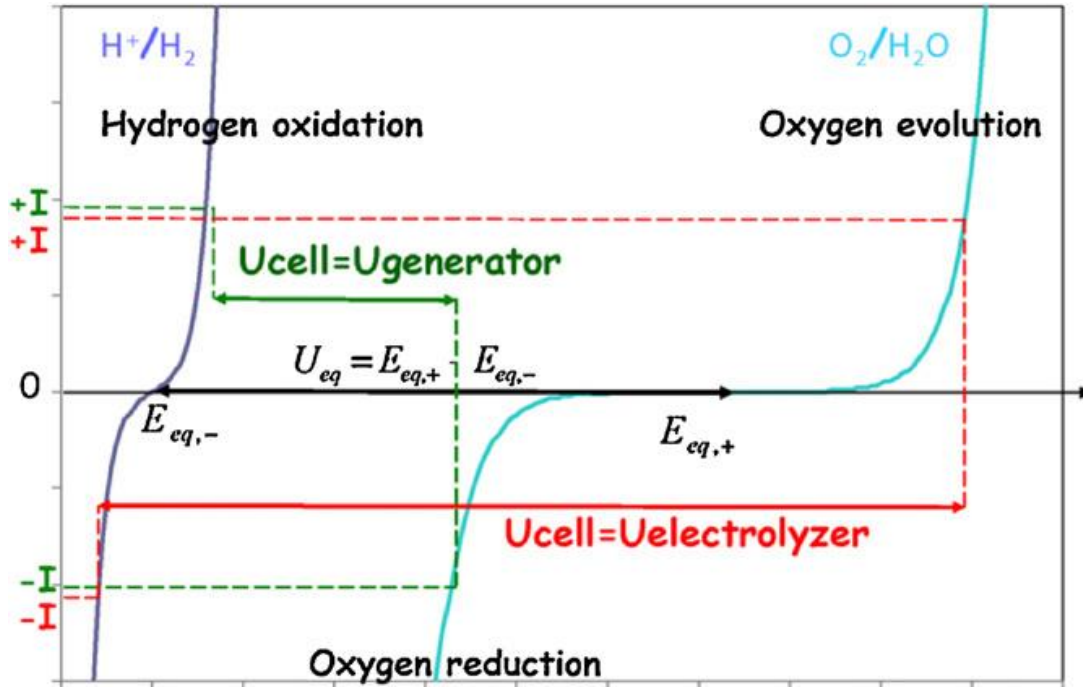


Figure 3. Courbe intensité-potentiel des couples H^+/H_2 et O_2/H_2O [19]

Ces surtensions peuvent avoir plusieurs origines. La surtension d'activation témoigne d'une cinétique lente, en particulier à la cathode. Le transfert de charge se fait difficilement car l'énergie d'activation est trop élevée. L'expression de la surtension d'activation découle de la loi de Butler-Volmer :

$$\eta^{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left| \frac{j}{j_0} \right| \quad (19)$$

R étant la constante des gaz parfaits, α le coefficient de transfert, n le nombre d'électrons échangés et j_0 le courant d'échange.

Cette surtension est plus importante à la cathode qu'à l'anode, la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) étant lente [11].

La surtension de concentration découle d'un gradient de concentration due à la difficulté à apporter la quantité de réactifs nécessaire à la réaction. Cette surtension apparaît aux densités de courant élevées, requérant un approvisionnement massif en réactif. L'acheminement peut alors être réduit, en réponse à un engorgement de la cathode, ou à un défaut en gaz. Cette surtension obéit à la relation suivante :

$$\eta^{conc} = \left| \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_l} \right) \right| \quad (20)$$

j_l étant la densité de courant limite, représentant le cas où les réactifs ne peuvent plus atteindre les sites réactifs. Cette densité de courant limite dépend de la pression (proportionnelle au nombre de mol d'espèces introduites), de la porosité de la couche de diffusion et de l'épaisseur de la couche active.

La surtension ohmique, découle principalement de la résistance électrique au sein de l'électrolyte R_e , mais regroupe aussi les pertes électriques rencontrées dans les différents composants du circuit. Cette surtension obéit à la loi d'ohm :

$$\eta^{ohm} = R_e j \quad (21)$$

Finalement, la tension de la cellule en fonctionnement s'exprime par la relation suivante :

$$E(j) = E_{\acute{e}q} - \eta_A^{act}(j) - \eta_C^{act}(j) - \eta^{ohm}(j) - \eta_A^{conc}(j) - \eta_C^{conc}(j) \quad (22)$$

D'où

$$E(j) = E_{\acute{e}q} - \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{j^2}{j_{0a} \cdot |j_{0c}|}\right) - \frac{RT}{n F} \ln\left(\frac{1 - \frac{j}{j_{lC}}}{1 - \frac{j}{j_{lA}}}\right) - R_e j \quad (23)$$

d. Calculs de rendement

Le rendement énergétique théorique [17] est donné par la relation suivante :

$$\varepsilon^{théo} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = 1 - \frac{T \Delta_r S}{\Delta_r H} \quad (24)$$

Dans les conditions standards, ce rendement est de 83 % (la combustion de l'hydrogène pourrait théoriquement délivrer une tension de 1,48 V). Néanmoins, en raison des surtensions évoquées précédemment, le rendement en potentiel est alors défini :

$$r_E = \frac{E(j)}{E_{\acute{e}q}} = \frac{E_{\acute{e}q} - \eta_A^{act}(j) + \eta_C^{act}(j) - \eta^{ohm}(j) - \eta_A^{conc}(j) + \eta_C^{conc}(j)}{E_{\acute{e}q}} \quad (25)$$

Enfin, un rendement faradique permet de tenir compte des réactions parallèles et de la perméabilité de la membrane. En effet, lorsque celle-ci n'est pas assez étanche, le phénomène de combustion se produit par l'oxydation de l'hydrogène. Celui-ci est défini par :

$$r_F = \frac{I}{I_M} \quad (26)$$

I_M étant le courant maximal débité par la pile, en considérant que la réaction (3) est totale.

En conséquence, le rendement global de la pile à combustible est le produit de ces trois rendements :

$$r^{pile} = r^{théo} \cdot r_E \cdot r_F \quad (27)$$

Après avoir décrit les principes théoriques qui régissent le fonctionnement de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons, les différentes couches la constituant sont décrites dans le paragraphe suivant.

C. Description d'une cellule de PEMFC

Un stack de type PEMFC est constitué d'empilement de plusieurs cellules de pile à combustible connectées électriquement en série. Chaque cellule est constituée d'un assemblage membrane-électrode (AME) compris entre deux plaques bipolaires (Figure 4). L'AME est quant à lui constitué d'une membrane, de couches actives et de couches de diffusion.

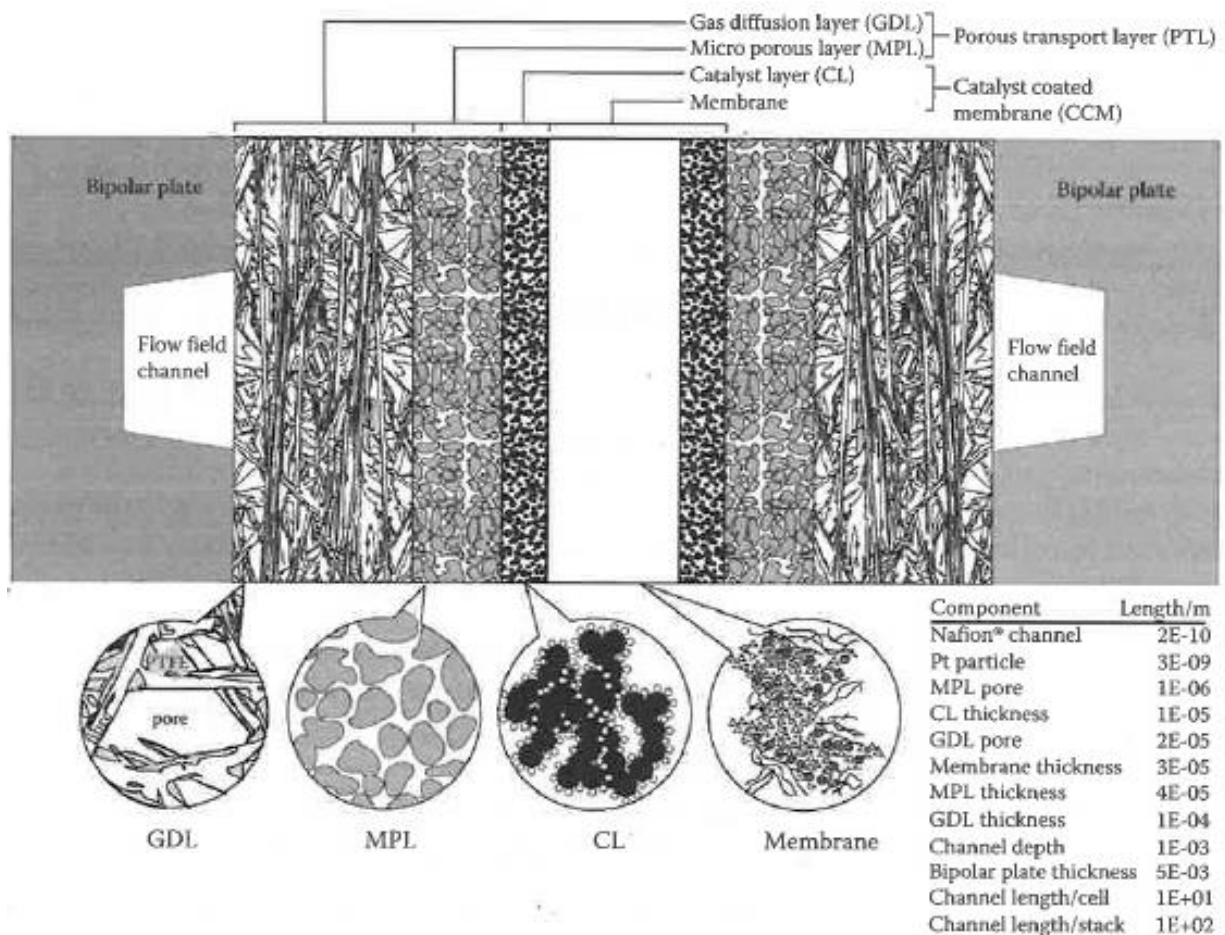


Figure 4. Schéma de coupe montrant les couches de diffusion [20]

1. Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires ont pour rôle de collecter les électrons, de distribuer les gaz réactifs de façon homogène et d'évacuer l'eau produite par la réaction [20]. Les plaques bipolaires doivent aussi posséder une bonne conductivité thermique pour évacuer la chaleur produite par la pile à combustible grâce au fluide de refroidissement circulant entre les plaques [17] (Figure 5). Deux types de plaques bipolaires sont couramment utilisés pour la fabrication de stack de pile à combustible : les plaques graphite composite et les plaques métalliques.

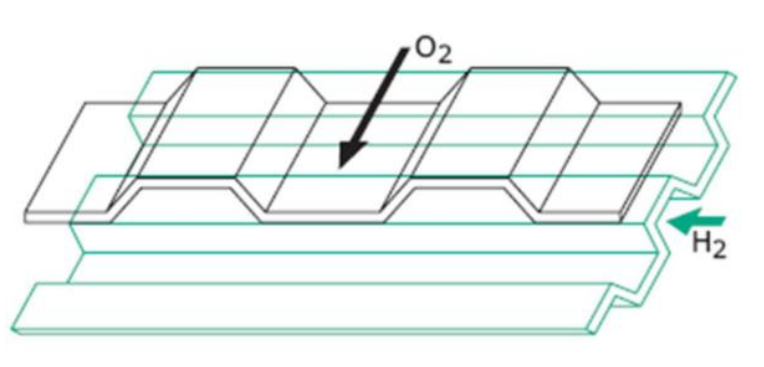


Figure 5. Distribution des gaz par les plaques bipolaires [11]

Les plaques en graphite composite sont conçues à partir d'une matrice polymère assurant la structure mécanique, et d'une charge conductrice apportant des propriétés thermiques et électriques. Leur

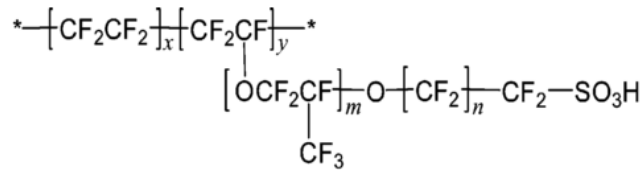
élaboration est économique grâce au transfert des technologies de l'industrie polymère. Les polymères liants sont soit des thermodurcissables (résines époxy ou vinylester) soit des thermoplastiques (PvDF, PP, PET). La charge est principalement carbonée (graphite, fibres de carbone, noir de carbone et graphite expansé). Ces plaques souffrent de faibles propriétés mécaniques, ce qui limite les épaisseurs de plaques minimales atteignable, et donc contraint fortement la compacité des piles à combustible à base de plaques composite. De plus, les plaques en graphite composite présente des problèmes d'étanchéité en raison de la forte teneur en carbone. Néanmoins, du fait de leur durabilité élevée, ces plaques sont couramment utilisées pour des applications stationnaires. Pour le transport et les applications portables, des plaques bipolaires métalliques sont généralement préférées. Celles-ci sont conçues à bas coût à partir de feuilles d'acier inoxydable de 0,1 à 0,5 mm d'épaisseur. Les canaux de distribution des gaz et d'évacuation d'eau sont gravés sur plaques mais une mousse métallique peut aussi jouer ce rôle [17]. Ces plaques offrent des conductivités électrique et thermique élevées, ainsi qu'une parfaite imperméabilité aux gaz. Cependant, les conditions de fonctionnement de la pile à combustible (milieu acide, oxydant, potentiels élevés) provoquent leur corrosion. En outre, la formation d'une couche de passivation peut causer une augmentation de la résistance de contact. Des améliorations peuvent être apportées en concevant un métal davantage résistant à la corrosion ou en ajoutant un traitement de surface.

2. Couches de diffusion

Les couches de diffusion gazeuse (GDL) ont pour fonction de conduire la chaleur vers les plaques bipolaires, de répartir les réactifs gazeux sur l'ensemble de la surface active de la pile, de conduire les électrons et d'éliminer les produits de réaction. Elles sont généralement constituée de fibres de carbone liées, pressées ou tissées, formant une structure tissu, papier, feutre ou tapis, d'une épaisseur variant entre 0,2 et 0,5 mm. La GDL est accolée à une couche microporeuse (MPL) plus dense, plus hydrophobe et plus conductrice que la GDL, ce qui atténue aussi les résistances de contact. La différence d'hydrophobie et de porosité existant entre la GDL et la MPL permet d'améliorer l'évacuation de l'eau. Du téflon peut être ajouté à ces couches afin d'exacerber les propriétés hydrophobes, maintenir la structure mécanique et prévenir de la corrosion. La teneur en polymère fluorocarboné impacte sur la porosité ainsi que sur la conductivité électronique de ces couches [21].

3. Membrane

La membrane a le double rôle de séparateur et d'électrolyte, et se doit donc, en plus de présenter une conductivité protonique élevée ($> 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$), d'être imperméable aux gaz réactifs, d'être un bon isolant électronique, ainsi que de posséder une bonne stabilité chimique, mécanique et thermique [20]. La membrane a une épaisseur généralement comprise entre 20 et 150 μm [11], [17]. Les membranes les plus utilisées sont réalisées à base d'ionomère perfluorosulfonique (PFSI) ; la plus connue étant le Nafion[®], développée par DuPont de Nemours au milieu des années 60 (Figure 6). Cet ionomère est constitué d'un squelette hydrophobe fluoré lui conférant une excellente stabilité thermique, chimique et mécanique et d'une chaîne pendante contenant un site sulfonique hydrophile SO_3H [22] à l'origine de sa conduction protonique. Plusieurs modèles de PFSA sont commercialisés par différents fabricants : Asahi Glass (Flemion[®]), Asahi Kasei (Aciplex[®]), 3M (3M polymer[®]), Solvay (Hyflon[®]) et Gore (Primea[®]). D'autres membranes non-PFSA ont aussi été développées. Afin de diminuer la résistance protonique de la membrane, leur épaisseur et la masse équivalente de l'ionomère (masse de polymère sec par mole de groupe fonctionnel SO_3^-) sont réduites, au détriment de la longévité [8].



Nafion[®] ($m \geq 1, n = 2, x = 5-13.5$)

Figure 6. Formule semi-développée du Nafion[®] [8]

Les polymères perfluorosulfoniques présentent l'inconvénient de leur coût élevé et d'une faible conductivité à haute température, due à la diminution de la teneur en eau.

De nombreuses recherches ont alors été orientées pour élaborer des membranes conductrices de protons à températures élevées. Il existe d'autres motivations poussant à fonctionner à hautes températures :

- l'amélioration des cinétiques d'oxydation et de réduction,
- la simplification de la gestion de l'eau et de la chaleur au sein de la pile ; l'excès de chaleur peut être récupéré pour la cogénération de chaleur et d'électricité (pour applications résidentielles),
- une meilleure tolérance aux polluants, notamment au monoxyde de carbone CO.

D'autres membranes sont donc développées ; Li et al. les ont classé en trois catégories [20]:

- les PFSI modifiées
- les membranes acide-base (notamment les polyaromatiques PBI dopées à l'acide phosphorique H₃PO₄)
- les membranes composites contenant un polymère sulfoné.

4. Couches actives

Les couches actives sont le siège de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (anode) et de réduction de l'oxygène (cathode). Elles doivent donc être poreuses pour permettre l'arrivée des gaz, posséder de bonnes conductivités protonique et électronique et avoir une bonne activité catalytique vis-à-vis des deux réactions électrochimiques. Pour ce faire, les couches actives sont généralement constituées par un mélange de catalyseurs (classiquement du platine, ou un alliage de platine), de carbone et d'un liant polymère conducteur protonique.

Les couches actives classiques sont préparées à partir d'une encre contenant un polymère à conduction protonique (20-40 % en masse) et du platine supporté par du carbone Pt/C (20-50 % m.) [23], permettant un chargement en platine pouvant varier entre 0,01 et 1 mg.cm⁻² [17]. En raison de la cinétique de réaction plus lente à la cathode, le chargement en platine y est plus élevé. Son épaisseur est environ quatre fois plus large que l'anode [11]. Outre le choix des matériaux, la formulation des électrodes a une importance majeure [8]. Les recherches effectuées en ce sens cette dernière décennie ont ainsi permis de diminuer considérablement la charge en platine, tout en maintenant une densité de puissance élevée. Le dépôt de l'électrode peut se faire aussi bien sur la membrane (CCM) que sur la couche de diffusion (CCB). L'assemblage membrane-électrode, d'une épaisseur inférieure au millimètre, se fait ensuite par pressage à chaud [20].

Pour choisir le bon catalyseur, trois facteurs sont déterminant [20]: les performances, le coût, et la stabilité. Le platine est un métal noble incontournable dans les électrodes de PEMFC en raison de son efficacité dans les réactions d'oxydo-réduction. Cependant, le platine représente un coût

incompressible élevé. Par exemple, pour une production de 500 000 stacks de 80 kW_{net} par année, le platine représente 46 % du coût total du stack [24]. Il est donc recommandé de diminuer en chargement en platine [20]. L'utilisation de nanoparticules de platine permet de diminuer le coût inhérent au catalyseur. La taille des nanoparticules s'échelonne entre 2 et 6 nm [25], permettant d'atteindre des surfaces spécifiques très élevées, de l'ordre de 25-40 m².g⁻¹ [8].

Ces nanoparticules sont dispersées sur un support devant posséder une grande surface spécifique ainsi qu'une bonne conductivité électronique. En outre, il doit assurer l'accessibilité aux gaz, être peu coûteux, être non nocif pour l'environnement, et être stable dans les conditions de fonctionnement imposées par la pile à combustible [20]. De plus, ses propriétés de surface doivent permettre l'ancrage et la stabilité du catalyseur. Le carbone, à l'instar du Vulcan XC-72 ®, est le matériau le plus couramment choisi car il regroupe les propriétés nécessaires.

En raison du coût du carbone platiné Pt/C et de la tendance du platine et du carbone à se dégrader, des recherches sont orientées d'une part sur l'utilisation de nouveaux catalyseurs moins coûteux, et d'autre part sur l'utilisation de supports offrant une meilleure stabilité.

Pour diminuer le coût lié à l'usage de platine, une première solution consiste à concevoir un alliage de platine binaire avec des métaux de transition, de préférence avec un ratio 3:1 afin d'obtenir une activité catalytique optimale pour la réduction de l'oxygène [20], [25]. Par exemple, l'alliage Pt₃Ni (111) décuple l'activité catalytique par rapport au Pt (111) et améliorerait aussi l'adhésion au support. D'autres éléments ont été utilisés, tels que le cobalt, le manganèse, le fer ou le chrome, notamment pour former des alliages ternaires (PtRuNi et Pt₆CoCr). Par ailleurs, l'alliage de l'or avec le platine repousse la formation d'oxydation du catalyseur à des potentiels plus élevés, le rendant plus stable et plus réactif. Bien que leur activité catalytique soit faible, l'utilisation d'oxydes métalliques a aussi été citée, particulièrement pour stabiliser le platine. Une autre solution pour diminuer le coût lié au platine est de nanostructurer, comme sous forme cœur-coquille. Une dernière alternative consiste à ajouter du carbure de tungstène à des catalyseurs non platinés (MoWC, CoWC), employer un métal noble différent du platine, ou utiliser un complexe organométallique [20].

Le choix d'un catalyseur dépend aussi du support. Une bonne affinité entre les deux est primordiale [20], [25]. De nombreux travaux ont premièrement été effectués pour modifier le support carboné. L'augmentation de la cristallinité du carbone crée de nombreuses liaisons π , qui permettent un meilleur ancrage des nanoparticules de platine. De plus, cela favorise la conduction électronique et diminue considérablement la corrosion du carbone. Les nanotubes et nanofibres de carbone sont actuellement étudiés pour des usages en PEMFC. Le dopage du carbone par de l'azote est aussi utilisé afin de modifier les propriétés de surface du matériau. L'azote étant donneur, le milieu devient davantage donneur, ce qui permet un meilleur ancrage des particules de platine. D'autres supports non carbonés sont en développement. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est un semi-conducteur montrant une meilleure stabilité thermique et électrochimique à hauts potentiels. Cependant, la taille des particules d'ITO doit être rectifiée afin de permettre une plus grande activité catalytique. L'oxyde de titane TiO₂ est également un très bon candidat en raison de sa résistance à la corrosion et aux potentiels élevés, une bonne stabilité en milieu acide, une cinétique de réduction de l'oxygène élevée. Qui plus est, il est bon marché, disponible et n'est pas dangereux. L'oxyde de tungstène WO₃ est un semi-conducteur pouvant aussi être intégré dans la formulation des électrodes de PEMFC. Un autre support a été développé par 3M, le NSTF. Il s'agit d'une monocouche de platine cristallin déposé sur un matériau organique [20].

Après avoir décrit les principes de fonctionnement des PEMFC et leur élaboration, le paragraphe suivant présente succinctement les applications visées.

D. Applications de la technologie PEMFC

La technologie PEMFC peut être déployée dans diverses applications requérant des puissances variables [7], [11], [12], [17]. Les applications *mobiles* (de 1 à 100 W) rassemblent les jeux, le matériel académique, les applications militaires, l'électronique portable (cellulaire, ordinateur, caméra...) et les groupes auxiliaires de puissance (GAP).

La production combinée de puissance et de chaleur (CHP) communément appelée « cogénération », l'alimentation sans interruption/backup power (UPS)[26] et les groupes de puissance primaires (e.g. module Cleargen® de Ballard) constituent les principales applications *stationnaires* des PEMFC.

Cette technologie peut aussi être adaptée pour le *transport* ; pour équiper par exemple les véhicules de manutention, les sous-marins (200 à 500 kW) (Drone Ifremer), les bus (env. 200 kW), ou les bateaux, à l'instar du bateau « Zéro CO₂ » conçu au CEA en 2010 (Figure 7-a). Des piles à combustible (env. 100kW) peuvent également équiper les véhicules électriques, comme la Toyota Mirai commercialisée depuis 2014 au Japon (Figure 7-b).

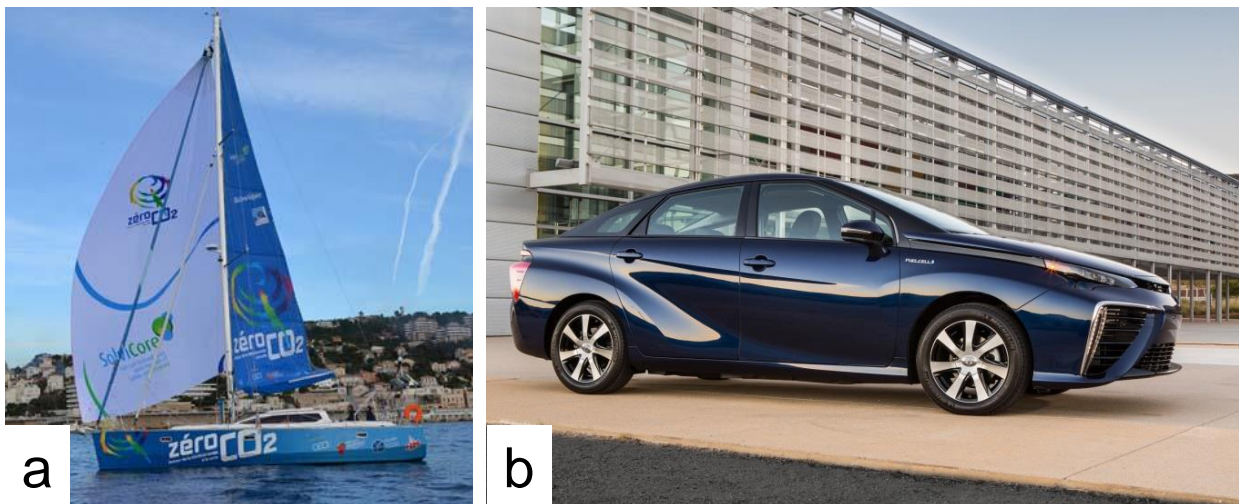


Figure 7. Piles à combustible appliquées à la mobilité. (a) Voilier « Zéro CO₂ » développé en 2010 par le CEA/Liten [27] ; (b) Toyota Mirai [28]

Ce véhicule comporte un système semblable à celui schématisé sur la Figure 8. L'énergie fournie par la pile à combustible est dirigée vers un convertisseur DC-DC, alimentant le véhicule et les divers auxiliaires (pompes, compresseur...). Leur consommation d'énergie tend à diminuer le rendement global de ce système. Un détendeur permet de réduire la pression de l'hydrogène avant d'entrer dans le stack tandis qu'un compresseur d'air et un humidificateur enthalpique sont utilisés pour conditionner l'air ambiant. Un circuit de refroidissement, permet de maintenir le stack à la température désirée.

La seconde partie de ce chapitre s'intéresse aux mécanismes de dégradations des différents matériaux constituant les AME. Une attention particulière sera apportée aux causes inhérentes à l'application automobile.

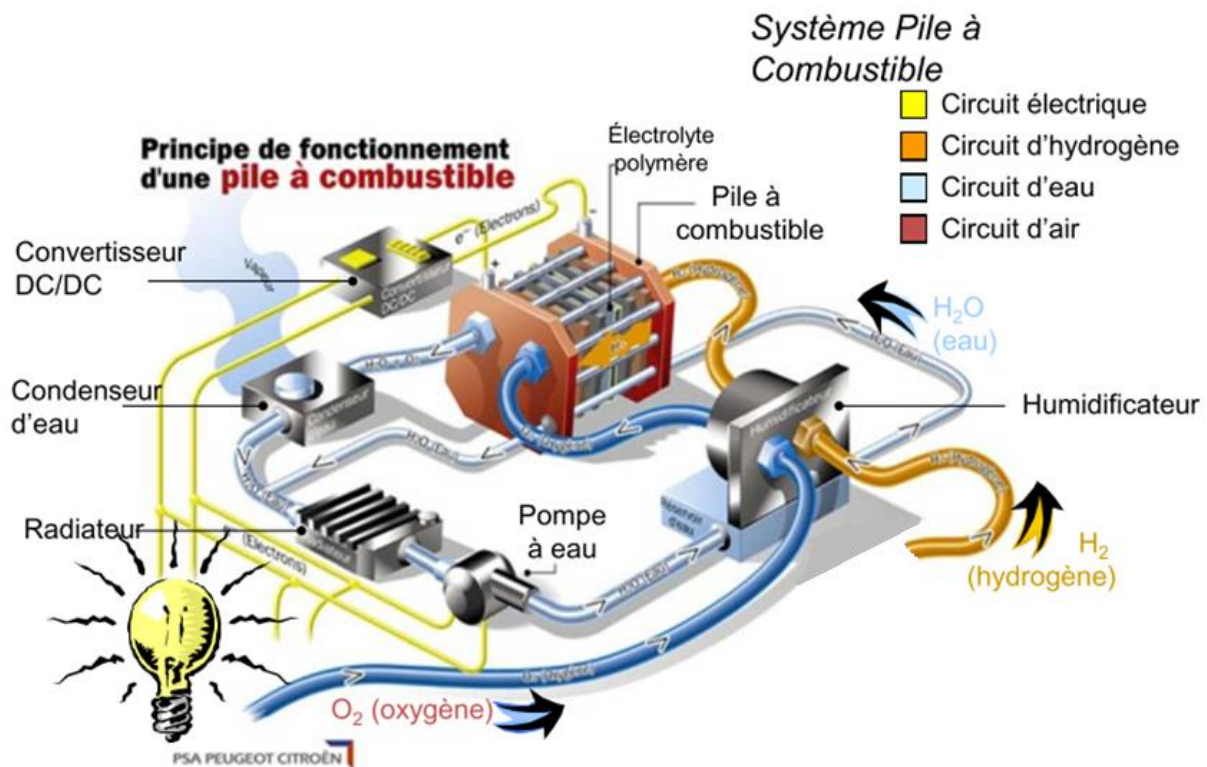


Figure 8. Schéma d'un système pile à combustible [11]

E. Mécanismes de dégradations des AME

Les conditions de fonctionnement inhérentes à l'utilisation de la pile à combustible engendrent des dégradations des composants et donc une perte de performances de l'empilement. Des tests sont alors nécessaires pour pouvoir les quantifier. Les essais effectués en conditions réelles sont plus réalistes mais sont coûteux. En conséquence, des tests accélérés sont plus couramment utilisés pour améliorer la compréhension de ces mécanismes de dégradation. Ces essais peuvent être conduits sur des cellules entières (*in situ*) ou des demi-cellules (*ex situ*). L'étude *in situ* est plus significative car la cellule fonctionne en conditions réelles alors que l'analyse en demi-cellule ne tient pas compte des phénomènes observés sur monocellule (engorgement, perméation des gaz, effets de la température) ainsi que de la dégradation de la membrane [20].

Il est nécessaire de distinguer les dégradations réversibles des dégradations irréversibles. Toutes deux causent une baisse de performances. Cependant, les premières impactent temporairement la pile à combustible et peuvent être récupérées au moyen de stratégies de fonctionnement particulières (cycle régénératif, arrêt prolongé, courbe de polarisation...). Parmi les causes de dégradations réversibles figurent la contamination du catalyseur ou l'engorgement de la cathode. Les dégradations irréversibles résultent de la modification irrémédiable des matériaux constitutifs de la pile à combustible (couche de diffusion, polymère conducteur, catalyseur, support carboné...).

Dans le cadre de cette thèse, seule la dégradation de l'assemblage membrane-électrode sera étudiée. Ainsi, ce paragraphe recense les diverses dégradations rencontrées par la couche de diffusion, la membrane, le support carboné et le catalyseur. Les mécanismes de dégradation et l'influence des conditions opératoires seront explicités et des propositions d'améliorations seront apportées.

1. Dégradation de la couche de diffusion

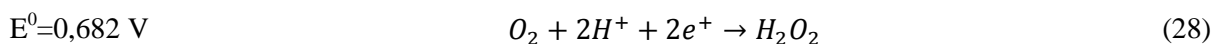
Il est difficile d'étudier la dégradation de la couche de diffusion poreuse (GDL). Par exemple, le caractère hydrophobe du matériau peut dépendre à la fois de la structure du matériau carboné mais également de la teneur en PTFE. Cela nécessite donc une étude à l'échelle microscopique. Il existe trois types de dégradations. Les dégradations *physiques* rassemblent l'impact de la compression, de la température ou l'effet des températures négatives sur la porosité et sur l'interface couche active/couche de diffusion. Les dégradations *chimiques* et *électrochimiques* engendrent principalement la perte d'hydrophobie, qui cause d'importantes répercussions sur le transport de l'oxygène et de l'eau. Liu et Case ont ainsi observé que les surfaces de la MPL et de la GDL sont devenues plus hydrophiles après une utilisation prolongée [20]. La majorité des travaux portant sur la dégradation des couches de diffusion ont été faits à l'aide de tests accélérés. Frisk et al. ont montré une perte de masse et une diminution de l'angle de contact après une exposition dans une solution contenant du peroxyde d'hydrogène à 15 % [20]. Les pistes d'amélioration envisagées face à ces dégradations concernent la composition (charge en PTFE), la conception de la couche de diffusion (fabrication à température élevée pour augmenter la cristallinité du carbone) et la réponse dynamique du système (meilleure régulation des chutes de pression). Afin de gérer au mieux l'évacuation de l'eau, il a été envisagé de perforer la GDL au laser ou de découpler le transport d'eau de l'arrivée en air [20].

2. Dégradation du polymère à conduction protonique

Les dégradations du conducteur protonique peuvent être d'origine chimique, mécanique ou thermique et sont interconnectées [20], [29].

a. Mécanismes de dégradation

La scission des chaînes polymères par la formation de radicaux constitue les dégradations *chimiques* observées en pile à combustible. Ces radicaux sont des espèces très réactives, formées à partir de peroxyde d'hydrogène. Ce paragraphe décrit la production de ce composé par voie chimique et par voie électrochimique. Les gaz réactifs traversent la membrane en raison de son manque d'étanchéité. En présence de catalyseur, la rencontre de l'hydrogène et du comburant produit une réaction de combustion exothermique [30] produisant de l'eau en cas de réaction complète, ou du peroxyde d'hydrogène (28). Ce puissant oxydant peut aussi se former à la cathode par un mécanisme de réduction à deux électrons [8] :



Le peroxyde d'hydrogène génère ensuite des radicaux hydroxyles HO^\bullet et peroxydes HOO^\bullet qui cassent les liaisons chimiques en milieu ou en fin de chaîne polymère, produisant des ions fluorures. Ceci est amplifié lors d'une élévation de température. Il a par exemple été observé le doublement de l'émission d'ions fluorures en augmentant la température de 10 °C [20]. L'humidité est aussi un paramètre déterminant dans le mécanisme de scission des chaînes polymères. De même, la présence d'ions métalliques tels que le fer peut catalyser ces réactions.

La dégradation des groupes sulfoniques par les radicaux cause une diminution du caractère hydrophile de la membrane. En conséquence, sur du court terme, ceci provoque une diminution de la conductivité protonique et affecte les performances [25]. Sur du long terme, cela conduit une diminution de l'épaisseur de la membrane, ce qui diminue la tenue mécanique et favorise la traversée de l' O_2 et de l' H_2 . Cela conduit progressivement à l'apparition de trous dans la membrane. La nature du catalyseur, sa quantité et sa taille ont une influence sur ces dégradations. Par exemple, si la charge en platine

augmente, la production d' H_2O_2 croît. Cependant, le catalyseur permet aussi de réduire le peroxyde d'hydrogène en eau. Aussi, la fraction en peroxyde d'hydrogène diminue avec la taille du catalyseur.

Plusieurs solutions ont été proposées pour limiter la formation de peroxyde d'hydrogène ou de ses effets. Certains alliages, notamment avec le cobalt, permettent de réduire la quantité de peroxyde d'hydrogène produite [20]. L'ajout d'ions Ce^{3+} et Mn^{3+} favorisent sa décomposition [20], [31], [32]. L'incrustation de quasi-réseaux de titane au sein des domaines polaires de la membrane s'est aussi avérée bénéfique pour limiter la traversée des gaz [20].

En plus des dégradations *chimiques*, les dégradations *mécaniques* causées par une répartition hétérogène de l'humidité, de la température, des contraintes locales ainsi que de la présence d'impuretés lors de la conception vont limiter la durée de vie de la membrane [20]. Une attention particulière doit aussi être apportée lors de l'assemblage sur l'alignement des différentes épaisseurs, les extrémités de la membrane étant les plus vulnérables. Des amincissements, des trous, des craquelures et des déchirements en résultent, ce qui conduit à la traversée des gaz réactifs d'un compartiment vers l'autre. Ceci engendre la combustion de l'hydrogène produisant de l'eau ou du peroxyde d'hydrogène et générant localement de la chaleur. Une durée de vie plus longue a été constatée en ajoutant des cales mécaniques et des joints sur le pourtour de l'AME, ou en incorporant un renforcement mécanique avec une épaisseur de e-PTFE ou une charge (silice, nanotube de carbone, métal oxyde/phosphate) au sein de la membrane [22].

L'élévation locale de la température, causée notamment par le mécanisme de combustion décrit ci-dessus, est responsable de la dégradation *thermique* de la membrane [20]. Cela modifie les groupes sulfoniques des fins de chaînes polymères, diminuant la conduction protonique et affectant ainsi les performances. La stabilité thermique peut être renforcée en utilisant un ionomère perfluorosulfoné échangeur de cations, en concevant des membranes composites, notamment à base de nanoparticules de ZrP, ou en intégrant le polymère dans une matrice poreuse de PTFE [20].

b. Caractérisation de la dégradation de la membrane

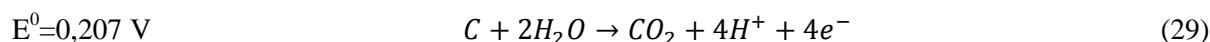
Plusieurs méthodes permettent d'évaluer la stabilité de la membrane [20]. Le test de Fenton s'avère être un moyen rapide et efficace pour étudier la dégradation du conducteur protonique. Ce test consiste à mettre une membrane en présence du réactif de Fenton (ions ferreux et peroxyde d'hydrogène). Les ions fluorure émis dans les eaux de rejet renseignent ainsi sur la dégradation des chaînes polymères. La baisse de l'OCV est représentative des combustions catalytiques causés par la traversée des réactifs et témoigne donc de la perméabilité de la membrane. La voltampérométrie à balayage de potentiel linéaire permet de quantifier la perte d'hydrogène à travers la membrane. La résistance à haute fréquence (HFR) mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) renseigne sur la résistivité protonique. Enfin, les mécanismes de réaction peuvent être étudiés au moyen de techniques ex-situ (RMN, spectroscopies FTIR et RSE).

3. Dégradation du support carboné

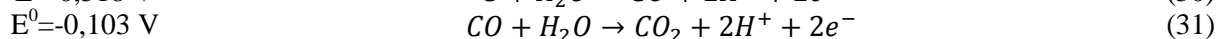
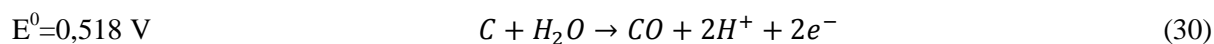
Le milieu oxydant, acide, humide, chaud et la présence de potentiels élevés constituent des conditions de dégradations très sévères pour le support carboné. Ce paragraphe décrit les mécanismes de la corrosion du carbone et ses effets sur la durabilité de la couche active.

a. Mécanismes de dégradation du support carboné

La thermodynamique permet la transformation du carbone en CO_2 au-delà de 0,207 V/ENH, mais, en raison d'une cinétique de réaction lente, celle-ci apparaît dès 0,6-0,8 V [33] :



Le monoxyde de carbone peut aussi être formé par voie électrochimique selon (30), générant par la suite du dioxyde de carbone (31) [33] :



La corrosion du carbone est couramment étudiée à la cathode, où les potentiels sont élevés, notamment lors des cyclages ou de régimes transitoires [29].

Les travaux de Maass et al. [34] relèvent néanmoins plusieurs processus à l'origine de la perte de carbone. Le graphique de la Figure 9-a montre le taux de corrosion du carbone mesuré entre 0,1 et 1,2 V sur une électrode de Pt/C par spectroscopie infrarouge ainsi que des mesures par voltampérométrie cyclique. Cinq pics de corrosion sont observés et seront amplement détaillés dans les paragraphes ci-dessous. La corrosion du carbone est la plus rapide à hauts potentiels (pics IV et V) mais il existe aussi 3 pics apparaissant à des potentiels inférieurs à 0,8 V. Le pic I révèle un processus de corrosion de faible intensité, existant à un potentiel proche de 0 V. Les pics II et III sont présents respectivement à 0,5 V et 0,8 V. Parmi ces cinq pics, seul le pic III correspond à une réaction de réduction.

Les mesures ont été réalisées sous air et sous azote. Il s'avère que le taux de corrosion est globalement plus élevé en présence d'air. Ceci peut être expliqué par le fait qu'en présence d'air, la réaction de réduction de l'oxygène produit de l'eau. Or, ce facteur est déterminant dans la cinétique de corrosion.

La Figure 9-b montre les mêmes mesures, menées cette fois-ci sur une électrode de carbone. Seuls les pics I et IV sont présents sur cette Figure et avec une intensité plus faible. Ceci renseigne d'ores et déjà sur le rôle joué par le platine dans les réactions de corrosion.

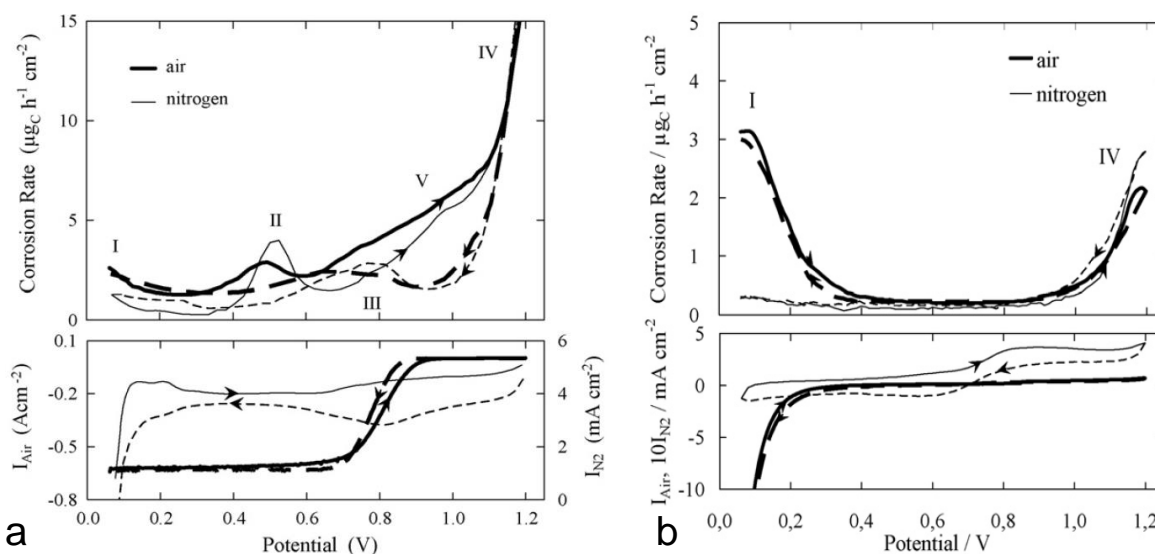
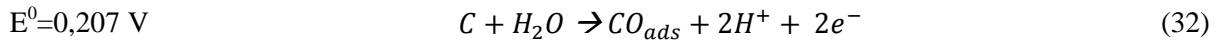
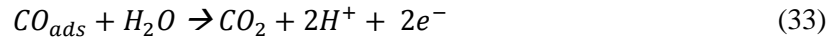


Figure 9. Impact de la présence de platine sur les mécanismes de corrosion du carbone [34]. Taux de corrosion déduit de mesures par spectroscopie infrarouge et courant de corrosion déduit par voltampérométrie cyclique. Le trait plein montre les processus d'oxydation alors que le trait en pointillé montre le chemin cathodique. (a) Electrode Pt/C ; (b) Electrode C

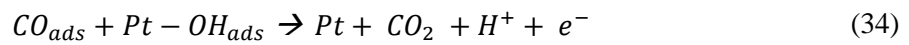
Le pic IV est attribué aux mécanismes de corrosion décrits précédemment dans les équations (29) et (30). De nombreuses études [35]–[44] ont proposé un mécanisme élémentaire de corrosion du carbone [42]. Celles-ci incluent généralement la formation d'espèces intermédiaires, tels que des oxydes de carbone surfaciques [33], [34], [45], décrites par les équations suivantes :



Puis,



La corrosion débute à 0,9 V pour le carbone pur. En revanche, en présence de catalyseur celle-ci apparaît dès 0,3 V et est plus importante à hauts potentiels. Cela signifie donc que le platine catalyse la réaction (33) à partir des oxydes de carbones formés selon (32) [45], vraisemblablement selon l'équation (34) :



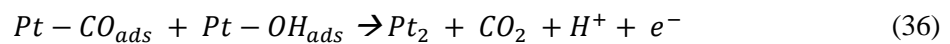
La cinétique d'oxydation du carbone peut ensuite être évaluée en fonction du temps [33], [46], [47] suivant l'équation donnant l'évolution du courant de corrosion I :

$$I = k't^{-\zeta} \quad (35)$$

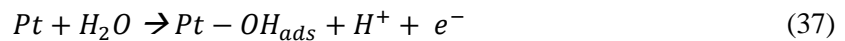
k' représentant l'amplitude du courant de corrosion (dépendant du potentiel et de la température) et ζ , sa diminution avec le temps. Cette formule n'est seulement valable pour une structure chimique de carbone définie.

Bien que ces essais aient montré le rôle du platine dans la corrosion du carbone, il s'avère néanmoins qu'à partir d'environ 1 V, une couche d'oxyde de platine est formée à sa surface. Cela inhibe donc son activité catalytique, et réduit sa participation dans la corrosion du carbone [45].

L'épaulement V correspond à l'oxydation du carbone à partir d'oxydes de surfaces requérant un potentiel moins élevé que pour le pic IV. Le pic II révèle l'existence de monoxyde de carbone adsorbé sur le platine et s'oxydant selon la réaction :



La voltampérométrie cyclique de la Figure 9 permet d'attribuer le pic III à la réduction des groupes hydroxydes du platine Pt-OH [34]. Les oxydes de platine sont formés à des valeurs de potentiel élevées selon la réaction :



En abaissant la borne inférieure de potentiel lors de mesures par voltampérométrie cyclique, Linse et al. [45] montrent une augmentation du taux de corrosion (Figure 10). Lorsque le potentiel diminue, les oxydes de platine formés selon l'équation (37) sont en effet réduits selon l'équation (36).

Ces observations sont corroborées par Maass et al., qui ont constaté une cinétique de corrosion plus rapide en potentiodynamique qu'à potentiel constant [34]. La réduction des oxydes de platine permet d'éliminer les oxydes de carbone surfaciques. En revenant à un potentiel électrochimique élevé, la corrosion du carbone peut reprendre avec la cinétique initiale (35) [46].

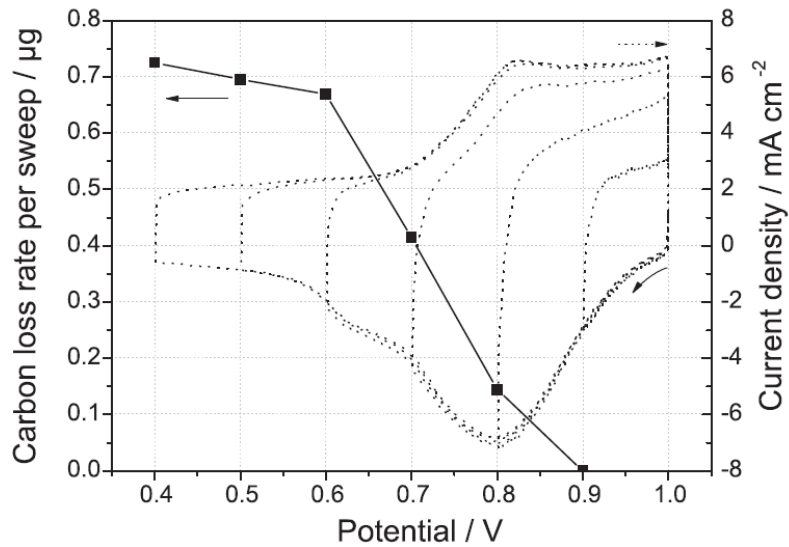


Figure 10. Rôle des oxydes de platine et du potentiel dans la corrosion du carbone [45]

Enfin, le pic I est présent à bas potentiel pour chaque électrode. Il s'agit vraisemblablement d'un autre processus de dégradation du carbone, qui sera exhaustivement décrit ultérieurement.

b. Conséquences de la corrosion du carbone

La corrosion du carbone impacte premièrement l'activité électrochimique, d'une part en raison de la perte de contacts électriques ou protoniques avec le catalyseur, et d'autre part en raison de l'agglomération des nanoparticules de catalyseur (Figure 11). En conséquence, les pertes par activation sont augmentées, diminuant alors les performances [8], [20], [29].

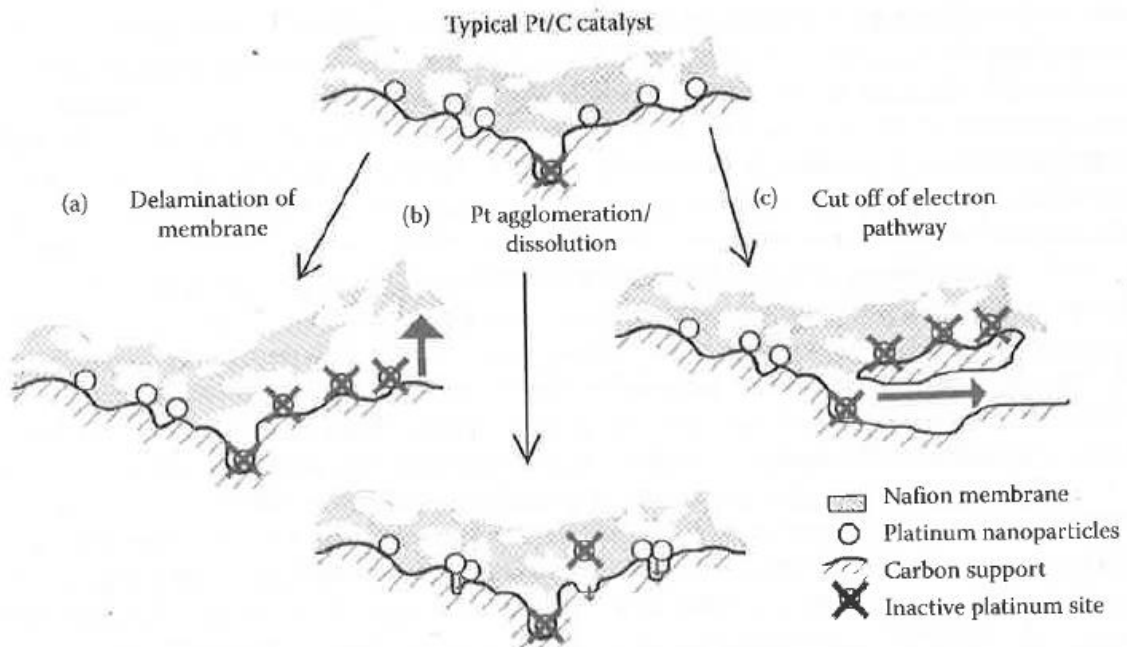


Figure 11. Conséquences de la corrosion du carbone [20]

La nature des oxydes de carbone surfaciques peut causer une baisse de l'hydrophobicité de la couche active pouvant affecter le transport de l'eau et atténuer la perméabilité des gaz. De plus, la disparition du carbone peut se traduire par un effondrement de la structure impactant globalement sur le transport de matière [8], [25].

c. Outils de diagnostic

Des mesures électrochimiques, comme la voltampérométrie cyclique, permettent de suivre l'évolution de la surface active de catalyseur. Pour étudier la morphologie de la couche active, les observations peuvent être faites par microscopie électronique à balayage (notamment couplé à l'EDX, pour obtenir une analyse qualitative de l'échantillon) ou à transmission (qui permet d'analyser de plus fines tailles), par microscopie à force atomique, ou par tomographie à rayons X. Les spectroscopies XPS, infrarouge et Raman ou la chromatographie gazeuse peuvent aussi être utilisés pour élucider la nature des liaisons chimiques des gaz effluents [20].

4. Dégradation de l'électrocatalyseur

Le paragraphe précédent a expliqué que la corrosion du carbone peut causer une baisse de la surface active électrochimique. Néanmoins, en raison de l'environnement dans lequel fonctionne un AME (acidité, environnement oxydant, réactifs intermédiaires, densité de courant élevée, grand gradient de potentiel) d'autres mécanismes tendent à dégrader le catalyseur : l'agglomération du platine et la croissance des particules, la perte de catalyseur et sa redistribution.

a. Mécanismes de dégradation du platine

Il est généralement admis que la taille initiale des nanoparticules de platine avoisine 3nm. Cette taille augmente au cours du fonctionnement en raison de l'existence de divers mécanismes de dégradation du catalyseur. Par exemple, suite à un essai de durabilité consistant à effectuer des cycles de charge, des mesures par DRX ont montré une taille moyenne d'environ 6nm en fin de test [48].

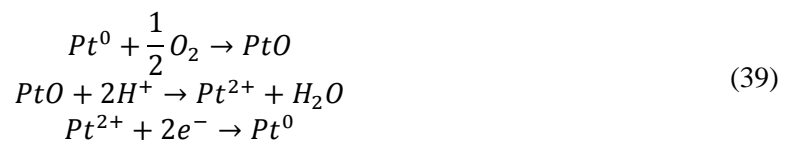
Des nanoparticules de petite taille permettent d'obtenir une surface active plus élevée. Cependant, cela s'accompagne d'une élévation de l'énergie de surface. Le mûrissement d'Ostwald est souvent décrit comme à l'origine de la croissance des nanoparticules [20]. Ceci réduit la surface active, permettant alors de diminuer l'énergie de surface. Ce mécanisme, où se succèdent dissolution, migration et redéposition du platine, entraîne la disparition des petites nanoparticules de platine au profit des plus grosses, comme illustré sur la Figure 12-b. Le moteur de ce mécanisme est la différence de taille entre deux nanoparticules entraînant une différence de potentiel chimique. Ainsi, les petites nanoparticules sont dissoutes et disparaissent au profit des grandes nanoparticules de sorte que les potentiels chimiques s'équilibrent.

Le domaine de stabilité du platine dépend du pH et du potentiel, comme le montre la Figure 12-a. Les mécanismes généralement proposés sont résumés par les réactions suivantes [20] :

à l'anode :



et à la cathode :



En outre, bien que le platine dissout soit souvent divalent, sa tétravalence a aussi été rapportée [20].

Les espèces ioniques produites sont dissoutes dans le polymère échangeur de protons, et peuvent ainsi migrer, puis se redéposer sur une particule déjà existante. Les électrons se déplacent quant à eux par le biais du réseau carboné.

La dissolution du platine s'accélère avec le nombre de cycle en potentiel, ainsi qu'en augmentant le potentiel jusqu'à 1 V. Au-delà, une couche d'oxyde de platine se forme, le protégeant ainsi de toute dissolution [8], [20], [25], [49]. La concentration en ions platine $[Pt^{2+}]$ augmente avec la température [25]. Une humidité plus élevée favorise la croissance des particules, en raison de la diminution de l'énergie d'activation [20], [25], [49].

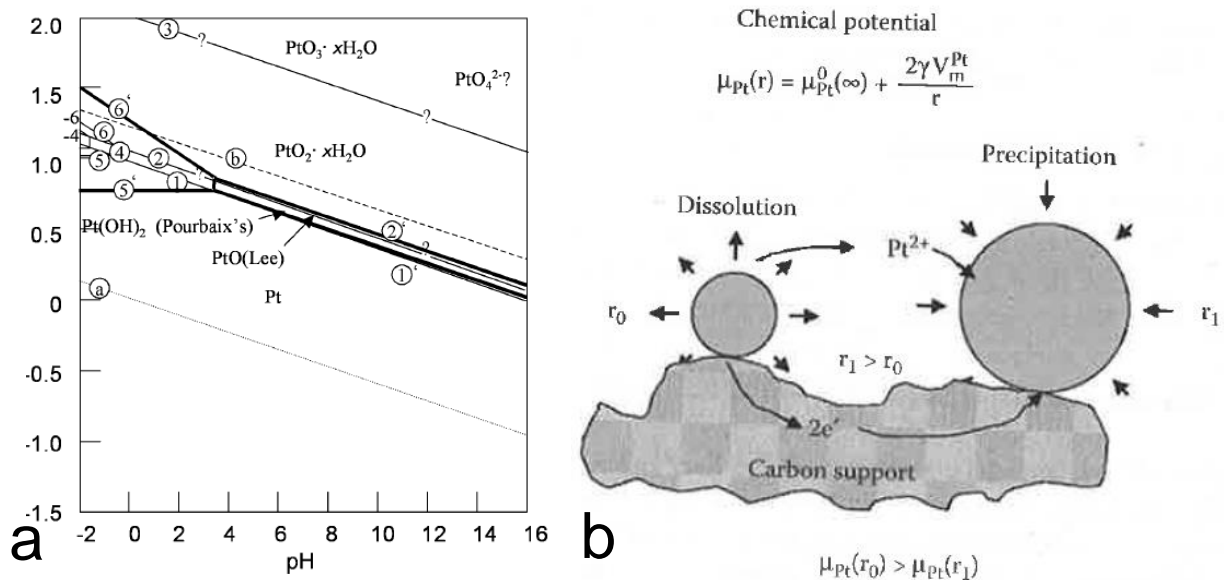


Figure 12. (a) Diagramme de Pourbaix. La dissolution a lieu si $E > 0,9$ V et $pH < 1$ [8], (b) Croissance du catalyseur par mûrissement d'Ostwald [20]

Les pertes en Pt seraient par exemple réduites d'un facteur 2 ou 3 en passant d'une HR de 100 à 50 % [20]. L'augmentation de la teneur en eau engendrerait aussi une valence plus élevée. En outre, la présence de molécules d'eau diminuerait l'énergie de liaison métal-substrat, ce qui faciliterait la migration du platine [25]. La baisse de la surface active apparaît principalement en début de vie de l'AME [20].

D'autres mécanismes sont proposés à partir de la dissolution du platine, parmi lesquels la coalescence (gouvernée par le mouvement brownien) [20], [49] et la dissolution/reprécipitation au sein du polymère à conduction protonique [20]. En effet, selon les essais effectués, le platine peut aussi migrer dans l'ionomère, à l'interface membrane/cathode, ou dans la membrane où il peut être réduit par l'hydrogène. La forme cristalline présente suggère les mécanismes de croissance d'un germe puis de croissance par redéposition. L'aspect dendritique des monocristaux révèle la compétition entre les processus de diffusion des ions platine et leur réduction. La localisation de cette bande dépend de nombreux paramètres, tels que le potentiel, le nombre de cycles, la température, la perméabilité de la membrane, et l'humidité. Un autre facteur important serait l'atmosphère dans laquelle baignent les ions platine. La présence d'oxygène a une incidence sur la production des cations platine tandis que le milieu hydrogène agit sur la réduction des ions platine. Le transport peut aussi être facilité par la présence de contre ions, tels que les ions fluorure F^- ou d'oxydes de soufre SO_x^- . Les effets de cette bande de platine sur la durabilité sont controversés [22]. Alors que des travaux révèlent une dégradation accrue en sa présence, d'autres montrent son intérêt dans la décomposition du peroxyde d'hydrogène [22].

Bien que le frittage n'apparaisse normalement pas en-deçà de 500 °C, sa participation est également citée dans la croissance du platine. Dans ces conditions, le frittage du platine peut aussi survenir [20], [25], [49]. Le mûrissement d'Ostwald à 2D, où le platine se déplace le long du support carboné, est également cité.

Les mécanismes de dégradation, et donc la distribution en taille de nanoparticule de platine, pourraient dépendre ainsi du potentiel, des conditions de cyclage, de la densité de courant, de l'hydratation de la membrane et de la température de fonctionnement [8], [25]. La thèse de Vion-Dury [50] s'intéresse à la distinction de ces différents mécanismes, notamment à partir de la distribution en taille du platine.

La conséquence de la chute de la surface active est la diminution de l'activité catalytique, ce qui engendre une baisse des performances.

b. Caractérisations

Les techniques citées ci-dessous constituent un résumé non exhaustif des analyses permettant d'étudier l'évolution du platine [20], [25]. Les observations morphologiques (MET, MEB) permettent d'évaluer la forme et la taille des particules tandis que les méthodes électrochimiques permettent de déterminer sa réactivité électrochimique. La diffraction des rayons X donne une estimation de la taille des cristaux de platine et la spectroscopie XPS informe sur la nature des liaisons chimiques formées. Le dosage du platine peut se faire par exemple par spectroscopie UV ou par absorption atomique.

Les mécanismes de dégradation présentés sont exacerbés en application automobile où les conditions de fonctionnement sont très exigeantes. Le paragraphe suivant présente les dégradations observées dans le domaine du transport routier.

F. Impact des conditions de fonctionnement en application automobile

Différents programmes ont fixé les objectifs de durabilité des piles à combustible pour les applications automobiles. Le département de l'énergie américain (US DOE) a exigé pour 2010 une autonomie de 5000 h, ce qui équivaut à 150 000 km, avec seulement 5 % de dégradation en fin de vie. Le prix de la pile à combustible par kilowatt doit être réduit de \$25 kW⁻¹ à \$15 kW⁻¹. Au Japon, l'organisation de la Nouvelle Energie et du développement de l'Industrie technique (NEDO) recommande pour 2015 une autonomie supérieure à 5000 h, avec un rendement supérieur à 60 %, pour un stack fonctionnant entre 90 et 100 °C et coûtant 10 000 Yen.kW⁻¹. Pour 2020, la baisse de performances en fin de vie ne doit pas excéder 10 % et la température de fonctionnement devrait se situer entre 100 et 120 °C. Enfin, une autonomie supérieure à 5000 h est aussi requise par la plateforme technologique Hydrogène et Pile à combustible (HFP) avec un rendement minimal de 40 % des PEMFC pour la production à grande échelle des FCEV, et avec un système coûtant 100 €.kW⁻¹[8], [20].

Les conditions de fonctionnement exigeantes qu'impose l'application automobile conduisent à un vieillissement prématuré des AME. Pei et al. [15] ont analysé en stack la dégradation pour divers régimes de fonctionnement :

- Fonctionnement à faible courant (10 mA.cm⁻²)
- Fonctionnement à courant élevée
- Cycles d'arrêt et de démarrage, en alternant le fonctionnement à 10 mA.cm⁻² avec un arrêt effectué sous azote jusqu'à ce que la tension chute à 0 V.
- Cycle en puissance

Alors que les fonctionnements à des courants faibles ou élevés ne représentent que 10 % de la dégradation totale, le changement de charge est responsable de 56 % des pertes de performances et les cycles d'arrêt et de démarrage engendrent un tiers des dégradations. En conséquence, la durée de vie des piles à combustible en applications automobile peut être sensiblement améliorée en optimisant les cycles d'arrêt et démarrage et les changements de régime.

Ce paragraphe relate diverses causes observées en application automobile, pouvant impacter sur les performances et la durabilité des AME. Les mécanismes seront détaillés et des propositions de solutions apportées. La dégradation qu'engendre la présence de contaminant pour la membrane l'anode et la cathode seront premièrement décrits. Puis, la problématique liée aux démarrages à froid sera détaillée. Les conséquences du front hydrogène/air au cours des arrêts et de démarrages sont aussi responsables de sévères dégradations de l'AME et seront expliqués. Enfin, les difficultés de maîtrise de la température, de l'humidité, de l'alimentation en gaz seront finalement présentées.

1. Impact des contaminants

Ce paragraphe passe en revue les principaux polluants affectant la membrane et les électrodes des PEMFC, leur mécanisme et leur réversibilité.

a. Impacts sur la membrane

Les contaminants de la membrane proviennent de l'environnement extérieur (reformage à l'anode, impuretés de l'air), de la PAC ou du système (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Cr^{2+}), mais aussi par lixiviation de catalyseurs (Co^{2+} , Ni^{2+}). Ils peuvent avoir deux effets sur la membrane : soit ils catalysent la formation de peroxyde d'hydrogène, lequel détruit les chaînes polymères, soit les cations prennent la place des protons et diminuent la conductivité protonique [20], [29], [32].

Des cations, comme les ions cuivreux et ferreux (Fe^{2+} , Cu^{2+}), mais aussi les gaz SO_2 ou le H_2S , catalysent la formation de radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) et peroxydes ($\text{HOO}\cdot$) qui détruisent les chaînes polymères. En revanche, d'autres gaz comme l'ammoniac impactent la conductivité protonique, en se transformant en ions ammonium NH_4^+ . En outre, d'autres cations remplacent les protons dans la membrane car ils ont une meilleure affinité avec la fonction acide sulfonique, surtout si leur valence est élevée. C'est le cas des alcalins (ions sodium Na^+), des alcalino-terreux (ions calcium Ca^{2+} et ions aluminium Al^{3+} [51]), et d'autres ions métalliques comme le Ni^{2+} . Ceci assèche la membrane, réduit la mobilité des protons, et donc la conductivité. Les performances de la pile sont ainsi réduites.

L'augmentation de la teneur en eau dans la membrane faciliterait la présence des cations, et provoquerait ainsi une diminution de la conductivité [32]. Bien qu'une faible teneur en eau réduise la traversée des gaz d'un compartiment vers l'autre [20], cela engendre une augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène [32]. L'augmentation du taux d'émission de fluor révèle la dégradation de la membrane dans ces conditions [20]. La scission des chaînes polymères en leur centre par les radicaux est facilitée à basse humidité. La dégradation de la membrane est donc plus rapide que lorsque l'attaque s'effectue en bout en chaîne, ce qui se produit plutôt à de fortes teneurs en eau [20].

La conductivité protonique d'une membrane contaminée avec des ions sodium peut être rétablie en la plongeant dans l'acide sulfurique. Ceci n'est malheureusement pas envisageable dans des applications réelles. Une solution serait d'ajouter un milieu échangeur de cations.

b. Impact de la contamination à l'anode

Les impuretés dépendent de l'origine de l'hydrogène et du mode de conversion utilisé pour le produire. L'hydrogène produit par l'électrolyse est très pur mais est très coûteux. S'il est issu du reformage d'hydrocarbures, il contient du CO et du CO₂, s'il provient du gaz naturel, il peut comprendre du CO, du H₂S et du NH₃. Les hydrocarbures liquides contiennent généralement des sulfures organiques qui se transforment en H₂S ou SO₂. Il est possible de purifier le combustible mais cela représente un coût et ne prévient pas totalement les dégradations car même de faibles quantités conduisent à des effets indésirables.

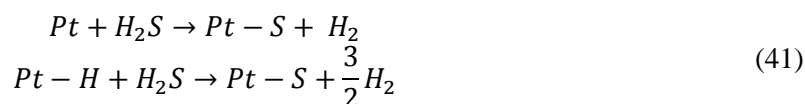
Des méthodes sont actuellement explorées pour réduire la teneur en monoxyde de carbone. On peut extraire le CO par méthanisation, par adsorption modulée en pression ou réaction du gaz à l'eau (WGS) (40). Cependant, ces techniques sont coûteuses et/ou pas encore au point.



De faibles teneurs de monoxyde de carbone peuvent donc se retrouver dans l'hydrogène. La tolérance à ce poison à l'anode est relativement faible. En effet, le CO s'adsorbe sur le platine diminuant la surface disponible pour l'oxydation de l'hydrogène. En conséquence, l'activité catalytique diminue, engendrant une baisse de performances réversible, principalement à l'entrée anode. De plus, si une boucle de recirculation est présente à l'anode, une accumulation du CO se produit [52].

Parmi les autres composés rencontrés à l'anode, le méthane n'affecte pas la pile à combustible alors que les aromatiques engendrent une diminution de l'activité catalytique. L'acide formique et le formaldéhyde, issus du reformage du méthanol, ont le même effet que le monoxyde de carbone.

L'H₂S affecte la réactivité du platine à l'anode en réagissant principalement via les deux réactions concurrentes suivantes :



Cette adsorption est plus importante à basse température. L'augmentation de la concentration en polluant ou de la densité de courant impacterait davantage les performances de la pile à combustible. Une régénération partielle des performances en utilisant un hydrogène pur a été constatée dans la littérature [20], [32], [53]. L'utilisation d'alliage à base de ruthénium ne permet pas d'augmenter la tolérance à ces contaminants mais d'autres catalyseurs tels que le carbure de tungstène montrent d'intéressantes propriétés face aux composés soufrés. Enfin, la voltampérométrie cyclique entre l'OCV et 1,2 V semble être le moyen le plus efficace pour éliminer le soufre. Cette méthode permet de former des ions sulfates SO₄²⁻ qui peuvent être dissous puis éliminés.

Lorsqu'un mélange monoxyde de carbone-sulfure d'hydrogène est introduit à l'anode, il s'avère que l'adsorption du soufre primerait sur celle du monoxyde de carbone.

Les ions chlorure causent la dissolution des nanoparticules de platine [54]. Enfin, les effets de l'ammoniac sont controversés et ne seront donc pas détaillés dans ce paragraphe.

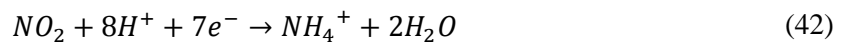
c. Impact de la contamination à la cathode

Bien que la majorité des travaux relatifs à la présence de contaminants concernent l'anode, il existe aussi des contaminants affectant la cathode pouvant être issus du système ou de l'environnement

extérieur (gaz d'échappements, industrie, agriculture). C'est le cas notamment des oxydes de soufre et d'azote qui ont un impact considérable, même à faible concentration.

Les composés soufrés (H_2S , SO_2 , COS) s'adsorbent sur le platine empêchant d'une part l'adsorption de l'oxygène et favorisant d'autre part la formation de peroxyde d'hydrogène par un mécanisme de réduction à 2 électrons. Les concentrations élevées, le temps d'exposition et les basses tensions de cellule amplifient ses effets. L'injection d'air pur peut remédier à cette pollution, en désorbant le soufre du platine, mais son élimination est plus délicate. Comme dans le cas de pollution anodique, une méthode efficace reste la voltampérométrie cyclique qui permet de générer des ions sulfate. L'alliage Pt_3Co résisterait mieux au dioxyde de soufre [55]. Enfin, une humidité élevée permettrait de solubiliser ces composés et donc d'atténuer leurs effets.

La présence de NO_x à la cathode cause une baisse des performances, dépendant fortement de la concentration. Les oxydes d'azote présents dans l'air seraient transformés en ions ammonium NH_4^+ selon l'équation (42) suivante. L'activité catalytique de la cathode serait impactée mais les mécanismes ne sont pas encore bien compris.



Les ions NH_4^+ formés impacteront ensuite le conducteur protonique. Une augmentation de la température permet une tolérance accrue. Les performances peuvent être récupérées en utilisant de l'air pur mais cette réversibilité n'est pas obtenue lors de contamination répétée ou prolongée. L'ammoniac NH_3 bloquerait les sites actifs, modifiant le mécanisme de réduction de l'oxygène. Ses effets seraient aggravés à faibles température et humidité et en augmentant la concentration en polluant [56]. Un mélange formé par le protoxyde et le monoxyde d'azote (NO et NO_2) et le dioxyde de soufre (SO_2) injecté à la cathode montre une contamination partiellement réversible. Les effets délétères du composé soufré sont réduits en raison de la sélectivité élevée du platine vis-à-vis du NO_2 . Les dégradations sont ainsi amoindries.

Le charbon actif est une stratégie pertinente pour prévenir de la contamination en composés soufrés et azotés. L'ajout de filtre peut cependant engendrer une perte de charge.

Les composés organiques volatils sont aussi néfastes pour la couche active cathodique. Les effets du benzène sont en partie irréversibles, notamment à courants élevés. Le toluène [57] rend la couche de diffusion hydrophile affectant ainsi le transport de matière, et réduit la cinétique de réaction. Les dégradations sont d'autant plus néfastes à courant et concentration en polluant élevés, à faibles teneurs en eau et en platine, si la stœchiométrie air augmente ou si la pression diminue.

Les groupements hydroxyles adsorbés sur le platine à haut potentiel peuvent aussi empoisonner le catalyseur s'il n'est pas évacué. Ceci sera étudié de façon exhaustive dans le 4^{ème} chapitre de ce manuscrit.

2. Impact des démarrages à froid

Des démarrages peuvent être effectués sans aide extérieure entre -5 °C et -3 °C , selon les MEA [20], [58]. Récemment, le FC-lab est parvenu au démarrage d'un stack à -20 °C sans apport extérieur. Cependant, une problématique existe sur la stratégie de mise en route d'une pile à combustible à des températures plus basses en raison du gel de l'eau. Le DOE requiert 30 s pour un démarrage à -20 °C pour fonctionner à 50 % de la puissance nominale. L'Union européenne fixe pour 2015-2020 la conductivité protonique à 10 mS.cm^{-1} à -20 °C [59] et recommande un démarrage à -25 °C . Ce

paragraphe décrit l'enjeu des démarrages à froid, les dégradations rapportées et propose des solutions pour y remédier.

a. Description du démarrage à froid

La teneur en eau dans la membrane λ est définie par le nombre de moles d'eau par nombre de moles de groupements d'acide sulfonique SO_3^- . Celle-ci dépend de l'humidité relative HR et de la température. Lorsque la température devient négative, la teneur en eau dans la membrane λ chute jusqu'à atteindre une absorption d'eau maximale λ_{max} . Si la teneur en eau est supérieure à λ_{max} , celle-ci quitte la membrane au fur et à mesure que la température diminue. L'eau se solidifie alors au sein de porosités hydrophiles [20]. Ces effets sont amplifiés lorsque l'épaisseur de la membrane augmente [29].

À l'inverse, lorsque la température augmente, l'eau produite à la cathode est réabsorbée par la membrane. C'est ce qui se produit lors d'un démarrage à basses températures ; l'eau produite n'est pas transformée en glace dans les couches actives. La résistance de la membrane diminue alors en raison de l'augmentation de la teneur en eau, alors que les résistances d'activation et de diffusion R_{act} et R_{diff} demeurent inchangées. En conséquence, la tension de cellule augmente et atteint une valeur maximale, signalant que la membrane est saturée en eau [60], [61]. L'eau produite à partir de cet instant ne peut donc plus être absorbée par l'électrolyte polymère. Elle se répand alors au sein de la couche active cathodique, aux interfaces entre le conducteur électronique et le conducteur protonique et/ou à l'interface couche active cathodique/couche de diffusion. Outre une faible augmentation de la résistance ohmique due à la baisse de contacts électronique, son gel cause surtout une augmentation des résistances de diffusion et d'activation. Le blocage des porosités empêche le passage de l'air causant l'augmentation de la première. Le manque d'air sur le catalyseur est ensuite responsable de la deuxième. L'effondrement de la tension de cellule marque l'arrêt de la cellule. Il est à noter que la glace apparaît seulement dans le compartiment cathodique. Ces processus sont similaires en conditions galvanostatiques et potentiostatiques.

b. Enjeu du démarrage à froid

Pour réussir le démarrage d'une pile à combustible à basse température, la chaleur fournie par le générateur doit être suffisamment élevée pendant cette courte période, de sorte que l'eau produite ne puisse pas geler. Si le courant est élevé, l'eau sera formée en plus grande quantité et la membrane sera d'autant plus vite saturée. Néanmoins, les grandes densités de courant permettent de dissiper davantage d'énergie sous forme de chaleur, de façon plus homogène, ce qui permet d'augmenter la température du stack. En effet, 90,5 % de la chaleur émise sert à réchauffer le stack et celle-ci est d'autant plus grande que le nombre de cellules est important [59]. Dans le cadre d'applications automobiles, c'est-à-dire pour des conditions non-isothermes, un démarrage à densité de courant élevé est donc préféré [20].

Néanmoins, si le démarrage à froid est mal maîtrisé, outre l'arrêt du stack, cela peut aussi entraîner de graves dégradations de l'AME.

c. Mécanisme de dégradation

Des cycles effectués entre 80 et -10 °C ont causé une augmentation de la résistance ohmique et de la résistance de polarisation. La première est due à la perte de contacts entre le conducteur protonique et l'électrode. En raison de l'expansion de volume de 9 % due à la solidification de l'eau, la présence

d'eau liquide à l'interface avec la couche active peut geler, et causer un décollement. Le décollement de la CL de la membrane et/ou GDL engendre de mauvais contacts électriques et thermiques [29].

La seconde serait plutôt due à une modification de structure de l'électrode [60]. De nombreux travaux ont en effet révélé la baisse de surface active électrochimique [20]. Ceci se produit lorsque l'eau gèle au sein-même de la couche active, notamment aux endroits où sont présents des défauts, tels que des craquelures. Dans ce cas, une compression des pores et un élargissement des craquelures apparaissent [59].

En outre, les baisses de performances proviennent également de la limitation par la diffusion [20]. La prépondérance de chacun de ces contributions (ohmique, activation, diffusion) demeure incertaine. Il est nécessaire de préciser que la membrane n'est pas dégradée par de telles conditions de fonctionnement. En effet, l'eau y reste à l'état liquide (l'abaissement du point de congélation de l'eau est d'environ 24 K [29]).

De nombreuses solutions ont été formulées tant du point de vue de la conception de l'AME que des choix de fonctionnement système pour faciliter le démarrage à froid et réduire les dégradations.

d. Solutions

Parmi les solutions « système », la formation de glace peut être évitée en retirant l'eau de l'AME durant la phase d'arrêt mais cela nécessite une bonne gestion du séchage afin d'assurer l'homogénéité des cellules. Les purges de gaz secs permettent de vider l'eau des porosités et donc de faciliter le démarrage à basse température [29], [60], [62]. L'extraction de l'eau se fait via deux mécanismes : d'une part la diffusion de la vapeur d'eau de la membrane vers la GDL et d'autre part la convection, qui entraîne cette vapeur dans les canaux. Le débit des gaz doit être judicieusement choisi : s'il est trop faible, le séchage sera limité par la convection, mais s'il est trop élevé (extinction rapide), l'humidité des gaz sortants sera plus faible, allongeant ainsi la durée de purge. L'évolution du séchage durant la purge peut être suivie grâce à la mesure de la résistance de la membrane (HFR). Durant l'extinction, il a aussi été proposé de prélever un petit courant ($100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour réduire la quantité d'eau produite.

D'autres solutions peuvent aussi être proposées pour faciliter le démarrage. Chauffer la pile à combustible en permanence n'est pas une solution viable, mais plusieurs procédés peuvent générer de la chaleur au démarrage comme la combustion de l'hydrogène ou l'utilisation d'une source de chaleur extérieure. Cette dernière possibilité présente néanmoins l'inconvénient d'ajouter au système des auxiliaires qui sont coûteux en énergie, en masse et en volume [20]. Le chauffage des gaz réactifs ne semble pas être une proposition pertinente mais le chauffage des plaques bipolaires périphériques permettrait un apport de chaleur plus efficace [29]. Enfin, la circulation de liquide de refroidissement à température positive permettrait de faciliter le démarrage. Par ailleurs, la faible capacité calorifique des plaques bipolaires en acier en font un meilleur choix pour les démarrages à froid [60].

Outre les stratégies « système » développées pour démarrer une pile à basses températures, l'aspect « matériaux » doit aussi être pris en compte.

L'absorption par la couche active est constante et la masse d'eau qu'elle peut contenir est évaluée par la relation suivante [61], dépendant notamment de la porosité et de son épaisseur :

$$m_{CL} = \delta_{CL}(\varepsilon\rho_{glace} + \varepsilon_e c_{f,sec} \Delta\lambda M_{H_2O}) \quad (43)$$

δ_{CL} étant l'épaisseur de la couche active, ε et ε_e la porosité de la CL ou de l'électrolyte, ρ_{glace} la masse volumique de la glace, $c_{f,sec}$ la concentration en eau et M_{H_2O} sa masse molaire. Ainsi le premier terme représente le stockage de l'eau dans la couche active alors que le second vaut pour l'électrolyte.

Diverses solutions ont été apportées afin de réduire les dégradations liées aux basses températures. L'augmentation de la fraction en ionomère dans la couche active et la diminution de l'épaisseur de la membrane serait également bénéfique [59]. Globalement, le design d'une microstructure plus résistante est nécessaire afin de préserver la porosité et les interfaces de l'AME [20], [63].

3. Impact des cycles d'arrêts et de démarrages

Lors de l'arrêt et du démarrage d'une pile à combustible, il est possible qu'un front hydrogène/air soit présent à l'anode pouvant causer de considérables dégradations à la cathode [20].

a. Mécanisme

A l'extinction, l'air traverse la membrane, selon la première loi de Fick:

$$J_{O_2} = -D_{O_2} \frac{dC_{O_2}}{dz} = D_{O_2} \frac{C_{O_2}^{cathode} - C_{O_2}^{anode}}{z} \quad (44)$$

D_{O_2} étant le coefficient de diffusion de l'oxygène, $C_{O_2}^{cathode}$ et $C_{O_2}^{anode}$ étant respectivement les concentrations en oxygène à la surface de la membrane avec la cathode et l'anode, et z étant l'épaisseur de la membrane [19].

L'arrivée d'air à l'anode, initialement remplie d'hydrogène, engendre une combustion de l'hydrogène. La pression anodique chute alors, incitant le gaz cathodique à traverser la membrane [64]. Après un arrêt prolongé, l'anode et la cathode sont sous air.

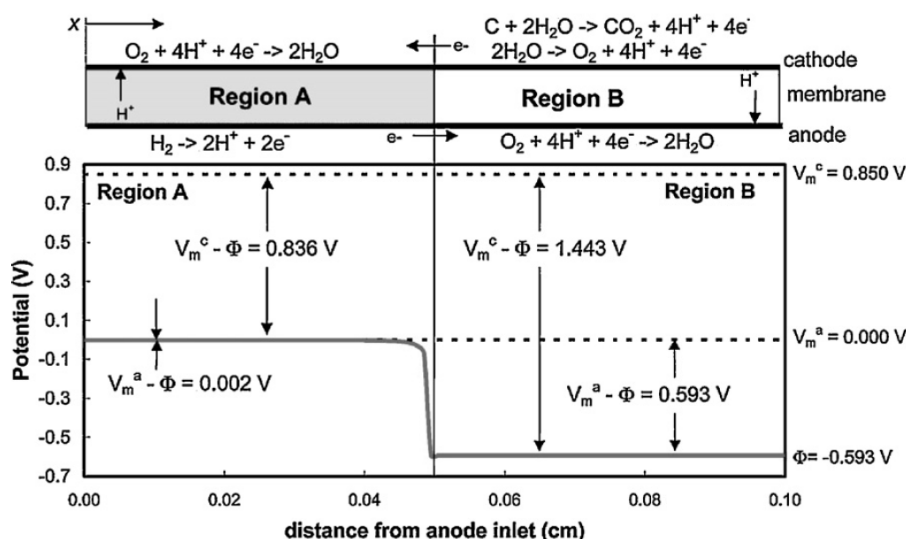


Figure 13. Diagramme schématique des niveaux en potentiel lors de « fuel starvation » [65]

Lorsqu'un débit d'hydrogène alimente l'anode au démarrage, un front H_2 /air apparaît, provoquant une augmentation considérable du potentiel cathodique. Reiser explique ce mécanisme avec le schéma suivant (Figure 13) [65]. La conductivité électronique des plaques bipolaires assure la même différence de potentiel sur l'ensemble de la surface de la cellule. La région A, est bien alimentée en hydrogène et constitue la partie « active ». En revanche, l'anode de la zone « passive » dépourvue d'hydrogène, ne peut pas fournir de protons et d'électrons à bas potentiel. En conséquence, les

potentiels anodique et cathodique sont décalés vers le haut, afin de maintenir la différence de potentiel fixée par la région A. Dans la région B impactée par la pénurie en hydrogène, les protons issus de la corrosion du carbone transitent de la cathode vers l'anode où se produit la réduction de l'oxygène. Le sens du courant est alors inversé [19]. Le potentiel cathodique a été évalué expérimentalement à 1,443 V à l'aide d'un jeu de deux cellules électrochimiques connectées en parallèle.

Ce même phénomène se produit à l'extinction ; lorsqu'un courant est prélevé alors que le flux d'hydrogène est arrêté, la sortie anode ne baigne plus dans l'hydrogène [66]. Certains auteurs attribuent les dégradations liées à la pénurie en hydrogène principalement à l'arrêt [67] à cause du temps de remplacement des gaz plus longs. Cependant, la présence de courants internes entre la zone active (région A) et la zone passive (région B) serait à l'origine d'une dégradation plus importante au démarrage [68].

b. Stratégies pour atténuer les effets des arrêts démarrage

Les démarrages à faible température [19],[20], [69] et à faible humidité [19], [70], [71] sont souhaitables pour réduire les dégradations. L'isolation de la cathode de l'atmosphère est aussi préférable, afin de limiter la diffusion de l'air de la cathode vers l'anode à travers la membrane [72]. Afin de réduire les effets du défaut en hydrogène au démarrage, il a été montré qu'il valait mieux démarrer l'hydrogène avant l'air [73]. De plus, la corrosion du carbone diminue lorsque l'apport d'hydrogène est plus rapide [67]. Des travaux sur l'enchaînement de l'arrêt des gaz ont aussi été menés, révélant que les dégradations liées aux cycles d'arrêt et de démarrage sont atténués si l'air est arrêté avant l'hydrogène [74].

De nombreuses solutions ont été proposées pour limiter les effets néfastes de la pénurie en hydrogène [19]. Une première solution consiste à utiliser une résistance (shunt) durant les phases d'arrêt et de démarrage [75], [76], [77]. Lors de « fuel starvation », l'introduction d'une résistance (ou une charge fictive) dans le circuit permet de consommer l'oxygène de la cathode, tirant le potentiel vers le bas. En effet, le courant généré sera consommé dans la résistance plutôt que dans la zone « passive » initialement sous air. Ceci permet d'éviter l'inversion de la polarité. Une seule résistance est appliquée pour l'ensemble du stack car il est inenvisageable d'utiliser une résistance pour chaque cellule [75]. Comme le montre le schéma de la Figure 14 considérant l'arrêt d'un stack, un interrupteur permet de basculer entre la charge et la résistance car l'utilisation en permanence causerait une perte. Le protocole durant cette phase inclut aussi préférentiellement la recirculation du gaz à l'anode (pour éviter la pénurie en hydrogène locale) ainsi que la bonne maîtrise de la pression anodique (pour prévenir de la chute de pression).

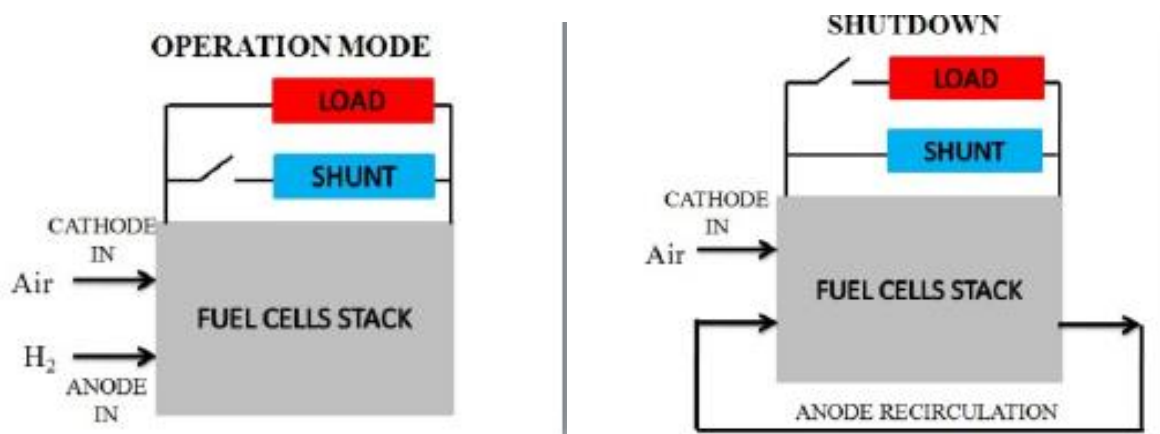


Figure 14. Utilisation de la résistance de Shunt

Ce procédé permet de diminuer le taux de dégradation et d'augmenter considérablement le nombre de cycle start/stop. En outre, cette résistance permet d'éviter les variations de potentiel pouvant survenir à l'arrêt.

D'autres travaux relatent une stratégie de purge de l'anode à l'arrêt et au démarrage [78]. L'inconvénient d'ajouter une purge à la procédure de démarrage est la nécessité d'emporter à bord un troisième gaz, l'azote. Pour y remédier, plusieurs stratagèmes ont été mis en place pour extraire l'azote de l'air à la cathode, comme l'utilisation d'un séparateur (tamis moléculaire, zéolithes, verres poreux...) qui permet de supprimer l'oxygène de l'air issu de la cathode, rendant un gaz riche en N_2 [79]. Des modifications des procédures de démarrage et d'arrêt ont aussi été apportées pour générer de l'azote. Par exemple, le démarrage peut être effectué en faisant recirculer l'hydrogène en boucle fermée à l'anode afin de consommer l'air qui y est présent (évoqué dans brevet [64]). A l'arrêt, une proposition similaire consiste à injecter de l'air à l'anode jusqu'à la consommation de la totalité de l'hydrogène [80] ou à transférer le flux de la sortie anode à l'entrée cathode. L'ajout d'un réacteur catalytique est aussi suggéré pour accélérer la combustion de l'hydrogène [81]. Pour ces différentes stratégies, il est préférable de maintenir un bas potentiel en connectant une charge. Il est également à noter que l'eau engendrée par ces combustions doit également bien être gérée.

Une étude [19] sur la chronologie d'arrêt des gaz conclut que par mesure de sécurité et par soucis d'économie en combustible, il est préférable d'arrêter l'hydrogène d'abord. Par ailleurs, en purgeant l'anode par de l'air, cela évite la formation de peroxyde d'hydrogène à l'anode [82] et la présence d'une tension de cellule proche de l'OCV. Néanmoins, bien que les mécanismes qui régissent la pénurie en air soient peu étudiés, ils ne sont pas considérés comme facteur de dégradation [20]. Les dégradations sont donc amoindries lorsque le débit d'air est arrêté en premier, laissant le stack sous atmosphère hydrogène [19]. Plusieurs brevets impliquant une stratégie d'arrêt par pénurie en air ont été déposés, comprenant ou non une boucle de recirculation cathodique. Lorsque le flux d'air est arrêté, un équilibre chimique s'effectue entre l'anode et la cathode. Une fois l'oxygène totalement consommé, le flux d'hydrogène peut être arrêté [83]–[86]. Pour accélérer ce processus, il a été proposé d'utiliser une charge auxiliaire [84], voire d'injecter de l'hydrogène directement dans le compartiment cathodique [85]. Une boucle de recirculation peut aussi être introduite [87]–[90], notamment pour uniformiser les tensions de cellules au sein d'un stack [88].

Plutôt que de laisser le stack sous air lors de l'arrêt, une alternative consiste à le laisser sous hydrogène. Le front hydrogène/air est donc éliminé au démarrage lors de l'introduction de l'hydrogène. Des brevets ont été déposés afin de contrer ce phénomène ; il s'agit par exemple de régulièrement remplir les deux compartiments en hydrogène [91]. Plus anecdotique, un brevet a été déposé sur l'insertion d'un catalyseur tolérant aux inversions de tension [64].

4. Dégradations liées au fonctionnement

Ce paragraphe résume diverses conditions opératoires provoquant la dégradation de l'assemblage membrane-électrode [20]. Les divers mécanismes explicités ont déjà été évoqués plus en détails dans les paragraphes précédents. Les applications automobiles sont les plus éprouvantes pour les piles à combustible, en raison des risques de pénurie en gaz réactif, d'une mauvaise gestion de l'humidité ou de la température.

a. Gestion de l'humidité

L'eau présente dans la pile est issue des humidificateurs, destinés à humidifier les gaz entrant dans la pile à combustible, et des produits de la réaction de réduction de l'oxygène à la cathode (Figure 15).

Des échanges se produisent ensuite entre l'anode et la cathode : l'électroosmose représente le cortège de molécules d'eau accompagnant les protons de l'anode vers la cathode. Son importance dépend de l'humidité et du courant. Ce flux est contrebalancé par la rétrodiffusion. Il s'agit d'un processus qui s'accélère lors d'excès d'eau à la cathode et pour des densités de courant élevées. Compte-tenu de ces différentes contributions, une bonne gestion est donc requise pour atteindre une résistance minimale.

La pile doit fonctionner dans des conditions ni trop sèches ni trop humides. Un assèchement est causé par une humidification insuffisante ou une température trop élevée. De plus, les courants élevés impliquent un flux électroosmotique plus grand. En conséquence, le manque d'eau apparaît davantage à l'anode [20], [29]. Un assèchement de la membrane augmente sa résistance électrique et diminue donc les performances de la pile. De plus, cela réduit la taille des pores rendant la rétrodiffusion plus délicate. Sur du long terme, cela induit des dégradations mécaniques. Le manque d'eau cause également une gestion thermique plus délicate.

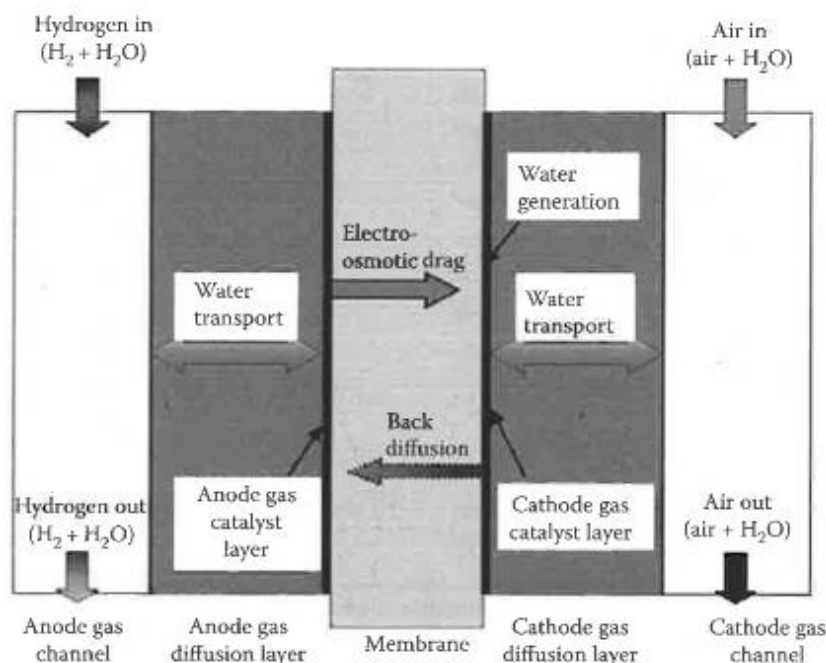


Figure 15. Schéma du transport d'eau au sein d'une PEMFC [20]

Plusieurs solutions permettent d'augmenter l'humidité :

- Diminuer la température de la pile
- Réduire le flux de gaz afin de limiter l'extraction de l'eau présente
- Augmenter le courant pour produire davantage d'eau
- Augmenter la température des gaz, afin que les vapeurs d'eau condensent

La réhydratation dépend de l'épaisseur de la membrane et des moyens mis en œuvre pour l'humidifier. La mesure de résistance est un bon indicateur de l'humidification de la membrane pour la gestion de l'eau. La sécheresse de la membrane réduisant l'efficacité de la rétrodiffusion, il est ainsi préférable d'augmenter l'humidité à l'anode [20], [29].

L'engorgement se produit rarement à l'anode car les molécules d'eau présentes vont assurer le transport des protons vers la cathode. Néanmoins, cela peut se produire en raison de la rétrodiffusion de l'eau de la cathode vers l'anode, notamment à bas courants et à basses températures, en raison de la condensation aisée de la vapeur d'eau. L'engorgement apparaît plus vraisemblablement à la cathode en raison d'une mauvaise gestion de l'eau provenant des gaz réactifs trop humides, des produits de

réaction et de l'électro-osmose. L'eau occupe alors les porosités des couches actives et des couches de diffusion, conduisant à la pénurie de gaz réactif, voire au noyage des électrodes. Une humidité élevée est généralement un facteur aggravant de la dégradation du catalyseur et du support carboné. De plus, l'engorgement facilite la contamination de la membrane, survenant par exemple suite à la lixiviation des impuretés venant des plaques bipolaires. Il peut être noté que des fluctuations de densité de courant peuvent apparaître en raison d'une humidité étant plus importante en sortie qu'en entrée cathode [20].

L'eau peut être évacuée efficacement en augmentant le débit d'air. L'augmentation de la température permet de faciliter la formation de vapeur d'eau. Par ailleurs, cela permet aussi un retrait de l'eau plus efficace par capillarité à travers les pores de la cathode [29] grâce à la baisse de la tension de surface et de la viscosité. L'observation de la chute de la pression partielle s'avère être un bon indicateur pour détecter un engorgement [29].

Il est reconnu que les variations d'humidité représentent des conditions agressives pour la membrane, en raison du gonflement et du rétrécissement de la membrane [22]. En effectuant des cycles de fonctionnement à des humidités variant entre 10 et 100 %, il a été montré une augmentation de la résistance ohmique à des fortes humidités alors que l'augmentation de la résistance de transfert de charge apparaît plutôt à de basses humidités [92]. D'autres travaux ont montré que les cycles en humidité causent une baisse de performances, notamment dû à l'augmentation de la résistance de transfert de charges. La perméation de la membrane a augmenté tandis que la surface active a diminué. La microscopie électronique a révélé la dégradation de la structure mécanique de l'AME [93].

b. Impact de la température sur la dégradation des performances et sur la durabilité des piles.

Les cellules fonctionnent usuellement à des températures entre 60 et 80 °C. Une augmentation de la température de l'AME peut être due à une augmentation de la charge ou à un système de refroidissement défaillant. Les températures élevées sont bénéfiques pour augmenter la cinétique de réaction et la tolérance aux contaminants ainsi que pour améliorer la gestion de l'eau (la pression de vapeur saturante augmente avec la température). Malgré ces avantages, une élévation de la température provoque une dégradation prématurée et réduit les performances de la pile à combustible. En effet, la chaleur catalyse divers processus de dégradation de la membrane, du catalyseur (agglomération du platine) ainsi que la corrosion du carbone. L'assèchement de la membrane implique une diminution de la conductivité protonique, conduisant à une baisse des performances.

c. Réponse dynamique du système

Lors d'un changement de charge, le système peut parfois prendre du temps à répondre pour fournir les gaz réactifs [20]. Plusieurs facteurs influencent la réponse du système. La période transitoire existant entre les deux régimes de fonctionnement est d'autant plus longue que la charge demandée est importante. Pour allonger la durabilité de l'AME, il est recommandé de réduire la vitesse de charge, c'est-à-dire d'augmenter le temps de charge. On peut prévenir des sous-dépassements de potentiel en utilisant une stœchiométrie initiale plus élevée. En raison de l'assèchement causé par l'augmentation soudaine du débit, une humidité plus grande permettrait une réponse plus rapide, notamment à la cathode. L'augmentation de la température permet une diffusion des gaz et une cinétique de réaction plus rapides. Cependant, cela contribue aussi à diminuer l'humidité au sein de la pile.

La réponse étant plus rapide à l'anode qu'à la cathode, une différence de pression peut s'exercer sur la membrane, la dégradant prématurément. La réponse du système engendre une augmentation de la température, en particulier à l'entrée air. Une pénurie en gaz réactifs peut aussi survenir.

d. Pénurie en gaz

La pénurie en gaz peut provenir de sources diverses : un mauvais design de canaux, un défaut de fabrication (conduisant à une hétérogénéité de distribution des flux), des difficultés de gestion de la chaleur à basses températures (obstruction par la glace), une répartition hétérogène entre les cellules du stack ou une mauvaise gestion de l'apport en gaz (notamment lors des cycles d'arrêt et démarrage et lors de demandes en courant élevée).

A l'anode, la pénurie en hydrogène peut être locale. Elle peut apparaître lors d'un engorgement, à cause d'une perméation trop importante à travers la membrane, ou en raison d'une mauvaise répartition de l'hydrogène, notamment lorsque le système fonctionne en mode impasse [19], [94]. La pénurie en hydrogène peut aussi affecter globalement la pile à combustible, par exemple lors des arrêts et des démarrages. Le mécanisme a été amplement décrit dans le paragraphe précédent. Les conséquences sont très importantes, en raison de l'apparition d'un potentiel cathodique supérieur à 1,4 V causant une forte corrosion du carbone support, notamment à la cathode en vis à vis de la sortie anode. En outre, l'augmentation du potentiel anodique provoque la dissolution du ruthénium à l'anode.

En fonctionnement nominal, il semblerait que le défaut en air soit moins nocif que le manque d'hydrogène. Il est généralement causé par un changement de régime ou par une mauvaise gestion de l'eau. Dans ces conditions, des fluctuations de tension ont été observées ainsi qu'une inversion de la polarité. En l'absence de comburant, la pression de l'hydrogène sur la membrane peut aussi engendrer des contraintes mécaniques. Les applications et les effets de la pénurie en air feront notamment l'objet de ce travail de recherche.

Il est donc d'une importance capitale de contrôler l'humidité des gaz entrants, d'améliorer le refroidissement et d'éviter les demandes en courant trop rapides afin d'éviter une pénurie en gaz réactifs.

G. Conclusions

Les piles à combustible permettent de générer de l'énergie propre à partir de l'hydrogène, en ne produisant que de l'eau. Elles peuvent être adaptées à diverses applications, en fonction de la puissance souhaitée.

Les piles à combustible sont formées d'un ensemble de matériaux organiques et inorganiques, à différentes échelles. Les plaques bipolaires et les couches de diffusion assurent le transport des gaz réactifs et des produits, ainsi que la conduction électronique et thermique. Elles sont disposées de part et d'autre d'un assemblage membrane-électrode. L'anode et la cathode sont les sièges des réactions d'oxydo-réduction catalysées par le platine, tandis que la membrane polymère tient le rôle d'isolant et de conducteur protonique.

Les matériaux sont choisis en fonction de leur coût, des performances qu'elles procurent et de leur durabilité. La membrane échangeuse de protons souffre de contraintes mécaniques, de contraintes thermiques (liées à la combustion de l'hydrogène) et de contraintes chimiques (dues à la formation de peroxyde d'hydrogène). Le choix du catalyseur s'est porté sur le platine afin d'obtenir une cinétique de réaction élevée. Son coût prohibitif a encouragé son dépôt sous forme de dispersion de

nanoparticules sur un support carboné. Cependant, les conditions de fonctionnement sévères imposées par la pile à combustible dégradent le carbone et le catalyseur, conduisant à une baisse de performances.

De plus, les sollicitations imposées par le fonctionnement en application automobiles induit des dégradations supplémentaires dues à l'opération (gestion de la fluide, de la thermique...), aux cycles d'arrêts et de démarrages, au démarrages à froid, et à la présence de contaminants.

Parmi ces dégradations, certaines sont irréversibles et ont un effet néfaste sur les performances. D'autres sont réversibles et n'impactent que temporairement sur les performances, ce qui est le cas par exemple lors d'un engorgement en eau ou en présence de certains contaminants.

Chapitre 2 – Outils expérimentaux

L'objectif de ce chapitre est d'exposer l'ensemble des moyens et des méthodologies utilisés dans ce travail. Après avoir décrit la fabrication des cellules et des stacks utilisés, les bancs d'essais stack et monocellule seront également présentés. Ensuite, les diverses méthodes de caractérisation exploitées seront détaillées.

A. Montage d'une monocellule

1. Préparation des Assemblages Membrane Electrode (AME)

Les électrodes sont préparées en déposant l'encre catalytique sur une GDL commerciale (24 BC). L'encre est déposée à l'aide d'un banc d'enduction (Applicator 4340, Elcometer) avec une barre de Meyer de 80 μm .

La formulation de l'encre cathodique consiste à mélanger l'alliage Pt_3Co supporté par du carbone (fourni par Tanaka Kikinzo kogyo K.K.) avec une solution de Nafion[®] (20 % Nafion[®] DE2020, fournie par DuPont) dans un mélange eau-éthanol dans les proportions suivantes : catalyseur/solution de Nafion = 1/1,6. Le chargement cathodique moyen est de 0,4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Côté anodique, le chargement en platine est limité dans la perspective de réduire les coûts de pile à combustible. La même procédure est suivie avec du Pt pour élaborer les encres anodiques chargées à 0,05 et 0,1 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ces anodes seront employées pour les stacks ID26 et ID01S. En revanche, les anodes utilisées pour les essais sur monocellule et celles du stack ID39 sont conçues en mélangeant du carbone au carbone platiné sus-cité, en maintenant un chargement en platine à 0,1 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Les AME sont finalement obtenus en intercalant une membrane Nafion entre les électrodes et en pressant l'ensemble à 6 MPa et 135 °C pendant 3 minutes.

En raison de la confidentialité souhaitée par les fournisseurs, la description des cellules commerciales ne sera pas détaillée. Par ailleurs, les observations microscopiques présentées ne concernent que les cellules conçues au CEA.

2. Assemblage en monocellule

La monocellule est assemblée selon le montage suivant (Figure 16). L'AME est pris en sandwich entre les plaques monopolaires en graphite composite avec un design en serpent. Des joints d'étanchéité sont apposés de part et d'autre de l'AME pour assurer l'étanchéité de la pile et des cales mécaniques contrebalancent l'épaisseur des GDL sur le pourtour de l'AME.

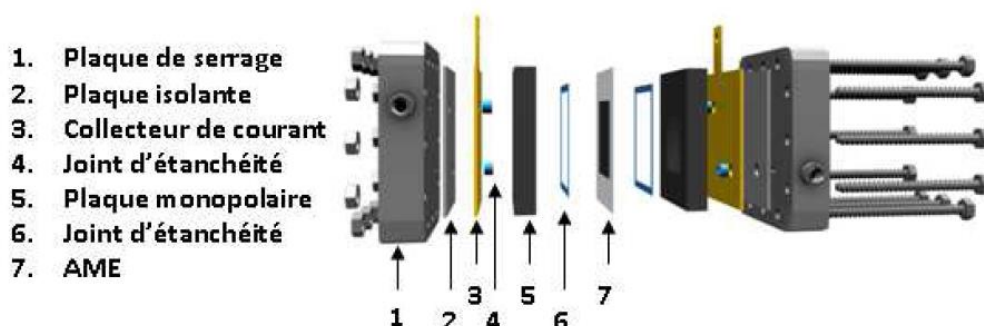


Figure 16. Schéma de l'assemblage de monocellule 25 cm^2 au CEA [95]

Le courant débité par la pile est prélevé sur les plaques collectrices de courant. Des plaques de serrage sont disposées aux extrémités pour comprimer l'AME (à 8 N.m). Elles sont séparées des plaques collectrices par une plaque isolante.

3. Assemblage en stack

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont issus de plusieurs stacks assemblés et testés exclusivement dans les locaux de Michelin. Les cellules sont empilées et séparées par des plaques bipolaires métalliques dont le design a été conçu par Michelin. Des joints en silicone assurent l'étanchéité du stack. Les stacks sont constituées de cellules de 200 cm² dont la composition est détaillée dans le Tableau 2. Les cellules provenant du CEA ont décrites selon le protocole décrit dans le paragraphe précédent. Les anodes et les cathodes sont respectivement chargées à 0,1 mg.cm⁻² (sauf pour deux cellules du stack ID26 dont les anodes sont chargées à 0,05 mg.cm⁻²) et 0,4 mg.cm⁻². Les cellules commerciales ont été fournies par Greenerity® avec un chargement anodique égal à 0,1 mg.cm⁻². Le stack ID26 a principalement effectué des cycles de fonctionnement de 30 minutes, alternés avec des arrêts de 30 minutes. Les stacks ID57 et ID62 ont permis d'accéder à l'évolution de la surface active anodique lors de pénuries en air périodiques. Le stack 4 cellules ID01S a été utilisé pour des essais de pénurie en air prolongée.

Tableau 2. Composition des stacks utilisés

Nom du stack	ID26	ID39	ID57	ID62	ID01S
Nombre de cellules	16	16	32	16	4
Nombre de cellules CEA	4	8	0	0	2
Nombre de cellules commerciales	12	8	32	16	2
Problématiques associées	Contamination CO à l'anode	X	X		
	Pénurie en air périodique	X	X	X	X
	Pénurie en air prolongée				

B. Bancs d'essais

Plusieurs bancs d'essais ont été utilisés pour effectuer ces travaux. Les bancs d'essais au CEA sont dédiés aux études sur monocellule tandis que les stack ont été testés sur des bancs d'essais de Michelin conçus par Michelin.

1. CEA

Les essais relatifs à la contamination au CO ont été menés sur le banc d'essai « Polimpac » fourni par Fuelcon. Ce banc est dédié aux études de polluants grâce aux nombreuses lignes de gaz qu'il comporte. De plus, il est également possible d'étudier l'impact de la recirculation à l'anode grâce à la boucle de recirculation : une partie du débit sortant de l'anode est réintroduit à l'entrée au moyen d'une pompe.

Des débitmètres assurent l'apport de l'hydrogène de grande pureté (BIP Plus®, fourni par Air Products) à l'anode et de l'air comprimé à la cathode. Ces gaz sont humidifiés au moyen de bulleurs à la température de rosée correspondante à l'humidité désirée (70 % HR, sauf mention contraire). Ils sont ensuite introduits en co-flux dans une pile chauffée à 70 °C au moyen de tapis chauffants. Des vannes de régulation maintiennent la pression à 1,4 bar dans chaque compartiment. En galvanostatique, les essais sont réalisés à 12,5 A (0,5 A.cm⁻²) avec une stoechiométrie égale à 2 pour chaque gaz. La pile à combustible est reliée à une charge électronique, servant à absorber la puissance

délivrée par la pile à combustible. Le pilotage de ce banc d'essai se fait grâce au logiciel Fuelwork, qui permet de commander à la fois l'automate et la charge électronique.

Les essais relatifs à la pénurie en air ont principalement été effectués sur le banc « Cytherme ». Il s'agit d'un banc conçu par le CEA. En raison des stratégies « système » liées à la pénurie en air, ce banc d'essai a été choisi par commodité, afin de pouvoir contrôler plus aisément l'automatisme. Ce banc d'essai est similaire au banc Polimpac mais il ne possède pas de boucle de recirculation à l'anode. Le nombre de ligne de gaz est aussi réduit. L'air réseau alimente la cathode tandis que l'anode peut être fournie en hydrogène technique (de pureté 3.5) ou en hydrogène reformé (contenant 76 % H₂, 18 % CO₂, 6 % CH₄, 10 ppm CO).

2. Michelin

Michelin conçoit ses propres bancs d'essais, destinés à la caractérisation et à l'étude de durabilité en stack. Deux bancs d'essais ont été utilisés : le banc 2, pour l'étude de la contamination au CO à l'anode et de l'air swing, et le banc 3, pour le fonctionnement limité par le débit d'air. Tous les bancs d'essai sont alimentés par de l'hydrogène produit *in situ* avec un électrolyseur PEM. Il est détendu puis distribué sec à l'anode.

a. Banc 2

Ce banc d'essai a été conçu pour être représentatif d'une pile à combustible embarquée dans une application automobile réelle avec en particulier l'alimentation anodique en mode régulation de pression et recirculation du gaz hydrogène non consommé pour humidification et pour des considérations évidentes de rendement. L'une des plaques de serrage du stack est fixée à une plaque « système ». Celle-ci assure l'approvisionnement et le rejet des gaz, l'écoulement du liquide de refroidissement et contient divers capteurs et actionneurs. Le courant est collecté sur les plaques terminales du stack et des CVM (cell voltage measurements) mesurent la tension de deux cellules adjacentes. L'eau de refroidissement permet de maîtriser la température, grâce à une vanne thermostatique associée à un échangeur. Le circuit anodique comprend aussi une pompe de recirculation et un éjecteur venturi afin de réinjecter une partie de l'hydrogène sortant à l'entrée de la pile.

L'air utilisé est l'air ambiant, filtré avec du charbon actif. Il peut être humidifié avant d'être introduit à la cathode avec un humidificateur à échangeur enthalpique de type Perma Pure ®. Ce banc d'essai a été utilisé pour les essais avec les stack ID26 et ID39.

b. Banc 3

Le banc 3 est utilisé pour des essais ponctuels pour des stacks de faible puissance. Contrairement au banc 2, ce banc d'essai, fonctionnant en mode ouvert, permet le contrôle direct du débit, de la température et de l'humidité des gaz anodique et cathodique. La température est fixée à 70 °C. L'hydrogène et l'air alimentent la pile à combustible en contre-flux avec une stœchiométrie égale à 2 à une humidité égale à 35 % contrôlée à l'aide de bulleurs. La pression à l'anode est de 1,6 bar absolu tandis qu'elle est de 1,5 bar absolu à la cathode. Dans le cadre de ce travail, ce banc de test a exclusivement été dédié aux essais de pénurie en air à faible stœchiométrie avec le stack ID01S.

C. Caractérisations

1. Electrochimiques

a. Courbes de polarisation

Le suivi des performances d'une pile à combustible est couramment effectué au moyen de courbes de polarisation. Comme l'a décrit le chapitre précédent, la tension de cellule peut être modélisée par l'équation (23) où interviennent les polarisations d'activation, de concentration et de résistance. Une courbe de polarisation, reliant le potentiel de la cellule en fonction de la densité de courant, résulte de l'ensemble de ces contributions.

La Figure 17 donne un exemple de courbe de polarisation permettant de rendre compte des performances de la pile à combustible, la tension de cellule pouvant renseigner sur le rendement en potentiel. Il s'agit cependant d'une représentation simplifiée ; les différentes polarisations coexistent à un point de fonctionnement. Autrement dit, il n'est pas possible, en réalité, de distinguer les régions relatives aux surtensions d'activation, de concentration et de chute ohmique. L'effet des conditions de fonctionnement sur les performances de la pile peut être mesuré en changeant la pression, la stoechiométrie, la température ou l'humidité. La courbe de polarisation renseigne aussi sur une éventuelle altération de la membrane car la tension en circuit ouvert (OCV) diminue lorsque la membrane devient perméable.

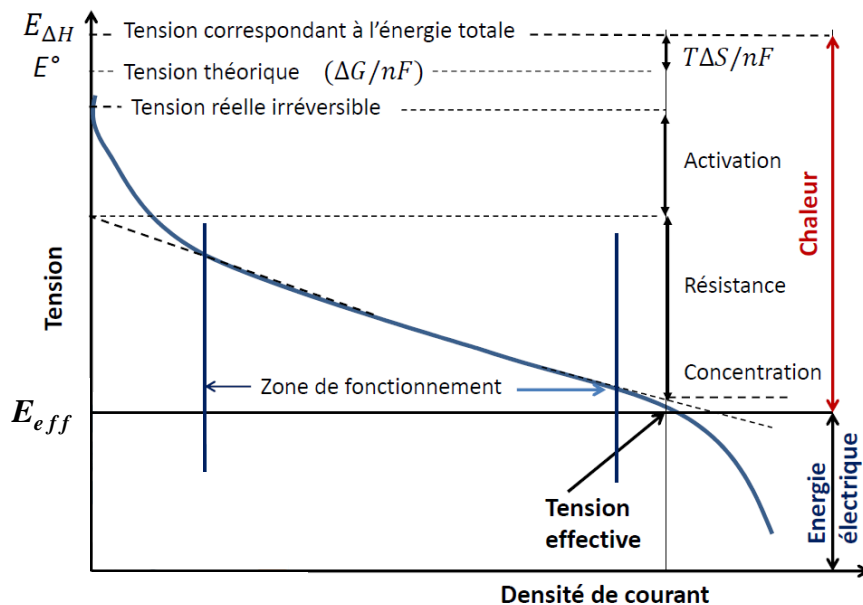


Figure 17. Illustration d'une courbe de polarisation [11]

Bien que l'origine de la perte de performances puisse d'ores et déjà être investiguée (activation, diffusion, transport protonique), d'autres caractérisations complémentaires sont couramment effectuées afin de remonter à la source de la baisse de performances.

b. Voltampérométrie cyclique

La technique de voltampérométrie cyclique consiste à effectuer un balayage en potentiel et à mesurer la réponse en courant d'un système électrochimique. Le courant mesuré reflète l'activité catalytique, représentative d'une réaction d'oxydo-réduction. Cette méthode de caractérisation permet notamment de déterminer la surface active du platine. Dans le cas d'une PEMFC, l'électrode de référence est

l'électrode standard à hydrogène (ESH), à savoir celle où l'on injecte de l'hydrogène. Le gaz utilisé à l'électrode de mesure est un gaz neutre, l'azote. Au CEA, la mesure est réalisée avec un potentiostat EC-lab entre 90 mV et 800 mV, à une vitesse de balayage de potentiel de 100 mV/s. La température et l'humidité sont identiques aux conditions opératoires (70 °C et HR 70 %), les débits utilisés sont de 200 NmL.min⁻¹. Chez Michelin, un potentiostat Zahner est utilisé, le balayage de potentiel s'effectue entre 20 mV et 1 V à une vitesse de 30 mV/s. Le stack est maintenu à 50 °C à l'aide de crayons chauffants introduits dans le circuit de refroidissement. L'hydrogène et l'azote, saturés en vapeur d'eau, sont introduits à des débits de 2,4 et 8,6 NL.min⁻¹. Dans les deux cas, les mesures étaient réalisées à pression atmosphérique.

La Figure 18 ci-après montre un exemple de voltampérogramme. Différentes réactions électrochimiques sont visibles sur ce graphique. A bas potentiel, les courants anodiques représentent la désorption de l'hydrogène. Pour de grandes tailles de particules de platine, celui-ci peut parfois être séparé en trois pics distincts, résultant de l'orientation cristalline du platine. La coulométrie spécifique du platine est de $q_{H,théo} = 210 \mu\text{C.cm}^{-2}$, si on considère le platine utilisé comme un platine massif polycristallin (Tableau 3).

Tableau 3. Coulométrie spécifique selon la structure cristallographique du platine [50]

Plans de bas indice de Miller	Nombre d'atomes cm ⁻²	Charge théorique ($\mu\text{C cm}^{-2}$)
Pt (111)	$1,5 \cdot 10^{15}$	240
Pt (100)	$1,3 \cdot 10^{15}$	225
Pt (110)	$4,6 \cdot 10^{15}$	147
Pt polycristallin		210

Pour mesurer la surface active ECSA (electrochemical surface area), il faut dans un premier temps estimer la charge induite par la désorption de l'hydrogène sur le platine q_H , correspondant à l'intégrale du courant pendant un temps élémentaire dt :

$$q_H = \int i. dt \quad (45)$$

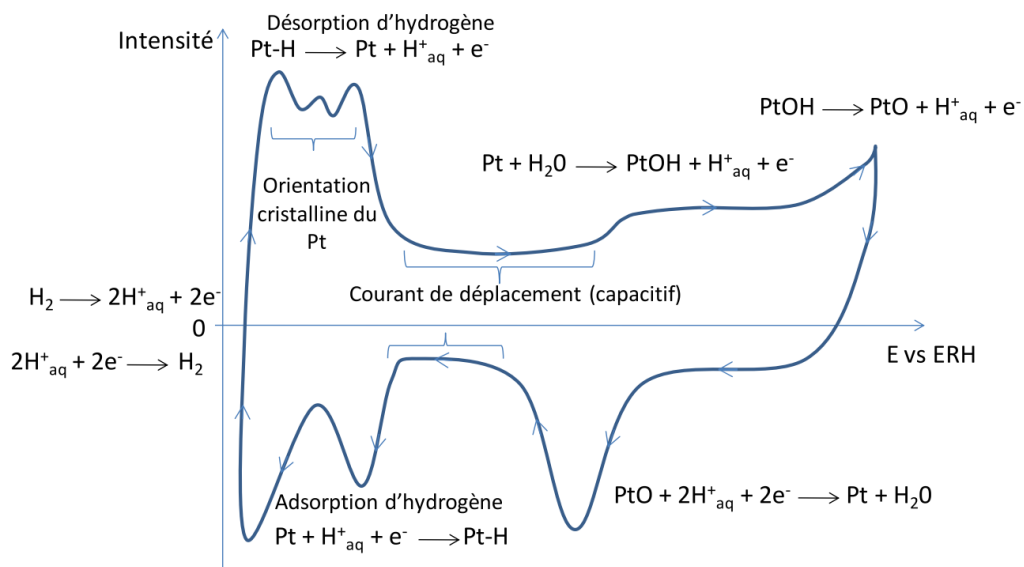


Figure 18. Illustration d'un voltampérogramme et des réactions associées [18]

Ceci peut être écrit de façon équivalente par l'expression suivante :

$$q_H = \frac{1}{v_b} \int i. dE \quad (46)$$

Où v_b est la vitesse de balayage. Cette intégrale ne comprend ni le courant généré de la double couche ni le courant de perméation.

Ainsi, on peut en déduire l'ECSA par l'équation suivante :

$$ECSA = \frac{q_H}{q_{H,théo}} \quad (47)$$

Ce calcul n'est valable que dans l'hypothèse de l'adsorption d'une monocouche d'hydrogène, à raison d'un atome d'hydrogène par atome de platine [50].

A plus haut potentiel, les courants anodiques reflètent l'oxydation de l'eau formant progressivement des groupements hydroxyles Pt-OH, et des oxydes de platine Pt=O, avant le mur de l'eau à 1,23 V. Les réactions inverses se produisent ensuite lors du balayage de potentiel retour : à haut potentiel pour la réduction des oxydes de platine et à bas potentiel pour l'adsorption de l'hydrogène.

Les phénomènes capacitifs apparaissant vers 0,45 V, dus à l'accumulation de charges à l'interface électrolyte/électrode. Ces phénomènes sont souvent modélisés par une double-couche électrochimique. La capacité double couche est déduite du courant capacitif grâce à l'équation (48) ci-après faisant intervenir la vitesse de balayage [96] :

$$I_{dl} = C_{dl}v_b \quad (48)$$

La valeur de la capacité double couche dépend des interfaces avec le carbone et avec le platine [97], selon l'équation ci-dessous (49):

$$C_{dl} = A_C \times C_C^* + A_{Pt} \times C_{Pt}^* \quad (49)$$

Où A_C et A_{Pt} sont respectivement les surfaces de carbone et de platine, et C_C^* et C_{Pt}^* sont les capacités double-couche spécifiques du carbone et du platine, respectivement. Ainsi, la capacité double-couche dépend notamment de la cristallinité du carbone [96] et du chargement en platine. La formulation de l'électrode (pression, séchage) est aussi déterminante dans la valeur de la capacité.

Les mesures de surfaces actives données par voltampérométrie cyclique fournissent de précieux renseignements sur la dégradation du catalyseur, voire sur les mécanismes de dégradations associés [50]. Le profil du voltampérogramme peut aussi renseigner sur la perméation de la cellule. Lorsque celui-ci est décalé vers les courants élevés, cela traduit un défaut de perméabilité [82]. La voltampérométrie linéaire permet d'évaluer finement l'étanchéité de la membrane.

c. Voltampérométrie à balayage linéaire

La voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel permet de caractériser la perméabilité des gaz dans la membrane. La perméabilité dépend de la température, de l'humidité de l'épaisseur de la membrane et de la pression partielle des gaz. La mesure consiste ainsi à balayer en potentiel la cathode sous azote, en gardant l'anode sous hydrogène. Le courant de perméation obtenu montre un plateau qui caractérise la quantité d'hydrogène provenant de l'anode, qui est oxydée à la cathode selon

l'équation (50). La constante de perméabilité du gaz est alors reliée à ce courant [98] donnée par la relation (51).



$$k_i = \frac{i_{i,x} l}{2F p_i} \quad (51)$$

Où k_i est la constante de perméabilité du gaz, $i_{i,x}$ le courant de crossover, l l'épaisseur membrane, F la constant de Faraday et p_i la pression du gaz.

Cette mesure est réalisée au CEA dans les conditions identiques à celles de la voltampérométrie cyclique. La vitesse de balayage de potentiel est de $4 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

d. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) consiste à appliquer un courant sinusoïdal à une pile à combustible et à en mesurer la réponse en tension pour une gamme de fréquence. Il est à noter que l'amplitude des oscillations reste faible de manière à ne provoquer que de très faibles variations de potentiel [99]–[101]. La mesure de la réponse du système, traduite par l'impédance Z , rend compte de la structure et les performances des PAC [101]. La représentation se fait généralement avec un diagramme de Nyquist, c'est-à-dire la représentation de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle (Figure 19). La partie réelle donne une information sur la résistance alors que la partie imaginaire informe dans le cas présent sur les phénomènes capacitifs.

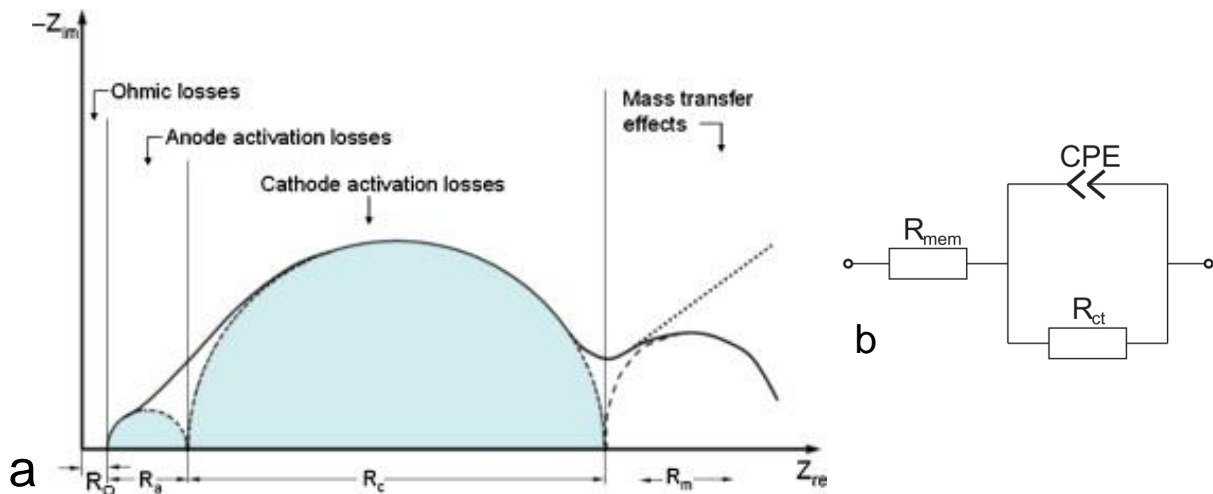


Figure 19. (a) Schéma du diagramme de Nyquist obtenu par EIS et (b) Modèle utilisé pour la membrane et une électrode [102].

Le spectre peut être divisé en trois parties :

- La résistance à haute fréquence est la somme de la contribution ohmique due au transport de charge protonique dans la membrane et les résistances de contacts. Les modèles intègrent ces phénomènes simplement par une résistance,
- Aux basses fréquences sont visibles les phénomènes de diffusion,
- Aux moyennes fréquences, la résistance de transfert de charge R_{CT} représente le transfert d'électrons à l'interface électrode/électrolyte. Elle dépend de la cinétique de réaction, de la surface de l'électrode et de son potentiel. Une augmentation de cette résistance témoigne de l'altération de la couche active. Cette résistance est en parallèle avec un élément à phase constante (CPE), apparenté à un condensateur, qui symbolise la double-couche formée par

l'interface électrolyte/électrode. Lorsqu'un phénomène est purement capacitif, l'expression de l'impédance est la suivante :

$$Z_c = \frac{1}{jC\omega} \quad (52)$$

Dans le cas des PEMFC, en raison de la distorsion ou de l'altération des matériaux, tels que l'inhomogénéité de la surface, des variations de l'épaisseur, de la rugosité ou de la composition, la distribution du courant le long de la surface de l'électrode est inhomogène. En conséquence, on utilise plutôt un élément à phase constante (CPE) dont l'expression est semblable [101], [103]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q^0(j\omega)^{\alpha^0}} \quad (53)$$

Q^0 étant un facteur de proportionnalité dont la signification physique dépend de α^0 , la puissance du CPE.

Le modèle utilisé dans ces travaux est l'association en série d'un circuit RC et d'une résistance (Figure 19-b), représentant respectivement le transfert de charges et la contribution ohmique. La résolution effectuée au moyen du logiciel EC-lab ® avec les algorithmes « randomize + simplex » donne ainsi accès à ces valeurs de résistances.

e. Mise en place d'une électrode de référence

La mesure de la tension de cellule renseigne sur la différence de potentiel entre la cathode et l'anode mais ne permet pas d'accéder aux potentiels absolus. L'insertion d'une électrode de référence au sein d'une cellule de pile à combustible permet de mesurer séparément le potentiel anodique et le potentiel cathodique. Il existe de deux types d'électrodes de référence selon leur position par rapport à la membrane. Les électrodes de référence *interne* consistent à placer deux fils de métal noble au sein de la membrane. Il s'agit généralement d'électrodes à hydrogène dynamique, consistant à induire un faible courant cathodique pour permettre la production d'hydrogène [104]. L'avantage d'un tel dispositif est l'absence de pont salin supplémentaire entre l'électrode et l'électrolyte. Cependant, ce dispositif difficile à réaliser cause une résistance protonique élevée, perturbe l'humidification de la cellule et peut aussi modifier le transport des charges [105]. Il est alors possible d'utiliser une électrode *externe*, reliée à la membrane par un pont salin. Un tel dispositif a été créé par Maget, qui avait relié une électrode normale à hydrogène à la membrane avec un pont ionique d'acide sulfurique. Outre la mise en place de ce pont salin, ce dispositif cause une modification de l'hydratation de la cellule ainsi que la présence d'un gradient de concentration. De plus, le potentiel de jonction induit par l'interface membrane/acide peut fausser la mesure [106]. Une solution consiste à utiliser la membrane comme pont ionique entre la membrane de l'AME et l'électrode de référence [106]. Cette méthode a été employée par He et al. avec une électrode à air. Bien que l'électrode à air engendre une variation du signal, ces mesures ont permis de révéler l'importance de l'alignement des électrodes ainsi que l'importance des cinétiques de réaction anodique et cathodique dans la mesure du potentiel. Ces résultats seront ensuite confirmés par Liu et al. [107]. Enfin, il est nécessaire de rappeler que de telles mesures sont fiables si l'on considère un courant uniforme sur l'ensemble de la surface de la cellule, ce qui n'est pas le cas à proximité des bords de l'électrode et lorsque la cellule n'est pas parfaitement alignée [104]. Par ailleurs, selon Hinds et al., ces mesures ne prennent pas en compte la chute ohmique présente dans la membrane. En comparant le potentiel de l'anode par rapport à 9 électrodes à hydrogène (3 x 3) introduites à travers la plaque terminale d'une cellule, il s'avère que le potentiel anodique dépend de l'emplacement de la référence [105].

Lors de l'assemblage des AME, des zones d'homogénéisation sont parfois élaborées. Il s'agit d'une partie de la surface de la cellule à proximité de l'entrée des gaz où un renfort est collé à la membrane. En conséquence, aucune activité catalytique n'est présente. Ceci a été créé afin de permettre une meilleure répartition des gaz sur l'ensemble de la surface. Cette zone d'homogénéisation a été mise à profit pour la conception d'une électrode de référence interne [108] afin de mesurer le potentiel anodique.

Pour ce faire, la couche active anodique a été découpée afin de créer une zone qui ne soit pas en contact avec le carbone platiné, afin de prévenir tout risque de court-circuit (Figure 20-a). Un fil de platine a ensuite été introduit à cet endroit. En présence d'hydrogène, celui-ci permet d'obtenir une électrode standard à hydrogène, comme le rappelle la loi de Nernst (54). La Figure 20-b ci-après montre l'emplacement de l'électrode de référence dans la « zone d'homogénéisation ». La membrane jouant le rôle de pont ionique, la différence de potentiel entre l'anode et ce potentiel de référence permet d'accéder au potentiel anodique. Cette cellule a été introduite au sein du stack ID39 (Figure 20-c). En raison de sa fragilité du platine, un film plastique couvert d'un dépôt d'or a ensuite été préféré.

L'avantage de ce dispositif est sa conception, ne nécessitant pas d'introduire de fil métallique au sein de la membrane. De plus, le potentiel de l'électrode est fixé par la pression partielle de l'hydrogène alimentant la pile à combustible. Il n'est donc pas nécessaire de polariser le fil métallique. Cela représente néanmoins un inconvénient car le potentiel de l'électrode dépend des conditions de fonctionnement (pression partielle en hydrogène, température, humidité, pH...). En effet, l'électrode normale à hydrogène (ENH) est définie lorsqu'une électrode est plongée dans une solution acide à pH nul ($a_{H^+} = 10^{-pH} = 1$) avec une pression en hydrogène de 1 bar ($p_{H_2} = 1$). L'électrode standard à hydrogène (ESH) constitue la réalisation pratique de l'ENH, les activités des espèces n'étant pas aisément modifiables.

$$E(H^+/H_2) = E^0(H^+/H_2) + \frac{RT}{2F} \ln(a_{H^+}^2/p_{H_2}) \quad (54)$$

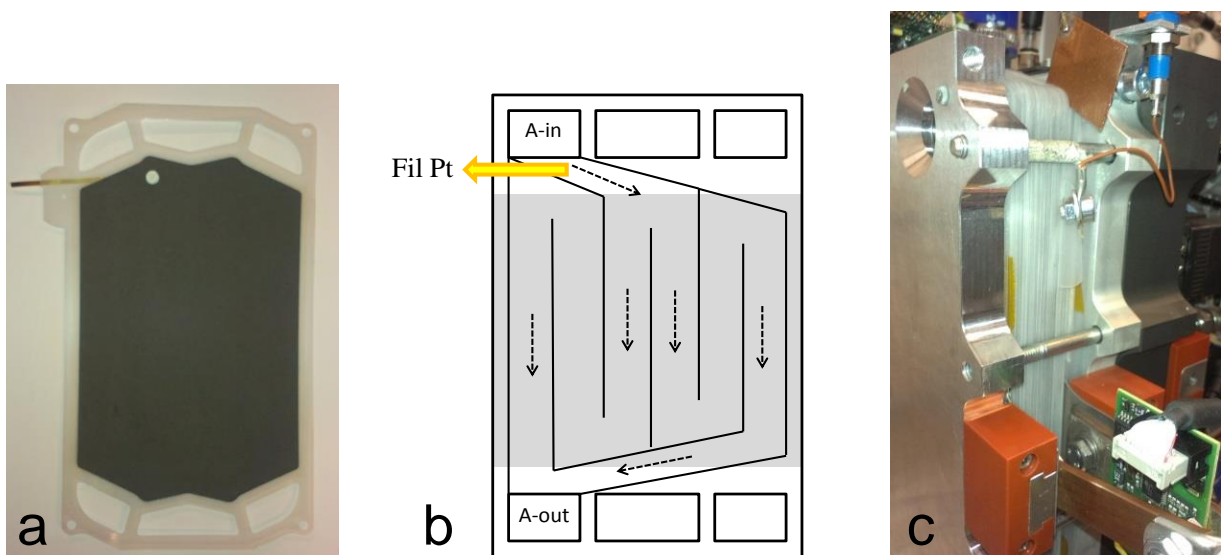


Figure 20. Photographie de l'AME contenant l'électrode de référence (a) ; Schéma de la plaque bipolaire côté anode et emplacement de l'électrode de référence (b) ; Emplacement de l'électrode de référence au sein du stack (c)

La courbe de polarisation affichée sur la Figure 21 montre que l'électrode de référence se polarise correctement, justifiant donc de sa fiabilité. Néanmoins, les performances observées à la cathode sont

relativement faibles. Ceci semble être dû à la surépaisseur du film d'or qui comprime les couches de diffusion. En conséquence, l'air présent est préférentiellement redirigé vers les autres cellules du stack. La stœchiométrie de la cathode a dû être réajustée afin de maintenir un niveau de performances correct.

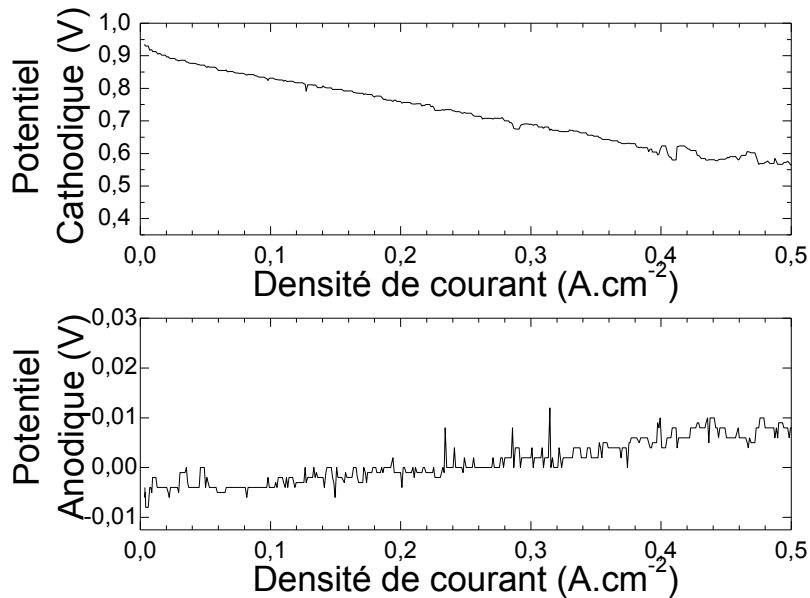


Figure 21. Courbe de polarisation de la cellule comportant une électrode de référence H^+/H_2

Pour pallier ces problèmes, une seconde génération d'électrode de référence a été préparée, en utilisant une électrode de référence commerciale au sulfate mercureux Hg/Hg_2SO_4 ; le potentiel est donc connu et constant. Cette électrode baigne dans un réservoir d'acide sulfurique à 0,5 M dans lequel plonge une languette de membrane (Figure 22). Ce dispositif permet ainsi d'obtenir une valeur plus juste, puisque la valeur de potentiel dépend de la position de la référence par rapport à la membrane [107]. Mais, une contamination par les ions sulfate peut aussi être présente [106].

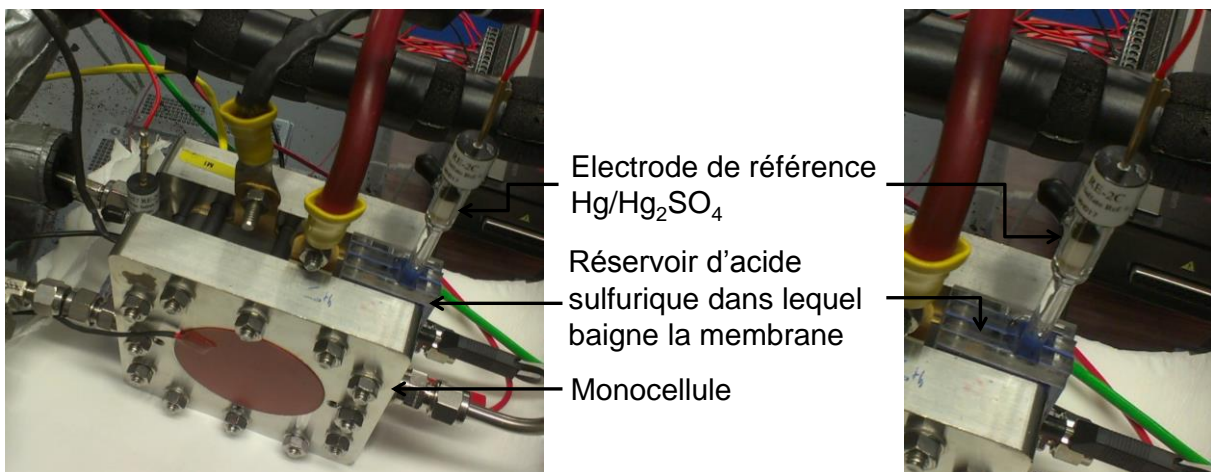
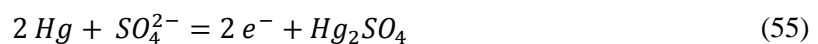


Figure 22. Dispositif permettant de mesurer les potentiels anodique et cathodique sur monocellule avec une électrode de référence Hg/Hg_2SO_4 sur monocellule

Le potentiel de l'électrode de référence est défini par les équations suivantes :



$$E(Hg/Hg_2SO_4) = E^0(Hg/Hg_2SO_4) + \frac{RT}{2F} \log([SO_4^{2-}]) \quad (56)$$

Il est aussi nécessaire de prêter attention à l'acide qui peut endommager les matériaux fragiles.

f. Mesure du courant local

La mesure de la répartition du courant est notamment nécessaire pour comprendre les mécanismes se produisant en régime transitoire. Des mesures du courant local ont ainsi été entreprises à la fois en monocellule au CEA et en stack à Michelin. Plusieurs dispositifs existent pour accéder à cette mesure.

Une première technologie repose sur la segmentation d'une plaque collectrice de courant insérée entre deux plaques monopolaires avec une mesure de courant associée à chaque segment. Le courant traversant chaque segment peut être mesuré par effet Hall ou par mesure de la tension aux bornes d'une résistance (appelée shunt). Par exemple la société S++ [109] propose des cartes d'acquisitions linéaires de courant permettant de mesurer le courant avec une résolution élevée. Michelin a développé son propre dispositif pour son design de pile, mais plutôt que d'insérer une plaque segmentée entre 2 plaques monopolaires, il s'agit directement d'une plaque monopolaire segmentée, permettant une plus grande finesse de mesure. La mesure de courant des 247 segments est réalisée par des capteurs de courant à effet Hall et l'électronique associée permet la mesure de la cartographie de courant 16 fois par seconde, ce qui est appréciable pour observer les phénomènes transitoires (Figure 23). Ces procédés peuvent cependant être considérées comme invasifs et peuvent perturber le fonctionnement de la pile à combustible. D'autres technologies non invasives ont aussi été rapportées dans la littérature. Notamment, Le Ny et al. ont utilisé la mesure du champ magnétique pour déterminer le courant local, par résolution d'un modèle entre le courant et le champ magnétique [110]. Cette méthode présente cependant l'inconvénient d'être très sensible aux conditions expérimentales et à la précision de mesures de champ magnétique [111].

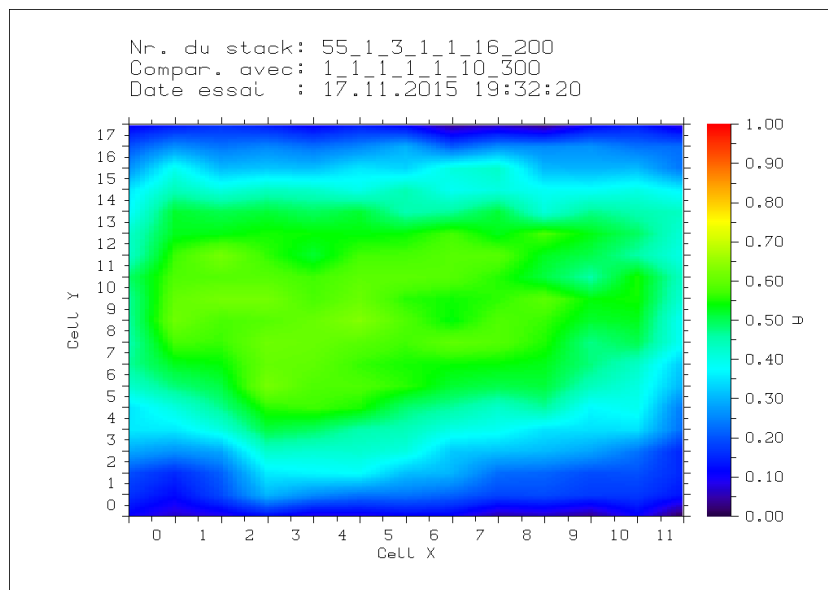


Figure 23. Exemple de cartographie de courant d'une cellule de 200cm² montée en stack à 100A mesuré avec le dispositif Michelin

Des dispositifs élémentaires ont été utilisés afin de pouvoir mesurer le courant local en mesurant la tension aux bornes d'une résistance [112]. Un tel équipement a été utilisé au CEA afin de mesurer le courant local. Ce dispositif économique a l'avantage de fournir une idée de la répartition du courant valable en première approximation. En effet, de petites résistances permettent des acquisitions précises, mais cela nécessite l'amplification et la filtration du signal en raison des faibles valeurs de tension mesurées. A l'inverse, des résistances élevées conduisent à des chutes ohmiques générant des

potentiels différents entre les différents segments et conduisant à un lissage du courant : les courants élevés seront sous-estimés alors que les faibles courants seront surestimés.

La plaque monopolaire cathodique en graphite composite a été découpée en deux segments. Chaque segment a été relié électriquement à un jeu de résistances de 50 mΩ avant d'être connecté à la charge électronique. Un boîtier d'acquisition Daqview permet ensuite de mesurer la tension de cellule aux bornes de chaque résistance (Figure 24).

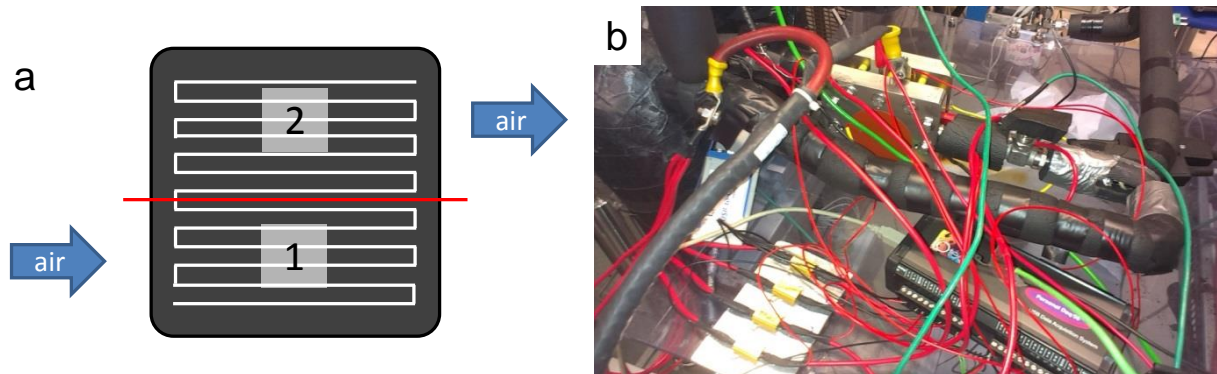


Figure 24. Schéma de la plaque monopolaire segmentée (a) et Photographie du dispositif (b)

2. Analyses post mortem

De nombreux dispositifs expérimentaux ont été utilisés au cours de cette étude afin de mieux comprendre les causes de la perte de performance des AME après leur vieillissement.

a. Analyse par imagerie infrarouge

La mesure de perméation électrochimique permet d'évaluer quantitativement le flux d'hydrogène à travers la membrane. Néanmoins, afin de localiser de manière plus précise la dégradation de la membrane, une analyse au moyen d'une caméra infrarouge a été mise au point avec le dispositif représenté sur la Figure 25. L'AME à étudier est placé entre deux plaques de plexiglas, l'une creuse et l'autre pleine. Une face de l'AME est exposée à l'air ambiant tandis que l'autre est exposée à un flux d'hydrogène dilué dans l'azote avec un facteur de dilution égal à 20.

L'hydrogène traverse la membrane et réagit avec l'air au contact du catalyseur, dégageant de la chaleur par combustion. Une caméra thermique fournit la répartition de la température sur l'ensemble de la surface et permet ainsi d'identifier les zones de l'AME les plus perméables à l'hydrogène

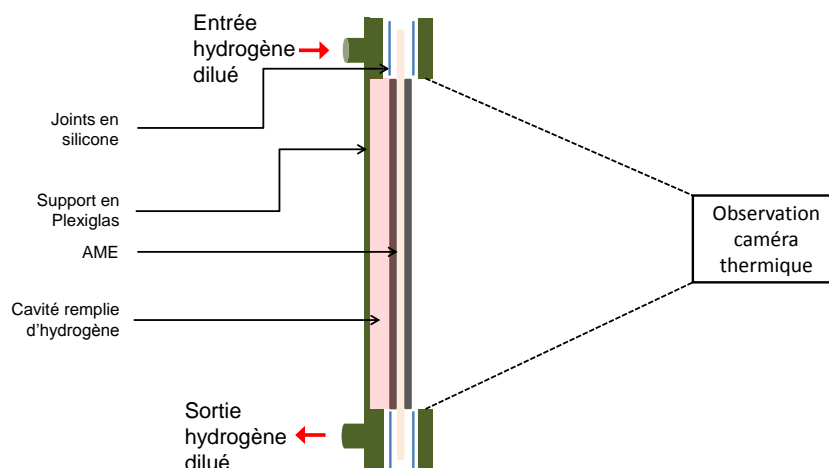


Figure 25. Dispositif utilisé pour la thermographie infrarouge

A titre d'illustration, deux AME de 25 cm² ont été caractérisés par imagerie infrarouge suite à un essai de durabilité. La Figure 26-a montre un AME ne présentant aucun défaut de perméation, tandis que l'AME de la Figure 26-b fait apparaître un petit trou sur la partie supérieure de l'AME.

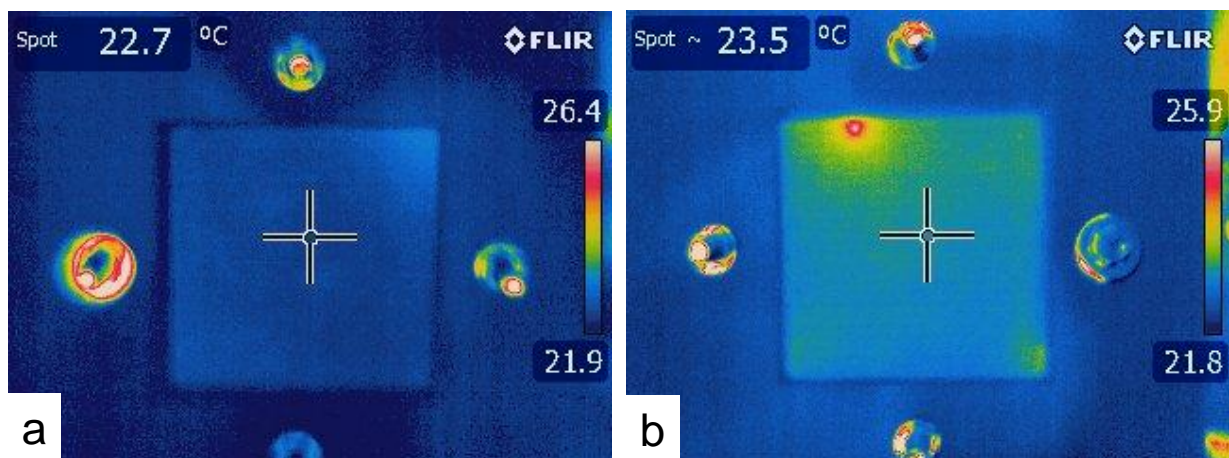


Figure 26. Analyse de l'étanchéité de la membrane de deux AME par imagerie infrarouge

b. Analyse par techniques microscopiques

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil de choix pour caractériser la microstructure des AME. Le microscope utilisé pour l'observation des AME est constitué d'un canon à émission de champ (FEG) Leo 1530. Un fort potentiel (10-40 kV) appliqué sur un filament de tungstène est à l'origine d'un faisceau d'électrons traversant une colonne, maintenue sous un vide secondaire. Au bas de la colonne se situe la platine sur laquelle est déposé l'échantillon. Un ensemble de détecteurs est disposé pour capter les émissions résultant de la collision du faisceau avec l'échantillon. Comme le montre le schéma de la Figure 27, lorsqu'un faisceau d'électrons primaires frappe un échantillon, des chocs élastiques (sans perte d'énergie) ou inélastiques (avec perte d'énergie) se produisent. En résultent des émissions des particules suivantes :

- Émission d'électrons
 - o Rétrodiffusés, électrons primaires qui sont éjectés de l'échantillon consécutivement à des chocs élastiques. L'intensité des électrons rétrodiffusés augmente avec le numéro atomique, ce qui permet d'obtenir un contraste lié à la nature des éléments présents (appelé contraste en Z)
 - o Secondaires, issus de l'éjection d'électrons des couches périphériques des atomes ou d'électrons primaires fortement ralentis par des chocs inélastiques. L'émission d'électrons secondaires se fait en surface de l'échantillon. Ce détecteur donne donc un contraste topographique.
 - o Auger, émission d'électron d'une orbitale externe suite à la désexcitation radiative d'un atome bombardé par un électron primaire
- Émission électromagnétique, dans le cas d'échantillons isolants ou semi-conducteurs.
- Émission des rayons X, provenant de la désexcitation d'un atome. Grâce à un détecteur EDX (Energie Dispersive X-ray spectrometry), des cartographies peuvent être effectuées pour distinguer l'emplacement des éléments chimiques.

Les paragraphes suivants décrivent les diverses observations effectuées et la préparation de l'échantillon associée. Le platine étant l'élément le plus « lourd » présent dans l'AME (son numéro

atomique est élevé), il rétrodiffuse un plus grand nombre d'électrons. Il apparaît donc clair sur les clichés.

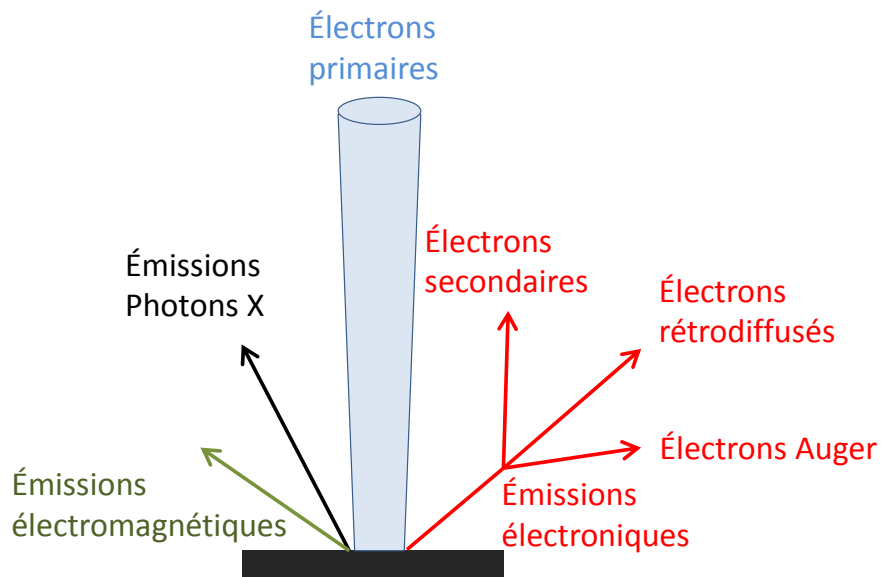


Figure 27. Schéma des interactions électrons-matière [113]

Aucune préparation particulière n'est nécessaire pour observer l'échantillon en vue de dessus. Par ce biais, il est d'ores et déjà possible d'observer l'aspect de la couche active et du catalyseur. Au cours de ces travaux, l'observation en vue de dessus s'est révélée utile pour caractériser la présence ou non de couche active. Ceci est rendu possible avec l'utilisation du détecteur d'électrons secondaires. Sur le cliché ci-après, la couche active contenant le catalyseur, apparaît en gris clair (Figure 28). Alors que le microporeux, qui supporte la supporte est en gris foncé.

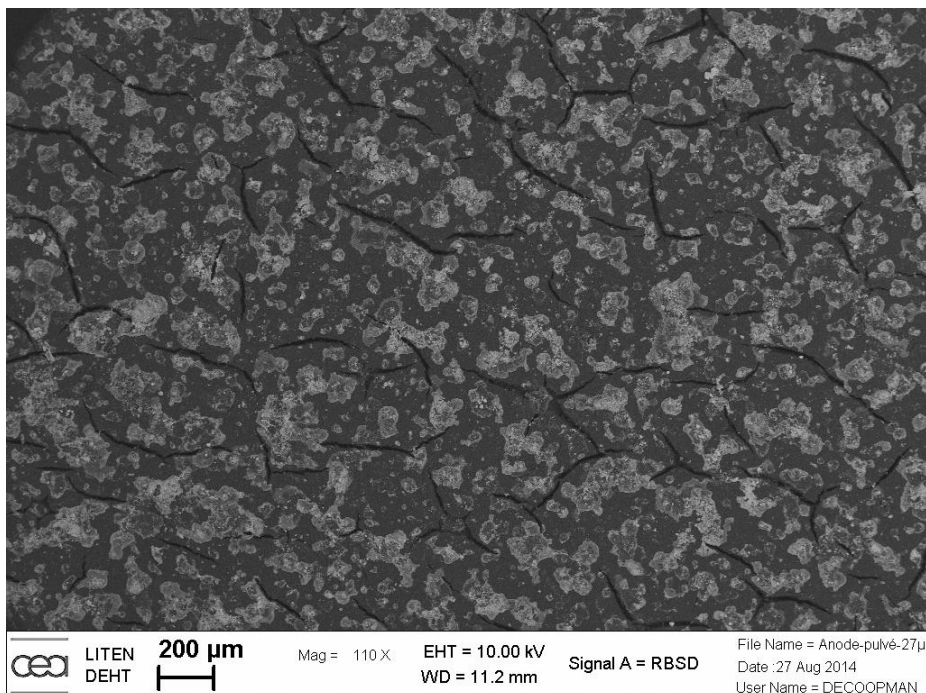


Figure 28. Observation au MEB en vue de dessus d'une anode avec un détecteur RBSD. La présence de platine apparaît en gris clair.

L'enrobage dans une matrice polymère est particulièrement intéressante pour évaluer les épaisseurs de différentes couches constituant l'AME (GDL, couches actives, membrane).

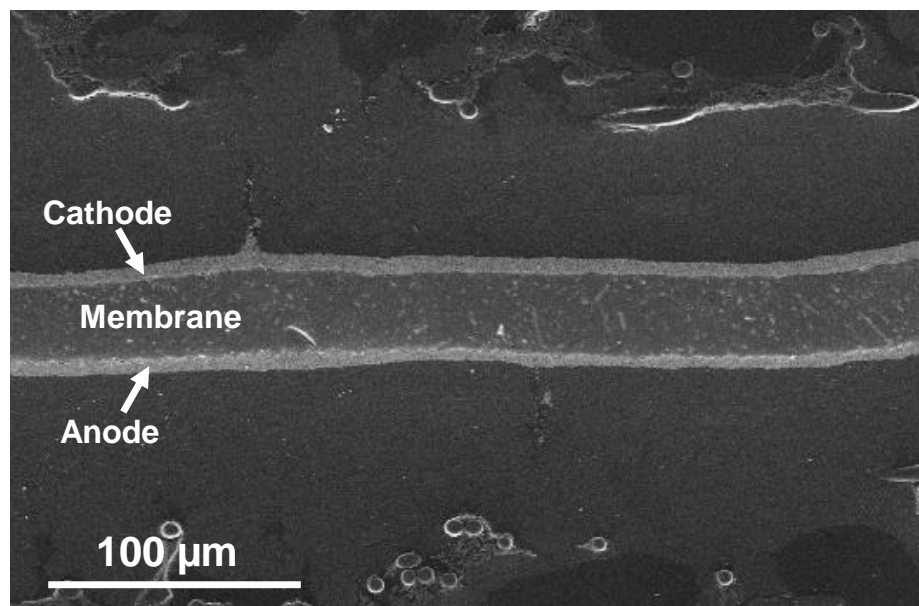


Figure 29. AME enrobé vu en coupe au MEB avec un détecteur d'électrons secondaires

Ainsi, dans le cas d'étude de la dégradation, il est possible de mettre en évidence des modifications dans l'épaisseur de la membrane (caractéristique de la dégradation de la membrane) ou des couches actives (caractéristique de corrosion du carbone). Il s'agit d'imprégner l'AME sous vide avec une résine époxy. L'échantillon est ensuite poli mécaniquement jusqu'à obtenir un poli miroir (Figure 29).

L'observation de cryo-fracture permet d'imager la section de l'AME sans avoir recours à un enrobage. De plus les couches actives n'étant pas enrobées, il est possible d'apprécier assez nettement les catalyseurs et ainsi de voir leur éventuel grossissement. Nous avons ainsi utilisé l'observation des cryo-fractures pour avoir de façon assez rapide des renseignements sur la dégradation de l'AME. Pour préparer la cryo-fracture, les couches de diffusion sont retirées de l'échantillon préalablement découpé. Une entaille est effectuée sur le bord. L'AME, mis en traction par un petit dispositif, est ensuite plongé dans un bain d'azote liquide. La membrane étant fragile à basse température, la poursuite de la traction conduit à une fracture franche de l'AME.

Cette fracture peut alors être observée au MEB et comme le montre l'image de la Figure 30, on distingue très bien la membrane et les couches actives. Une observation de la couche active à plus fort grossissement (Figure 31) montre alors très clairement le support carboné constitués de grains de carbone d'environ 50 nm de diamètre et sur lequel sont déposées les nanoparticules de Pt (petits points clairs). Sur le cliché ci-après, le catalyseur repose uniformément sur les grains de carbone. Ces images ne permettent pas la détermination avec précision la taille des nanoparticules qui est proche de la résolution du MEB mais peuvent donner des indications sur un éventuel grossissement (des observations au MET sont nécessaires pour déterminer précisément la taille des nanoparticules).

Des détecteurs annulaires ont récemment été introduits en-dessous des échantillons des MEB FEG, afin de pouvoir observer les électrons transmis [114]. Bien que possédant une résolution plus faible que les microscopes électroniques à transmission (MET) conventionnels, la faible tension appliquée

rend cette technique adéquate pour l'observation de coupes transversales d'AME sans risquer de les endommager.

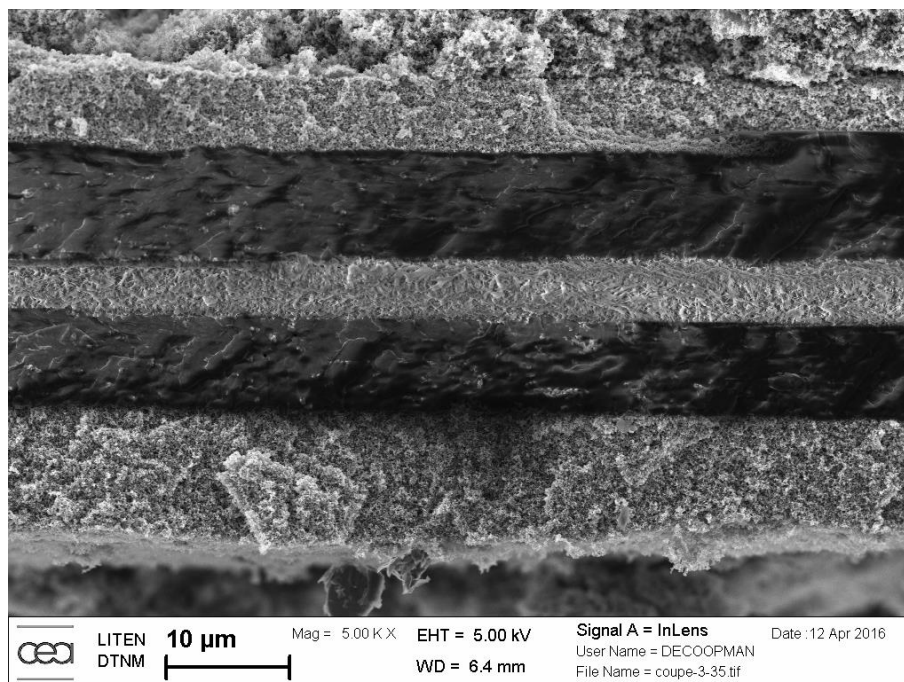


Figure 30. Observation à faible grossissement d'un AME vu en coupe préparé par cryofracture

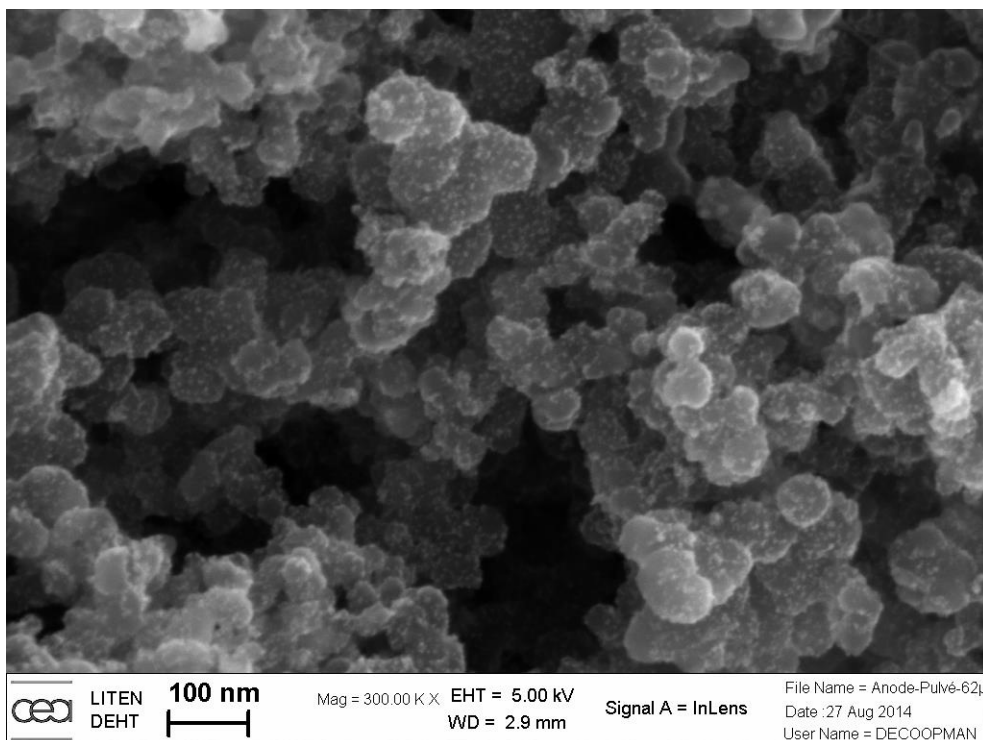


Figure 31. Observation à fort grossissement d'une anode préparée par cryo-fracture

Le MEB donne une première information sur la dégradation de la membrane et/ou des couches actives. Pour obtenir des renseignements plus précis sur la dégradation du catalyseur et l'évolution de la couche active, il est nécessaire d'observer les échantillons à une échelle plus petite avec le microscope électronique à transmission (MET).

Le MET permet de rendre compte de la croissance du catalyseur (changement de taille et de forme), de sa dispersion sur la structure carbonée et de l'évolution de la morphologie de la couche active. L'AME a été analysé au CEA avec un MET FEI Tecnai Osiris.

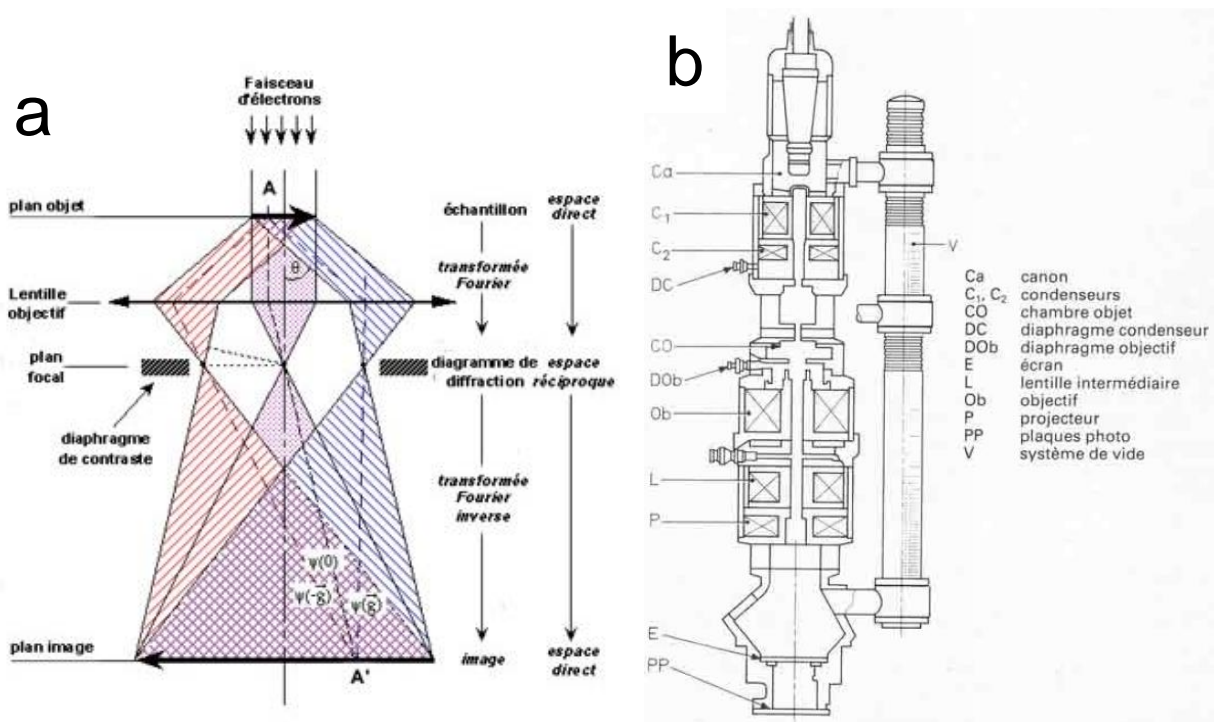


Figure 32. Schéma [115] du chemin optique emprunté par le faisceau d'électrons dans le MET (a) et Schéma [116] en coupe d'un microscope en transmission (b)

La description de cet outil est analogue au MEB (Figure 32-b). Le potentiel appliqué sur la pointe de monocristal de tungstène est néanmoins plus élevé (100-400 kV) [116]. L'image d'électrons, résultant du contraste masse/épaisseur, est agrandie au moyen de lentilles électromagnétiques suivant des principes similaires à la microscope optique (Figure 32-a). Le MET peut être utilisé en mode image ou en mode diffraction. On obtient ainsi une image en fond clair ou en fond noir selon l'observation du faisceau d'électrons ou diffractés. La figure de diffraction renseigne notamment sur la structure cristallographique.

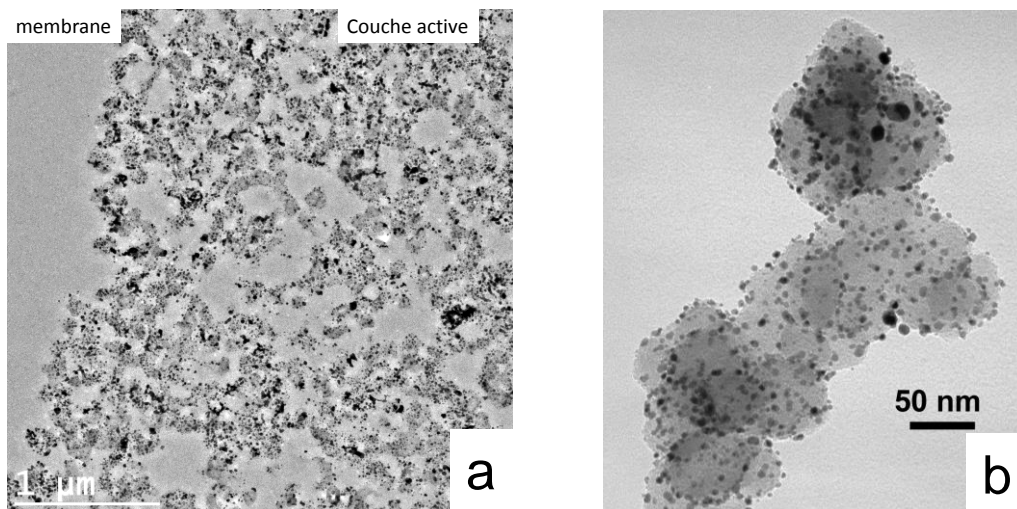


Figure 33. Observation par MET d'une cathode à faible grossissement et d'un grain de carbone supportant des nanoparticules de platine

L'échantillon doit être de faible épaisseur (inférieurs à quelques centaines de nanomètres) afin d'être observé au MET. Pour observer des AME, une fois l'échantillon d'intérêt enrobé dans une matrice polymère, cet échantillon est découpé par ultramicrotomie pour en faire une lame mince.

Le cliché ci-avant montre un exemple d'AME observé au MET (Figure 33-a). Le catalyseur en noir, repose sur les grains de carbone apparaissant en gris clair. Un grain de carbone est représenté à fort grossissement sur la Figure 33-b.

3. Méthodes analytiques

Pendant le fonctionnement de la pile à combustible, des mesures par chromatographie se sont avérées nécessaires pour déterminer la nature des composés gazeux et ioniques émis.

a. Chromatographie en phase gazeuse

Des mesures ont été réalisées avec un microchromatographe en phase gazeuse (Agilent 3000) afin d'évaluer la nature et la quantité des gaz rejetés à l'anode et à la cathode. La prise de mesure s'effectue en prélevant une partie des gaz en faible surpression émis par la pile à combustible, le reste étant dirigé vers l'évent. Le gaz devant être sec, le prélèvement s'effectue en sortie de condenseur. Le volume de gaz à analyser est transporté par un mélange argon-hélium. Le temps de rétention dans la colonne dépend de la colonne utilisée. Une colonne (« MolSieve 5A PLOT ») est dédiée à la mesure de monoxyde de carbone tandis qu'une autre sert à la détection du dioxyde de carbone (« Alumina PLOT »).

b. Chromatographie ionique

La chromatographie ionique a été utilisée afin de déterminer et quantifier la présence des ions dissous dans l'eau rejetée par la pile. L'échantillon à analyser est introduit en tête de colonne et se déplace le long de la colonne, selon l'affinité des ions avec la résine qui la compose. Le temps de rétention est propre à chaque ion. En sortie de colonne, une mesure de conductivité permet de déterminer la concentration de l'ion en solution, grâce à un étalonnage préalablement établi. Un exemple de chromatogramme est présenté sur la Figure 34. Une attention particulière sera portée aux ions fluorures, caractéristiques de la dégradation du polymère à conduction protonique.

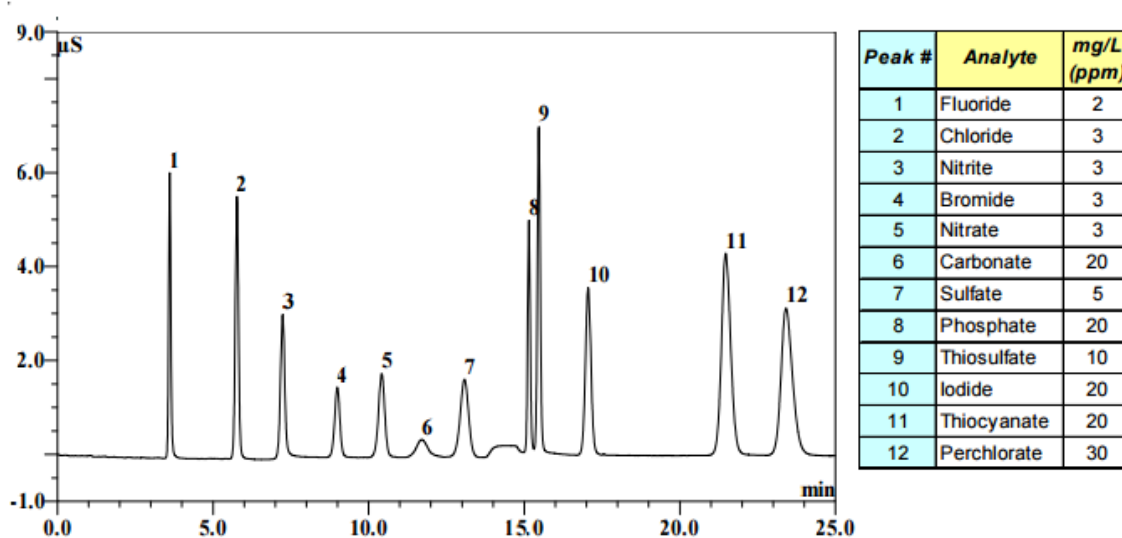


Figure 34. Exemple de chromatogramme obtenu par chromatographie ionique et description des pics associés

Chapitre 3 – Contamination anodique au monoxyde de carbone induit par la dégradation du carbone

A. Introduction

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont notamment issus sur des essais de durabilité effectués sur le stack ID26, opéré sur un système Michelin. Les tests menés sur ce stack ont porté à la fois sur la problématique de corrosion du carbone à l'anode et également la pénurie en air périodique. Après environ 4000 h de fonctionnement, des observations par microscopie électronique ont révélé d'importantes dégradations à l'anode. Les problématiques rapportées dans ce manuscrit cherchent notamment à comprendre l'origine de l'altération de la couche active anodique.

D'une manière générale, les stratégies d'arrêt et démarrage peuvent influencer la durabilité de la pile à combustible. Ainsi, des essais de durabilité ayant pour objectif d'étudier la stratégie d'arrêt en application automobile ont été effectués avec le stack ID26 sur un banc d'essai conçu par Michelin. Ce stack regroupe 16 cellules séparées par des plaques bipolaires métalliques. Ce stack est constitué de plusieurs lots d'AME différents. Les cellules 3 à 6, 9 et 10 (CVM 2, 3 et 5) sont des AME conçus au CEA tandis que les autres sont des AME commerciaux. Le stack fonctionne en cyclage, consistant à le laisser en régime stationnaire pendant trente minutes à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ puis à le laisser à l'arrêt pendant trente minutes. De l'hydrogène pur, produit *in situ* par un électrolyseur PEM, est fourni à l'anode et est recirculé à l'aide d'une pompe de recirculation tandis que de l'air ambiant filtré est apporté à la cathode. Les gaz réactifs sont introduits avec une stoechiométrie égale à 2. L'humidité relative de l'hydrogène et de l'air est de 70 %. La pression est fixée à 2 bars absolus pour chaque compartiment et la température du stack en fonctionnement est fixée à 70 °C. Lors de l'arrêt, celle-ci diminue progressivement vers la température ambiante avant que le stack redémarre pour un nouveau cycle.

La Figure 35 montre les performances de 8 CVM, rapportant la tension de 2 cellules adjacentes. Chaque point sur le graphique correspond aux performances enregistrées à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ quatre minutes après le démarrage du stack, une fois les conditions de fonctionnement nominales obtenues. Jusque 1620 h, l'arrêt consiste à introduire de l'air à l'anode, après en avoir retiré l'hydrogène. Entre 1620 et 1730 h, l'anode reste sous hydrogène pendant l'arrêt.

Enfin, au-delà de 1730 h, la stratégie d'arrêt initiale a été reprise. Ces essais montrent que lorsque l'anode reste sous hydrogène pendant l'arrêt, les performances diminuent de façon exponentielle jusqu'à l'obtention d'un asymptote horizontale. Par contre, cette baisse de performances est réversible car en reprenant la première stratégie d'arrêt, les performances sont récupérées. Il est toutefois nécessaire de noter que l'on ne retrouve pas exactement les performances de 1620 h ; ceci peut être dû au taux de dégradation caractéristique des dégradations irréversibles.

En conclusion, ces tests montrent que l'atmosphère dans lequel baigne l'anode pendant la phase d'arrêt a une influence sur les performances de la pile. En particulier, l'apport d'air permet de régénérer l'anode. La présence de monoxyde de carbone est une hypothèse pouvant expliquer de tels résultats. Des caractérisations supplémentaires sont ainsi nécessaires pour confirmer sa présence. Le paragraphe suivant décrit la mise en évidence de CO à l'anode.

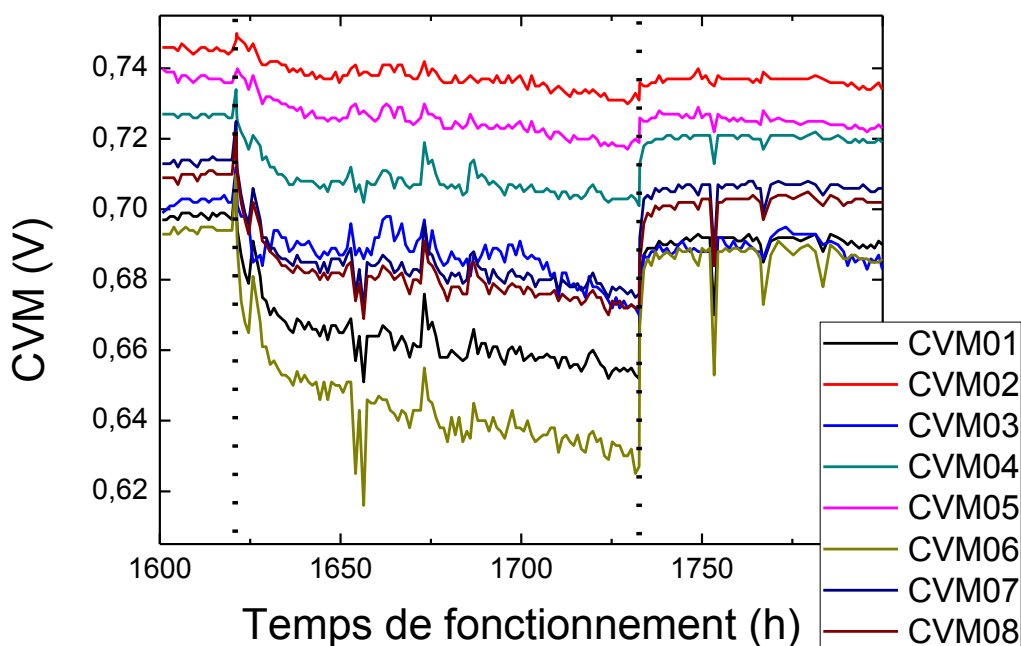


Figure 35. Impact de la stratégie d'arrêt sur les performances en cyclage avec le stack ID26. Observation d'une dégradation de performances réversible lorsque le stack est maintenu sous hydrogène pendant l'arrêt.

B. Mise en évidence de CO à l'anode

1. Protocole de mesure

Pour pouvoir observer et quantifier la contamination du catalyseur par le monoxyde de carbone, une procédure doit être rigoureusement suivie. La voltampérométrie cyclique à l'anode consiste à effectuer un balayage en potentiel à l'anode. Cette dernière est traversée par un flux d'azote tandis que la cathode est balayée par l'hydrogène. Pour limiter les risques, les bancs d'essai ne permettent généralement pas d'invertir l'air et l'hydrogène aux entrées d'un stack. Ainsi, pour contourner ce problème, quatre vannes manuelles ont été introduites aux entrées et aux sorties de la pile à combustible. Ensuite, l'azote doit être apporté en prenant soin de ne pas introduire d'air lors du branchement, sous peine d'oxyder le CO potentiellement présent. Le schéma de la Figure 36 résume les différentes étapes suivies pour effectuer la mesure.

Les conditions opératoires sont celles de la voltampérométrie cyclique, décrite dans le second chapitre; seule la vitesse de balayage de potentiel a été rehaussée à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'étape (a) montre les gaz en présence à l'extinction de la pile. Une fois les vannes fermées (b), un équilibre chimique va alors se former entre l'anode et la cathode (c). L'oxygène sera alors consommé, laissant un mélange hydrogène/azote de part et d'autre de la membrane. La mesure de la tension de cellule avoisine 30 mV, signifiant que le milieu est principalement constitué d'hydrogène. Cette mesure est obtenue en faisant circuler de l'hydrogène à la cathode (d) avant d'introduire de l'azote à l'anode (e).

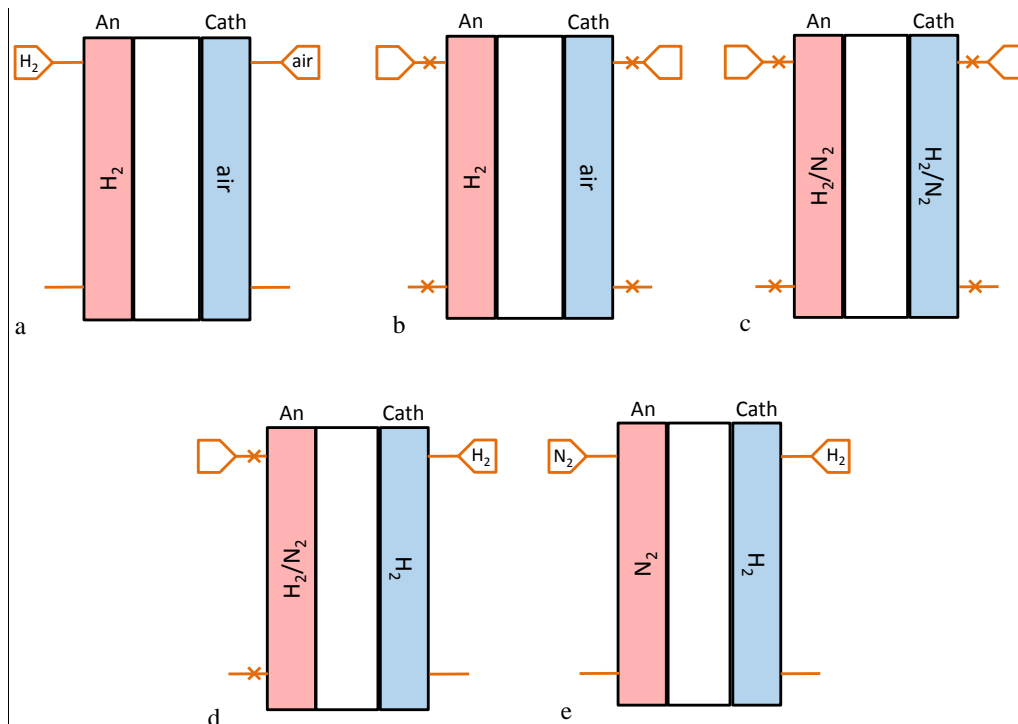


Figure 36. Protocole de mise en œuvre des gaz lors de la mesure par voltampérométrie cyclique. Positionnement des vannes en fonctionnement (a), fermeture des vannes à l'arrêt (b), équilibre chimique entre l'anode et la cathode lors de l'arrêt (c), introduction d'hydrogène à la cathode (d), introduction d'azote à l'anode (e)

2. Description du voltampérogramme

En suivant cette procédure, des mesures par voltampérométrie cyclique ont été réalisées sur une anode du stack ID26. La Figure 37 représente le voltampérogramme obtenu à l'anode après cyclage.

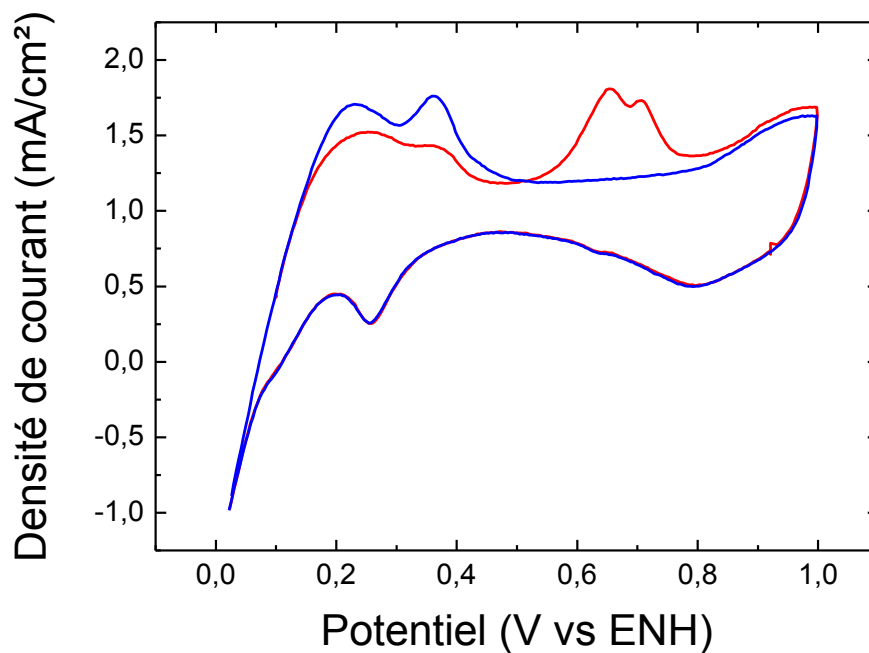
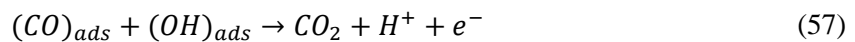


Figure 37. Exemple de voltampérométrie cyclique réalisé à l'anode de la cellule 7 après cyclage sur le stack ID26 (1^{er} cycle : trait rouge ; 2^{ème} cycle : trait bleu)

Deux pics sont observés autour de 0,65 V. La nature de cette espèce reste incertaine, mais il demeure cependant très probable qu'il s'agisse de monoxyde de carbone. D'une part le potentiel auquel apparaissent ces pics est typiquement celui rapporté dans la littérature [117]. D'autre part, le graphique montre que ce pic n'est présent qu'au 1^{er} cycle (rouge) et disparaît au cycle suivant (bleu). Cela signifie que l'espèce présente a été oxydée et évacuée de l'anode. De plus, la surface sous le pic de désorption de l'hydrogène est petite lors du 1^{er} balayage de potentiel mais augmente au cycle suivant, montrant que la surface occupée par le contaminant a été libérée par la réaction d'oxydation. La baisse de performances peut donc être attribuée à la présence de monoxyde de carbone qui s'adsorbe préférentiellement sur le platine et bloque alors l'accès à l'hydrogène.

La réaction d'oxydation du monoxyde de carbone est la suivante [33]–[35] :



L'hypothèse de la présence d'hydroquinones a été avancée pour expliquer la présence d'un deuxième pic. Le couple quinone/hydroquinone constitue des espèces électro-actives apparaissant vers 0,55-0,6 V [38], [43], [44], [46], [118]–[121] (plus amplement décrit dans le paragraphe D.2.a). Cependant, les pics d'oxydation et de réduction devraient être présents aussi lors du deuxième balayage en potentiel. Une autre hypothèse avancée est l'existence de nanoparticules ayant deux structures différentes, pour lesquelles l'énergie nécessaire pour les oxyder est différente [117], [122]–[125]. Ceci est corroboré notamment par les observations réalisées en microscopie électronique (Figure 38). En effet, il a été observé la présence de nanoparticules de platine de 18 nm, révélant une évolution importante du catalyseur. Il peut ainsi être supposé une réactivité différente de ce catalyseur par rapport aux nanoparticules originelles.

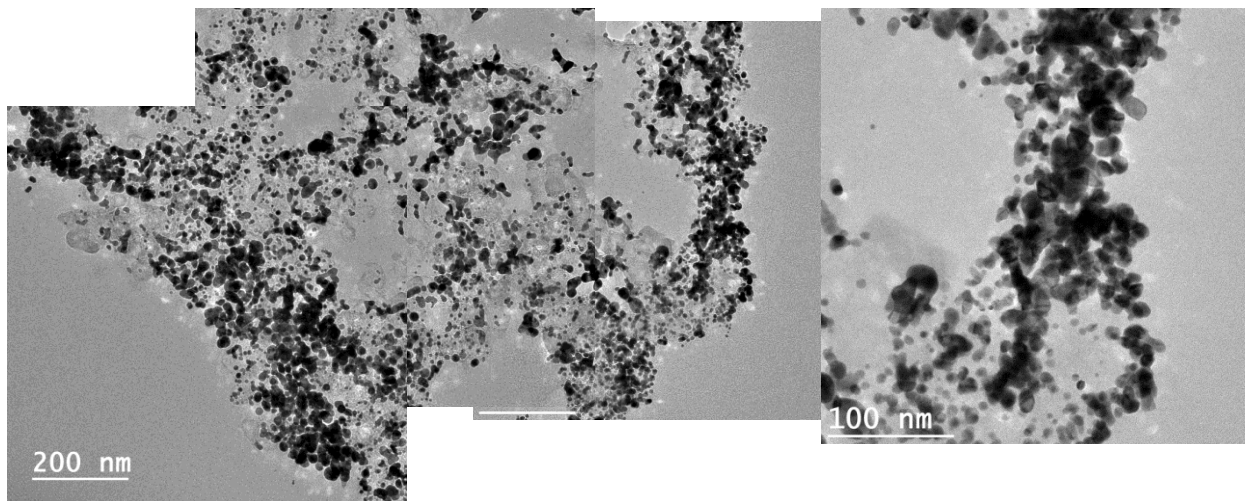


Figure 38. Microscopie électronique à transmission à l'anode de la cellule 4 de l'ID26 montrant la croissance du platine

Comme pour l'hydrogène, l'intégration du pic caractéristique de l'oxydation du monoxyde de carbone permet de remonter à la charge q_{CO} associée à l'adsorption du CO, qui s'effectue de façon linéaire ou pontée [126]. La surface de catalyseur contaminée par le monoxyde de carbone S_{CO} est calculée en divisant par la coulométrie du monoxyde de carbone, égale à $420 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ [117] :

$$S_{CO} = \frac{q_{CO}}{420 \cdot 10^{-6}} \quad (58)$$

Suivant le même principe, le CO stripping [117] consiste à mesurer la surface active développée par le platine en le recouvrant volontairement de monoxyde de carbone.

Il est donc possible de mesurer la couverture du catalyseur par le monoxyde de carbone θ_{CO} par la relation suivante :

$$\theta_{CO} = \frac{S_{CO}}{ECSA} \quad (59)$$

Parce que le courant est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel, pour pouvoir intégrer le pic facilement et diminuer les incertitudes de mesure, en monocellule, la vitesse de balayage de potentiel a été fixée à 100 mV/s. La cinétique de contamination sera discutée dans la suite du manuscrit.

3. Quantification de l'empoisonnement au CO

Ce même protocole a été utilisé pour apprécier la cinétique de contamination de l'anode sur une monocellule de 25 cm² montée sur le banc POLIMPAC au CEA. L'étude de la contamination est effectuée en laissant la pile fonctionner en régime stationnaire pendant des durées variables. Le démarrage et l'arrêt sont effectués pour garantir l'absence de dégradation du carbone. L'hydrogène utilisé est pur et circule en flux continu. L'humidité est fixée à 70 % à l'anode et à la cathode. La stœchiométrie est égale à 2 pour chaque électrode et la pression est de 1,4 bara. La pile à combustible fonctionne à 70 °C. Ces paramètres constituent le fonctionnement nominal de la pile. Le graphique de la Figure 39 montre l'évolution de la contamination suivant le temps de fonctionnement. La contamination augmente fortement les premières heures puis se stabilise à environ 3,5 % après une cinquantaine d'heures. Cette contamination peut aisément être modélisée par une loi exponentielle du 1^{er} ordre.

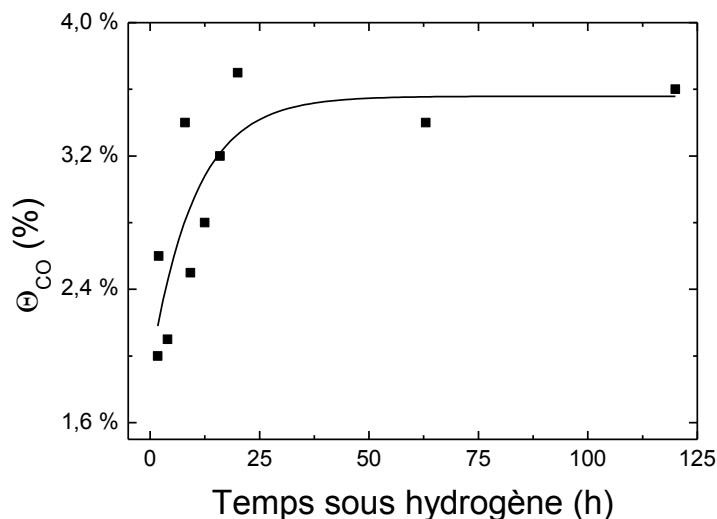


Figure 39. Evolution temporelle de la contamination au CO en régime stationnaire sur monocellule

Ces résultats permettent de déduire que la contamination au monoxyde de carbone apparaît avec de l'hydrogène pur et en régime stationnaire. Les cycles d'arrêt-démarrage effectués en stack ne sont donc pas responsables de l'empoisonnement du catalyseur par le CO.

4. Conclusions

Les mesures par voltampérométrie cyclique ont révélé la présence de monoxyde de carbone à l'anode, en régime stationnaire avec de l'hydrogène pur. Même si ces teneurs sont faibles, celles-ci ont un impact notable sur les performances de la pile à combustible. En effet, le monoxyde de carbone s'adsorbe sur le platine et gêne l'activité catalytique à l'anode. Outre la cause de l'empoisonnement, son impact sur les performances est néfaste et encourage à s'intéresser à cette problématique, d'autant plus si le chargement en platine continue de diminuer, car l'impact du monoxyde de carbone sera d'autant plus marqué.

Par ailleurs, il s'avère que la perte de performance est réversible. Cependant, si la provenance du CO n'est pas extérieure à la pile à combustible, cela signifie qu'il existe une dégradation du carbone, à l'origine cette fois-ci de dégradations irréversibles.

Dans ce chapitre, il sera tout d'abord étudié la source du monoxyde de carbone. Puis, des éléments seront apportés pour expliquer le mécanisme régissant la contamination de l'anode. L'impact de la contamination sur les performances sera ensuite montré et conduira à des propositions de solutions à la fois à l'échelle « matériau » et à l'échelle « système ».

C. Recherche de la source de la contamination

Le monoxyde de carbone s'adsorbant sur le platine peut provenir soit d'une source externe à la cellule, soit provenir de la dégradation du carbone au sein de la cellule. Ce paragraphe résume les cas de figures envisagés pour expliquer l'origine de la contamination.

1. Recherche de causes externes

a. Pureté de l'hydrogène

La pureté de l'hydrogène constitue la première hypothèse formulée pour expliquer la présence de CO à l'anode. L'hydrogène utilisé lors des essais en stack à Michelin Recherche et Technique (MRT) est produit par électrolyse PEM. Il ne doit donc pas contenir de monoxyde de carbone. Une analyse de l'hydrogène en sortie électrolyseur rapporte que la teneur en CO se situe en-dessous du seuil de sensibilité, fixé à 0,1 ppm (Figure 40).

Au CEA, l'hydrogène utilisé est le plus pur proposé dans le commerce (BIP Plus fourni par Air Products®). Le fournisseur nous indique que la teneur maximale en CO+CO₂ est inférieure à 50 ppb. Pour vérifier que le CO contenu dans l'hydrogène n'est pas responsable de la pollution anodique, la contamination a été étudiée en laissant la pile fermée. Une mesure par voltampérométrie cyclique est réalisée en début d'essai, nettoyant ainsi le catalyseur. Les quatre vannes manuelles qui ont été disposées à l'entrée et à la sortie de l'air et de l'hydrogène sont fermées. Un équilibre chimique s'effectue alors entre l'anode (initialement sous azote) et la cathode (initialement sous hydrogène). Après avoir laissé la pile 72 h à température ambiante, une nouvelle mesure par voltampérométrie cyclique est effectuée, révélant un taux de contamination de l'ordre de 8,2 %.

RAPPORT D'ANALYSE RA_LS_13010
 Client 10660606 / 22.01.13

Résultats d'analyse

N° d'emballage : A064F56
 Type d'emballage : 10 Litres, aluminium
 Raccord de l'emballage : W21.8 x 1/8" gauche
 Pression de l'emballage : 15 bars
 Condition, procès : En fonction
 Emplacement : Sortie électrolyseur
 Date : 21 janv. 13
 Prélevé par : Michel Yerly

	Méthodes	Seuil de détection	Spécification	Résultats	Incertitudes d'analyses relatives*
O2	MA107	1.0 ppm v/v		< 1 ppm v/v	-
N2	MA026	0.1 ppm v/v		1.6 ppm v/v	± 10% rel.
CO	MA010	0.1 ppm v/v		< 0.1 ppm v/v	-
CO2	MA009	0.1 ppm v/v		< 0.1 ppm v/v	-
CH4	MA010	0.1 ppm v/v		< 0.1 ppm v/v	-
THC (éq. C3H8 hors CH4)	MA010	0.1 ppm v/v		< 0.1 ppm v/v	-
H2O	MA019	1.0 ppm v/v		15 ppm v/v	± 10% rel.

* L'incertitude élargie est basée sur l'incertitude type multipliée par un facteur d'élargissement $k = 2$, pour un niveau de confiance d'environ 95%.

Figure 40. Résultat de l'analyse de l'hydrogène produit par l'électrolyseur PEM de Michelin

La démonstration qui suit donne une estimation de la contamination liée à 50 ppb de CO. Les hypothèses sont les suivantes :

- La teneur en CO est égale à 50 ppb
- L'adsorption du CO sur le catalyseur est totale
- Le monoxyde de carbone est considéré comme un gaz parfait
- Les nanoparticules de Pt sont de forme sphérique et de rayon 2 nm (R_{Pt-np}) [48]
- On ne prend pas en compte les différentes cristallinités du platine, ni les sites d'adsorption préférentiels

Conditions expérimentales

- Volume du compartiment anodique de la pile à combustible (V_{H_2}) : 4,3 mL
- Pression totale (P) : 1,1 bar
- Température (T) : 300 K
- Chargement en platine à l'anode (L) : 0,1 mg.cm⁻²
- Surface monocellule (S^{geom}) : 25 cm²

Données issues de la littérature :

- Densité du platine ($\rho_{Pt-bulk}$) : 21,4 g.cm⁻³ [127]
- Rayon platine atomique (R_{Pt-at}) : 0,138 nm

Le volume de monoxyde de carbone introduit dans la monocellule, en tenant compte des hypothèses est :

$$V_{CO} = 50 \cdot 10^{-9} \times V_{H_2} = 50 \cdot 10^{-9} \times 4,3 \cdot 10^{-6} = 2,15 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3 \quad (60)$$

Le nombre de moles de CO est donc obtenu en divisant par le volume molaire, qui dans ces conditions est défini comme suit :

$$V_m = \frac{R \cdot T}{P} = 2,27 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (61)$$

$$n_{CO} = \frac{V_{CO}}{V_m} = 9,48.10^{-12} \text{ mol} \quad (62)$$

D'où le nombre de molécules de monoxyde de carbone :

$$N_{CO} = n_{CO} \times N_A = 5,71.10^{12} \quad (63)$$

La masse de platine présente à l'anode est obtenue en multipliant la surface par le chargement surfacique en catalyseur :

$$m_{Pt} = L \times S^{geom} = 2,5.10^{-3} \text{ g} \quad (64)$$

En considérant le platine comme massif, cela représente le volume suivant :

$$V_{Pt-bulk} = \frac{m_{Pt}}{\rho_{Pt-bulk}} = 1,17.10^{-10} \text{ m}^3 \quad (65)$$

Le volume et la surface d'une nanoparticule sont calculés ci-dessous, en considérant des nanoparticules de 4 nm :

$$V_{Pt-np} = \frac{4}{3}\pi R_{Pt-np}^3 = 3,35.10^{-26} \text{ m}^3 \quad (66)$$

$$S_{Pt-np} = 4\pi R_{Pt-np}^2 = 5,03.10^{-17} \text{ m}^2 \quad (67)$$

Il est donc possible de déterminer le nombre de nanoparticules présentes à l'anode comme suit :

$$N_{Pt-np} = \frac{V_{Pt-bulk}}{V_{Pt-np}} = 3,49.10^{15} \quad (68)$$

Chaque nanoparticule de platine est constituée d'atomes de platine à sa surface, dont leur aire est calculée ci-dessous :

$$S_{Pt-at}^{disque} = \pi R_{Pt-at}^2 = 5,98.10^{-20} \text{ cm}^2 \quad (69)$$

Le nombre d'atomes de platine à la surface d'une nanoparticule de platine est donc :

$$N_{Pt-at,np}^{surf} = \frac{S_{Pt-np}}{S_{Pt-at}^{disque}} = 840 \quad (70)$$

Le nombre d'atomes de platine de surface est donc

$$N_{Pt-at,tot}^{surf} = N_{Pt-at,np}^{surf} * N_{Pt-np} = 2,93.10^{18} \quad (71)$$

Or, le monoxyde de carbone s'adsorbe sur deux atomes de platine adjacents, le nombre de paires de platine pouvant être contaminées est donc :

$$N_{Pt-at,cont} = \frac{N_{Pt-at,tot}^{surf}}{2} = 1,46.10^{18} \quad (72)$$

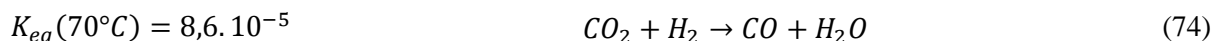
La surface de platine pouvant être contaminée par le CO est la suivante :

$$\Theta = \frac{N_{CO}}{N_{Pt-at,cont}} = 3,9.10^{-4} \% \quad (73)$$

Compte-tenu de ces résultats, bien que la teneur en CO de l'hydrogène puisse avoir une contribution dans la contamination observée, celle-ci est négligeable face à la contamination mesurée au cours de ces essais.

b. Pureté de l'air

Une contamination à partir de l'air utilisé a également été envisagée. En régime stationnaire, la corrosion du carbone survient à la cathode générant du dioxyde de carbone, s'ajoutant au CO₂ présent dans l'air ambiant (environ 400 ppm). Une hypothèse consiste à envisager la réaction de gaz à l'eau inverse (74) exprimée ci-dessous [128] :



Sous l'effet d'un gradient de concentration, le CO₂ présent à la cathode diffuse vers l'anode à travers la membrane, où il est réduit par l'hydrogène. Pour vérifier cette hypothèse, l'air ambiant a été remplacé par de l'air pur (air zéro d'Air Products®). Les résultats de contamination ont montré que le taux de couverture en monoxyde de carbone à l'anode est effectivement plus bas, permettant de valider cette hypothèse (Figure 41). La couverture en CO se stabilise entre 2 et 2,5 % en présence d'air pur, alors qu'elle se situe à environ 3,5 % avec l'air ambiant. Cependant, cette source ne semble pas être la seule car la contamination reste bien présente.

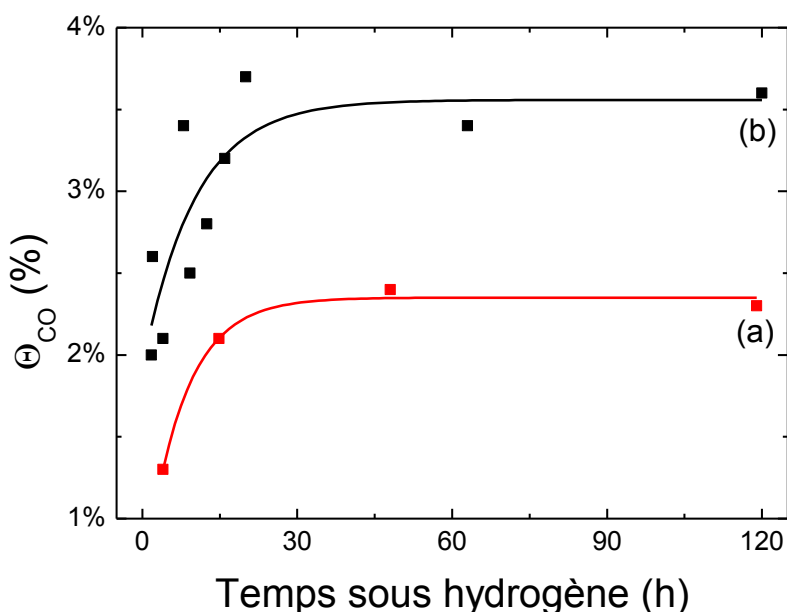


Figure 41. Rôle de la pureté de l'air dans la contamination au CO. Mise en évidence sur monocellule de la réaction de gaz à l'eau inverse, (a) Air Zéro (b) Air 400 ppm CO₂

De nombreuses études avaient déjà permis de mettre en évidence la réaction de gaz à l'eau inverse, dans le cadre de l'utilisation d'hydrogène reformé [129]–[134]. La réaction du gaz à l'eau inverse est néanmoins favorisée à hautes températures et le platine n'est pas réputé être le catalyseur adéquat pour l'effectuer [130].

La pureté de l'air et de l'hydrogène peuvent contribuer à la contamination du catalyseur. Cependant, les résultats semblent montrer une source de dégradation au sein-même de la pile à combustible.

2. Dégradation chimique du carbone

a. Observation de la zone d'homogénéisation

Si le carbone présent dans la couche active se dégrade, cela doit être aisément vérifiable par microscopie électronique à balayage. De telles observations ont été entreprises sur les zones d'homogénéisations à l'anode du stack ID26. Ces zones d'homogénéisation sont parfois conçues sur les cellules de pile à combustible pour permettre une meilleure répartition des gaz au sein des canaux [135]. L'encre catalytique est déposée sur l'ensemble de la surface de la cellule, mais des renforts sont accolés à la membrane dans ces zones afin d'empêcher toute réaction électrochimique.

Les clichés de la Figure 42 montrent qu'à l'entrée H_2 , la couche active a presque totalement disparu, alors qu'elle est davantage présente en sortie. Il est peu vraisemblable que la couche active ait été déposée de cette façon lors de sa conception. Or, comme cette zone n'a pas été le siège de réactions électrochimiques, une dégradation du carbone semble s'être déroulée et a été davantage présente à l'entrée H_2 .

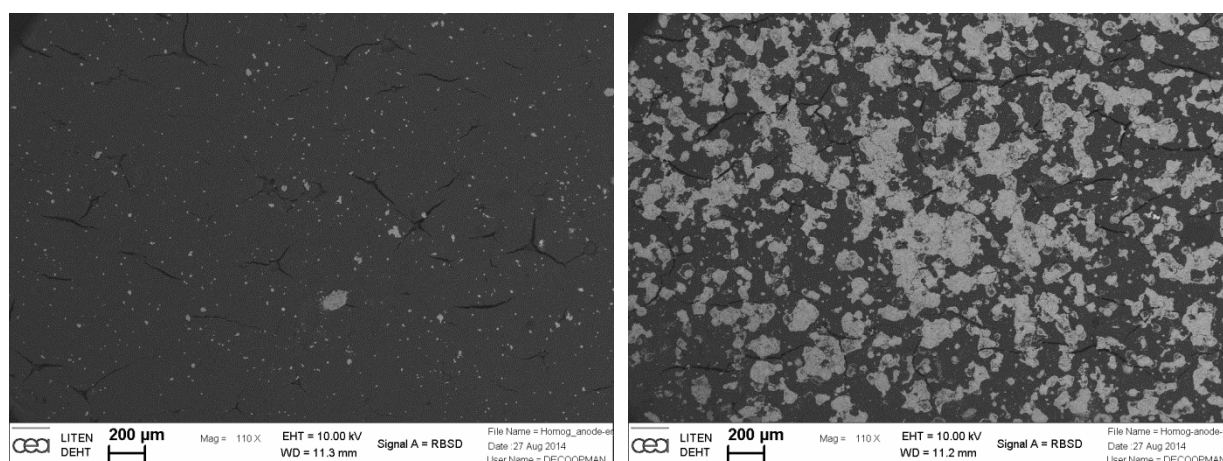


Figure 42. Observations par microscopie électronique, avec un détecteur RBSD, en vue de dessus, de la couche active anodique en entrée H_2 (gauche) et sortie H_2 (droite) de la cellule 4 de l'ID26. La couche active ressort en gris clair et le microporeux en gris foncé.

b. Modification de la formulation de la couche active anodique

Pour vérifier que le monoxyde de carbone est issu de la dégradation du carbone, une anode avec du noir de platine a été préparée. La conception d'une anode de noir de platine faiblement chargée et homogène s'avère être délicate. Pour cette raison, le chargement de l'électrode est plus élevé ($0,6 \text{ mg.cm}^{-2}$) que les autres anodes utilisées dans le cadre de cette thèse. L'électrode anodique ne contient donc pas de carbone, autrement que dans les couches de diffusion. Le graphique de la Figure 43 montre que la contamination est moins élevée (b) que pour une anode standard (a). Le monoxyde de carbone détecté avec cet AME peut provenir :

- De la réaction de gaz à l'eau inverse, comme démontrée dans un paragraphe précédent
- De la corrosion du carbone du microporeux (MPL) en contact avec le noir de platine.

Ainsi, ce test semble montrer que le carbone de la couche active se dégrade et engendre une contamination au CO.

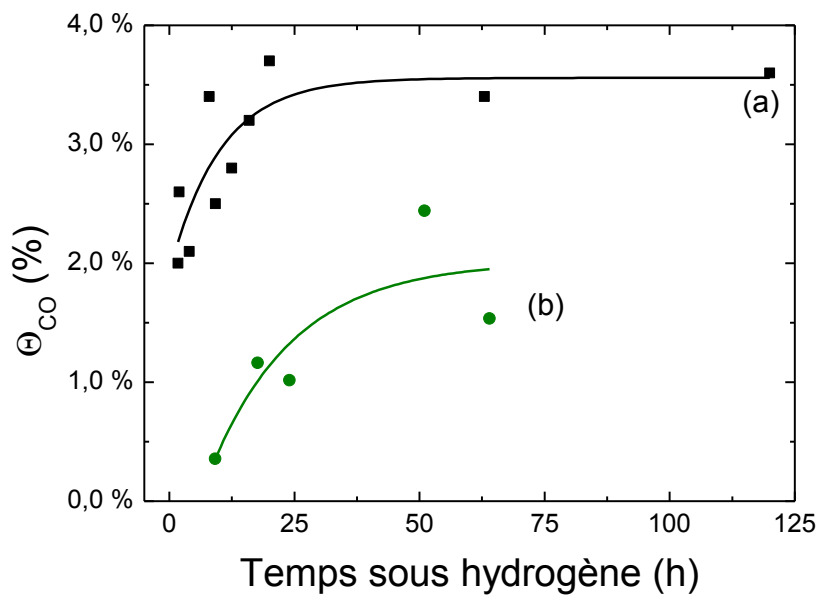


Figure 43. Contamination d'une anode de noir de platine (b) en régime stationnaire par rapport à une anode standard (a). Mise en évidence de la corrosion du carbone anodique sur monocellule.

c. Maintien de la cellule sous hydrogène

Les précédents résultats ont montré une dégradation du carbone à l'anode n'ayant pas d'origine électrochimique. Les investigations ont été poursuivies en introduisant un flux d'hydrogène de 50mL/min à l'anode et à la cathode d'une pile à l'arrêt, avec une humidité relative de 70 %. Une voltampérométrie cyclique est initialement effectuée pour nettoyer le catalyseur. L'intérêt de ces essais est de retirer toute forme d'oxyde au sein de la pile à combustible. Étonnamment, dans ces conditions un pic de monoxyde de carbone à 0,6 V a à nouveau été mesuré.

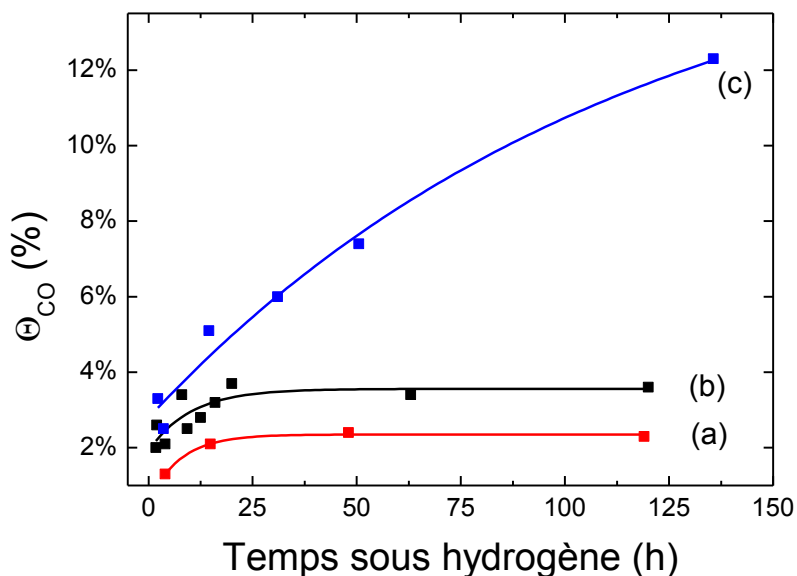


Figure 44. Evolution temporelle de la contamination au CO sur monocellule en régime stationnaire avec de l'air réseau (b), de l'air pur (a) ; contamination en laissant la pile à combustible à l'arrêt sous flux d'hydrogène (c)

La Figure 44 montre que la contamination par le monoxyde de carbone est toujours présente, avec la même dynamique mais nettement plus prononcée. La fraction de la surface active couverte de monoxyde de carbone atteint plus de 12 % après 125 h sous hydrogène. La contamination moindre observée en fonctionnement peut être expliquée d'une part par la polarisation de l'anode, pouvant être suffisamment élevée pour décontaminer partiellement le monoxyde de carbone [136], [137]. D'autre part, la perméation de l'oxygène de la cathode peut expliquer l'oxydation du CO [138]. Le paragraphe F.2 suivant établira plus longuement l'intérêt de l'ajout d'air lors de la contamination au CO.

Les résultats obtenus dans le cadre de ces essais ont permis également d'éliminer une autre hypothèse sur la provenance du monoxyde de carbone. Comme la corrosion du carbone dans un environnement réducteur est difficilement concevable, il est plausible que des oxydes de surface soient formés en régime stationnaire, et qu'il soient ensuite réduits par l'hydrogène lors de l'arrêt, entraînant la formation de monoxyde de carbone. Cependant, les essais à l'arrêt sous hydrogène ont été réalisés de façon successive. En conséquence, l'anode est restée maintenue dans un milieu réducteur, où l'oxydation du carbone n'est pas possible.

Etant donné que la contamination au CO émane de la dégradation du carbone, il est nécessaire de savoir s'il s'agit du carbone de la GDL ou celui de la couche active. La piste de la dégradation des couches de diffusion n'a pas été retenue. Pour apporter une meilleure conductivité le carbone constituant la couche microporeuse est généralement davantage graphitisé que celui de la couche active, le rendant plus résistant à la corrosion [21]. Ainsi, si la corrosion du carbone devait se produire au sein de la pile, elle serait prépondérante au sein de la couche active plutôt que dans la GDL. De plus, la corrosion du carbone étant catalysée par le platine [34], il est d'autant plus probable que le carbone se corrode préférentiellement dans la couche active.

d. Analyse des gaz par chromatographie

Des méthodes analytiques sont utilisées pour qualifier et quantifier la présence de composés. Ces méthodes ont été mises à profit pour éventuellement distinguer les produits de la corrosion. Des mesures de CO et CO₂ ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse en sortie anode et en sortie cathode lorsque la pile à combustible fonctionne en régime stationnaire. Etalonné avec des échantillons contenant 5, 100 et 300 ppm de CO₂, l'analyseur n'a pas détecté la présence de contaminants en sortie de bouteille (Tableau 4). Cependant, un pic de CO₂ de 3,6 ppm a été observé en sortie anode lorsque la pile à combustible fonctionne avec de l'air pur à 0,5 A.cm². Lorsque l'air pur est remplacé par de l'air ambiant (contenant 448,3±0,3 ppm de CO₂), la teneur en CO₂ en sortie anode s'élève à 14 ppm.

Tableau 4. Concentrations en CO₂ en sortie anode et cathode relevées par chromatographie en phase gazeuse

gaz anode	gaz cathode	anode		cathode	
		concentration (ppm)	incertitude (ppm)	concentration (ppm)	incertitude (ppm)
H ₂	air 0	3,6	0,3	3,8	0,7
H ₂	air	14	5	457	5

Ces mesures tendent donc à montrer l'ampleur de la perméation de CO₂ de la cathode vers l'anode. Même s'il existe tout de même 3,8 ppm de CO₂ en sortie cathode en utilisant de l'air zéro, il est peu vraisemblable que les 3,6 ppm mesurés en sortie anode dans les mêmes conditions soient entièrement imputables à la perméation du dioxyde de carbone. Ces mesures supposent donc la production d'oxydes de carbone à l'anode.

Il est nécessaire de noter que le monoxyde de carbone n'a pas été mesuré par le détecteur. Ceci peut être expliqué par le fait que le CO s'adsorbe sur le platine. Il peut ensuite être oxydé si le potentiel anodique devient suffisamment élevé ou réagir avec l'oxygène, qui a traversé la membrane à l'instar du CO₂ [34]. Dans les deux cas, le produit de l'oxydation du monoxyde de carbone est le dioxyde de carbone [33]. La chromatographie en phase gazeuse permet donc de montrer indirectement la présence de monoxyde de carbone à l'anode [139].

e. Activation thermique de la dégradation

Après avoir mis en évidence la contamination en laissant la monocellule sous hydrogène, des essais ont été réalisés sur le stack ID39 chez Michelin, afin de corroborer les conclusions obtenues. Quelques différences distinguent néanmoins les deux essais. Au CEA, de l'hydrogène est injecté en flux continu dans la monocellule, alors que les essais menés à Michelin ont été réalisés en mode impasse, également à une pression de 1,1 bara. Dans ces conditions, l'hydrogène est saturé en vapeur d'eau. Par ailleurs, le nombre de cellules et la surface active sont différents. Les tests ont été effectués à température ambiante et à 50 °C. La Figure 45 montre l'impact de la température sur la présence de CO à l'anode. Il est tout d'abord intéressant de noter que les conclusions sont identiques à celles établies sur monocellule. La couverture du platine en monoxyde de carbone augmente fortement les premières heures puis se stabilise, jusqu'à l'obtention d'une asymptote horizontale. Ce graphique montre aussi que la contamination augmente avec la température. Le mécanisme à l'origine de la contamination au CO est alors thermiquement activé. Enfin, il est nécessaire de mentionner que le pourcentage de platine pollué est globalement plus élevé en stack qu'en monocellule. Alors qu'il est de 12 % sur une monocellule de 25 cm², il se situe à environ 30 % sur une cellule de 200 cm². En raison des tests de durabilité effectués sur ce stack, une croissance de la taille du catalyseur anodique est envisageable. En conséquence, la surface active de l'anode diminue, la rendant davantage sensible à la présence de monoxyde de carbone.

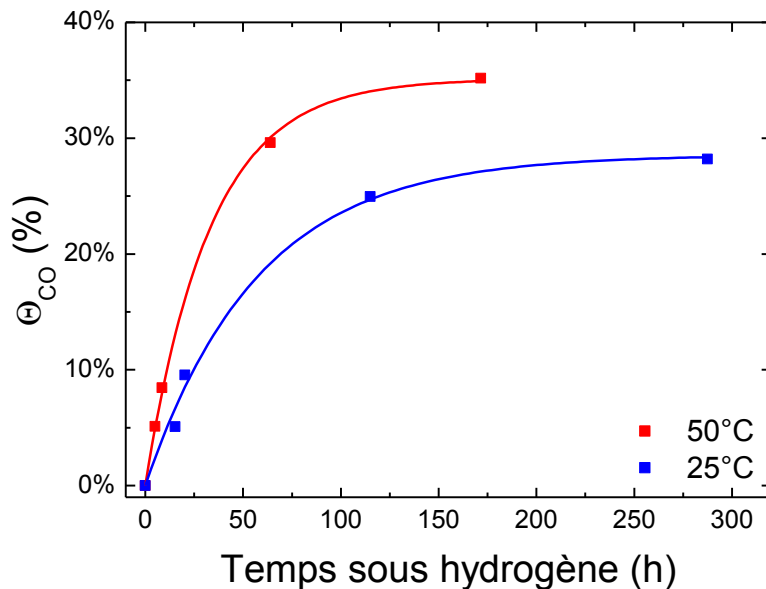


Figure 45. Impact de la température sur la contamination au CO en stack (contamination à l'arrêt sous hydrogène)

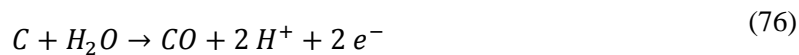
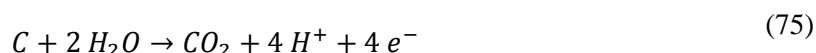
3. Conclusions

La présence de monoxyde de carbone a été mise en évidence à l'anode au moyen d'un protocole de mesure adapté. Des essais caractéristiques ont été réalisés pour mettre hors de cause le système et les stratégies de fonctionnement Michelin. Il s'avère en effet que la contamination apparaît sous hydrogène humide. La pureté de l'hydrogène peut contribuer mais dans une moindre mesure. La présence de CO₂ dans l'air ambiant peut également avoir un impact mais cela ne peut pas être le seul mécanisme. Il doit donc exister un mécanisme de dégradation irréversible à l'origine de la corrosion du carbone à l'anode, générant alors le monoxyde de carbone détecté par voltampérométrie cyclique. Il est donc nécessaire de comprendre le mécanisme à la base de la dégradation du carbone.

D. Appréhension de la dégradation et recherche de mécanisme

1. Introduction

Les essais précédents ont montré que la contamination au CO apparaît dès que l'anode se trouve sous hydrogène humide. Ce résultat est surprenant car l'hydrogène est un gaz réducteur. Or la corrosion du carbone est une réaction d'oxydation. Qui plus est, le balayage sous hydrogène permet de fixer le potentiel à 0 V, donc à un potentiel insuffisant pour expliquer l'oxydation du carbone. La corrosion du carbone se produit thermodynamiquement à 0,207 V/ENH ou 0,518 V/ENH [34] pour former respectivement du dioxyde de carbone ou du monoxyde de carbone, selon les équations (75) et (76) :



Pour pouvoir corroder le carbone dans ces conditions, la présence d'un oxyde puissant est nécessaire. Il a donc été envisagé la formation de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ comme source de dégradation de l'anode.

2. Hypothèse de la formation de peroxydes d'hydrogène

La majorité des travaux étudiant la corrosion du carbone sont effectués à potentiel élevé (en potentiostatique ou potentiodynamique) [35]–[44]. Deux articles rapportent toutefois la présence de corrosion à bas potentiel. Tout d'abord, Maass et al ont révélé par infrarouge la présence de CO₂ à bas potentiel due à la formation de peroxyde d'hydrogène (Figure 46-a). Chaparro et al proposent aussi l'attaque du peroxyde d'hydrogène pour expliquer la formation de produits de corrosion à bas potentiel par spectrométrie de masse sur une électrode de carbone [40].

Le peroxyde d'hydrogène se forme à bas potentiel à la cathode ($E^0=0,682$ V) [8], par réduction de l'oxygène par un mécanisme à 2 électrons :



Cependant, des mesures réalisées avec une électrode tournante ont révélé la production notable de peroxyde d'hydrogène à des potentiels proches de 0 V [140] (Figure 46-b). De récentes mesures de perméation de l'oxygène confortent cette hypothèse [141], [142]. Le peroxyde d'hydrogène est donc formé en parallèle à l'anode [30].

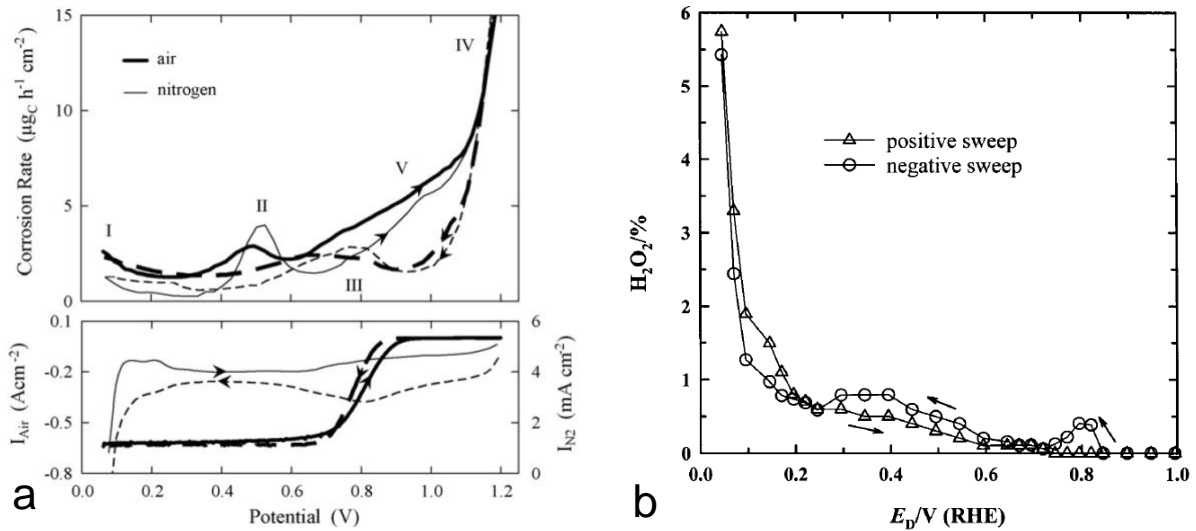
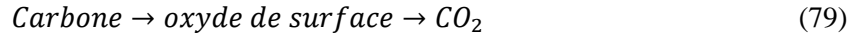


Figure 46. Taux de corrosion en fonction du potentiel, mesuré par spectroscopie infrarouge [34] (a) et Production de peroxyde d'hydrogène en fonction du potentiel [140], déterminé par électrode tournante (b)

a. Mécanisme élémentaire de la corrosion du carbone

Kinoshita [96] s'est basé sur la corrosion du carbone en milieu aqueux sous ozone pour étudier la corrosion en milieu acide. La corrosion du carbone se produirait selon deux mécanismes distincts :

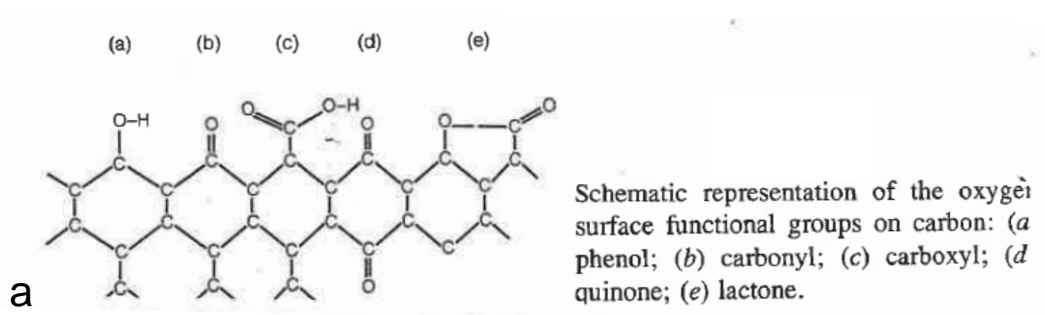


La cinétique de la deuxième réaction serait prépondérante en début de corrosion, puis, une fois la saturation en oxyde de surface atteinte, le premier mécanisme prévaudrait.

Si le peroxyde d'hydrogène est la cause de la contamination, l'attaque sur le carbone se ferait selon le mécanisme suivant [34] :



Il est donc vraisemblable que le pic de CO mesuré par voltampérométrie cyclique provienne des oxydes de surface formés. Ces oxydes de surface sont présentés sur la Figure 47. Selon leur nature, les produits de l'oxydation du carbone diffèrent [96]. Les oxydes de surface acides (tels que les acides carboxyliques, les hydroquinones ou les groupements phénols) génèrent du CO_2 alors que les oxydes de surface basiques (créés à partir de liaisons π) donneront aussi du CO [143].



Surface Group	Description
> -COOH	Strong acid, carboxylic
> -OH	Weak acid, phenolic or hydroquinone
> -H	Carbon-bound hydrogen
> =O	Quinones and nonacidic groups containing one oxygen
> -CO ₂	Lactones and nonacidic groups containing two oxygens

b Figure 47. Nature (a) et Description (b) des oxydes de surfaces courant du carbone [96]

Plusieurs indices expérimentaux soutiennent l'hypothèse de la formation d'oxydes de surface comme espèces intermédiaires dans le mécanisme de corrosion du carbone. Tout d'abord, les mesures par voltampérométrie cyclique de la Figure 48 montrent l'apparition d'un pic de quinone à l'anode lors des essais de durabilité effectués sur monocellule au CEA ou en stack à MRT. Sur monocellule, une augmentation de la capacité double-couche a aussi été observée.

Les quinones peuvent être oxydées réversiblement en hydroquinones, selon l'équilibre suivant :



La différence de capacité double-couche entre le 1^{er} et le 3^{ème} cycle du voltampérogramme pour une cellule commerciale contaminée en mode dead-end sous hydrogène est présentée sur la Figure 49. L'allure de la courbe se rapproche de la dynamique de contamination au CO, se traduisant par une forte augmentation au début, puis vers une stagnation. En revanche, la Figure présente peu de différences entre les mesures réalisées à 25 °C et celles faites à 50 °C.

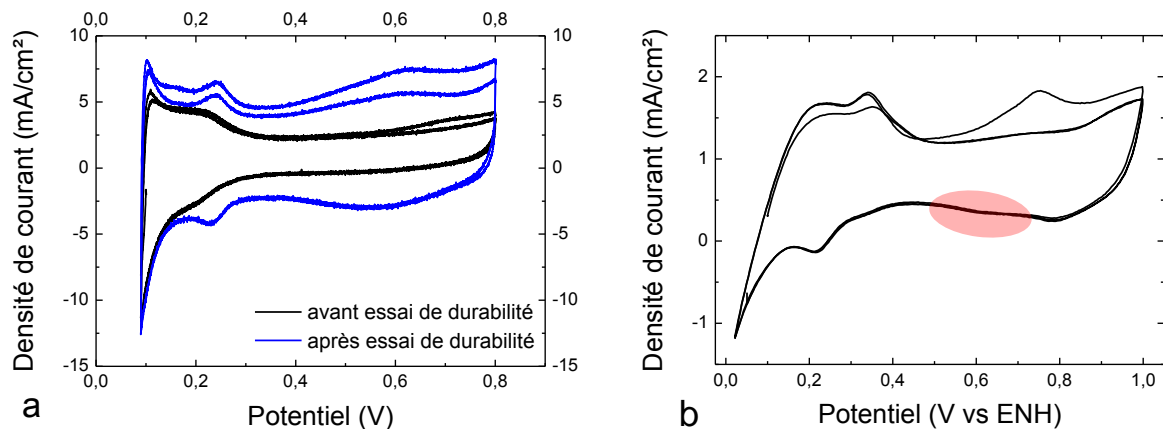


Figure 48. Exemples de voltampérogrammes anodiques montrant la présence de quinones sur monocellule (a) (— avant essai de durabilité, — après essai de durabilité) et en stack (b)

Une tendance similaire a déjà été rapportée par Choo et al. [118]. Le cyclage en potentiel sur du graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) engendre une évolution de la capacité double-couche. Ces résultats sont corrélés par des mesures d'XPS ayant révélé une évolution des liaisons carbone, donnant progressivement des liaisons C-O, C=O, puis COOH. Des observations par AFM et MEB ont confirmé la dégradation du carbone. Fan et al. soutiennent que les oxydes de surfaces contribuent à la pseudo-capacité du carbone, et qu'il existe des réactions d'oxydo-réduction réversibles permettant de transformer un groupement phénol en acide carboxilique via la formation d'une cétone [144].



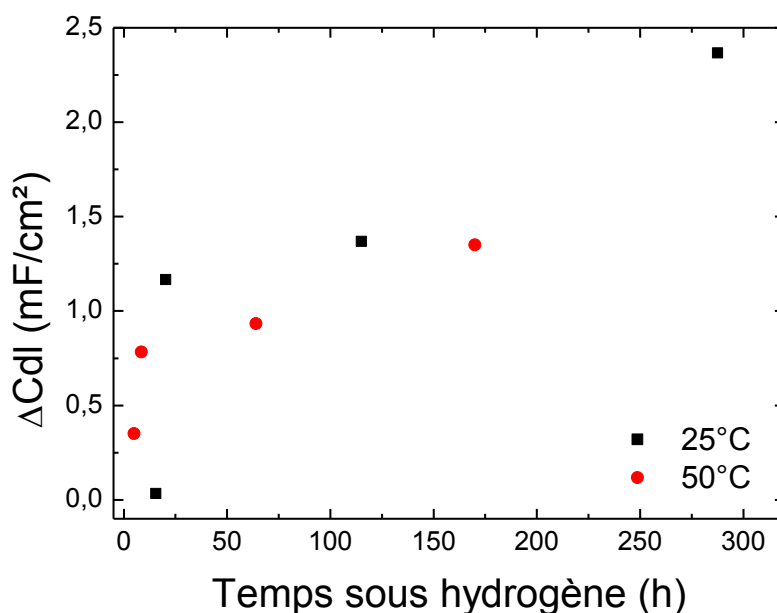


Figure 49. Variation de la capacité double-couche déterminé lors de la voltampérométrie cyclique réalisée sur une cellule commerciale du stack ID39, après contamination à l'arrêt sous hydrogène.

Plus récemment, Young et al. a décrit un mécanisme de corrosion à deux étapes, au cours duquel la capacité double-couche augmente dans un premier temps en raison de la formation de groupements carbone-oxygène, puis suivi par une baisse de la capacité double-couche due à la perte de carbone [97].

La cinétique de contamination du CO rappelle celle observée par Kangasniemi et al., où la présence d'oxygène atomique en surface, le pourcentage de surface de carbone oxydée et le pourcentage de quinone/hydroquinone par surface de carbone suivent une pente à l'origine élevée puis tendent vers une stabilisation. Contrairement à l'étude de la corrosion menée par Kangasniemi et al. où un potentiel de 1,2 V était fixé, les mesures effectuées dans cette étude ont été réalisées après avoir maintenu le potentiel à 0 V, fixé par le flux d'hydrogène.

La dynamique de contamination peut être expliquée par la diminution de la formation d'oxyde de surface lorsqu'elle est arrivée à saturation [96] ou par l'existence d'une cinétique de décontamination. Par ailleurs, le peroxyde d'hydrogène est connu pour introduire des oxydes de surface acides [143]. Or, il s'avère que les oxydes de surface acides freinent la décomposition du peroxyde d'hydrogène alors que les oxydes de surface basiques la favorisent [96]. Une hypothèse pour expliquer la tendance observée pourrait donc être la nature des oxydes de surface formés.

b. Vérification de l'hypothèse

Pour évaluer la pertinence de l'hypothèse de la présence de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , des essais ont été effectués à MRT. Un premier essai consiste à substituer l'hydrogène par des gaz inertes, l'azote et l'argon. En retirant l'hydrogène, le peroxyde d'hydrogène ne devrait plus se former et la corrosion devrait s'arrêter. Cependant, les essais réalisés à MRT ont montré que la contamination suit la même dynamique que sous hydrogène (Figure 50).

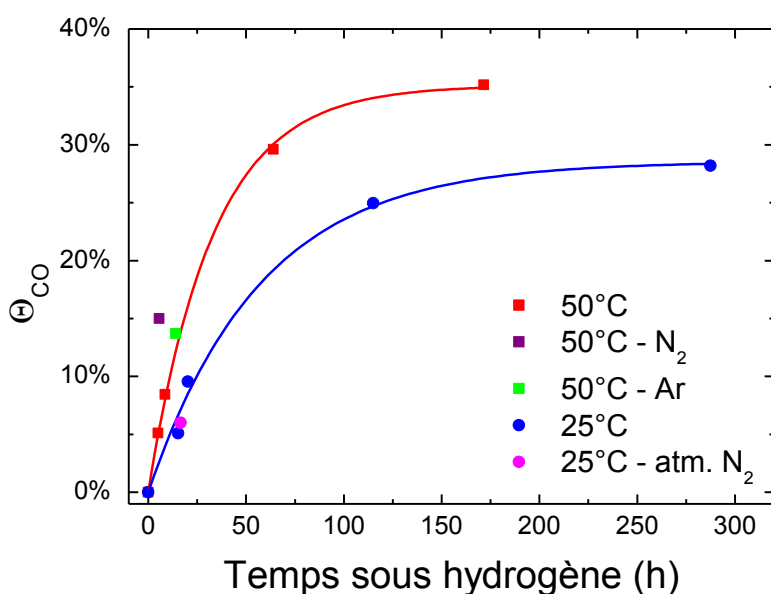


Figure 50. Ampleur de la contamination à l'arrêt en substituant l'hydrogène par un gaz inerte (Ar, N₂) et contamination à l'arrêt sous hydrogène en maintenant le stack dans une enceinte inerte (N₂).

Par ailleurs, comme il est difficile de s'assurer de l'étanchéité du système, il a été envisagé que l'oxygène de l'air ambiant pénétrait le stack et suffisait à engendrer la formation de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, un autre essai a été effectué en insérant le stack sous hydrogène dans une enceinte inerte pendant une nuit à 25 °C. Le point rose de la même figure montre que la contamination effectuée à cette température est identique à celle réalisée au préalable sous hydrogène. En conséquence, la contamination au monoxyde de carbone apparaît y compris sous gaz inerte et l'étanchéité du stack ne pas être tenue pour responsable. L'hypothèse d'une dégradation par la formation de peroxyde d'hydrogène n'a donc pas été validée. Une autre piste a alors été envisagée.

3. Rôle ambivalent de l'humidité

a. Changement de l'humidité anodique

Les essais présentés précédemment n'ont guère permis de mettre en exergue la formation de peroxyde d'hydrogène comme moteur de la corrosion du carbone. Puisque la présence d'un oxyde est nécessaire pour engendrer la corrosion du carbone, une autre hypothèse a été formulée mettant en cause l'implication de l'humidité. Il s'agirait cette fois-ci du doublet non liant de l'oxygène de la molécule d'eau qui attaquerait le carbone.

Des mesures ont été réalisées en modifiant l'humidité en régime stationnaire. Comme l'hydrogène est introduit sec dans le compartiment anodique, l'humidité à l'anode provient de la rétrodiffusion de l'eau (Figure 15) et dépend du débit de recirculation. Le venturi, en amont de la pompe de recirculation, a été retiré de façon à garantir l'absence d'humidité au sein de l'anode lorsque la pompe est arrêtée. Pour s'assurer de l'efficacité de ces travaux, la fréquence de purge est restée inchangée pour chaque essai. Un intervalle de 5 s espace la purge d'une durée d'une seconde.

L'ampleur de la contamination après un fonctionnement d'une heure et demi en régime stationnaire à fréquence de purge constante et dans les conditions nominales est représentée Figure 51. Cette figure montre que la contamination ne semble pas dépendre de l'humidité, sauf peut-être lorsque celle-ci est

très basse. Θ_{CO} se situe à environ 30 % pour la cellule conçue au CEA lorsque l'humidité varie entre 10 et 55 %. La contamination atteint environ 45 % dans des conditions très asséchantes. La couverture en CO à l'anode des cellules commerciales est comprise entre 5 et 20 %.

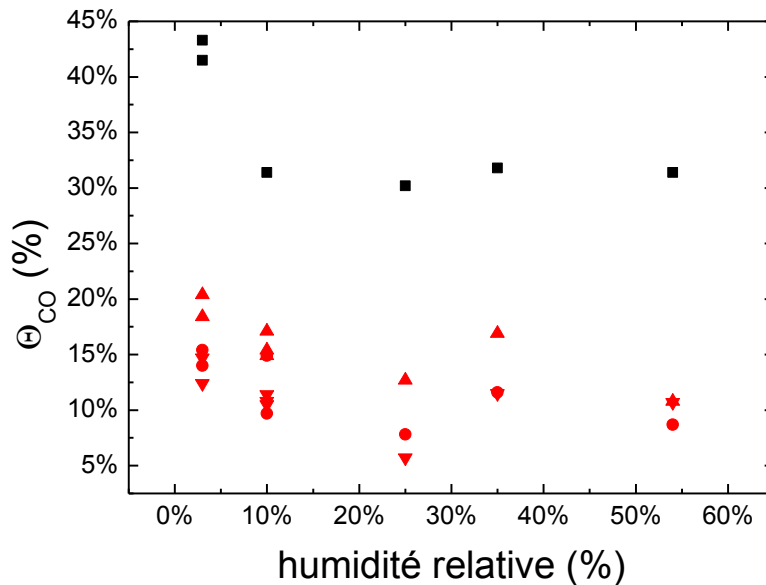


Figure 51. Etude du rôle de l'humidité anodique en régime stationnaire sur la contamination au CO observée en stack (● , ▲ , ▼ Commerciale , ■ CEA)

b. Assèchement de l'AME

Un autre test a été effectué pour remettre en cause l'eau comme source de la corrosion du carbone. Le stack ID39 a été maintenu sous hydrogène pendant 4 heures, après avoir été asséché. L'assèchement consiste à injecter un flux d'air suffisamment élevé pour retirer l'humidité de la pile à combustible. La résistance de la cellule permet de suivre l'avancement de cet assèchement. Initialement à 30 m Ω , l'impédance de la cellule a été fixée à 90 et 180 m Ω . Le graphique de la Figure 52 montre que la contamination est plus élevée que les courbes établies dans les conditions humides sous hydrogène. De plus, Θ_{CO} augmente lorsque l'assèchement est plus important.

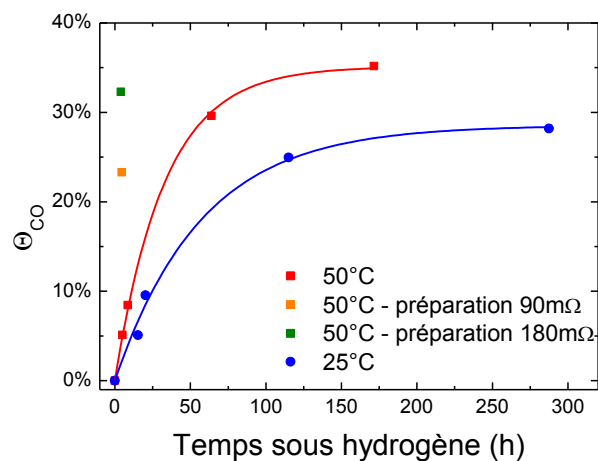
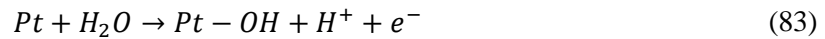


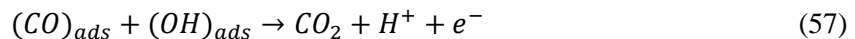
Figure 52. Contamination du platine par le monoxyde de carbone après assèchement du stack ID39

Il n'est donc pas possible de conclure non plus quant au rôle de l'humidité dans le mécanisme de corrosion du carbone. Le rôle ambivalent joué par l'humidité peut expliquer que les conclusions de ces essais n'aient pas été fructueuses. L'hypothèse consistait à démontrer que l'humidité est responsable de la corrosion du carbone, suivant les réactions d'oxydation 8-1 et 8-2 et détaillées dans le 1^{er} chapitre. Cependant, l'humidité tient également un rôle dans la décontamination du CO.

En effet, lorsque le potentiel est élevé, des oxydes de platine sont formés selon l'équation ci-dessous.



La décontamination du monoxyde de carbone s'effectue selon la réaction ci-dessous [34] :



Ainsi, il est vraisemblable que deux mécanismes s'opposent.

4. Conclusions

Les résultats présentés dans ce paragraphe n'ont guère permis d'élucider la cause de la corrosion du carbone, mais la formation d'oxydes à la surface du carbone semble être l'étape intermédiaire conduisant à la formation de monoxyde de carbone. Ce nouveau mécanisme de dégradation mérite que l'on s'y intéresse et les efforts doivent se poursuivre pour déterminer la source de la dégradation ainsi que son mécanisme élémentaire. La corrosion du carbone peut causer une perte de conductivité électronique [20], une augmentation du transport causée par l'effondrement de la structure carbonée, ainsi qu'une baisse de la surface catalytique [20]. Son impact sur la durabilité n'est donc pas négligeable. En dehors de la dégradation de l'électrode, l'impact sur les performances des produits de la corrosion du carbone doit aussi être étudié.

E. Impact sur les performances

Les essais réalisés dans cette thématique ont été effectués avec de l'hydrogène de grande pureté (électrolyse, H₂ BIP Plus ®). Cela signifie que les quantités de monoxyde de carbone CO sont très faibles. Ce paragraphe montre l'impact que les faibles teneurs en CO, issues de la dégradation du carbone, impliquent sur les performances de la pile à combustible.

1. Impact de la contamination au CO

La contamination au CO est exhaustivement étudiée dans la littérature, dans le cadre de l'utilisation de piles à combustible au méthanol (DMFC) ou des PEMFC alimentées avec de l'hydrogène reformé. Le monoxyde de carbone est adsorbé sur la catalyseur réduisant les performances de la cellule [145]. La surtension anodique engendrée par la pollution au CO a été rapportée pour diverses quantités de CO [146]. La baisse de performances dépend de la charge en platine [147], du temps de pollution et de la quantité de contaminant [148], ou du courant [149]. Des modèles ont établis l'adsorption du CO et son électro-oxydation pour prédire l'effet de l'empoisonnement sur les performances [20],[145][32] [150]. Par ailleurs, le rôle de la recirculation sur l'empoisonnement au CO a été investiguée [52]. Il a été montré que de faibles teneurs en CO causent un impact non négligeable sur les performances [138]. Ainsi, la norme ISO 14687-2 fixe la teneur maximale en CO à 0,2 ppm pour l'utilisation automobile.

2. Performances au démarrage

La baisse de performance sur une monocellule au CEA n'est pas aussi perceptible que celle observée sur un stack fonctionnant sur un système Michelin. La prise de mesure à MRT a ainsi été remise en question. Il est en effet plausible que celle-ci soit effectuée dans des conditions particulières, pour lesquelles la chute de performances n'est pas due à la contamination au CO. Les essais suivants ont été menés pour s'en persuader. Le stack ID39 a été utilisé pour effectuer ces essais. Le protocole consiste à « nettoyer » l'anode en laissant le stack à l'air pendant plusieurs minutes. Une fois le catalyseur propre, le stack est maintenu sous hydrogène, à température ambiante, avec une surpression de 0,1 bar. La Figure 44 présentée précédemment a montré que l'ampleur de la contamination dépend du temps. En faisant varier le temps sous hydrogène, l'étendue de la contamination varie donc. Le stack est ensuite démarré, toujours en suivant la même procédure. L'évolution des performances au démarrage pour différents temps de contamination montre une chute d'environ 30 mV (Figure 53). Les conditions expérimentales et la procédure de démarrage étant inchangés dans chaque cas, ces mesures permettent de conclure que la pollution au CO sous hydrogène est bien responsable d'une baisse de performances et que celle-ci dépend du temps et donc de l'ampleur de la contamination.

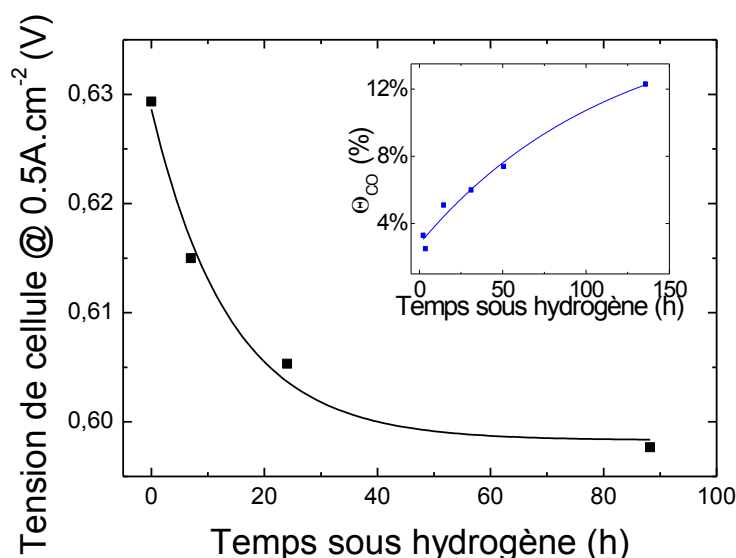


Figure 53. Evolution de la performance moyenne des cellules du stack ID39 au démarrage après avoir maintenu l'anode sous hydrogène pendant une durée variable. L'encart est issu de la Figure 44

3. Impact de la durée de l'arrêt

L'impact de la durée de l'arrêt sur les performances de la pile à combustible a été étudié. En effet, le compartiment cathodique n'est généralement pas parfaitement étanche vis-à-vis de l'ambient. Il a déjà été rapporté que lors d'arrêts de longue durée, en raison du manque d'étanchéité du circuit cathodique, l'air entre à la cathode et diffuse vers l'anode à travers la membrane [72], [73]. Des brevets ont d'ailleurs été déposés pour maintenir le stack sous hydrogène lors de l'arrêt pour éviter l'entrée d'air, pouvant perturber le démarrage du stack [84]. Il faut toutefois noter qu'utiliser une telle stratégie peut devenir coûteuse en hydrogène, car l'hydrogène est continuellement consommé par la réaction de combustion avec l'air.

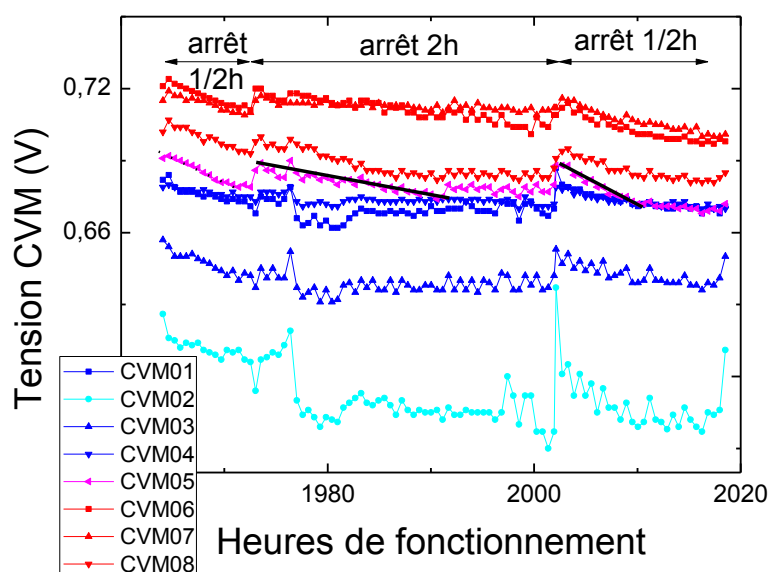


Figure 54. Impact de la durée de l'arrêt en cyclage sur le taux de dégradation réversible (stack ID39)

Ce paragraphe montre l'impact de la durée de l'arrêt sur l'évolution des performances. Des essais ont été réalisés avec le stack ID39 dans les conditions de fonctionnement décrites en début de chapitre. Seule la température a été modifiée ; elle a été rehaussée à 75 °C. Sur le graphique de la Figure 54, le taux de dégradation réversible diffère selon la durée de l'arrêt. Lorsque l'arrêt dure 2 h, la chute est de 0,7 mV/h alors qu'elle est le triple lorsque l'arrêt dure 30 minutes. A chaque fois la pile fonctionne en cyclage avec une période de fonctionnement de 30 minutes. Les essais ont à chaque fois été réalisés à partir d'une anode dépolluée. Une explication serait que, lors d'un arrêt de longue durée, une quantité d'air plus importante a traversé la membrane via la cathode, permettant d'oxyder le monoxyde de carbone sous une forme d' « internal air bleeding ».

Le graphique suivant (Figure 55) montre l'évolution des potentiels et des pressions anodique et cathodique, ainsi que la température de l'anode, l'humidité anodique et la concentration en hydrogène au cours d'un arrêt « normal » (sans boucle de recirculation, sans purge d'azote).

L'évolution de la concentration en H₂ à l'anode montre une allure particulière, puisqu'une cassure apparaît vers 750 s, puis continue ensuite de chuter, avec une pente un peu plus faible. La fraction volumique en hydrogène se stabilise enfin vers 3000 s, où elle atteint 10 %. Dans le même temps, alors que la cathode reste à pression atmosphérique, la pression anodique devient en légère dépression, puis réaugmente, jusqu'à tendre aussi vers la pression atmosphérique. En raison du manque d'étanchéité du système, l'air rentre dans le compartiment cathodique. Par perméation à travers la membrane, l'oxygène se retrouve à l'anode où il réagit avec l'hydrogène par combustion catalytique. Ceci cause une baisse de la concentration en H₂ ainsi que la baisse de la pression. L'augmentation du potentiel anodique à 0,8 V mesuré par l'électrode de référence, rend compte de la modification de la composition de l'atmosphère au sein de la pile à combustible. Par ailleurs, le compartiment anodique atteint la saturation en vapeur d'eau après 1000 s, ce qui peut être expliqué par la baisse progressive de la température.

L'étude de cet arrêt permet de comprendre la chute plus faible dans le cas d'un arrêt long. Lorsque l'arrêt ne dure qu'une demi-heure, la teneur en hydrogène au sein de l'anode est élevée, ce qui ne permet pas de décontamination du catalyseur. En revanche, après 2 h d'arrêt, la concentration en

hydrogène est inférieure à 5 %. L'air est donc entré à l'anode via la cathode et a permis d'oxyder une partie du CO, permettant alors de récupérer les performances.

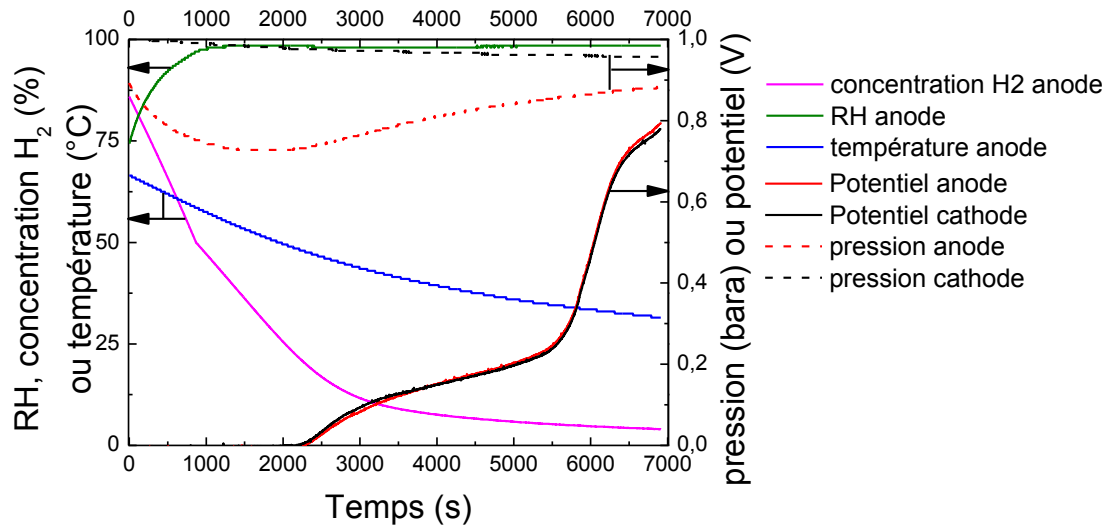


Figure 55. Evolution de la température, de l'humidité, de la pression, de la concentration en hydrogène et du potentiel en fonction du temps d'arrêt (stack ID39).

4. Intérêt à récupérer les performances

L'empoisonnement du catalyseur provoque une baisse de performance réversible, estimée à environ 20 mV. Le calcul suivant montre que la récupération des performances liée à l'empoisonnement du platine permet de prolonger la durée de vie d'une cellule de pile à combustible et présente donc un intérêt économique.

Si les performances initiales se situent à 750 mV à 0,5 A.cm⁻², le DOE définit la fin de vie de la cellule lorsque la pile à combustible aura atteint 5% de ses performances initiales, soit 712,5 mV. Si le taux de dégradation est de 20 μV.h⁻¹, la durée de vie de la cellule est calculée :

$$750 - 0,02 \times t = 712,5 \quad (84)$$

$$t = \frac{750 - 712,5}{0,02} = 1875 \text{ h} \quad (85)$$

S'il est possible d'éradiquer le mécanisme à l'origine de la contamination au CO, les performances finales se situeront à 732,5 mV, ramenant le taux de dégradation à 10 μV.h⁻¹. Avec ce nouveau taux de dégradation, la fin de vie du stack se situera à près de 4000 h. La durée de vie du stack sera ainsi prolongée de moitié en supprimant la contamination au monoxyde de carbone.

5. Conclusions

Ce paragraphe a montré l'impact de la contamination au CO sur les performances de la pile à combustible, conduisant à une diminution d'environ 30 mV à 0,5 A.cm⁻². La durée de vie du stack peut en être fortement affectée. Ainsi, des solutions sont nécessaires pour inhiber cette chute de performances.

F. Stratégies d'amélioration pour atténuer la dégradation du carbone

Ce paragraphe présente diverses solutions pour atténuer ce mécanisme de corrosion, d'une part en modifiant la formulation de l'électrode, et d'autre part en adoptant des stratégies à l'échelle du système pile à combustible.

1. Matériaux

Le stack conçu à MRT est constitué d'AME provenant de deux fournisseurs. L'évolution temporelle de la contamination au monoxyde de carbone apparaissant sous hydrogène humide pour ces différents AME est représentée sur la Figure 56. Ce graphique montre que la contamination est moins élevée pour les AME commerciaux. Ceci traduit des différences dans l'élaboration des encres. Il est donc possible d'envisager des solutions « matériaux » pour lutter contre cette dégradation.

La baisse de performances causée par la contamination au CO peut être annihilée par l'utilisation d'un alliage de platine et de ruthénium Pt-Ru [20], [32]. Le mécanisme à l'origine du gain de performances fait débat. Il peut s'agir du mécanisme bifonctionnel stipulant que le potentiel d'oxydation de l'eau sur le PtRu est plus bas que pour le Pt favorisant ainsi l'oxydation du CO par l'équation (57) donnée en début de chapitre. L'ajout de ruthénium modifie les propriétés électroniques du platine, diminuant alors l'énergie d'adsorption du CO, rendant le catalyseur plus tolérant. Ceci constitue un autre mécanisme appelé l'« effet ligand » [151]. Un troisième mécanisme nommé « détoxification » a aussi été proposé. Grâce aux propriétés électroniques du PtRu, la tolérance au CO serait plus élevée grâce à l'équilibre formé entre l'adsorption et la désorption du CO [152].

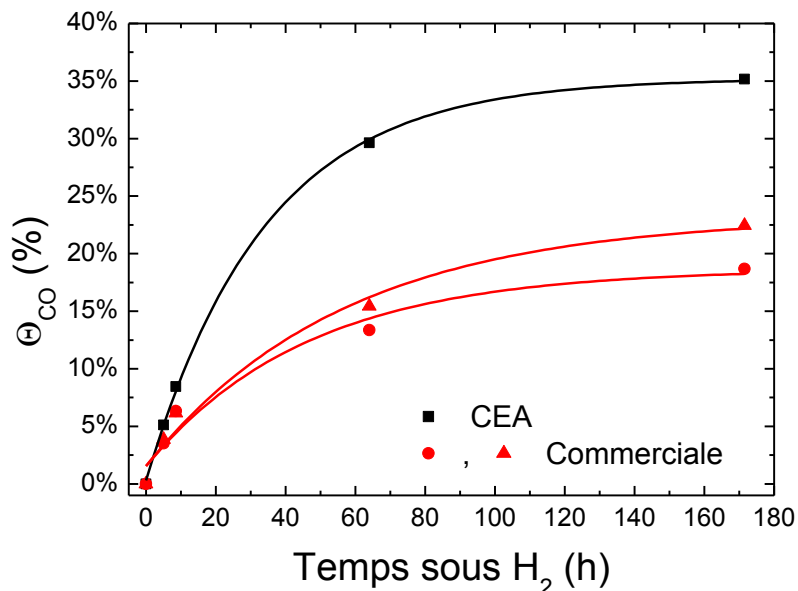


Figure 56. Contamination en laissant le stack ID39 à l'arrêt sous hydrogène à 50 °C. Comparaison entre la cellule CEA et les cellules commerciales.

Cependant, l'inconvénient de cette solution est la dissolution rapide du ruthénium [20], [32], [153]. D'autres alliages à base de molybdène ou d'étain sont aussi à l'étude, notamment lors de l'utilisation de gaz reformés.

Le taux de couverture du catalyseur par le monoxyde de carbone a été évalué en stack après 1h30 de fonctionnement en régime stationnaire. La Figure 57 montre l'évolution de la contamination en

fonction de la surface active. Il apparaît que ce taux de couverture est d'autant plus élevé que la surface active est petite.

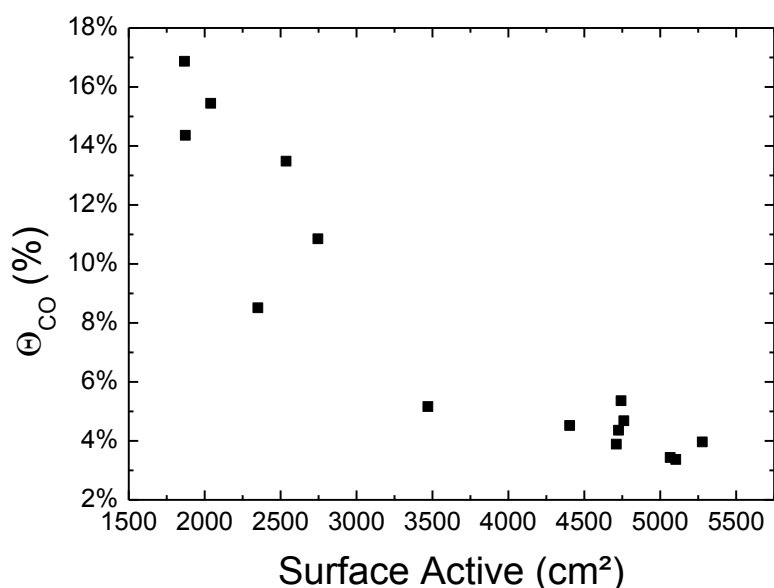


Figure 57. Evolution de la contamination des différentes cellules du stack en fonction de la surface active après le fonctionnement d'un stack en régime stationnaire pendant 90 minutes.

La raison de la variabilité de surface active peut être expliquée par :

- La durée de vie du stack. Le stack ayant fonctionné pendant environ 2000h, les différents essais menés précédemment ont pu causer diverses dégradations telles que la croissance du catalyseur.
- Le fournisseur d'AME. Chaque fournisseur utilise ses propres composés et suit son propre processus de formulation. Le catalyseur présent initialement n'a peut-être donc pas la même taille et la même dispersion en taille. Le carbone ne possède probablement pas non plus le même taux de graphitisation. Or il est admis aujourd'hui que la corrosion du carbone peut engendrer une perte de surface active [20]
- La reproductibilité dans la formulation des AME

Il serait tentant de conclure que le faible chargement en platine conduit à une augmentation de la corrosion du carbone. Néanmoins, cela peut aussi refléter le fait qu'une grande surface active, c'est-à-dire la présence d'un grand nombre de nanoparticules de petites tailles, permet de mieux décontaminer le CO. Globalement, ceci traduit différentes réactivités [124], [125] du platine lorsque celui-ci a été dégradé. Ce graphique permet aussi d'expliquer la plus grande contamination des anodes testées en stack par rapport aux essais sur monocellule. La croissance du catalyseur à l'anode cause une baisse de surface active, rendant l'anode plus sensible à la présence de monoxyde de carbone. En outre, ce graphique regroupe deux lots d'AME ayant chacun leur propre formulation. Comme cela l'a été expliqué précédemment, la cristallinité du carbone peut aussi impacter l'aptitude à la corrosion. Cette piste sera suivie et explicitée ultérieurement.

Ce graphique ne permet donc pas de conclure quant au rôle du platine. Pour pouvoir réellement déterminer si le platine catalyse la réaction de corrosion, une nouvelle encre a été préparée à l'anode. Au lieu d'un chargement à 0,1 mg.cm⁻² obtenu en mélangeant du carbone platiné à du carbone (anode de référence), deux couches actives anodiques chargées avec uniquement du Pt/C à 0,2 et 0,4 mg.cm⁻²

ont été élaborées. La Figure 58 montre que la contamination est plus élevée lorsque le catalyseur n'est pas mélangé à du carbone, indépendamment de la quantité de platine présente. La corrosion est donc davantage liée aux interactions platine-carbone.

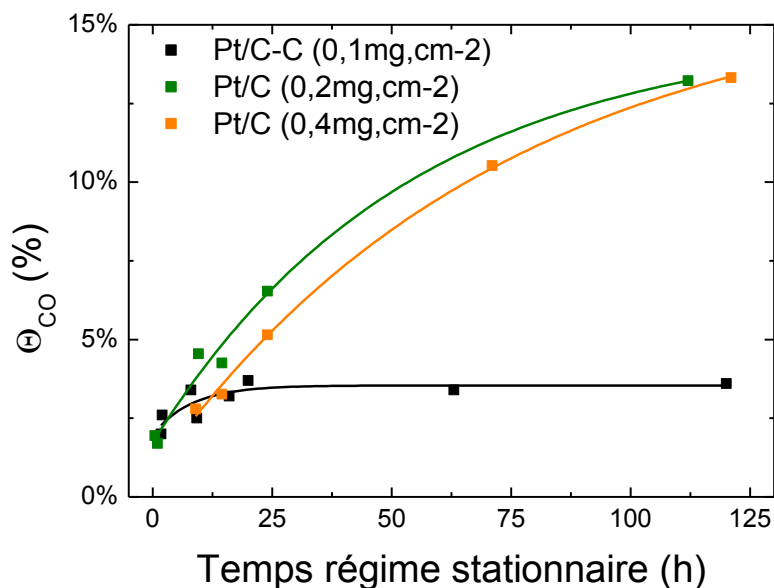


Figure 58. Etude sur monocellule du rôle du chargement en platine sur la contamination au CO

Si la dégradation est liée à l'humidité, l'ajout des groupes hydrophobes au sein de la couche active permettrait de diminuer la quantité d'eau, et donc de diminuer la corrosion du carbone. Une telle encre a ainsi été préparée au LCPEM. La courbe bleu clair de la Figure 59 montre que la contamination au monoxyde de carbone est plus faible. La dégradation du carbone serait donc réduite en éliminant l'eau de la couche active. Cela conforte par ailleurs l'hypothèse selon laquelle l'eau engendre la corrosion du carbone.

Une alternative simple consiste à employer un carbone plus résistant. Le carbone présentant un taux de graphitisation plus importante le rend ainsi plus difficile à corroder [100]. Ceci peut être effectué en chauffant dans un four, par spray-pyrolyse ou par torche à plasma [20]. Le traitement thermique du noir de carbone permet de retirer les oxydes de surface restants, modifiant les propriétés électrochimiques et améliorant sa stabilité [8]. Par exemple, la corrosion diminue d'un facteur deux en chauffant de 1300 à 2300 °C.

La graphitisation consiste donc à chauffer le carbone à hautes température, de manière à réduire le nombre de défauts [143]. Les défauts sont en effet les endroits propices par lesquels le carbone se corrode. Cependant, ces mêmes défauts permettent également des points d'ancrage pour le catalyseur. Il a été rapporté que les groupements -OH permettent une meilleure dispersion du platine [143] et augmentent l'activité catalytique [96]. Le catalyseur déposé sur un tel support est donc moins stable, ce qui peut rapidement être la cause d'une perte de performances [154]. En somme, un compromis doit être trouvé sur le taux de graphitisation entre stabilité et performances.

Le graphique de la Figure 59 montre l'ampleur de la contamination après un fonctionnement en régime stationnaire pour un carbone standard peu graphitisé (noir) et un carbone possédant un taux de graphitisation plus élevé (rose). L'utilisation d'un carbone plus stable permet de réduire la corrosion du carbone, et, par suite, de diminuer l'impact sur les performances.

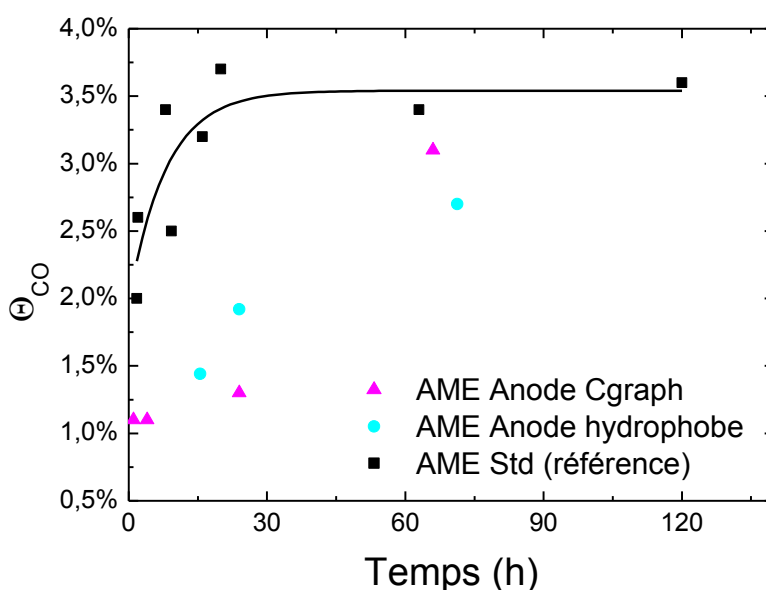


Figure 59. Modification de la formulation de l'anode pour réduire la contamination au CO (essais réalisés sur monocellule)

La contamination est présente dès lors que l'anode est sous gaz humide (hydrogène et même gaz inerte). On ne peut donc pas s'y soustraire. Le paragraphe suivant propose diverses stratégies système pour gagner en réversibilité

2. Système

Pour contrer l'empoisonnement du catalyseur, une augmentation de la température s'avère bénéfique [36], [142], [145]. Cela permet également une meilleure gestion de l'eau et de l'humidité ainsi que l'augmentation de la cinétique aux électrodes. Cependant, la durabilité de l'AME en serait impactée. La dégradation de la membrane est doublée si la température augmente de 10 °C [20]. La croissance du catalyseur et la corrosion du carbone sont aussi favorisés à hautes températures. De plus, la conductivité protonique pourrait aussi diminuer en raison d'une humidité trop faible dans la membrane, causant une baisse de performances [20]. Enfin, il a été montré précédemment que l'ampleur de la contamination était dépendante de la température. Cette solution présente donc un intérêt limité.

Le retour à un hydrogène pur permet de récupérer les performances, comme cela l'a été décrit par ailleurs [53], [138], [149], [155], [156]. Cette solution est efficace pour de fortes teneurs en monoxyde de carbone mais peut s'avérer être coûteuse en hydrogène. De plus, la récupération des performances n'est pas totale.

Pour nettoyer le catalyseur du monoxyde de carbone, un balayage en potentiel est suffisant. C'est ce qui est observé sur la Figure 60 en effectuant une voltampérométrie cyclique à l'anode. En partant d'un catalyseur anodique propre, le stack a fonctionné en régime stationnaire pendant 7 heures. Après avoir confirmé la présence de monoxyde de carbone par la mesure électrochimique, les performances au redémarrage ont été récupérées.

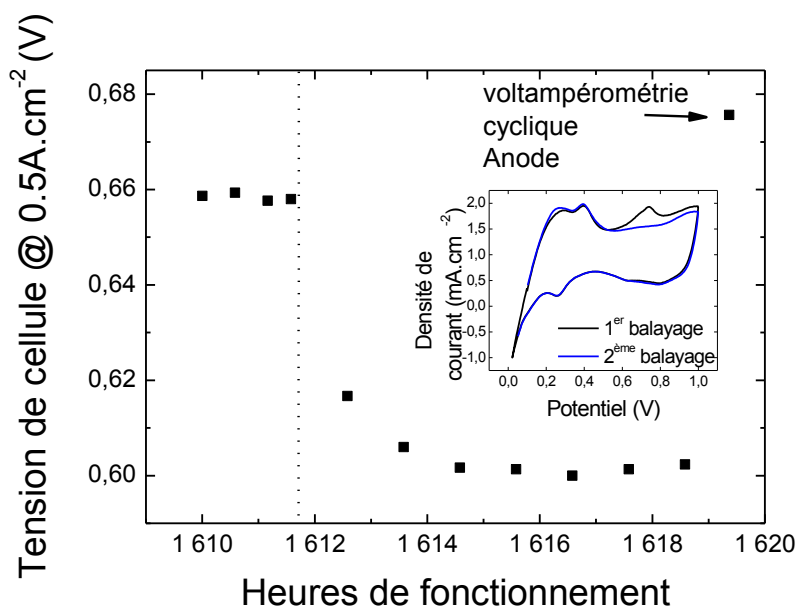
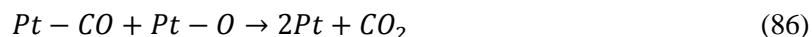


Figure 60. Observation en stack de la réversibilité de la baisse de performances due à la contamination au CO, grâce à la mesure par voltampérométrie cyclique

Il s'agit d'une solution peu énergivore, mais qui nécessite de balayer en potentiel chaque cellule individuellement. En effet, en effectuant la polarisation sur l'ensemble du stack, si certaines cellules sont moins perméables que d'autres, leur potentiel sera très élevé et causera une dégradation du catalyseur et du carbone. Les cellules les plus perméables seront quant à elles insuffisamment polarisées pour oxyder le CO. Des brevets [157], [158] et des articles scientifiques ont été rapportés en ce sens [159].

L'air bleed a été mis en évidence par Gottesfeld et Pafford [160]. Ils ont en effet remarqué que l'ajout d'une fraction d'oxygène à l'anode permet l'obtention de meilleures performances. De nombreux travaux ont été réalisés par la suite pour appréhender le mécanisme [161] ainsi que l'impact de la taille des nanoparticules, du catalyseur utilisé et des pressions partielles en O₂ et CO. Des tentatives d'optimisation de l'air bleed ont été à l'étude [162]. Concrètement, l'ajout d'oxygène permet d'oxyder le CO, au contact du catalyseur, le dépolluant ainsi.



La Figure 61 qui suit montre que l'ajout d'air à l'anode permet de maintenir des performances élevées. En injectant de l'air à l'anode, la tension de cellule à 0,5 A.cm⁻² avoisine 690 mV au démarrage. Puis, les performances diminuent progressivement jusqu'à atteindre environ 670 mV. En renouvelant l'opération, les performances initiales ont été retrouvées.

Cette solution est économiquement intéressante et est de plus rapide à mettre en place. Néanmoins, cela peut représenter un risque pour la pile à combustible. En plus du danger lié au mélange explosif air/H₂, cela peut affecter la durabilité de l'AME. À l'extinction, lorsque l'hydrogène est présent à l'anode, l'arrivée d'oxygène peut être néfaste en raison de la combustion de l'hydrogène, pouvant localement dégager de la chaleur. Outre la production d'eau, le peroxyde d'hydrogène peut aussi être produit et dégrader les chaînes polymères [30]. Au démarrage, l'air présent à l'anode doit être évacué, pour éviter un front H₂/air et le risque de pénurie en hydrogène à l'origine de courants inverses très néfastes pour la pile.

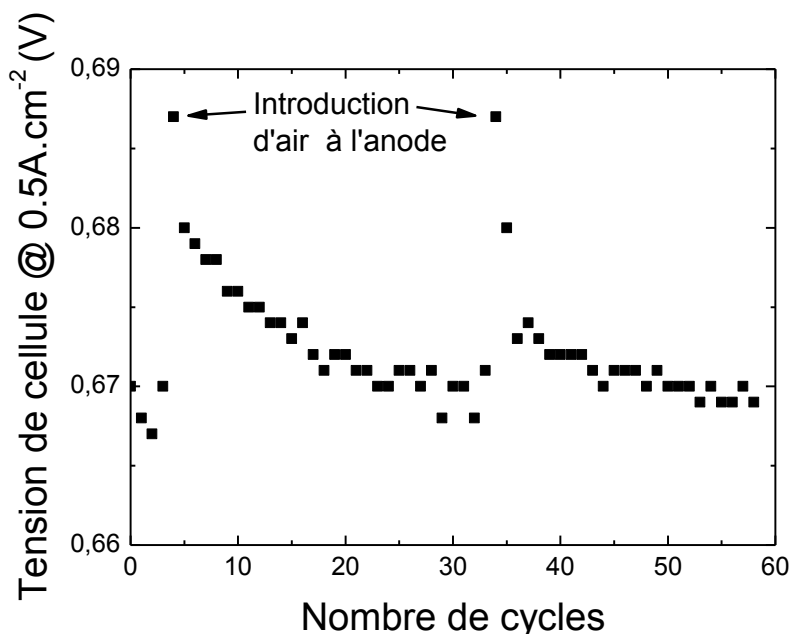


Figure 61. Observation en stack de la réversibilité des performances permise par l'ajout d'air à l'anode.

L'internal air bleeding peut également se révéler bénéfique pour décontaminer le CO [138], [162], [163]. Cela n'est cependant pas suffisant pour annuler la dégradation réversible liée à la contamination au CO. L'internal air bleeding peut être favorisée en amincissant la membrane [32] ou en augmentant le gradient de concentration en air grâce à un débit d'air élevé à la cathode. Cependant, cette dernière proposition ne représente pas une solution viable économiquement, et peut causer un assèchement de la cathode.

En application automobile, un nouveau procédé est proposé permettant de régénérer l'anode pendant le fonctionnement sans ajouter d'air à l'anode. Si le courant augmente de manière significative, la polarisation de l'anode augmente suffisamment pour atteindre des potentiels auxquels le monoxyde de carbone est oxydé [149], [156]. Pour ce faire, une stratégie système consiste à effectuer une pénurie en air pour concentrer le courant localement. Cette stratégie sera présentée de façon exhaustive dans le chapitre suivant.

3. Conclusions

Des modifications dans l'élaboration de l'encre catalytique peuvent permettre une meilleure tolérance à la contamination ainsi qu'une meilleure résistance à la corrosion. Des solutions systèmes ont aussi été proposées pour récupérer la baisse de performances réversible. Nombre d'entre elles doivent être appliquées lorsque la pile à combustible est à l'arrêt. Une nouvelle stratégie système compatible avec le fonctionnement automobile a donc émergé, incluant des pénuries en air périodique.

G. Conclusions

Un mécanisme de dégradation du carbone à l'anode, jusqu'alors jamais révélé, a été étudié dans ce chapitre. La corrosion du carbone a été démontrée lorsque le compartiment anodique est sous hydrogène ou gaz inerte humide. Or, les traces de monoxyde de carbone présentes dans le gaz ne peuvent expliquer l'ampleur de la contamination. De surcroît, des tests ont aussi montré l'existence de monoxyde de carbone lors de l'assèchement des cellules. Malgré les efforts rassemblés pour

comprendre la source de la dégradation du carbone, aucun mécanisme élémentaire n'a pu être proposé. D'autres pistes peuvent alors être envisagées. Le mécanisme théorique proposé en annexe 1 est basé sur l'existence de phénomènes transitoires pouvant être à l'origine d'un courant de corrosion. Il n'a cependant pas pu être validé par des observations expérimentales.

Cette dégradation affecte irréversiblement l'électrode et peut conduire à réduire la durabilité de la cellule de pile à combustible. De plus, ce processus cause aussi une perte de performances réversible dû à l'empoisonnement du catalyseur par le monoxyde de carbone.

Des solutions ont été listées afin de remédier à l'impact de cette dégradation. Une modification dans la formulation de l'encre (choix du catalyseur, graphitisation du carbone) a été proposée. La corrosion du carbone pousse de plus en plus à l'utilisation de supports non carbonés voire de catalyseurs autosupportés [164], [165]. Des stratégies de fonctionnement à l'échelle du système peuvent aussi être entreprises pour lutter contre les dégradations de performances réversibles causées par la dégradation du carbone. Cela peut être l'augmentation de la fréquence de purges, l'introduction d'air à l'anode ou la polarisation de l'anode.

Ces travaux sont amenés à être poursuivis afin de révéler la cause de la dégradation du carbone à l'anode. Des caractérisations du carbone pourraient permettre de mettre en évidence une évolution des liaisons chimiques, pouvant alors renseigner sur le mécanisme élémentaire. Une étude pourrait aussi être menée sur l'adsorption (linéaire ou pontée) du monoxyde de carbone. En outre, des mesures supplémentaires permettraient d'accéder à des données cinétiques et thermodynamiques. Enfin, grâce aux éléments d'ores et déjà fournis par ces travaux, des modèles peuvent être établis afin d'apporter des explications, notamment sur la cinétique de contamination.

Chapitre 4 – Elimination des dégradations réversibles grâce à la pénurie en air périodique

La pénurie en air correspond à un défaut en oxydant O_2 à la cathode. Les effets sur les performances et la durabilité ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. Souvent, celle-ci est subie en raison de l'engorgement de la cathode par l'eau ou lors de mauvais réglages du système [139], [166]–[168], comme par exemple, consécutivement à une demande en courant trop élevée. Laghrouche et al. recensent diverses solutions de contrôleurs pour limiter les effets de la pénurie en air [169]. Ici, il sera question des avantages tirés de la pénurie en air, induite volontairement par le système pile à combustible.

Malgré le rôle prépondérant que jouent les plaques bipolaires et les couches de diffusion dans la répartition des gaz, en cas de défaut en air, l'oxygène reste concentré en entrée. Les équations relatives à la distribution de l'air ont d'ores et déjà été rapportées dans la littérature. Etant donné que les coefficients de diffusion de l'oxygène par rapport à l'eau et l'azote sont proches, la loi de Fick peut être utilisée en première approximation [170], [171]. L'équation à une dimension, à l'interface membrane-couche active et en considérant l'écoulement du flux dans le sens de y est rappelée ci-dessous (87) :

$$N_{O_2}(y) = -D_{O_2} \frac{dc_{O_2}}{dy} \quad (87)$$

Le flux d'oxygène N_{O_2} dépend ainsi du coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O_2} et de la concentration en oxygène c_{O_2} . Le cas à 2 dimensions a été évoqué par Mainka et al., qui précisent que l'écoulement devrait suivre la loi de Stefan-Maxwell [171]. La Figure 62 représente la répartition de la densité de courant en vis-à-vis de la fraction massique en oxygène, obtenu à partir de la simulation [172].

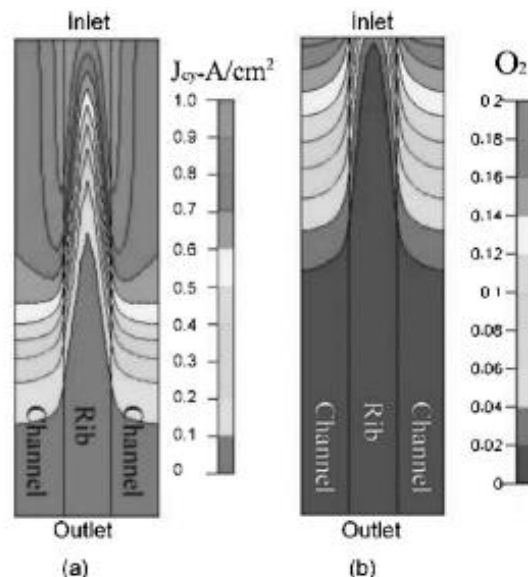


Figure 62. Répartition de la densité de courant (a) et de l'oxygène (b) lors de pénurie en air à 0,6 V (température à 343 K, pression à 2 bar, humidité à 90 %) [172]

La Figure 62 montre que le courant est concentré à l'entrée air, à l'endroit où la teneur en oxygène est la plus forte. Puis, ce courant diminue le long du canal. De nombreux études ont remarqué

expérimentalement la localisation de courants élevés à l'entrée air [166], [170], [173]–[176]. En conséquence, une augmentation de la température est aussi observée [166], [170], [175]–[177]. Ceci peut être décrit par l'équation (88) suivante [176].

$$Q = i \times (E_{thermo} - U) \quad (88)$$

La puissance Q dissipée sous forme de chaleur correspond à la différence entre le potentiel thermodynamique E_{thermo} et la tension de cellule U de la réduction de l'oxygène au courant i . Comme les courants sont situés à l'entrée air, la chaleur augmente donc proportionnellement, affectant par suite l'humidité locale [177].

Ce chapitre est dédié à la compréhension des mécanismes se produisant lors de l'« air swing ». Il s'agit d'un mode de fonctionnement pour lequel le sens du flux d'air est régulièrement inversé. La réinjection de l'eau produite à la cathode avec ce dispositif suffit à humidifier le compartiment cathodique et permet de supprimer un humidificateur. Bien que la mise en place de ce mode de fonctionnement soit relativement simple, les pénuries en air occasionnées lors de chaque inversion du flux ne sont pas triviales. Ce chapitre décrit ainsi les phénomènes se produisant lors de la pénurie en air ainsi que son impact sur les performances et la durabilité

A. Pénurie en air de type « air swing »

1. Introduction

L'« air swing » est le nom donné à la permutation du sens de circulation de l'air. Sur les systèmes développés par Michelin, ceci est rendu possible par l'utilisation d'une vanne 4 voies introduite dans le circuit cathodique. Grâce à cette vanne 4 voies, l'écoulement de l'air à la cathode se produit comme indiqué sur la Figure 63. La vanne pivote d'un quart de tour pour délivrer l'air alternativement à l'entrée cathode ou à la sortie cathode.

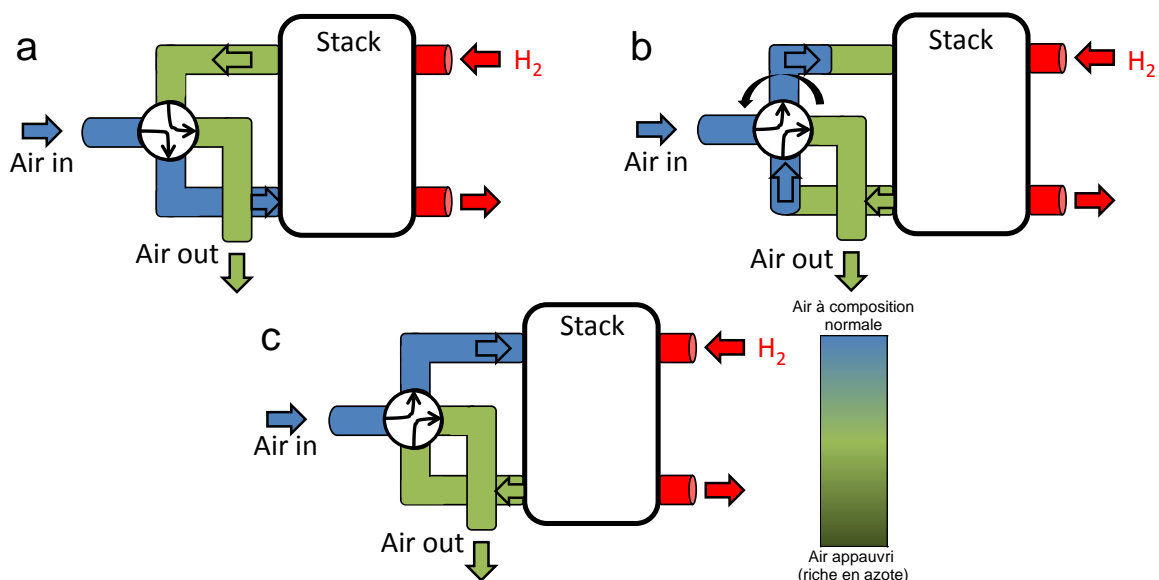


Figure 63. Sens de circulation de l'air selon la position de la vanne ; en contre-flux (a), pendant le basculement de la vanne (b), en co-flux (c)

En conditions normales, si la stoechiométrie en air est égale à 2, la fraction volumique d'oxygène en entrée cathode est de 20 % et tend vers 10 % en sortie cathode (air appauvri). Lorsque la vanne 4 voies bascule (Figure 63-b), l'air appauvri est réintroduit dans le stack. Bien que celui-ci soit mélangé avec

l'air sec, ceci entraîne un étouffement de la pile à combustible, dont l'ampleur dépend du débit d'air, de la durée de commutation de la vanne, du volume d'air tampon entre le stack et la vanne 4 voies.

Cette disposition a fait l'objet d'une demande de brevet d'invention [178] déposée par Michelin. Son objectif est de supprimer l'humidificateur. Il existe plusieurs manières d'humidifier les gaz [20]. Les bancs de test comprennent généralement des bulleurs, consistant à introduire le gaz dans un volume d'eau chauffée au point de rosée, calculé pour une humidité donnée. Une alternative consiste à mélanger de la vapeur d'eau saturée au gaz sec, avant d'être introduit dans la pile à combustible. Cette dernière solution, énergivore et requérant un dispositif plus complexe permet cependant un meilleur contrôle de l'humidité. Une autre solution consiste à prélever le condensat des gaz sortants et à introduire l'eau liquide dans la cellule où elle sera distribuée via les plaques bipolaires et les couches de diffusion. L'humidification sur des systèmes embarqués sera préférablement effectuée à l'aide de membranes perméables à la vapeur d'eau, tels que ceux fournis par Perma Pure®. Le gaz humide sortant de la pile à combustible est introduit à contre flux du gaz entrant, séparé par ladite membrane. Des brevets ont été déposés pour permettre l'auto-humidification des cellules. Cette option est celle prise par Toyota pour équiper la Mirai [179]. Cette stratégie requiert cependant des prouesses technologiques quant à l'amincissement de la membrane et nécessite une bonne gestion de la température (Figure 64).

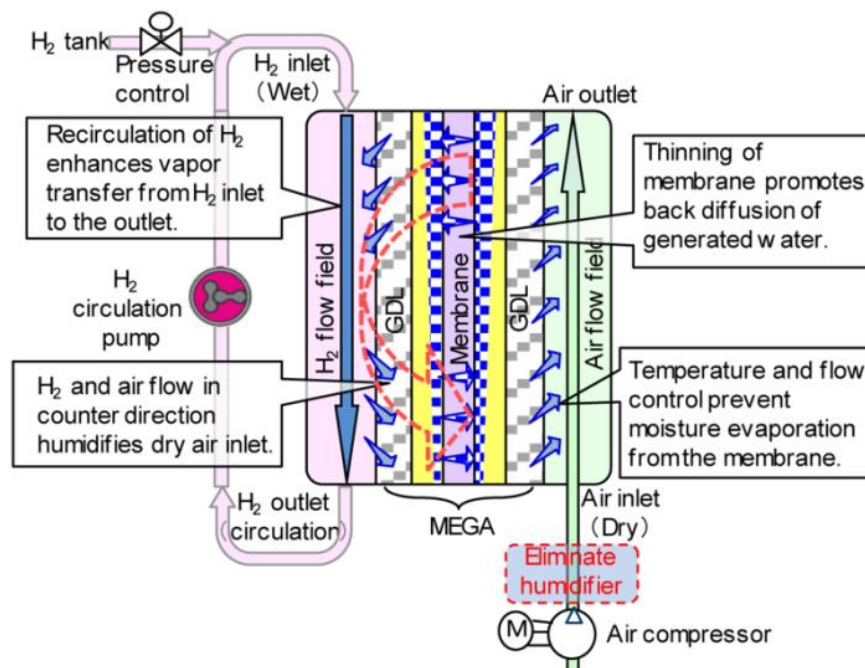


Figure 64. Méthode d'auto-humidification des PEM proposée par Toyota [180]

L'avantage de l'air swing est l'absence d'apport d'humidification extérieure. En effet, lors de chaque inversion du sens d'écoulement de l'air, la vapeur d'eau émise en sortie cathode est réintroduite avec l'apport d'air sec. Les gaz sont donc humidifiés par la pile. L'anode est humidifiée simplement par rétrodiffusion. Outre l'avantage économique, cette solution permet donc un gain d'espace et de masse au sein du système.

Maintenir une bonne humidification au sein de la pile à combustible s'avère être délicat. Une humidification optimale garantit les performances maximales – c'est-à-dire une résistance protonique minimale - tout en diminuant le risque de dégradation. Une humidité trop faible peut causer des difficultés de gestion thermique et une perte de performances en raison de la baisse de conductivité protonique. A l'inverse, une humidité trop élevée peut causer un engorgement des couches actives et

engendrer une pénurie en gaz réactif [20]. Les cartographies suivantes ont été réalisées sur le stack ID39, sur le banc 2 de Michelin, avec le dispositif présenté dans le second chapitre. La Figure 65 permet de comparer la répartition du courant entre un humidificateur classique à membrane perméable à la vapeur d'eau (fourni par Perma Pure®) et l'air swing. Le courant total et la tension de cellule sont identiques dans les deux cas (710 mV à 100 A). Cette Figure montre qu'avec l'utilisation de l'air swing, la répartition du courant est similaire à celle avec humidificateur, voire couvre même une surface plus élevée. Ainsi, l'air swing permet d'économiser un humidificateur tout en maintenant les performances du stack.

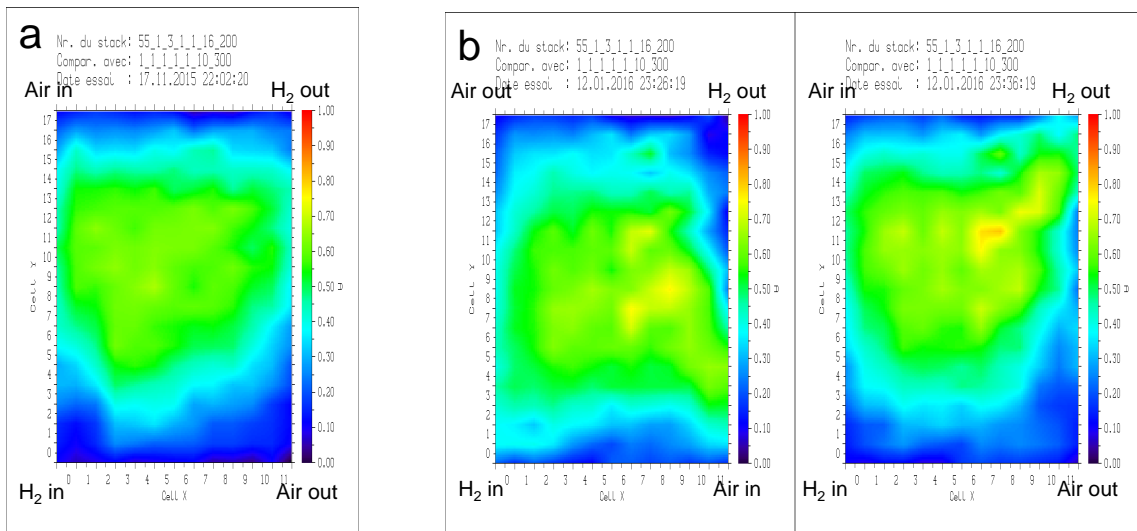


Figure 65. Répartition du courant à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ sur une cellule de 200 cm^2 du stack ID39 ; (a) Perma pure ® (contre-flux), (b) Air swing (co-flux et contre-flux)

De plus, comme l'air swing permet l'alternance de l'apport des gaz, de co-flux à contre-flux, les zones de fonctionnement varient périodiquement.

Des essais réalisés sur une monocellule de 25 cm^2 sur le banc Cytherme ont permis d'en témoigner. Pour obtenir un effet similaire à celui de la vanne 4 voies utilisée par Michelin, 4 électrovannes pilotées par l'automate de ce banc d'essai ont été introduites dans le circuit cathodique. Ceci permet d'alimenter alternativement l'entrée et la sortie cathode avec de l'air sec. La plaque monopolaire graphite composite de la cathode a été segmentée en deux compartiments afin de dissocier le courant produit sur chaque moitié de la plaque. Le dispositif a été décrit dans le second chapitre. Le courant a été fixé à 12,5 A (soit l'équivalent de $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$) avec une stoechiométrie en air égale à 2.

La Figure 66 montre que le courant est toujours plus élevé sur le 1^{er} segment (entrée air) que sur le 2^{ème} (sortie air). Un net écart existe lorsque les gaz sont apportés en co-flux. Cependant, cet écart de courant est réduit en contre-flux. Bien que ces hétérogénéités soient faibles sur monocellule, elles peuvent être amplifiées en stack. Même si ce graphique montre que le fonctionnement en contre-flux est le plus équilibré au sein de la pile à combustible, ce mode de fonctionnement conduit à créer des hétérogénéités de fonctionnement dans le temps. L'intérêt d'inverser le sens de circulation du flux d'air est de pouvoir répartir le courant sur l'ensemble de la surface et donc d'homogénéiser la température et l'humidité. Dubau et al. ont montré des hétérogénéités de dégradations au sein de la cathode liées à la distribution de température, d'humidité, de courant et de pression partielle [181]. Des hétérogénéités apparaissent en stack, induites par les stratégies de fonctionnement comme les cycles d'arrêts-démarrage effectués dans de mauvaises conditions [68], [182] ou le mode de circulation des gaz [181], [183]. Des mesures par diffusion des rayons X ont aussi permis de déceler

une imprégnation de l'eau différente selon l'endroit d'arrivée des gaz, selon la position sous le canal ou sous la dent, ou entre l'anode et la cathode [184].

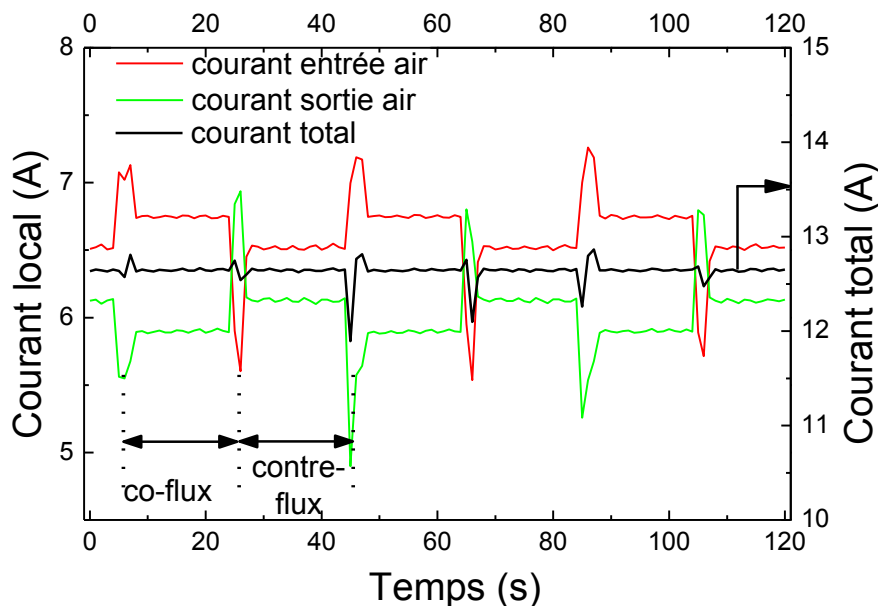


Figure 66. Evolution du courant local avec l'air swing mesuré sur monocellule à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ avec une plaque monopolaire segmentée (25 cm^2)

D'autres applications et intérêts apportées par cette vanne font notamment l'objet de ce chapitre et seront donc prochainement détaillés. Les effets du manque d'air momentané généré lors des commutations sur la durabilité constituent également l'intérêt de ce chapitre.

Dans les paragraphes précédents, les avantages que procurent l'introduction de l'air swing au sein du système pile à combustible ont été présentés. Le paragraphe suivant détaille les phénomènes se produisant au cours de la pénurie en air et permettra d'envisager son application pour supprimer les dégradations réversibles. L'impact de l'air swing sur la durabilité des cellules sera finalement étudié.

B. Mécanisme de l'air swing et dégradations réversibles

1. Mécanisme

Afin de comprendre les processus ayant lieu lors des pénuries en air périodiques, une électrode de référence a été introduite au sein d'une cellule du stack ID39. Il s'agit de la 1^{ère} génération d'électrode conçue au CEA de cette façon. La Figure 67 montre l'évolution du potentiel anodique et cathodique pendant la pénurie en air. Il est intéressant de constater d'une part la baisse du potentiel cathodique à 0V et d'autre part l'augmentation successive du potentiel anodique atteignant environ 0,1 V vs ESH.

Pour expliquer la chute de potentiel cathodique, les courbes intensité-potential pour le couple H^+/H_2 et le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ont été tracés sur la Figure 68. Lorsque le débit d'air est suffisant (trait vert plein), il n'existe pas de limitation par la diffusion de l'oxygène. La cellule peut alors fournir le courant demandé à une tension de cellule correspondante U . Si l'air devient en défaut (trait rouge), le courant devient limité par la diffusion de l'air, causant alors la chute de la tension de cellule U_{starv} . En deuxième lieu, la baisse du potentiel cathodique est attribuée à la perméation de l'hydrogène, qui se produit continuellement pendant le fonctionnement du stack [185].

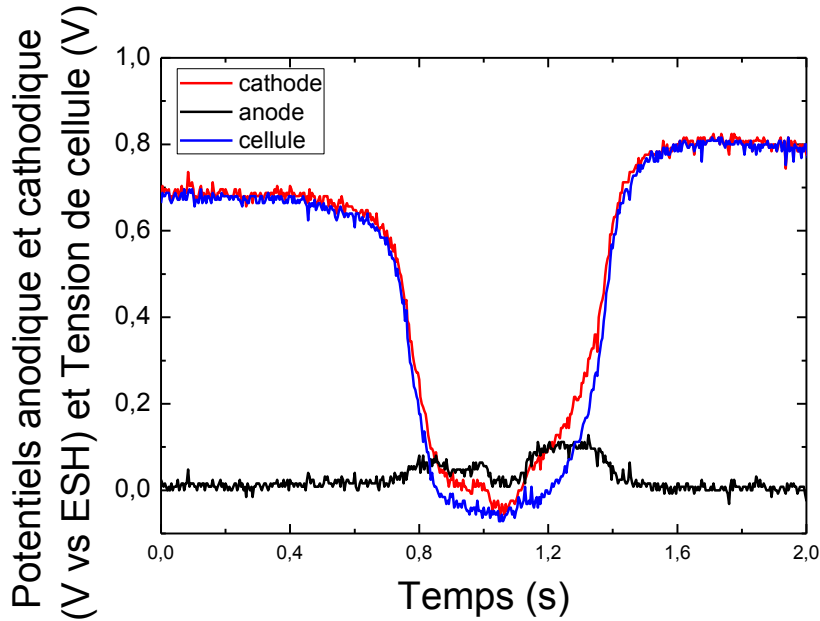


Figure 67. Superposition des potentiels anodique et cathodique et de la tension de cellule mesurée avec une électrode ESH lors de l'air swing (stack ID39).

L'augmentation du potentiel anodique est moins triviale. Dans la littérature, une augmentation du potentiel anodique a été mesurée à courant constant en régime stationnaire [170] et un pic est notamment observé en régime transitoire, au moment où est appliquée la pénurie en air [186]. Cependant, ces résultats ne sont pas corroborés par d'autres mesures réalisées en galvanostatique ou potentiostatique [174].

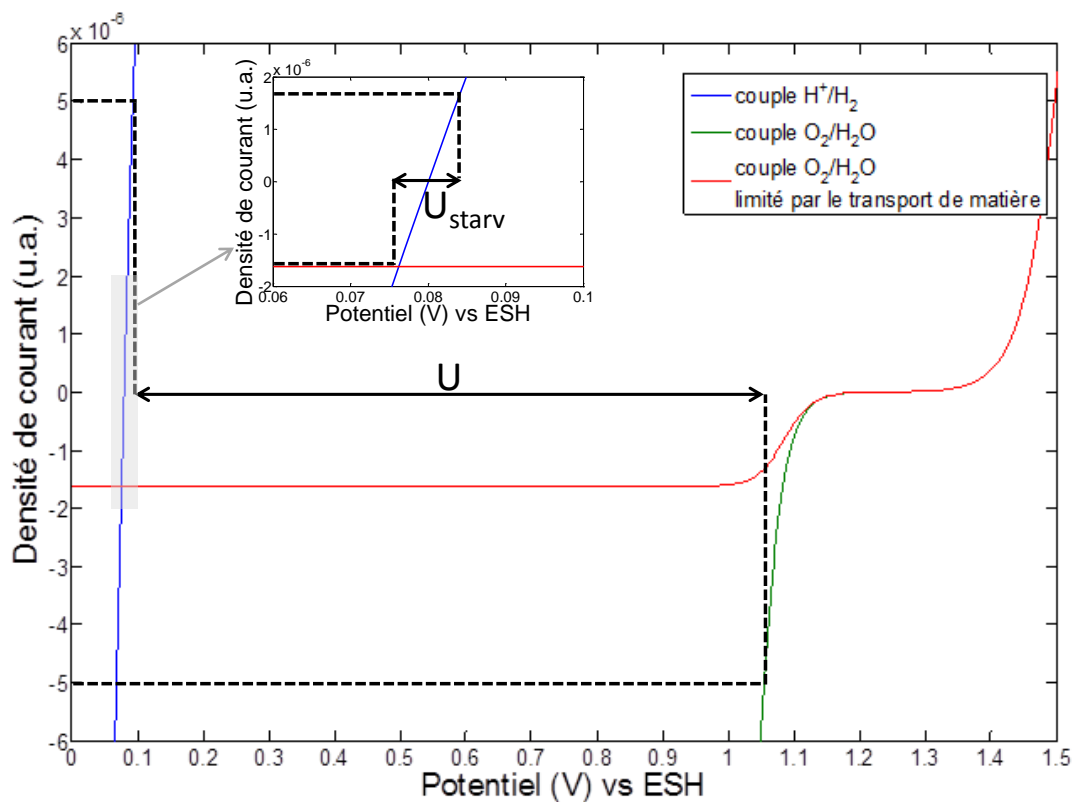


Figure 68. Courbes intensité-potential des couples H^+/H_2 et O_2/H_2O . Effet de la limitation par le transport de matière

Bien qu'il soit difficile d'accéder au courant d'échange à l'anode, la polarisation de l'anode est généralement considérée comme négligeable [17], [187]. Cependant, celle-ci peut augmenter, en raison de la formulation de l'encre, notamment si le chargement en platine est faible [187], [188] ou si l'épaisseur de la couche active anodique augmente [188]. La contamination au monoxyde de carbone cause également une augmentation de la surtension anodique [146], [156], [189]. Or, la surtension de l'anode dans ce cas augmente uniquement lors de l'air swing. Ces éléments ne peuvent donc pas être retenus pour expliquer la hausse du potentiel anodique observé.

Pour expliquer l'origine de la surtension anodique, une cartographie du courant a été réalisée pendant les différentes phases de l'air swing, sur une cellule d'un stack 16 cellules de 200 cm² en régime stationnaire à 100 A (Figure 69).

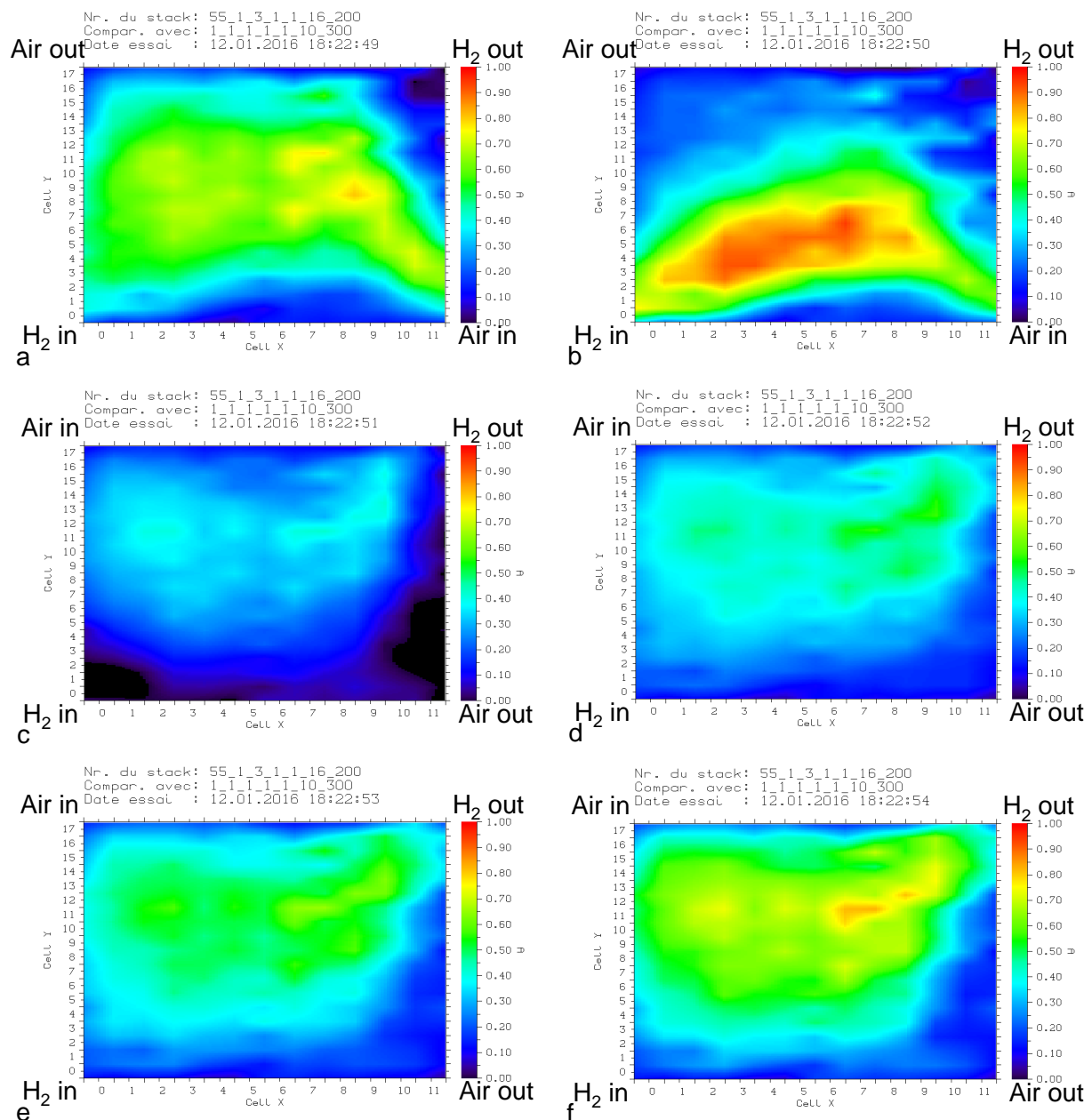


Figure 69. Cartographie du courant en régime stationnaire à 0,5 A.cm⁻² d'une cellule de 200 cm² (en stack). L'échelle de droite donne la valeur de la densité de courant en A/cm² (a) co-flux ;(b) basculement de la vanne 4 voies, dépolarisation de la cellule et concentration des courants ;(c) dépolarisation de la cellule ;(d) et (e) repolarisation de la cellule ;(f) contre-flux.

Les images ont été enregistrées successivement à 1 seconde d'intervalle. En l'absence de pénurie en air, en régime stationnaire, le courant est réparti de façon homogène sur l'ensemble de la surface (a). Lorsque le débit d'air diminue, la sortie air est la première touchée par la pénurie ; le courant diminue donc dans cette zone. Comme la consigne en courant est fixée à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$, les courants sont donc concentrés à l'entrée (b). Ce courant est fourni par le reste de l'air provenant de l'entrée des gaz, des porosités ainsi que les oxydes de platine déjà formés. Qui plus est, la capacité double-couche formée par les électrodes stocke de l'énergie. Ces capacités peuvent aussi se décharger pendant cette phase [100], [173], [190]–[193].

L'origine de la surtension anodique peut être expliquée par le courant localement très élevé, suivant la loi de Butler-Volmer (Figure 68). Bien que l'oxydation de l'hydrogène ait une cinétique rapide, si le courant est localement très élevé, il est envisageable que celle-ci devienne limitante [186]. En revanche, si la cinétique n'est pas le paramètre limitant, une autre explication peut aussi provenir du transport protonique, dépendant de l'humidité, comme cela a déjà été rapporté [104]. Des paramètres système, tels que l'humidification ont effectivement été cités pour expliquer la surtension anodique [194]. Un courant localement très élevé nécessite un apport en protons conséquent. Dans la zone pourvue en air, l'apport en électrons est facilement assouvi car le transport électronique est plus grand que le transport protonique. Ainsi, le seul facteur limitant est l'apport de protons. Enfin, l'amplitude de la surtension peut aussi être expliquée par la présence d'hétérogénéités locales. Ce point sera abordé ultérieurement grâce à l'utilisation d'électrodes de références.

Lorsque toutes les réserves d'oxygène sont épuisées et les capacités déchargées, le courant fini par s'effondrer sur la totalité de la surface active (c), ne permettant plus de satisfaire la consigne fixée à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$

L'air parvient ensuite de l'autre côté de la cathode (d et e). Les courants sont donc initialement concentrés à cet endroit pour les mêmes raisons. Cela permet donc d'expliquer la présence du deuxième pic de surtension anodique (Figure 67). Puis, progressivement, l'air parvient à l'ensemble de la cathode permettant une polarisation homogène du stack (f).

Lors de la dépolarisation de la cellule, c'est-à-dire lorsque la cellule atteint 0V, deux phénomènes peuvent se produire. Comme le décrit la Figure 68, la réduction de l'oxygène peut se produire à bas potentiel, en raison de la limitation par le transport de l'air. Une autre explication peut aussi être l'apparition de la « pompe à protons ». Comme le système est régulé par la consigne en courant, seul le proton peut réagir pour former de l'hydrogène à la cathode. La zone dépolarisée serait ainsi le siège de la réduction du proton. Cette hypothèse est couramment citée dans la littérature [172], [173], [176], [177], [186]. Comme le potentiel anodique de l'oxydation de l'hydrogène est plus élevé que le potentiel cathodique de la réduction du proton (Figure 68), des tensions de cellules négatives ont été rapportées, permettant de corroborer l'existence de la pompe à protons [170], [176], [186].

L'évolution du courant et de la tension ont été mesurés sur une monocellule sur laquelle a été appliquée une pénurie en air périodique (Figure 70). La baisse de la tension s'accompagne d'une baisse du courant de $12,5 \text{ A}$ à environ 2 A . Cela signifie que le courant de réduction de l'oxygène n'est pas intégralement remplacé par un courant de réduction du proton. Comme le potentiel cathodique est inférieur au potentiel anodique (Figure 68), cette réaction n'est pas thermodynamiquement possible. Pour exister, il suffit d'avoir un générateur local suffisant pour alimenter la pompe à protons. Ce générateur peut par exemple être la zone de la pile effectuant la réduction de l'oxygène ou la décharge de la capacité double-couche. Par ailleurs, le capteur d'hydrogène placé en sortie cathode de ce dispositif n'a guère permis de détecter de l'hydrogène.

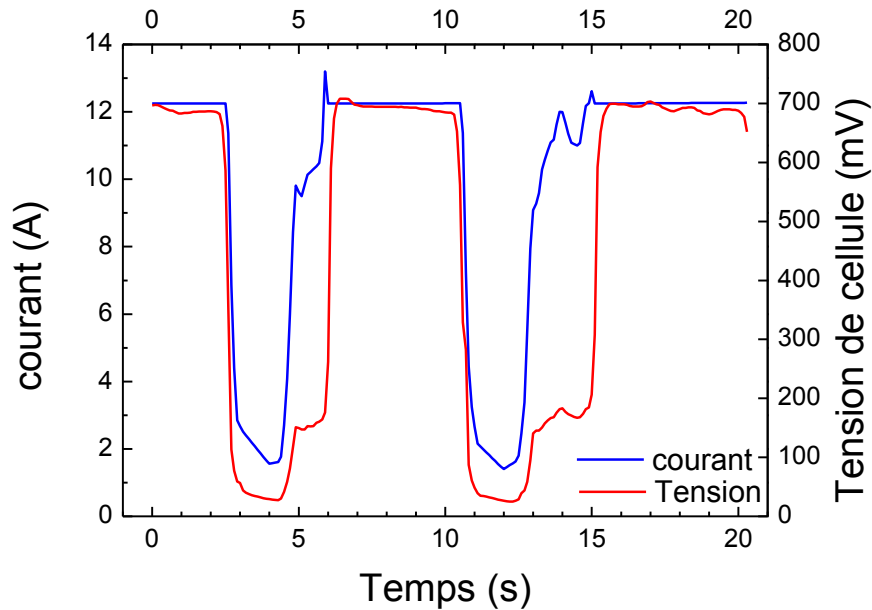


Figure 70. Evolution de la tension de cellule et du courant au cours de l'air swing sur monocellule ($0,5 \text{ A.cm}^{-2}$)

La Figure 71 représente les réactions électrochimiques présentes lors d'une pénurie en air sur une PEMFC [177]. La pile à combustible serait alors segmentée en deux compartiments : une partie effectuant la réduction de l'oxygène, générant alors de l'énergie. Dans l'autre partie se produirait la réduction du proton ; l'énergie des zones polarisées alimentant notamment les zones dépolarisées.

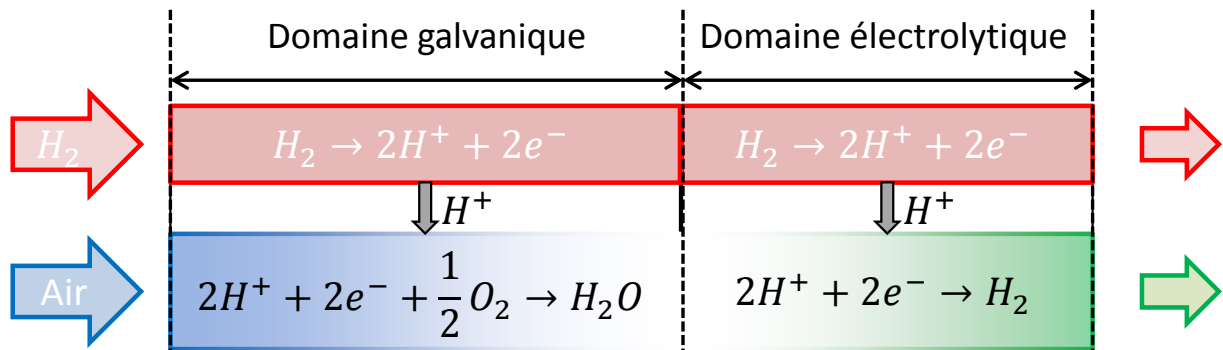


Figure 71. Schéma du fonctionnement d'une cellule lors de pénurie en air

Il est à noter qu'un tel mode de fonctionnement engendre une baisse de puissance lors du basculement, en raison de la dépoliarisation de la cellule. La Figure 72 permet d'accéder aux performances pour les deux types d'humidification testés : l'air swing et le Perma Pure[®]. Le cyclage est identique dans les deux cas : une période de fonctionnement à 100 A de 10 minutes et alternée avec un arrêt de 3 minutes. A partir d'un état dépollué, les valeurs de tension et de courant répertoriées dans le Tableau 5 ont été enregistrées après 20 h de fonctionnement à 100 A.

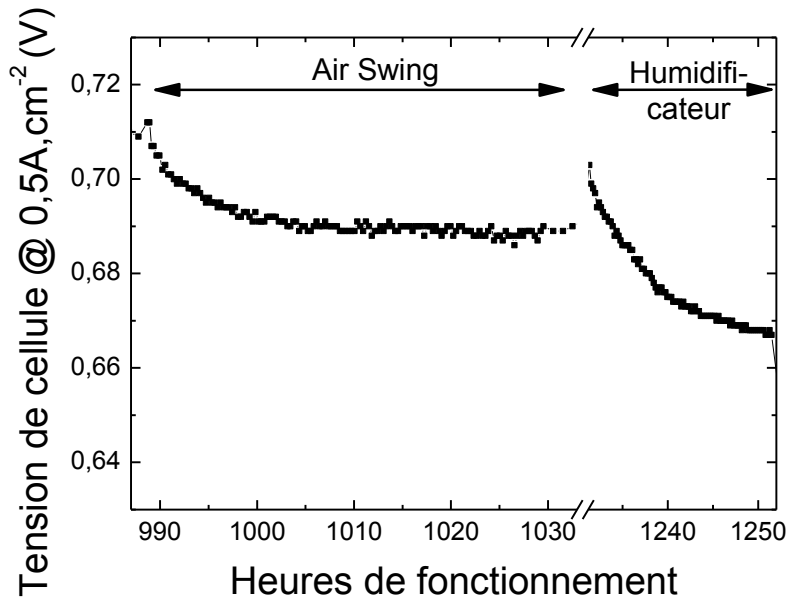


Figure 72. Performances enregistrées en cyclage sur le stack ID39 pour deux moyens d'humidification

Tableau 5. Valeurs de tension de cellule, de courant et l'énergie correspondante lors du fonctionnement avec humidificateur ou avec air swing

	Air swing	Permapure®
Courant (A)		100
Tension de cellule (V)	0,691	0,668

Si l'on considère que la dépolarisation de la cellule dure 0,7 s (Figure 67) et a lieu toutes les 20 s, le rendement du système est diminué de :

$$r_1 = \frac{20 - 0,7}{20} = 96,5 \% \quad (89)$$

En revanche, comme l'air swing permet d'accéder à des performances plus élevées, cela correspond à une augmentation des performances :

$$r_2 = \frac{0,691}{0,668} = 103 \% \quad (90)$$

Le rendement global en appliquant l'air swing par rapport à un système comprenant un humidificateur est donc :

$$r = r_1 r_2 = 99,8 \% \quad (91)$$

Le rendement en potentiel est sensiblement la même. Autrement dit, le gain de performance en air swing est compensé par les phases de dépolarisation. La consommation de la vanne pouvant être considérée comme négligeable (0,22 W uniquement lors du basculement), et considérant la consommation d'hydrogène inchangée pour les deux humidificateurs, le rendement système peut être considéré comme peu impacté par l'ajout d'un tel auxiliaire.

2. Impact des paramètres liés à l'air swing

Afin d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes présents lors de la pénurie en air, la mesure des potentiels locaux a été entreprise à l'entrée et à la sortie cathode. En effet, selon le sens de l'écoulement, les courants sont concentrés différemment, modifiant alors les conditions de fonctionnement. Des électrodes de référence au sulfate mercurique ont été placées aux extrémités d'une monocellule de 25 cm² (Figure 73), selon le procédé décrit dans le second chapitre. Les pénuries en air ont été établies en reproduisant l'air swing grâce au jeu d'électrovannes décrit précédemment.

Une languette de membrane a été rajoutée à l'entrée et à la sortie cathode lors de l'assemblage, de sorte que celle-ci trempe dans un réservoir d'acide sulfurique (Figure 73). Le potentiel anodique par rapport à l'électrode de référence est déterminé en soustrayant le potentiel anodique mesuré sur la plaque monopolaire anodique par le potentiel de référence de chaque languette de membrane. Cette opération est réalisée grâce au boîtier d'acquisition Daqview.

En dehors des pénuries en air, le potentiel anodique avec l'hydrogène pur est d'environ -650 mV/Hg/Hg₂SO₄ (Figure 74). Comme le potentiel de cette électrode est de 680 mV vs ESH, cela signifie que la polarisation de l'anode est de 30 mV à 0,5 A.cm⁻², ce qui est assez cohérent avec les valeurs rapportées dans la littérature [17], [187]. Le potentiel cathodique est quant à lui d'environ 100 mV par rapport à l'électrode au sulfate mercurique. Cela signifie que la tension de cellule à 0,5 A.cm⁻² est définie par

$$U_{cell} = V_{cath} - V_{an} = 100 - (-650) = 750 \text{ mV} \quad (92)$$

Il s'agit typiquement des performances observées en début de vie pour des AME de ce type.

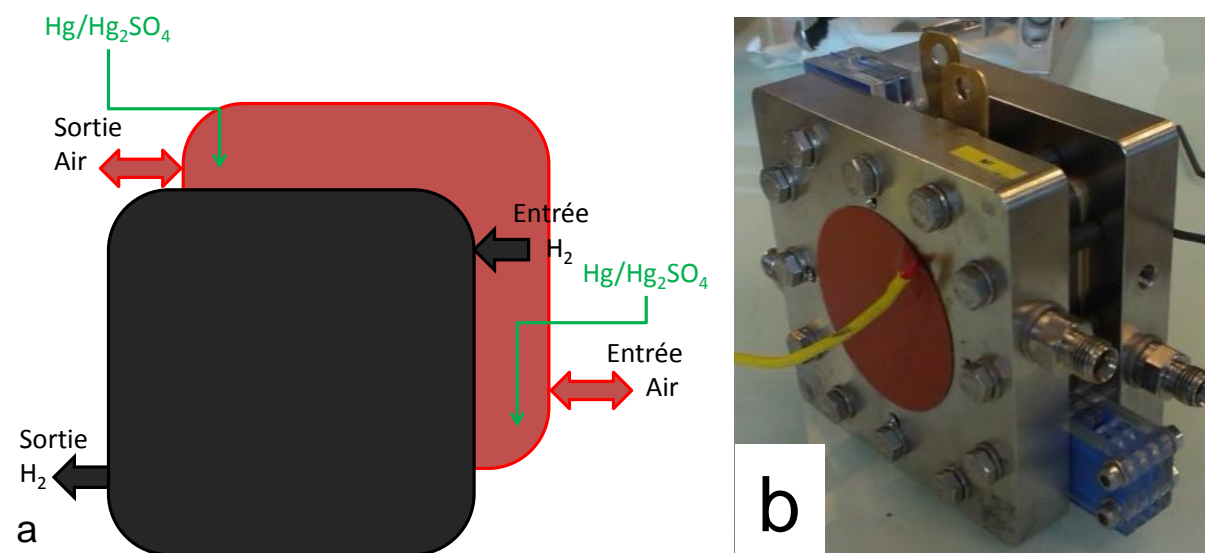


Figure 73. Schéma du dispositif (a) et photographie (b) de la pile à combustible utilisée

Les graphiques de la Figure 74 montrent l'évolution des potentiels anodique et cathodique ainsi que la tension de cellule pendant un régime stationnaire à 0,5 A.cm⁻² avec l'air swing. Lors du basculement, les mêmes conclusions peuvent être tirées par rapport aux mesures réalisées en stack avec une électrode standard à hydrogène : le potentiel anodique augmente alors que le potentiel cathodique diminue.

Il est néanmoins intéressant de constater que la tension de cellule tombe en-dessous de 0 V par rapport à l'électrode de référence située à l'entrée air (b), alors que celle-ci ne tombe qu'entre 0 et 100 mV par

rapport à la référence située en sortie air (a). De la même manière, le potentiel anodique augmente davantage à l'entrée cathode qu'à la sortie. Or, comme ces potentiels sont déterminés par rapport à une prise de mesure unique du potentiel anodique, par rapport à deux références, cela signifie que ce sont les références qui sont différentes selon leur emplacement (il est toutefois nécessaire de rappeler que la différence de potentiel entre ces deux électrodes de références est de 1 mV).

La différence existant entre l'entrée et la sortie peut être expliquée par plusieurs phénomènes. Il a été montré qu'un mauvais alignement des électrodes pouvait induire une variation du potentiel [106], [107]. L'éloignement entre la référence et l'électrode de mesure est également importante, en raison de chute ohmique dans la membrane [105]. Un phénomène supplémentaire pouvant intervenir est aussi le potentiel de jonction existant entre la membrane et la solution d'acide dans le réservoir [106]. Ce potentiel dépend du nombre de transport des ions et de leur activité à l'interface, donnée qu'il est difficile d'obtenir. En conséquence, le dispositif permet de donner une valeur approchée du potentiel.

La Figure 75 donne une comparaison claire des potentiels anodique et cathodique selon l'emplacement de l'électrode de référence. La différence de potentiel de l'anode entre l'entrée et la sortie peut révéler des hétérogénéités de comportement, comme le témoigne l'alternance de la ligne de base anodique selon le sens de circulation du flux d'air (Figure 75-a). Cela peut être, par exemple, des hétérogénéités d'humidité, de température, de pression partielle ou d'activité catalytique (i.e. de courant).

La valeur de la surtension anodique est d'environ 45 mV. Il est nécessaire de remarquer que ce potentiel est moyenné sur l'ensemble de la surface de la plaque monopolaire. En conséquence, la surtension observée sur la Figure 75-a n'est pas représentative du fonctionnement local. Cette proposition a pour corollaire que le potentiel anodique atteigne localement (à l'endroit de la pénurie en air) des valeurs très élevées, et qu'ailleurs (loin de la pénurie), le potentiel anodique reste inchangé.

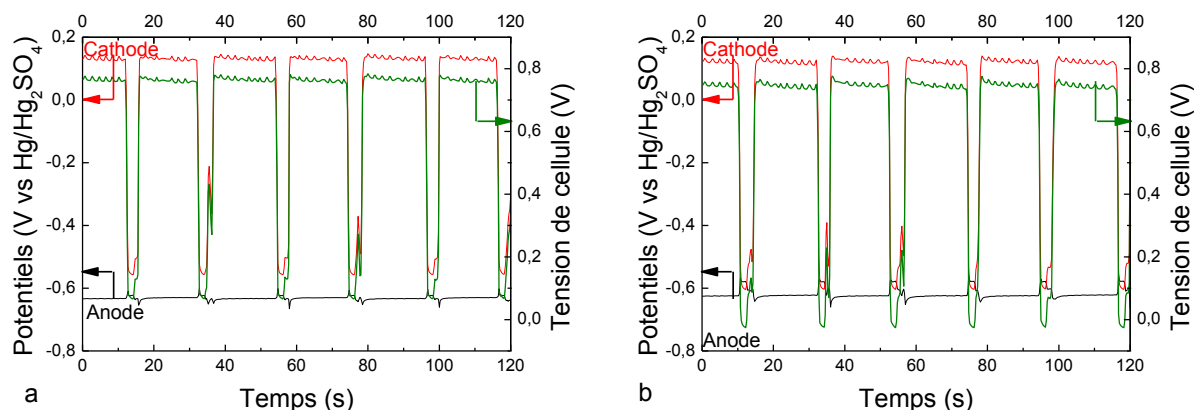


Figure 74. Potentiels anodique et cathodique mesurés sur monocellule avec l'électrode de référence en sortie air (a) et en entrée air (b), et tensions de cellule enregistrés pendant l'air swing, à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$

Le potentiel cathodique est similaire par rapport aux 2 références lorsque le courant équivaut à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ (Figure 75-b). En revanche, lors de la pénurie, la chute est plus marquée en sortie cathode. Ces deux résultats semblent donc montrer que le potentiel de l'électrode de référence en sortie air est plus élevé.

La comparaison des mesures entre le stack (Figure 67) et la monocellule (Figure 75) permet de constater que, pour une même densité de courant, la surtension mesurée à l'anode est plus faible sur monocellule (env. 45 mV) avec une électrode $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ que sur une cellule du stack ID39 (env. 100

mV) avec une ESH. D'autres mesures ont donc été réalisées en stack avec une électrode au sulfate mercurieux, dans les deux sens de l'écoulement (Figure 76).

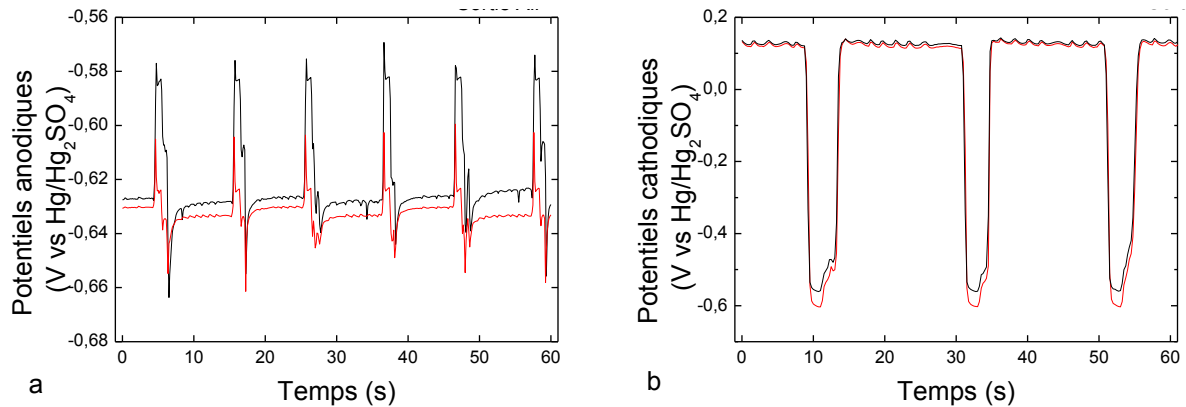


Figure 75. Comparaison des potentiels anodique (a) et cathodique (b) d'une monocellule selon l'emplacement de l'électrode de référence à l'entrée air et la sortie air (acquisition 0,25 s), à 0,5 A.cm⁻², (— Entrée air, — Sortie air)

Il apparaît à nouveau que le potentiel anodique augmente davantage que sur monocellule. Ceci peut être expliqué par la surface de la cellule. En effet, même si la densité de courant est la même dans les deux cas, lors de la pénurie en air, les densités de courant sont plus élevées dans la zone pourvue en air. En conséquence, la surtension anodique augmente dans cette zone.

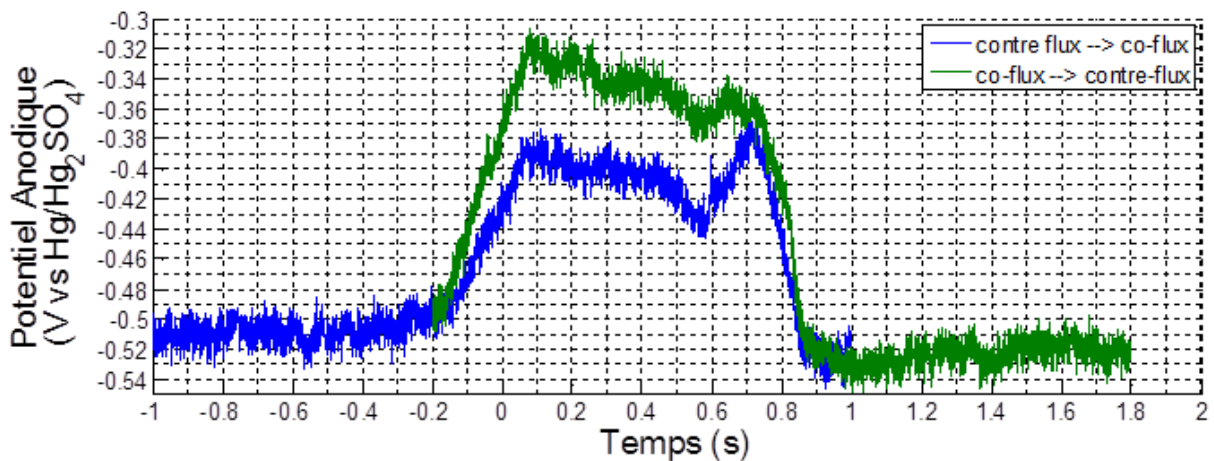


Figure 76. Evolution du potentiel anodique par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux, selon le sens de circulation de l'air. Cellule fonctionnant en stack à 0,5 A.cm⁻²

En outre, il s'avère que l'amplitude du potentiel anodique et la repolarisation du stack changent selon le sens de l'écoulement de l'air. Cela signifie que la typologie des canaux, qui conditionne la distribution de l'air à la cathode, a un rôle sur la valeur de la surtension observée à l'anode. De manière globale, le dimensionnement du circuit d'air joue un rôle dans le volume d'air « tampon » pouvant maintenir la polarisation de la cellule. Ceci est confirmé par les mesures sur la durée de la commutation, réalisés sur monocellule (Figure 77). Lorsqu'un délai est ajouté entre l'ouverture et la fermeture des vannes, la surtension anodique devient plus élevée (a) et le potentiel cathodique chute plus bas et plus longtemps (b).

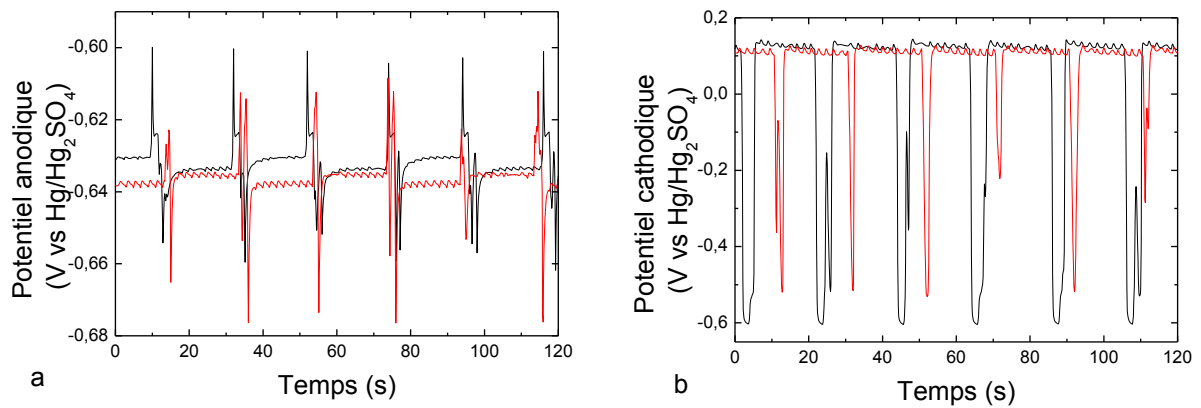


Figure 77. Importance de la durée de commutation sur les surtensions anodique (a) et cathodique (b) (monocellule avec électrodes sulfate mercurieux) à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ (— avec délai — sans délai)

La Figure 78 fournit davantage d'explication quant au rôle du courant lors de la pénurie en air. Les potentiels anodique et cathodique ont été enregistrés en stack, pour des courants allant de 25 à 100 A. À 25 A, ceux-ci varient peu car l'air restant dans le système suffit à maintenir le courant. A 50A, une chute notable du potentiel cathodique est observée ainsi qu'une augmentation du potentiel anodique. A 100 A, la baisse du potentiel cathodique est davantage marquée qu'à 50 A. En revanche, cela ne s'accompagne pas d'une augmentation des surtensions anodiques. Lors de chaque swing, le potentiel cathodique et anodique tendent vers une même valeur de potentiel, alternant entre -400 mV et -330 mV vs Hg/Hg₂SO₄. Ceci confirme également les précédentes observations sur l'impact du sens de circulation de l'air.

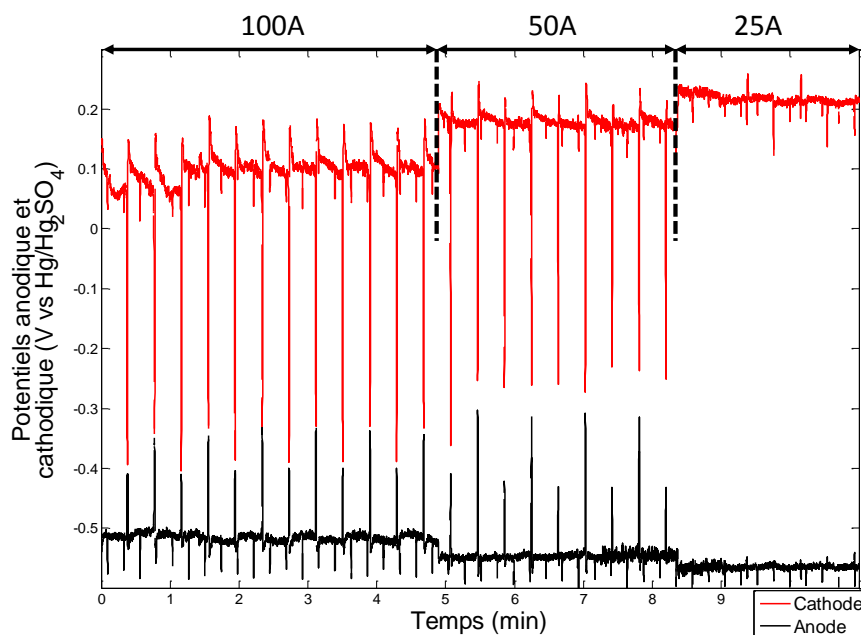


Figure 78. Evolution des potentiels anodique et cathodique en fonction du courant. Mesure en stack avec une électrode au sulfate mercurieux

Ce graphique permet de mettre en exergue l'apparition de dégradations réversibles. Au-delà de 25 A, c'est-à-dire lorsque les effets de la pénurie en air deviennent visibles, le potentiel cathodique est plus élevé après la chute qu'avant. Le potentiel atteint un maximum, avant de diminuer progressivement, décrivant un profil en « dents de scie ». Ces dégradations réversibles semblent être plus marquées à 100 A, lorsque la tension de cellule atteint 0 V (les potentiels anodique et cathodique se rejoignent). Le paragraphe suivant est dédié à l'analyse de l'origine de ces dégradations réversibles

3. Intérêt dans la dégradation réversible

Dans ce paragraphe, il sera rapporté le gain de performances attribué à la pénurie en air généré par l'air swing. En plus des dégradations irréversibles provenant de l'altération de l'AME, il existe des dégradations réversibles pouvant affecter temporairement les performances de la pile à combustible. Il s'agit le plus souvent de l'empoisonnement du catalyseur. Diverses solutions peuvent permettre d'y remédier. La contamination au monoxyde de carbone est souvent citée comme celle ayant un impact considérable à l'anode. Le chapitre précédent a cité diverses propositions pour l'éliminer. Cependant, celles-ci peuvent parfois être difficiles à mettre en place en application automobile. Ce paragraphe montre comment l'air swing se présente comme une solution de choix pour éliminer le monoxyde de carbone à l'anode et les oxydes de platine à la cathode pendant le fonctionnement automobile, permettant d'accéder à un niveau de performances plus élevé.

a. Solution à la contamination cathodique

Tout d'abord, un gain de performances consécutif à la décontamination de la cathode tire profit de la pénurie en air. Le graphique de la Figure 79 montre la baisse de performances pour deux essais pour lesquels l'humidification est effectuée à l'aide d'un échangeur enthalpique ; l'air swing n'est donc pas utilisé ici. Le premier essai consiste à alterner des périodes de fonctionnement de 30 minutes à 0,5 A.cm⁻² avec des arrêts d'un quart d'heure. Une baisse de performances d'environ 20 mV attribuée à la contamination au CO telle que décrite dans le 1^{er} chapitre est constatée. Ensuite, après la décontamination de l'anode par un balayage en potentiel, le stack a fonctionné en régime stationnaire pendant 9 h au même courant. Une baisse de performances plus importante est observée pendant le régime stationnaire. L'intérêt de cet essai est de montrer qu'en reprenant le cyclage, les performances remontent au même niveau que l'essai précédent, montrant à nouveau que le cyclage n'est pas la cause de la contamination au CO. Cet essai montre par ailleurs l'existence d'une baisse de performances réversible pouvant être annihilée grâce au cyclage, à savoir à la présence d'arrêts. Ceci semble être dû à l'empoisonnement de la cathode par des oxydes et hydroxydes de platine formés à haut potentiel. Lors de chaque arrêt, le potentiel cathodique diminue, permettant de nettoyer la cathode, et de revenir à des performances plus élevées au redémarrage. Dans ce manuscrit, le terme « oxydes de platine » regroupe les espèces PtO ainsi que l'ensemble des espèces conduisant à sa formation (PtOH...)

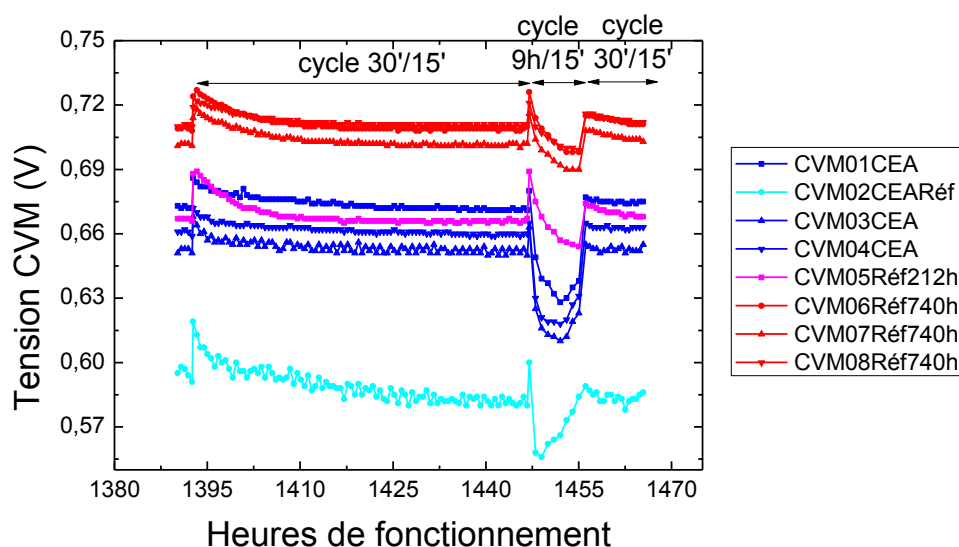


Figure 79. Baisse de performance réversible liée à la formation d'oxydes de platine (cyclage en stack ID39).

Les oxydes de platine se forment plus facilement avec la température [195] et lorsque le potentiel ou l'humidité augmente [196]. La formation des oxydes de platine dépend du substrat [197] et de la teneur en oxygène [198]. La charge en oxyde de platine suit une loi logarithmique avec le temps [198]. Des mécanismes ont été proposés pour théoriser la formation des oxydes de platine [199]. Ballard évalue une perte de 10 à 20 mV par cellule attribuée à cette dégradation réversible [195]. Or, la formation de ces contaminants étant dépendante du potentiel, plus le potentiel augmente, plus on forme d'oxydes de platine, et plus la chute de potentiel est importante [200].

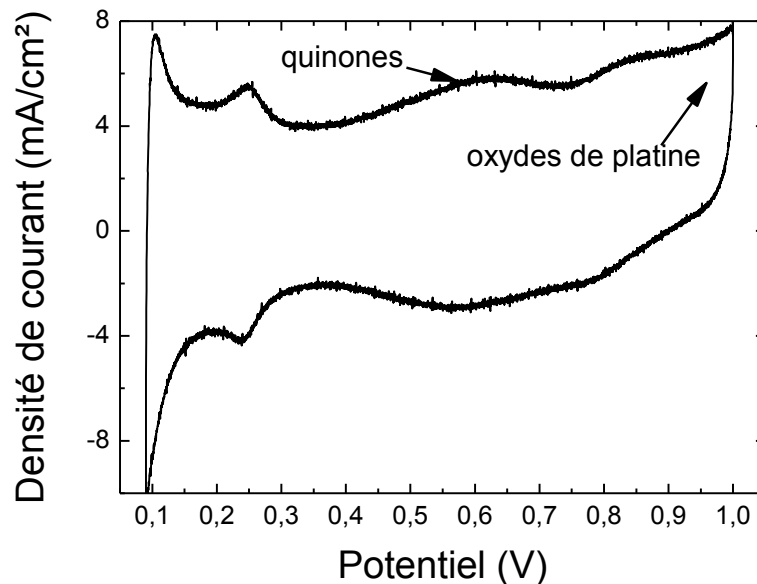


Figure 80. Voltampérogramme d'une anode faiblement chargée faisant apparaître la formation d'oxydes de platine (réalisée sur une monocellule au CEA)

Les oxydes de platine Pt-O sont nécessaires à la réaction de réduction de l'oxygène pour former l'eau. Cependant, lorsque les groupements hydroxyles ne réagissent pas, ils deviennent un poison pour le catalyseur, empêchant l'activité catalytique [20], [201]. A titre d'illustration, le voltampérogramme de la Figure 80 montre la présence des oxydes de platine formés à haut potentiel. Des alliages formés avec le platine (Pt_3Co , Pt_3Ni) atténuent l'impact de leur présence [20]. Pour augmenter davantage les performances de la pile à combustible, il est nécessaire de réduire les oxydes de platine en diminuant le potentiel cathodique en-deçà d'environ 0,4-0,5 V [195], [200]. Cette valeur est en accord avec la mesure par voltampérométrie cyclique.

La baisse de potentiel rend le catalyseur « propre » et efficace pour effectuer les réactions de réductions, jusqu'à la formation d'une nouvelle couche d'oxydes. Plusieurs moyens ont été cités pour y parvenir [202] : inverser la polarité de la pile à combustible en fonctionnant en électrolyse [203], diminuer le flux d'air voire arrêter l'air [185]. L'air swing permet donc de produire naturellement cet effet à chaque inversion du sens d'écoulement de l'air.

Des tests effectués en stack DMFC montrent également le gain de performances permis par de telles stratégies [204]. En outre, le taux de dégradation a été réduit d'un facteur 3 sur monocellule, en effectuant des interruptions d'air [205].

La Figure 81 permet de visualiser le gain de performances permis par l'utilisation de l'air swing sur une monocellule fonctionnant à $0,5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ installée sur le banc Cytherme au CEA. Lorsque l'air est initialement humidifié grâce à un bulleur, la tension de cellule moyenne est d'environ 712 mV. En

revanche, l'utilisation du système d'électrovannes permet d'atteindre une tension de cellule moyenne à 12,5 A de 745 mV.

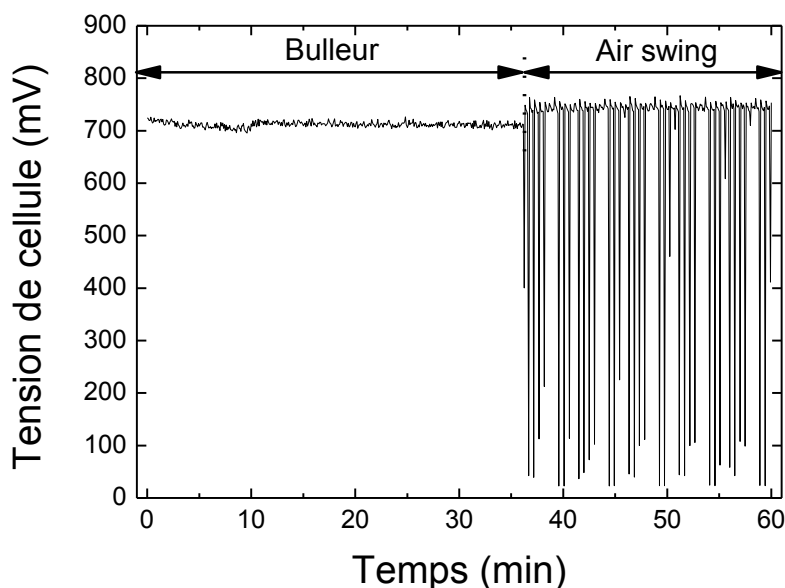


Figure 81. Performances d'une monocellule à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ selon la méthode d'humidification

Des brevets ont été déposés à ce sujet. En 2001, Colbow et al. expriment l'intérêt de diminuer le potentiel cathodique pour éliminer les contaminants de la cathode [206] et la nécessité de l'effectuer périodiquement. Cette stratégie a été reprise et améliorée pour garantir une durabilité plus grande de la pile à combustible [207]. D'autres brevets ont été déposés proposant d'utiliser une stratégie similaire [208], [209].

La période entre deux commutations joue un rôle déterminant. Comme les oxydes de platine sont rapidement formés, il est nécessaire d'effectuer cette opération régulièrement. Cependant, si la fréquence de l'air swing est élevée, cela peut conduire à l'étouffement de la pile car l'air finit par manquer pour polariser convenablement le stack. De plus, l'humidité peut aussi devenir trop élevée à la cathode. A l'inverse, une fréquence de swings trop petite peut conduire à l'assèchement de la cathode. Une étude approfondie pourrait ainsi être menée pour trouver un optimum de durée et de fréquence de pénuries en air. Enfin, une inconnue réside aussi sur l'effet de l'air swing sur la durabilité de l'AME ; des réponses seront apportées à ce sujet ultérieurement.

En stack, il n'est pas nécessaire d'utiliser une vanne 4 voies pour tirer profit de la pénurie en air. Des essais de pénurie ont aussi été réalisés sans avoir interverti le sens du flux (Figure 82). Dans ce cas, les gaz sont humidifiés à l'aide de bulleurs. En régime stationnaire, des pénuries en air périodiques sont démarrées à 300 h, en diminuant la stoechiométrie de l'air de 2 à 1,3 pendant 1 s toutes les 29 s. Le gain de performances est nettement observé. Contrairement à l'air swing, un tel dispositif ne permet pas d'homogénéiser le fonctionnement. L'intérêt de cet essai est donc de pouvoir quantifier le gain de performances dû à la décontamination des électrodes.

L'air swing a donc montré son intérêt dans le gain de performances lié à la décontamination de la cathode. Cependant, il s'avère qu'il semble aussi jouer un rôle dans la décontamination de l'anode.

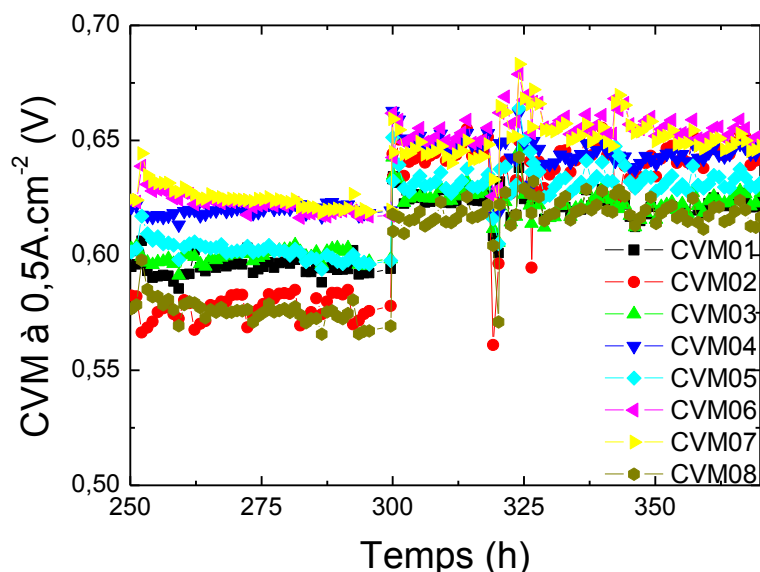


Figure 82. Evolution des tensions de cellule du stack ID39. Une pénurie unidirectionnelle est effectuée à partir de 300 h en diminuant la stoechiométrie en air.

b. Solution à la contamination anodique

En se basant sur les observations effectuées précédemment, il est envisagé que les potentiels élevés enregistrés à l'anode lors de la pénurie en air peuvent aussi permettre l'oxydation du monoxyde de carbone à l'anode, comme cela le décrit l'équation (57). Pour vérifier cette hypothèse, une étude a été menée sur monocellule en contaminant volontairement l'anode avec de l'hydrogène reformé (dont la composition est la suivante : 76 % H₂, 18 % CO₂, 6 % CH₄, 10 ppm CO).

Dans un premier temps, les performances ont été évaluées sans utiliser l'air swing, c'est à dire en utilisant le bulleur comme moyen d'humidification. La Figure 83 permet la comparaison des potentiels anodiques et cathodiques à l'entrée et à la sortie air lorsque l'on introduit à l'anode de l'hydrogène technique (a) ou de l'hydrogène reformé (b).

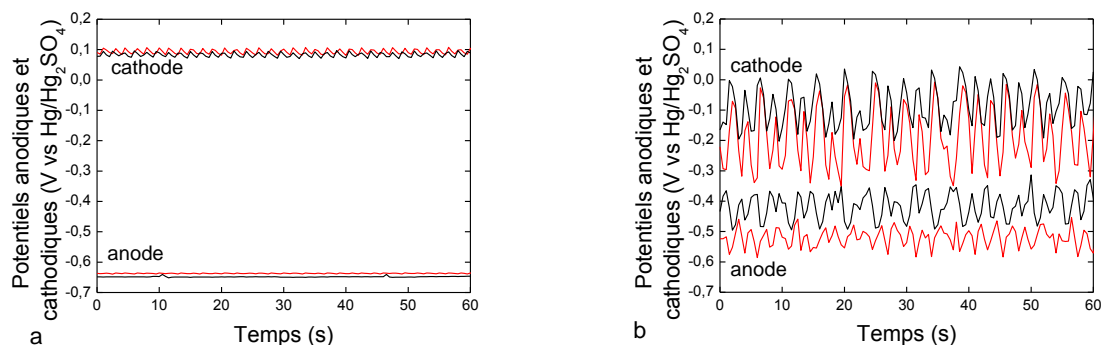


Figure 83. Potentiels anodique et cathodique d'une monocellule avec (a) de l'hydrogène technique et (b) de l'hydrogène reformé (— Entrée air, — Sortie air)

Lorsque l'hydrogène pur est substitué par de l'hydrogène reformé (Figure 83-b), une élévation du potentiel anodique ainsi qu'une baisse du potentiel cathodique sont observés. Outre l'effet de dilution induit par le dioxyde de carbone, ceci est dû à la contamination de l'anode par le monoxyde de carbone, perturbant l'activité catalytique. De plus, ces potentiels oscillent fortement en raison de la contamination et de la décontamination continue de l'électrode [136], [137].

Pour vérifier la validité de l'hypothèse, pendant le fonctionnement en régime stationnaire avec l'hydrogène reformé, l'air swing a été utilisé au lieu du bulleur à la cathode (Figure 84). La baisse alternée du potentiel anodique traduit la décontamination successive de chaque extrémité de la cellule, permise par les pénuries en air dues à l'air swing. La ligne verte en pointillé indique le potentiel anodique enregistré sous hydrogène pur. Le potentiel anodique avec de l'hydrogène reformé est effectivement plus proche du potentiel de l'hydrogène pur lors de pénuries périodiques en air. Ce graphique montre également la cinétique de contamination (ligne bleue) à partir de l'état dépollué.

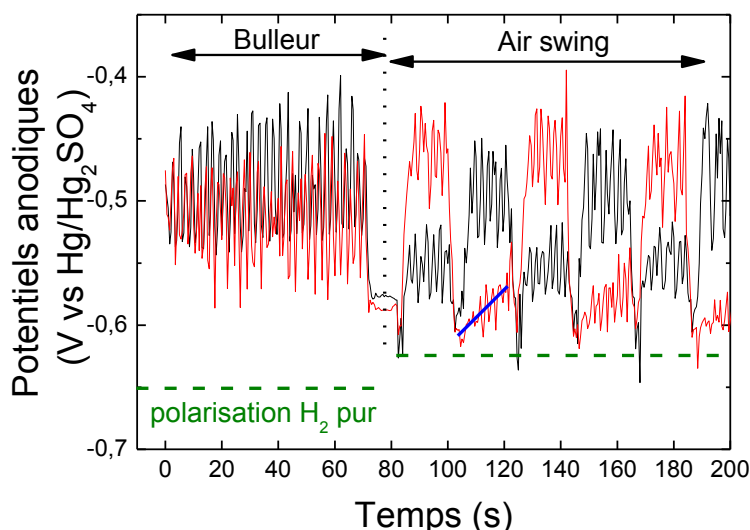


Figure 84. Décontamination alternée de l'anode permise par la pénurie en air, observée grâce à une monocellule comportant une électrode de référence au sulfate mercurique (— Entrée air, — Sortie air). Le tracé bleu indique l'impact de l'empoisonnement au CO sur le potentiel anodique. La ligne verte en pointillé permet de comparer ces potentiels par rapport au fonctionnement sous hydrogène pur.

Lorsque l'hydrogène reformé est remplacé par de l'hydrogène pur, cela retire une partie du monoxyde de carbone adsorbé sur le platine permettant de gagner progressivement en performances. Ce point a été détaillé dans le chapitre précédent [53]. Afin de montrer l'efficacité de la pénurie en air dans la décontamination de l'anode, cette opération a ainsi été effectuée d'une part avec le bulleur et d'autre part avec l'air swing (Figure 85).

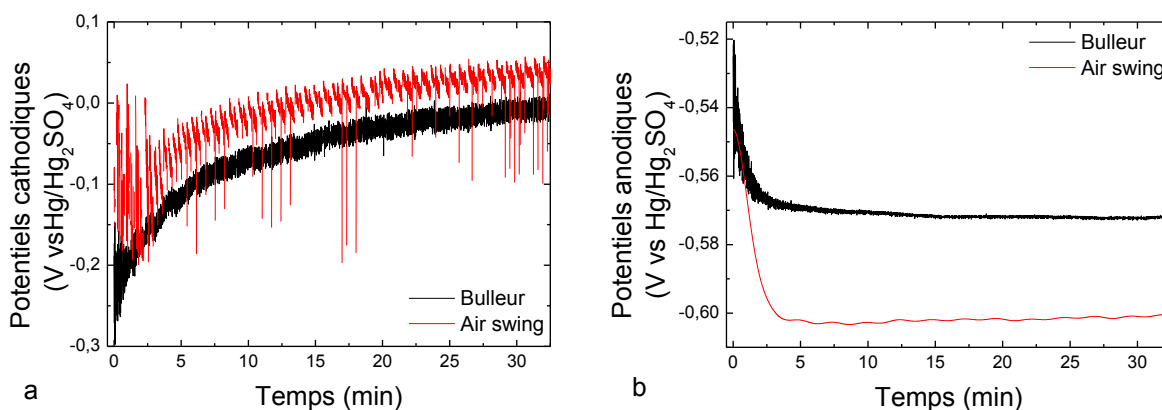


Figure 85. Comparaison des potentiels anodique (a) et cathodique (b) en sortie air de la monocellule, après contamination avec H₂ reformé. L'hydrogène technique est introduit à t=0.

Dans les deux cas, les potentiels anodique et cathodique récupèrent progressivement leurs valeurs initiales. Cependant, après 5 minutes sous hydrogène pur, l'air swing a permis d'abaisser le potentiel anodique à environ -600 mV vs Hg/Hg₂SO₄ alors que le potentiel se situe à environ -570 mV vs Hg/Hg₂SO₄ avec le bulleur. La pénurie en air permet effectivement d'atteindre plus rapidement le potentiel anodique mesuré sous hydrogène pur (env. -650 mV vs Hg/Hg₂SO₄).

Grâce à l'utilisation d'électrodes de référence, il a été montré la décontamination du monoxyde de carbone en appliquant l'air swing. Cependant, même si la pénurie en air permet d'accélérer la décontamination du catalyseur, le retour aux potentiels initiaux est lent. Ceci a été confirmé par des essais de contamination réalisés sur le stack ID26 (Figure 86). Ce stack a été utilisé dans un premier temps pour l'étude de la dégradation du carbone à l'anode. Ce graphique montre les performances obtenues en régime stationnaire à 100 A ; les dégradations réversibles y sont frappantes. Des arrêts sont régulièrement effectués, en maintenant l'ensemble du stack sous hydrogène. Le chapitre précédent a révélé que dans ces conditions, une contamination du platine était observée à l'anode, à l'origine d'une baisse de performances d'environ 30 mV. En conséquence, après chaque arrêt, les performances du stack sont basses. Il est nécessaire de rappeler que durant ces essais, de l'hydrogène pur produit par électrolyse est utilisé dans le système.

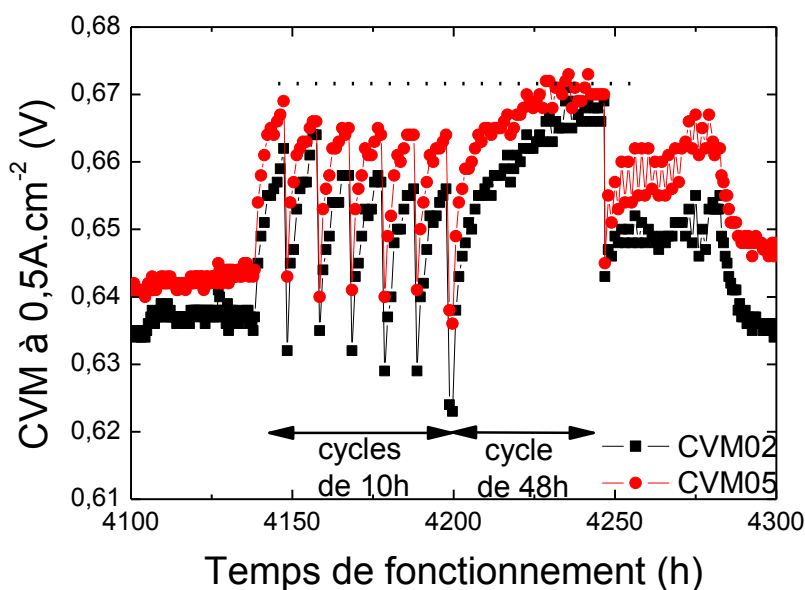


Figure 86. Récupération des performances à partir d'une anode polluée, permise par l'air swing lors du cyclage avec l'ID26

Durant ces essais, l'air swing est utilisé en permanence pendant des périodes de fonctionnement, de durées variables. Entre 4100 et 4140 h, le temps de fonctionnement est d'une demi-heure. A partir de 4140 h, plusieurs cycles de 10 h sont enchaînés, puis, à 4200 h, un cycle d'une durée de 48 h a été programmé. Dans le premier cas, le niveau de performances est à un bas niveau, entre 630 et 640 mV. Lorsque la durée de fonctionnement est réévaluée à 10 h, les performances augmentent progressivement. Enfin, si le temps de fonctionnement devient plus long, les performances atteignent un niveau de performances maximal, suivant la même dynamique que celle mesurée avec l'électrode de référence (Figure 85). Ces tensions de cellules élevées témoignent de la décontamination totale du catalyseur à l'anode.

Les mesures effectuées avec les électrodes de référence permettent de montrer l'intérêt de la pénurie en air sur la décontamination du monoxyde de carbone. Ces résultats permettent aussi de noter la compétition entre la cinétique de contamination par le CO (induite par la dégradation du carbone ou pouvant provenir de l'extérieur) et la cinétique de décontamination permise par la pénurie en air.

Après avoir montré l'intérêt de l'air swing dans le gain de performances, les dégradations irréversibles causées par son utilisation sont développées dans le paragraphe suivant. La durabilité des piles à combustible avec cet auxiliaire nécessite effectivement une attention particulière.

C. Dégradations irréversibles liées à l'air swing

L'air swing permet de maintenir un niveau de performances élevées. Les dégradations de performances réversibles observées sur du court-terme, dues à la baisse d'activité catalytique à l'anode et à la cathode, peuvent en effet être fortement atténués. Il est cependant nécessaire de s'interroger désormais sur les effets que peuvent entraîner une telle stratégie de fonctionnement sur les dégradations irréversibles observées sur le long terme. Le paragraphe suivant est donc dédié à l'étude de la durabilité des AME avec une pénurie en air périodique grâce à des tests effectués sur le stack ID26.

1. *Etat de l'art*

Plusieurs mécanismes de dégradation peuvent se produire lors du défaut en air. De nombreuses mesures ont montré la présence de réduction du proton à la cathode, produisant de l'hydrogène [170]. La coexistence d'hydrogène avec l'air à la cathode pourrait conduire à la formation de peroxyde d'hydrogène [30], [177]. Ce composé pourrait aussi être produit à bas potentiel, lors de la pénurie en air, comme cela l'a été expliqué dans le 3^{ème} chapitre (§D.2). La formation d' H_2O_2 peut causer la corrosion du carbone [139] ou la dégradation de la membrane par la formation de radicaux [20].

La dégradation de la membrane a aussi été citée plusieurs fois [177] en raison de la présence de points chauds [168], [210]. La localisation des courants à l'entrée air cause effectivement une augmentation de la température localement. Ceci représente un facteur aggravant de la corrosion du carbone, de la croissance du catalyseur et de la dégradation chimique du polymère à conduction protonique [20]. La microscopie électronique a par ailleurs confirmé l'augmentation de la taille du catalyseur [186]. En outre, les cycles en humidité sont reconnus pour être néfastes sur la tenue mécanique de la membrane [22]. Les gonflements et rétrécissements répétés dégradent la structure mécanique de l'AME [93].

Enfin, l'humidité au sein de la cellule peut aussi être perturbée. Des résultats ont révélé une augmentation de l'humidité [177], [211], alors que d'autres ont estimé que le défaut en air permet de diminuer le courant et, en conséquence, la production d'eau [190], [205], [206].

Lors d'essais en stack, la tension n'est pas uniforme sur l'ensemble des cellules. Outre une éventuelle répartition hétérogène de l'air au sein du stack, cela peut aussi être dû à une différence d'humidité dans les couches de diffusion [177]. Sur monocellule, selon la durée de la pénurie, la chute de potentiel est variable. En régime transitoire, il a aussi été montré que le débit d'air initial avait un impact sur la profondeur de la chute.

Peu d'essai de durabilité ont été réalisés en lien avec la pénurie en air. Une baisse de performance a progressivement été mesurée en effectuant une courbe de polarisation, après un régime galvanostatique à 345 mA.cm^{-2} avec une utilisation en air de 120 % [186]. Bien que la résistance de la membrane n'ait pas évolué, la formation de points chauds est citée comme la responsable de la

croissance du catalyseur à la cathode. Ces zones de chaleur résultent de la combustion catalytique de l'hydrogène formé par la pompe à protons. Aucune dégradation du catalyseur n'a été observée à l'anode.

Des essais ont aussi été réalisés en régime transitoire [139]. Ceux-ci ont montré la présence de CO₂ en sortie anode et cathode, bien que les teneurs soient globalement plus faibles que lors de pénurie en hydrogène. La corrosion du carbone à la cathode est liée à un potentiel élevé, alors que la corrosion à l'anode, moindre, serait due à la formation de peroxyde d'hydrogène à bas potentiel.

Enfin, Gerard et al. ont étudié les dégradations sur un stack comportant 19 cellules, en augmentant le courant de 20 à 50 A, 5 s une fois par heure, tout en maintenant le débit d'oxygène constant [177]. La modélisation a confirmé les résultats expérimentaux, montrant une augmentation de la température et du courant à l'entrée air. Le taux de dégradation dans ces conditions est quatre fois plus élevé que dans des conditions standards, pouvant révéler l'impact de la pénurie en air. Des mesures de perméation et de résistance à haute fréquence ont révélé l'endommagement de la membrane. La microscopie électronique a confirmé l'amincissement de la membrane ainsi que la présence de platine dissous en son sein. Les travaux de thèse de Mathias Gerard ont notamment porté sur l'étude détaillée des effets de la pénurie en air [100].

Compte-tenu du faible nombre d'essais de pénurie en air réalisés et de la divergence des résultats obtenus, des essais de durabilité impliquant la faible stoechiométrie de l'air ont été menés en stack. Il sera étudié ici l'impact de pénuries en air périodique sur la dégradation de l'AME.

2. Essais de durabilité

Des études de durabilité ont été menées sur le stack ID26. Après environ 1000 h de fonctionnement, l'humidificateur à échangeur enthalpique a été remplacé par l'air swing. La Figure 87 montre l'évolution temporelle des performances pour deux lots d'AME CEA et un lot d'AME commerciaux. Ceux-ci présentent initialement des performances supérieures aux AME CEA. Cependant, à l'issue de ce test, la tendance est inversée. Cependant, l'évolution des performances sur ce graphique n'est pas monotone et reflète ainsi parfaitement les dégradations réversibles et irréversibles observées. Une récupération des performances est parfois observée. Celle-ci peut être attribuée à l'arrêt du stack pour effectuer des caractérisations électrochimiques ou à la décontamination du monoxyde de carbone. Les dégradations irréversibles peuvent être quantifiées grâce à la détermination d'un taux de dégradation moyen d'environ 30 $\mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$. Ceci est relativement peu, et comparable à d'autres systèmes ne comportant pas de vanne 4 voies. L'introduction de la vanne 4 voies ne serait donc pas responsable de dégradations irréversibles supplémentaires.

Avant d'effectuer des observations de la microstructure, une mesure de la perméation a été effectuée par imagerie thermographique sur un AME conçu au CEA. A l'issue des 4500 h de fonctionnement, la Figure 88 montre que la membrane a conservé son intégrité. C'est un résultat encourageant pour l'emploi de l'air swing au sein du système pile à combustible. D'autres études sont néanmoins nécessaires avant de statuer sur la stabilité de la membrane en présence de l'air swing. En effet, chaque extrémité du circuit cathodique subit un cycle hydrique important et répété. Comme une extrémité est tantôt l'entrée cathode, tantôt la sortie cathode, l'air est tantôt sec, tantôt saturé en eau. De telles variations d'humidités peuvent causer des contraintes mécaniques sur la membrane, engendrant une détérioration prématurée. Les cycles en humidité peuvent être affectés par le design des canaux de la plaque bipolaire. Outre les paramètres de fonctionnement du système, le choix de la membrane et la présence de renfort permettent de contenir les contraintes mécaniques. La dégradation de la

membrane serait donc davantage due aux cycles hydriques causés par l'air swing qu'à la pénurie en air.

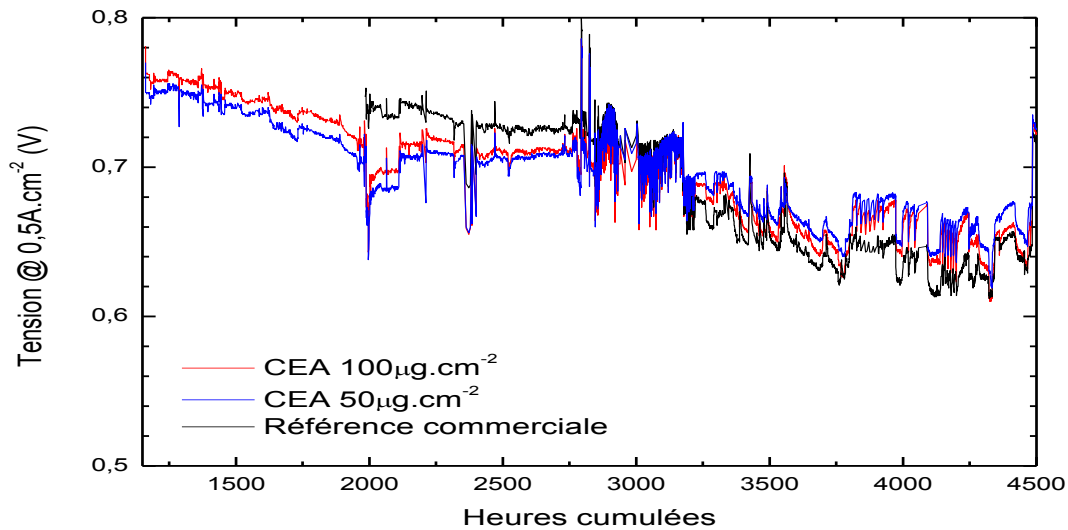


Figure 87. Évolution temporelle des performances de cellules commerciales et de cellules conçues au CEA lors d'essais de durabilité réalisés avec l'air swing sur le stack ID26

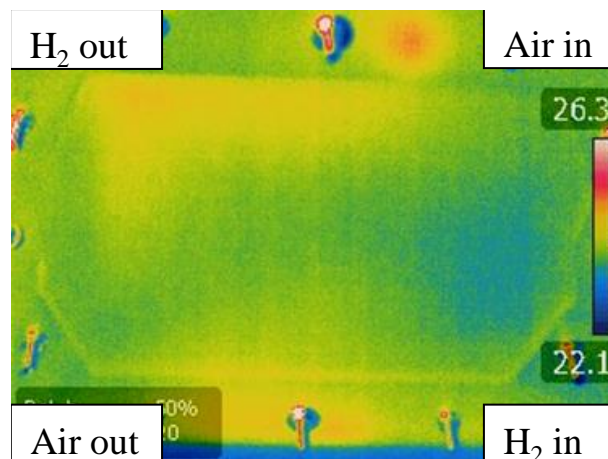


Figure 88. Imagerie infrarouge d'un AME de l'ID26 ne montrant pas de dégradation de la membrane

Des clichés par microscopie électronique à balayage ont ensuite été entrepris. Tout d'abord, l'AME a été enrobé dans une résine époxy afin de d'évaluer sa structure. La vue en coupe présentée sur la Figure 89 montre tout d'abord la conservation de l'épaisseur de la membrane. Ceci permet donc de corroborer l'absence de dégradation de la membrane. La couche active cathodique, située au-dessus de la membrane, a une épaisseur relativement homogène sur la longueur de l'échantillon étudié.

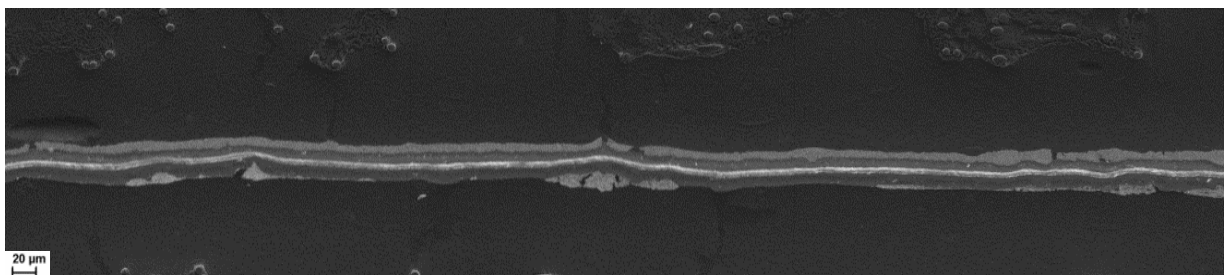


Figure 89. Vue en coupe d'un AME de l'ID26 préparé par enrobage (détecteur d'électrons secondaires)

En revanche, la couche active anodique a fortement évolué. Majoritairement absente, elle présente une épaisseur très variable, localement très fine ou aussi épaisse que la couche active cathodique. Ceci traduit une dégradation importante de l'anode. Une explication peut être apportée grâce aux mesures précédemment effectuées avec les électrodes de référence. Il a été constaté une augmentation du potentiel anodique d'environ 200 mV en stack. Cette élévation de potentiel est localisée à l'endroit où se produit la pénurie en air. Or, le potentiel anodique mesuré dépend de la répartition des lignes équipotentielles sur l'ensemble de la surface et de l'éloignement par rapport à l'endroit de la pénurie en air. Cela signifie que le potentiel anodique a localement atteint des valeurs élevées. A de hauts potentiels se produisent la corrosion du carbone laquelle peut expliquer la disparition de la couche active.

Après avoir constaté les dégradations à échelle macroscopique, l'étude a été approfondie à une échelle plus petite. La Figure 90 montre une observation par microscopie électronique à balayage de l'anode préparé par cryo-fracture. Le platine s'est arrangé sous forme de chapelets de platine reposant sur le support carboné.

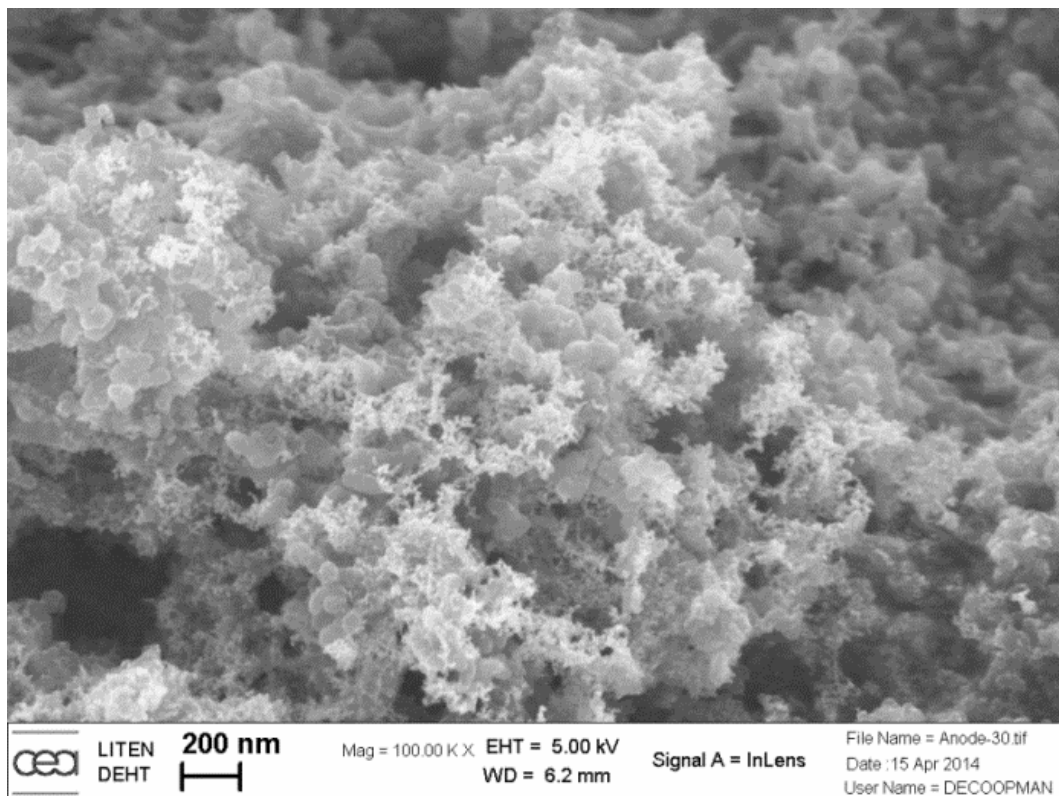


Figure 90. Observation microscopique de l'anode d'un AME de l'ID26 préparé par cryo-fracture

Pour obtenir une description plus précise des nanoparticules de platine, les observations ont été poursuivies à l'aide du microscope électronique à transmission. La Figure 91 montre de grandes hétérogénéités dans la dispersion, la forme et la taille des nanoparticules. Par exemple, la nanoparticule de platine encerclée sur la Figure 91-a a une taille de 18 nm. A titre de comparaison, la taille des nanoparticules de platine augmente de 3 à 13 nm à la cathode lors de cycles en courant, où les mécanismes de dégradation du catalyseur sont bien connus [48]. Un mécanisme de dégradation est donc à l'origine de l'évolution du catalyseur anodique. Les cycles en potentiel à l'origine de la dégradation du carbone pourraient à nouveau expliquer l'agglomération de platine. L'augmentation du potentiel serait à l'origine de la formation d'oxydes de platine, qui seraient immédiatement réduits sur une nanoparticule de platine avoisinante. Des analyses complémentaires pourraient être effectuées

pour comprendre le mécanisme élémentaire à l'origine de la formation de chapelets. La diffraction des rayons serait notamment utile pour distinguer un processus d'agglomération du platine d'une croissance cristalline.

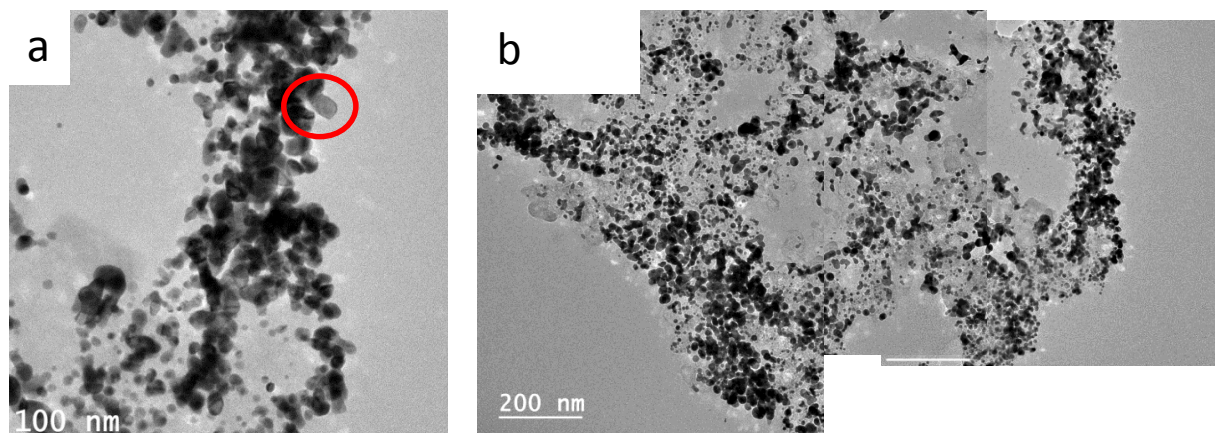


Figure 91. Clichés par microscopie électronique à transmission de la couche active anodique dégradée d'un AME du stack ID26. La zone encerclée montre une nanoparticule de platine de 18 nm.

Pour pouvoir confirmer l'impact de l'air swing sur la dégradation du catalyseur anodique, d'autres essais ont été réalisés sur les stacks ID57 et ID62. Alors que l'humidification du stack ID62 se fait grâce à un échangeur enthalpique, le stack ID57 fonctionne avec l'air swing.

La Figure 92 permet de comparer l'évolution de la surface active normalisée dans les deux cas.

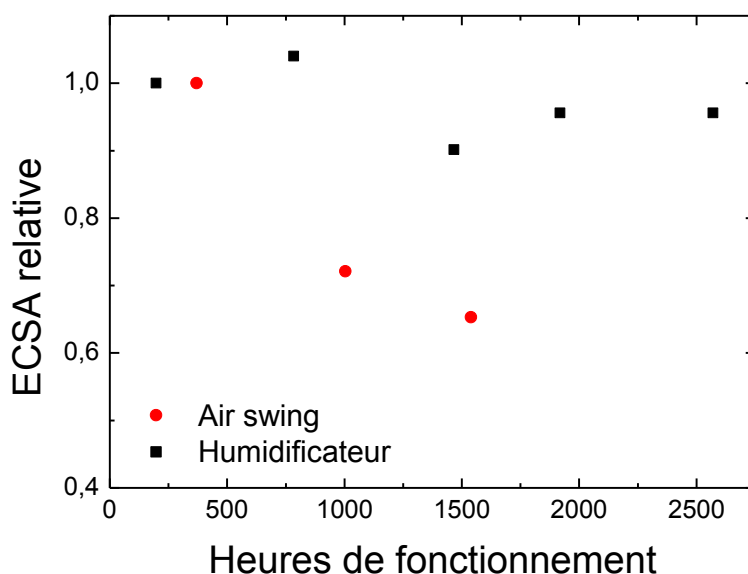


Figure 92. Evolution des surfaces actives anodique (a) et cathodique (b) normalisées des stacks ID 57 et ID62, selon le mode d'humidification

Alors que la surface active anodique reste stable lorsque l'humidification se fait à l'aide d'un humidificateur externe, celle-ci chute d'environ 35 % après 1500 h de fonctionnement. La pénurie en air serait donc responsable d'une dégradation considérable de l'anode. Malgré cela, il ne semble pas y avoir d'impact significatif sur les performances enregistrées par les cellules (Figure 87). Contrairement à la diminution significative de performances causée par une baisse de la surface active cathodique,

l'anode peut supporter une baisse de surface active sans avoir d'impact sur les performances. Gasteiger et al. ont d'ailleurs révélé que le chargement en platine à l'anode pouvait atteindre 50 mg.cm^{-2} sans altérer les performances [187].

Il serait pertinent de poursuivre l'étude de la dégradation de la couche active anodique en lien avec la pénurie en air. Il serait particulièrement intéressant de dissocier la contribution anodique dans la résistance de polarisation mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). De récentes mesures avec une électrode de référence justifient effectivement la contribution de l'anode dans le spectre obtenu [104].

D. Conclusions et perspectives

Ce chapitre a permis de comprendre les phénomènes se produisant lors de la pénurie en air induite par l'air swing. Les électrodes de référence ont montré la chute du potentiel cathodique pouvant s'expliquer par la limitation par le transport de matière. Une hausse du potentiel anodique a aussi été relevée et peut être attribuée à la présence de courants locaux apparaissant de part et d'autre de la cathode. Les électrodes de référence ont aussi permis d'observer une hétérogénéité de potentiel selon le positionnement de la référence. Lors de la dépolarisation de la cellule peuvent se produire la réduction du proton ou de l'oxygène à bas potentiel. En outre, des paramètres système ont une incidence sur l'ampleur de la pénurie, tels que le dimensionnement du circuit d'air, le courant, la durée de la pénurie.

Les essais de durabilité effectués dans le cadre de cette étude n'ont montré aucun impact significatif de la pénurie en air périodique sur les performances de la pile à combustible. Bien que la membrane n'ait guère été impactée, des précautions doivent être prises afin de maîtriser le cyclage en humidité qu'implique l'air swing. Aucune dégradation notable du catalyseur n'a été constatée à la cathode. En revanche, une dégradation de la couche active anodique due à la pénurie en air a été révélée au cours de ces travaux. Ces résultats sont amenés à être confrontés à d'autres essais de durabilité impliquant la pénurie en air, afin de pouvoir confirmer les conclusions ci-dessus.

En plus du rôle dans l'humidification et de l'homogénéisation du fonctionnement, l'air swing élimine les dégradations réversibles liées à l'empoisonnement du catalyseur à l'anode et à la cathode. Cet auxiliaire permet donc d'obtenir des performances plus élevées.

En plus des nombreux avantages clairement mis en évidence dans ce paragraphe, d'autres travaux ont montré l'intérêt de la pénurie en air périodique dans le rodage des cellules. En effet, les piles à combustible n'acquièrent pas leurs performances maximales immédiatement. Il est nécessaire d'attendre le conditionnement complet.

Plusieurs éléments sont avancés pour expliquer le temps de conditionnement : l'humidification de la membrane, la formation des canaux de conduction protonique, l'augmentation de la porosité au sein de la couche active. La décontamination des contaminants (solvants, anions, impuretés) a aussi été citée comme barrière à franchir dans le conditionnement [212]. Ainsi, diverses méthodes ont émergé afin de réduire la durée de rodage. Il a par exemple été proposé d'injecter un courant à l'anode et à la cathode d'un AME baignant dans l'acide sulfurique, en maintenant le potentiel suffisamment bas pour éviter la formation d'oxydes de platine [212]. Plusieurs brevets ont été déposés suivant un procédé similaire. Une technique propose de cycliser la cathode en potentiel entre 0 V et 1 V, balayée par un flux d'azote en maintenant l'anode sous hydrogène, de la même manière que pour effectuer une voltampérométrie cyclique. Cette opération serait ensuite réitérée à l'anode [213]. Toujours en utilisant une alimentation

externe, une autre méthode, brevetée par Gore, consiste également à effectuer des cycles en potentiel entre 0 et 0,6 V, en maintenant la pile à combustible sous flux d'hydrogène et d'air [214]. Le conditionnement proposé par General Motors consiste à gravir des paliers. Chaque palier correspond à un courant et à une température et sur chaque palier sont effectués des cycles en courants. Outre le cyclage en potentiel qu'induisent les cycles en courant, il est conseillé de démarrer la pile à combustible à de basses températures pour favoriser la condensation des vapeurs et ainsi accélérer l'humidification de la membrane [215].

Compte-tenu de ces observations, l'air swing semble être tout à fait approprié car un cyclage en potentiel est effectué à l'anode et à la cathode permettant d'éliminer des contaminants. De plus, la réinjection de la vapeur d'eau dans la pile lors de chaque swing permet d'humidifier considérablement la cellule. Des essais de rodage ont donc été effectués en ce sens. Deux AME de 25 cm² identiques ont été assemblés et rodés dans les mêmes conditions : la stoechiométrie est égale à 2 à chaque électrode, et la pression équivaut à 1,4 bar dans chaque compartiment. La température de la pile est fixée à 70 °C et la température du bulleur anodique est réglée à 62 °C afin d'obtenir une humidité de 70 % à l'anode. Le courant de conditionnement est de 0,5 A.cm⁻². Un AME est humidifiée par le bulleur cathodique, tandis que l'autre AME subit des pénuries périodiques. L'air est introduit sec dans la cellule et est réinjecté humide lors de chaque swing. Chaque pénurie en air s'accompagne d'une chute de tension.

La Figure 93 montre l'évolution des performances lors du démarrage dans ces deux conditions. A partir de 4 A, des chutes de tensions significatives apparaissent avec l'air swing. En même temps, le niveau de performances est rehaussé. Dès que le courant à 0,5 A.cm⁻² a été établi, environ 10 minutes après le démarrage, les performances se situent entre 770 et 800 mV. En revanche, bien que la tension de cellule augmente avec le temps, celle-ci atteint difficilement 715 mV après 100 minutes de conditionnement en régime stationnaire en utilisant le bulleur cathodique. Bien qu'aucune étude n'ait été réalisée pour comprendre le rodage accéléré permis par les pénuries en air périodiques, ces résultats justifient à nouveau l'application d'un tel dispositif pour le conditionnement des cellules de pile à combustible.

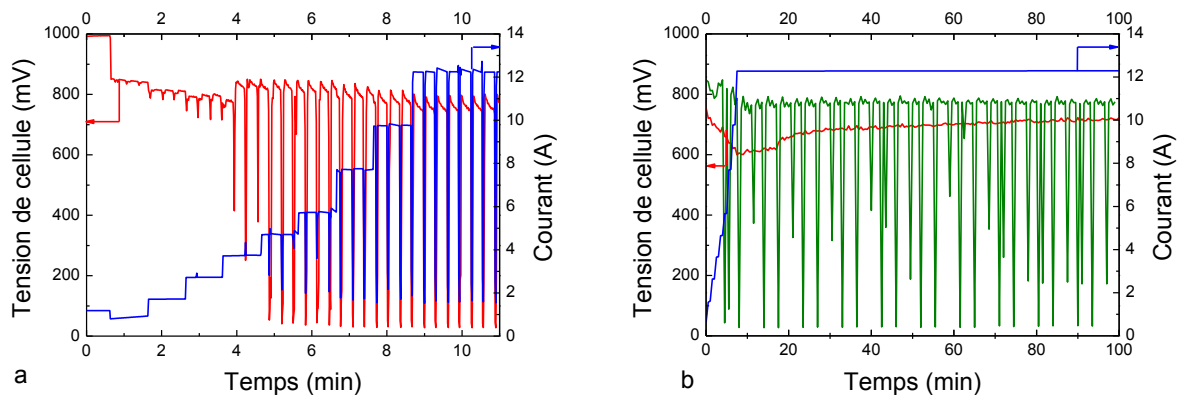


Figure 93. (a) Conditionnement d'une cellule avec l'air swing ; (b) Comparaison des performances lors du conditionnement d'une monocellule avec air swing (—) et bulleur (—).

Enfin, s'il s'avère que des dégradations de l'AME proviennent de la chute de la tension de cellule à 0 V, une solution serait de faire chuter le potentiel cathodique en-deçà d'une certaine valeur, sans atteindre 0 V. Le voltampérogramme de la Figure 80 montre en effet que les oxydes de platine sont réduits dès que le potentiel cathodique a franchi 0,35 V et la Figure 78 montre un regain de performances alors que la tension de cellule n'atteint pas 0 V. Des propositions d'optimisation système [168], [211] et matériaux peuvent alors être proposées pour répondre à ce besoin. Cette

problématique a également un sens selon la conception du système pile à combustible. Lorsque la pile fonctionne en « range extender », en association avec une batterie, les chutes de tension périodiques apparaissant lors des inversions de sens sont compensées. Dans les cas où la pile à combustible est le seul générateur, il faut prendre des mesures pour réduire cette chute de tension, par exemple en accélérant la commutation et/ou en augmentant l'effet capacitif.

En conclusion, l'air swing présente l'avantage de ne pas nécessiter d'humidificateur, d'homogénéiser le courant, de supprimer une partie des dégradations réversibles et présente d'intéressantes perspectives dans le conditionnement des piles à combustible. Les études de durabilité ont néanmoins montré son incidence sur l'intégrité de la couche active anodique. Une optimisation de l'encre peut ainsi être proposée. Pour éviter une dépolarisation totale de la cellule, des améliorations peuvent aussi être apportées tant à l'échelle système qu'à l'échelle matériaux.

Chapitre 5 – Limitation du courant par le débit d'air

A. Introduction

Pour fonctionner à un courant donné, le système apporte de l'hydrogène et de l'air en quantités suffisantes (supérieures à une stoechiométrie de 1). Par exemple, pour une monocellule de 25 cm^2 , en conditions stoechiométriques, les quantités d'hydrogène et d'air nécessaires pour produire $12,5 \text{ A}$ ($0,5 \text{ A.cm}^{-2}$) sont respectivement de 104 NmL.min^{-1} et 208 NmL.min^{-1} , suivant la loi de Faraday. En pratique, les débits utilisés sont supérieurs. A l'anode, il est préférable d'avoir une teneur en hydrogène supérieure pour éviter la pénurie en hydrogène et les dégradations associées. A la cathode, comme la réaction de réduction est cinétiquement lente, le débit d'air est plus élevé. Pour autant que l'hydrogène en excès soit recirculer passivement, seul le coût lié à la compression de l'air ambiant est impacté.

Habituellement, un point de fonctionnement est fixé et les débits d'hydrogène et d'air sont déterminés en prenant en compte leur stoechiométrie respective. A faible stoechiométrie en air, la quantité d'oxygène devient limitante, ce qui signifie que l'on apporte moins d'air que nécessaire pour fournir le courant demandé. Ainsi, le courant ne dépend plus que du débit en air.

Le fonctionnement à faible stoechiométrie en air peut s'avérer bénéfique pour améliorer le rendement du système PAC. Les systèmes contiennent généralement un convertisseur DC-DC afin de pouvoir convertir le courant fourni par la pile. Non seulement cet auxiliaire consomme lui-même de l'énergie, mais il représente une part non négligeable dans la masse et le coût du système pile à combustible. En somme, la régulation du courant par le débit d'air permettrait, selon le système d'étude, de réduire le volume du DC-DC voire même de le supprimer (s'il est en couplage direct avec une batterie), permettant alors d'augmenter le rendement du système pile et de le simplifier.

Dans la suite du manuscrit ce mode de fonctionnement sera nommé « current derating », terminologie usuellement employée.

Pour se familiariser avec le fonctionnement limité par le débit d'air, des essais sur une monocellule de 25 cm^2 ont premièrement été menés en régime potentiostatique. Puis, des essais en stack davantage représentatifs d'une application automobile seront présentés.

B. Etude préalable sur monocellule en potentiostatique

1. *Appréciation du fonctionnement sur monocellule à faible débit d'air*

Lors du fonctionnement à faible débit d'air, le transport de l'oxygène provenant du manifold devient limitant. Une description plus détaillée de l'enjeu de la pénurie en air a été fournie dans le chapitre précédent. En résumé, un modèle simplifié permet de modéliser l'écoulement du fluide par un flux de diffusion gouverné par la loi de Fick. Ce modèle montre que l'entrée air est la mieux alimentée en oxygène, faisant ainsi se concentrer le courant à cet endroit. Ceci est aussi vrai en régime potentiostatique, bien que la tension de cellule fixée soit globalement homogène sur l'ensemble de la cellule. En effet, l'entrée de la cathode, mieux alimentée en air, ne compense par la baisse de courant observée en sortie cathode. Le courant diminue donc progressivement, suivant linéairement la baisse du débit d'air.

Des essais ont d'abord été réalisés en régime potentiostatique, pour s'assurer de la bonne polarisation de la cellule. Pour définir la valeur de tension de cellule, la cellule a tout d'abord fonctionné en régime galvanostatique à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ avec une stoechiométrie de 2,2. La valeur de la tension correspondante a ensuite été fixée à 735 mV sur la charge ; le courant obtenu est alors de 12,7 A. Le débit d'air a ensuite été diminué afin de constater son effet sur le courant et la tension de cellule. La Figure 94 montre la baisse graduelle du courant en fonction du débit d'air. Lorsque le défaut en air devient plus marqué, des oscillations du courant apparaissent. Il a été montré que lors du manque d'air, des oscillations de la tension sont causées par la non-uniformité de la concentration en oxygène au sein des canaux [177], [216]. Une mauvaise gestion de l'humidité en raison du faible débit constitue aussi une explication alternative, car l'eau produite à l'entrée air serait évacuée avec difficulté. La qualité de la régulation de la charge à faible courant en mode potentiostatique pourrait aussi contribuer à ces oscillations.

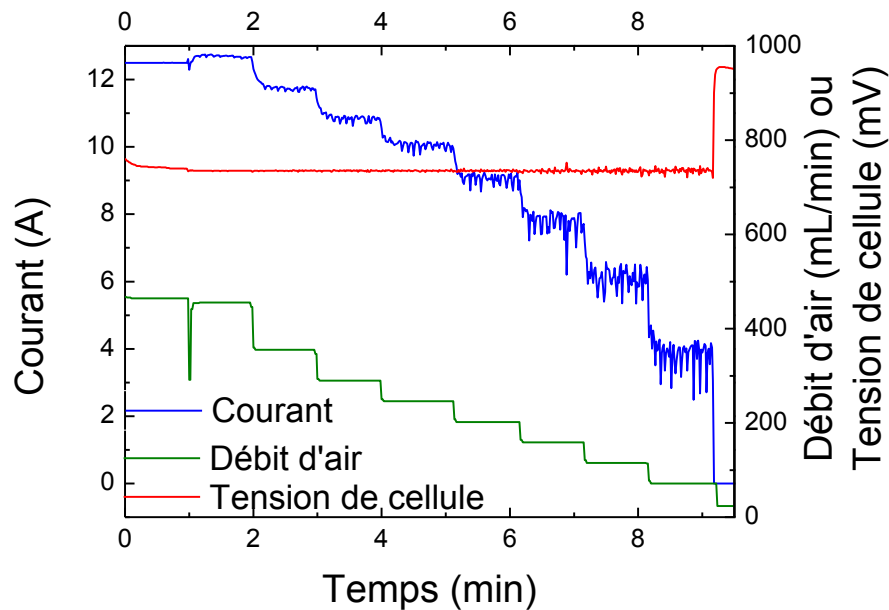


Figure 94. Evolution du courant et de la tension de cellule en fonction du débit d'air en régime potentiostatique (sur monocellule)

Le courant mesuré par la charge a été comparé au courant qui est théoriquement possible d'obtenir I_{th} connaissant le débit d'air (Figure 95-a), grâce à l'équation ci-dessous :

$$\dot{V}_{air} = \frac{60 \times V_m}{4 \times Y_{O_2} \times F} I_{th} \quad (93)$$

Où Y_{O_2} représente la teneur en oxygène dans l'air, \dot{V}_{air} le débit d'air (en $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), F la constante de Faraday et V_m , le volume molaire dans les conditions de l'essai, en considérant l'air entrant dans le système comme un gaz parfait sec. Le courant théorique est limité au courant nominal de 12,7 A, valeur maximum pour lequel la charge est réglée.

Les courants théorique et mesuré sont confondus lorsque le débit d'air est très grand ou très petit. En revanche, il existe un écart non négligeable au voisinage de $208 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$. Ceci peut être expliqué par le fait que, même si l'air est présent en quantité suffisante, celui-ci ne peut pas réagir, vraisemblablement en raison de limitations par le transport de matière. Autrement dit, à tension de cellule fixée, cela fait apparaître l'influence du débit d'air sur les performances. Une baisse du courant à l'entrée cathode a déjà été observée [174]. Elle serait due à la chute de pression lors de la diminution du débit d'air. A partir des mesures de courant théorique, l'évolution de la puissance mesurée en

fonction de la puissance théorique a été tracée sur la Figure 95-b. La différence entre la puissance théorique et le courant mesuré est aussi perceptible sur ce graphique. On constate aussi que la puissance couvre une gamme allant de 3 à 9 W quand le débit varie entre 72 et 455 NmL.min⁻¹. Lorsque le débit devient supérieur à 208 NmL.min⁻¹, pour une même puissance théorique, la puissance mesurée augmente avec le débit d'air. Par opposition au mode de fonctionnement classique où le courant délivré par une pile à combustible est défini par l'impédance de la charge connectée à ses bornes, ici la causalité est inversée car le débit d'air devient un « levier » pour contrôler directement la puissance produite par la pile,

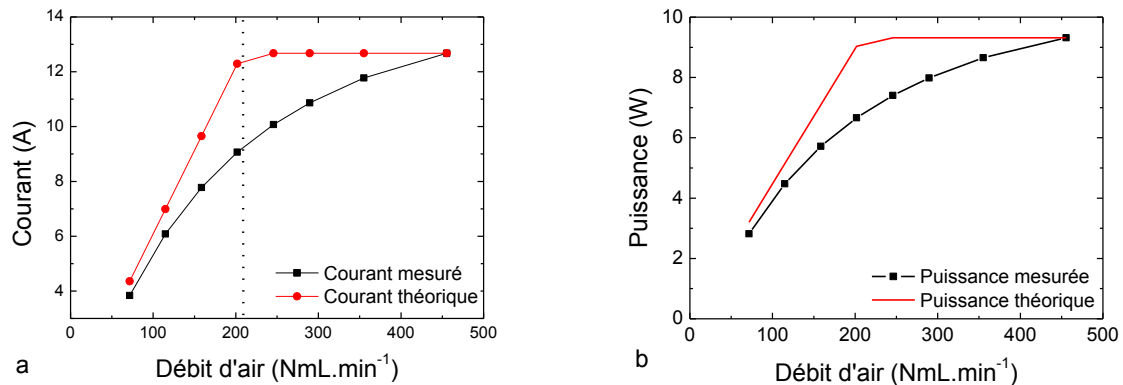


Figure 95. Etude de la pénurie en air sur monocellule en mode potentiostatique ; (a) Comparaison du courant mesuré et du courant théorique en fonction du débit d'air introduit. La ligne en pointillé représente le débit équivalent pour un courant de 0,5 A.cm⁻² à une stoechiométrie de 1 et (b) Evolution de la puissance réelle en fonction de la puissance théorique. La droite rouge permet de comparer l'écart entre les deux.

Ce paragraphe a permis de montrer qu'il est possible de réguler la puissance de la pile à combustible en modifiant le débit d'air. Une étude de durabilité sur monocellule en régime potentiostatique est présentée dans le paragraphe suivant, afin de déterminer les conséquences d'une telle stratégie de fonctionnement sur les dégradations de l'AME.

2. Essais de durabilité sur monocellule

Avant d'exploiter une telle stratégie, des mesures préliminaires et des essais de durabilité ont été effectués afin de déterminer si ces conditions de fonctionnement sont compatibles avec le fonctionnement automobile.

La Figure 96 montre le cyclage sur 150 heures de fonctionnement dans les conditions de fonctionnement établies dans le 2^{ème} chapitre. Le cycle est le suivant :

- 27 minutes en régime galvanostatique avec une stoechiométrie en air égale à 2 à 0,5 A.cm⁻² (soit 417 NmL.min⁻¹)
- 1 minute en régime potentiostatique à 700 mV avec un débit d'air de 227 NmL. min⁻¹ (correspondant à une stoechiométrie de 1,1 pour le courant nominal de 0,5 A.cm⁻²)
- 1 minute en régime potentiostatique à 700 mV avec un débit d'air de 185 NmL. min⁻¹ (correspondant à 90 % du débit d'air pour le courant nominal)
- 1 minute en régime potentiostatique à 700 mV avec un débit d'air de 145 NmL. min⁻¹ (correspondant à 70 % du débit d'air pour le courant nominal)

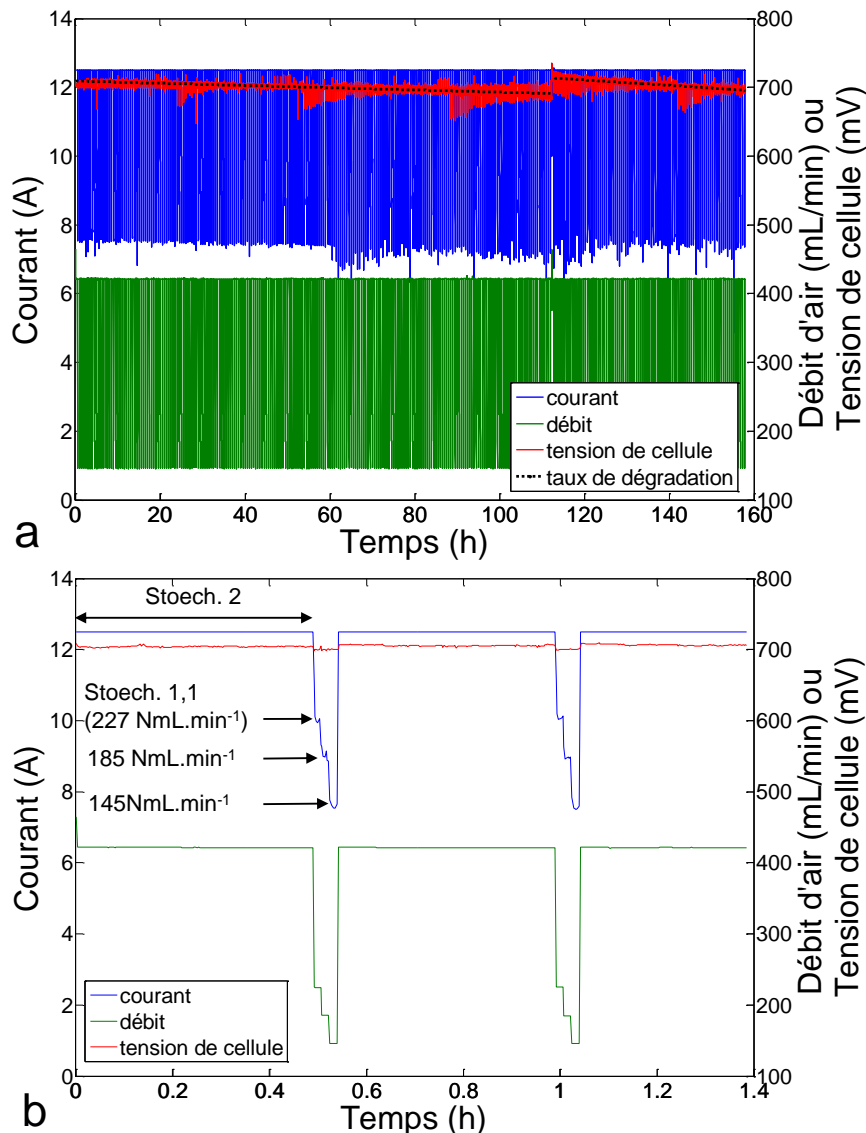


Figure 96. Régime stationnaire à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ sur monocellule avec pénurie en air périodique. (a) essai de durabilité, (b) agrandissement de l'échelle

Lorsque le débit d'air chute à 227 NmL.min^{-1} , le courant tombe à environ 10,1 A. En passant à 185 NmL.min^{-1} , le courant obtenu est de 9,0 A, et enfin de 7,6 A lorsque le débit est égal à 145 NmL.min^{-1} . Ceci est en accord avec l'étude effectuée au préalable (Figure 95-a)

Le cyclage effectué pendant 160 h montre l'intérêt que cela peut représenter en fonctionnement automobile où le régime en derating ne représenterait qu'un bref moment. Le taux de dégradation est de $150 \mu\text{V/h}$ sur la première partie de fonctionnement. Un arrêt de 10 heures réalisé après 110 h de fonctionnement a permis de récupérer une partie des performances réversibles, ramenant le taux de dégradation à $30 \mu\text{V/h}$. En conséquence, le taux de dégradation de $150 \mu\text{V/h}$ est décomposé en une composante réversible égale à $120 \mu\text{V/h}$ et en une composante irréversible équivalente à $30 \mu\text{V/h}$. Il s'agit d'un taux de dégradation irréversible très acceptable pour un banc d'essai commercial. Cet essai montre donc que le régime à faible débit d'air en régulant en tension est compatible avec une application automobile.

Un second essai de durabilité a été effectué avec une monocellule sur le banc Cytherme. Le conditionnement de l'AME a consisté à laisser la cellule à $0,5 \text{ A.cm}^{-2}$ pendant une nuit. Diverses caractérisations ont ensuite été effectuées pour témoigner des performances de la cellule avant

vieillessement. Pour étudier la durabilité à faible stoechiométrie en air, la charge a régulé la tension à 700 mV, c'est-à-dire à la tension de cellule obtenue dans des conditions normales à 12,5 A. Le débit d'air a ensuite été fixé à 167 NmL.min⁻¹ (inférieur à 208 NmL.min⁻¹, le débit nécessaire pour fournir 0,5 A.cm⁻² avec une stoechiométrie égale à 1), donnant un courant d'environ 8 A. Après 430 h dans ces conditions, des caractérisations finales ont été effectuées. Un essai témoin a été effectué dans les mêmes conditions mais en maintenant la stoechiométrie d'air à 2. Pour les deux essais, la température est fixée à 70 °C, l'humidité des gaz est de 70 % et la pression est de 1,4 bar à chaque électrode. La stoechiométrie de l'hydrogène est égale à 2.

L'évolution des performances est montrée sur la Figure 97. De fortes oscillations sont observées, comme ce fut le cas sur la Figure 94. La tension reste stable autour de 700 mV et le courant évolue avec un faible taux de dégradation de 3,7.10⁻⁴ A.h⁻¹. La durabilité ne semble donc pas impactée par ce mode de fonctionnement. Les courbes de polarisations (Figure 98) et les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (Figure 99) effectuées à la fin de l'essai confirment ces observations. Bien qu'une petite baisse de performances soit constatée, la courbe de polarisation montre une évolution analogue pour les deux essais (Figure 98). La résistance à haute fréquence traduit l'ensemble des phénomènes purement ohmiques au sein de la pile à combustible, notamment issus du transport protonique. La résistance de polarisation témoigne des phénomènes de transfert de charges aux électrodes. Ces deux informations sont fournies par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Il en résulte que la résistance à haute-fréquence et la résistance de polarisation sont elles aussi inchangées (Figure 99).

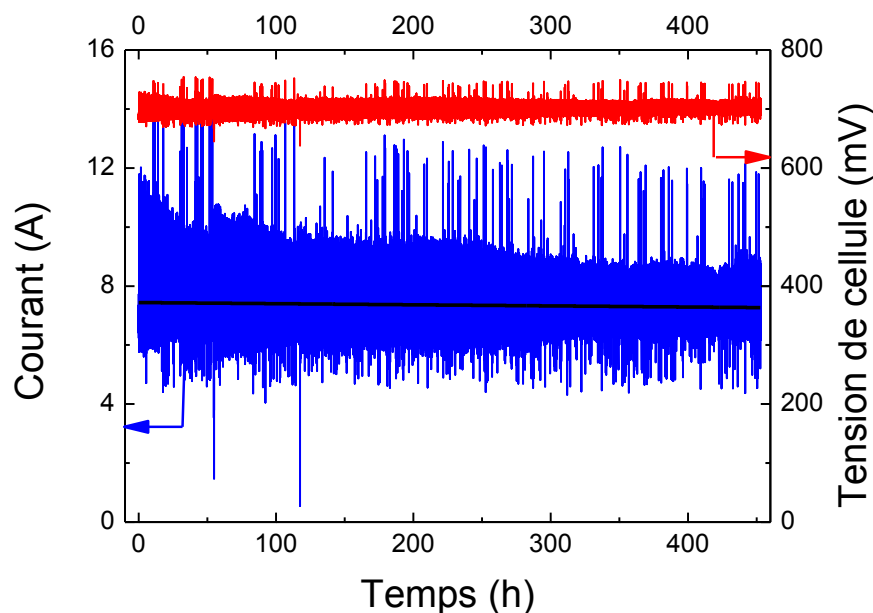


Figure 97. Evolution temporelle de la tension de cellule et du courant en fonction du temps lors de la pénurie en air sur monocellule (régulation à 700 mV, débit d'air à 60 % du courant nominal (0,5 A.cm⁻²))

La dégradation de la membrane a aussi été étudiée. Les mesures de perméation n'ont pas montré d'augmentation de la perméabilité. La teneur des ions fluorures rejetés à la cathode a aussi été évaluée et ne montre pas de différence entre les deux essais. Une dégradation de la membrane n'est pas envisagée car la tension de cellule reste élevée (propice à la réduction de l'oxygène via un mécanisme à 4 électrons). La pompe à protons n'est donc pas envisagée dans ce cas de figure, ce qui est conforté par l'absence d'hydrogène en sortie cathode (mesuré avec un capteur d'hydrogène).

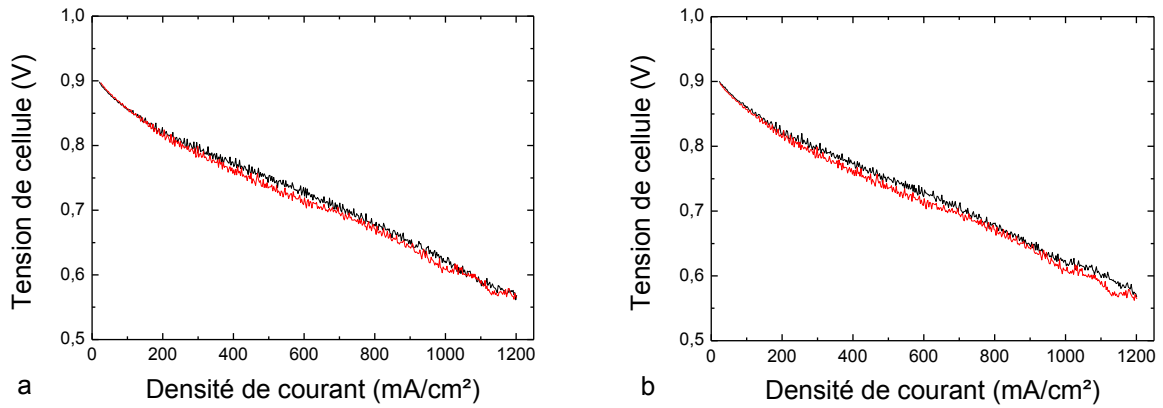


Figure 98. Courbes de polarisation de l'AME testé (a) ainsi que de l'AME témoin (b) dans les conditions de fonctionnement normales avec une stoechiométrie en air égale à 2 (— initial, — final)

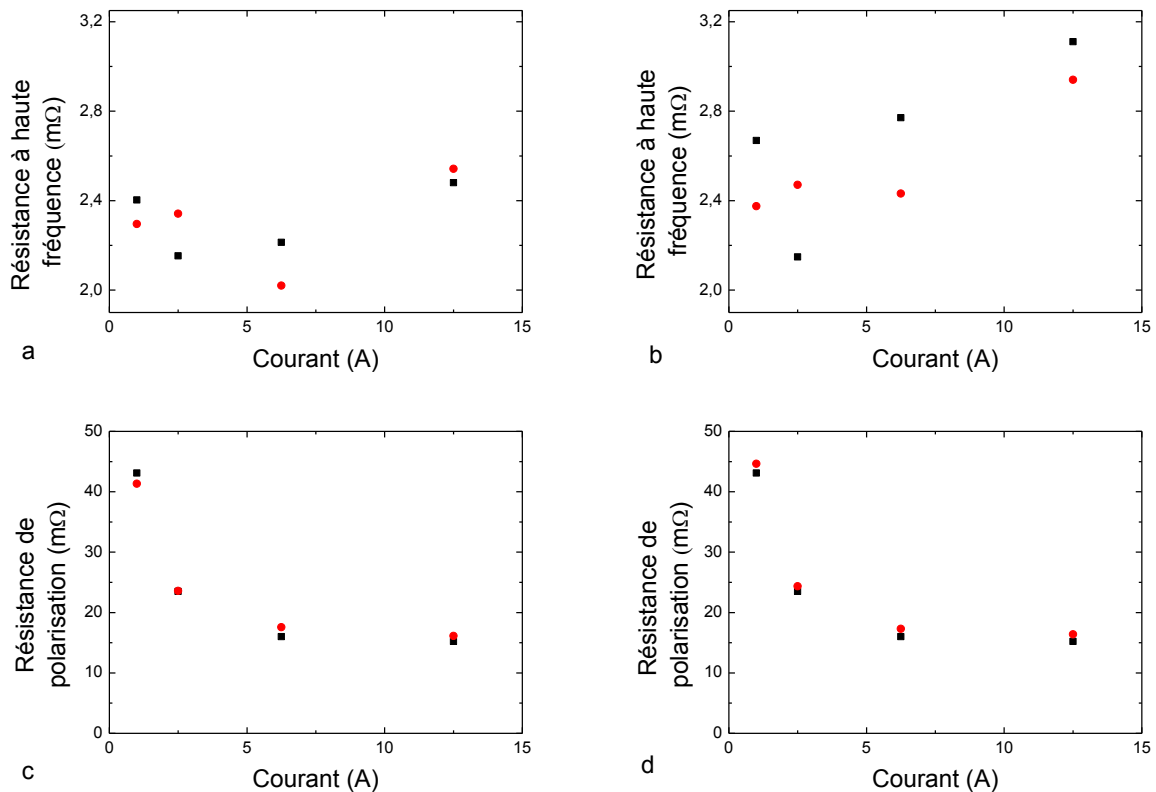


Figure 99. Résistances à haute-fréquence et résistances de polarisation de l'AME testé (a,c) et de l'AME témoin (b,d) (■ initial, ● final)

Les mesures par voltampérométrie cyclique anodique et cathodique permettent de remonter aux surfaces actives et aux capacités double-couche de chaque électrode. Les résultats sont rassemblés dans les histogrammes de la Figure 100.

Les chargements anodique et cathodique des deux AME sont proches, montrant la bonne reproductibilité dans la préparation des électrodes. Compte-tenu des incertitudes de mesure et d'intégration, la surface active cathodique n'a pas évolué entre le début et la fin de l'essai (b). Il est en revanche possible que la couche active à l'anode ait évolué. Le graphique (a) montre une baisse de la surface active anodique qui peut également expliquer la baisse de la capacité double-couche (c). La capacité double-couche de la cathode a quant à elle augmenté, bien que le catalyseur n'ait guère

évolué (d). Ceci peut être expliqué par la corrosion du carbone à la cathode en régime stationnaire, car il s'agit d'un milieu oxydant, humide, chaud et à haut potentiel. Comme cela a été expliqué dans le 3^{ème} chapitre, le mécanisme élémentaire de l'oxydation du carbone comprend la formation d'oxydes de surface, pouvant être responsable de l'augmentation de la capacité double-couche.

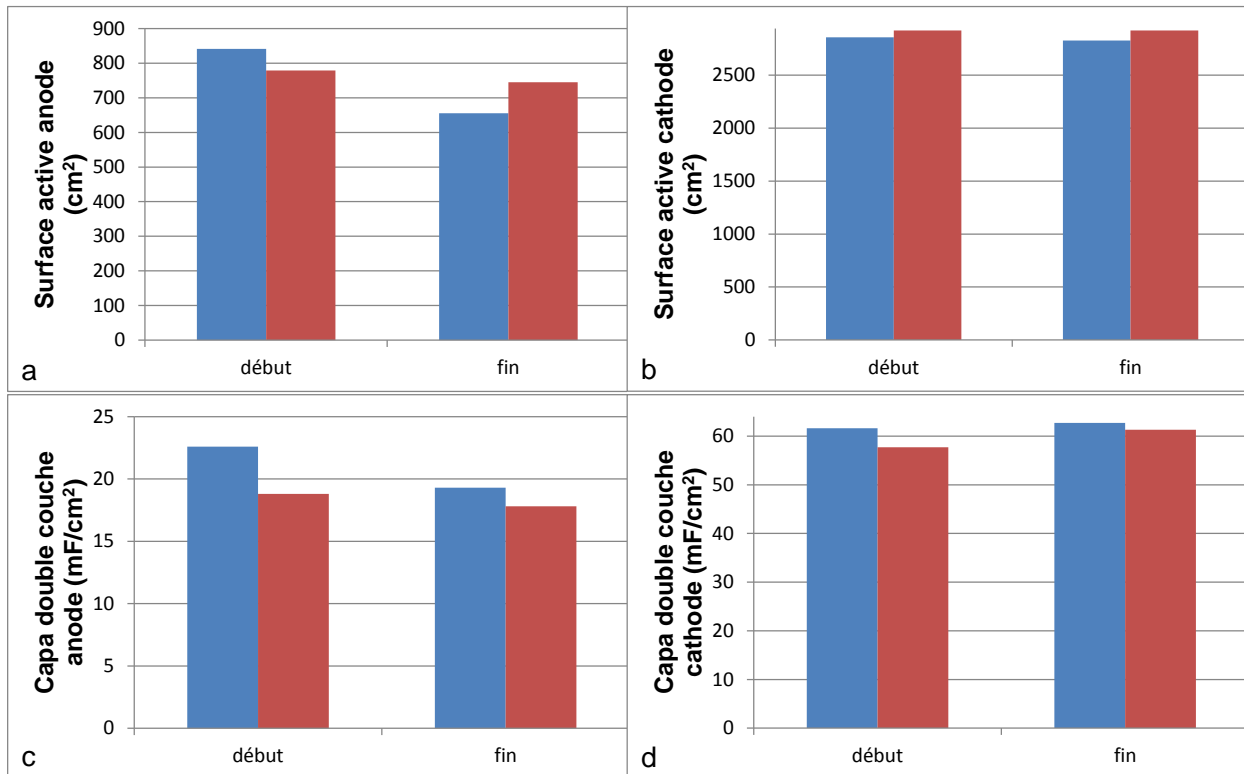


Figure 100. Surface active (a,b) et capacités double-couche (c,d) anodique et cathodique pour les deux AME testés, mesurés par voltampérométrie cyclique (■ AME témoin, ■ AME testé)

Malgré l'absence de dégradation notable, des échantillons d'AME ont été prélevés pour les observer par microscopie électronique. La comparaison des clichés de la cathode et de l'anode, à l'entrée et à la sortie air (Annexe 2), montrent une apparence similaire du catalyseur par rapport aux électrodes neuves.

Ces essais ne sont pas censés représenter un régime de fonctionnement envisageable en application automobile. Ils permettent néanmoins une estimation de l'impact d'un tel mode de fonctionnement sur les performances et la durabilité, lors d'une utilisation abusive de la pénurie en air. Outre une faible diminution de la surface active anodique, aucune autre dégradation par rapport à l'AME témoin n'est à déplorer. Les résultats obtenus soutiennent ainsi la compatibilité d'une telle stratégie de fonctionnement dans un système embarqué.

Le régime potentiostatique conduit à un fonctionnement stable car la tension est maintenue, le point de fonctionnement est donc contrôlé par le biais du débit d'air introduit. Cependant, dans un stack réel composé de plusieurs cellules électriquement en série, le mode potentiostatique ne peut pas garantir que toutes les cellules resteront polarisées au même niveau. Le chapitre suivant s'intéresse donc au régime galvanostatique pour étudier le comportement des cellules qui pourraient se dépolariiser au sein d'un stack.

C. Etude en galvanostatique

1. Appréciation du fonctionnement sur monocellule à faible débit d'air

Il a été rappelé précédemment la concentration des courants à l'entrée air en raison de la limitation du flux d'oxygène, notamment lorsque le débit d'air diminue. A courant constant, plus la stoechiométrie est basse, plus le courant est concentré à l'entrée air.

Pour évaluer le comportement en régime galvanostatique, des mesures ont été réalisées avec le banc d'essai POLIMPAC (Figure 101). Le débit d'air a été réduit progressivement alors que la charge régulait en courant à 12,5 A.

De fortes oscillations sont observées, semblables à celles constatées précédemment en régime potentiostatique. Pour des débits en air élevés, la tension de cellule diminue progressivement, mais reste suffisamment élevée pour maintenir la cellule polarisée. Il existe une cassure pour un débit d'air entre 225 et 245 $\text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ (équivalent à une stoechiométrie située entre 1,08 et 1,18). Ceci définit la présence d'un point critique marquant une stoechiométrie en-deçà de laquelle la cellule est dépolarisée. Pour un courant donné, le débit d'air ne devient plus suffisant pour assurer la polarisation de la cellule. Lorsque ce point critique est atteint, les hétérogénéités de courant le long de la cellule sont exacerbées. Ce point critique dépend du courant; plus il est élevé, plus la stoechiométrie critique sera grande [170]. Sans atteindre le point critique, les mêmes observations sur la dualité courant-stoechiométrie lors de pénurie en air ont été rapportées par d'autres travaux [174], [217]. Il a d'ailleurs été constaté qu'en fonction du débit d'air, le partage du courant entre l'entrée et la sortie permet de maintenir la consigne de courant [174]. Le courant diminue progressivement lorsque le débit fourni devient insuffisant pour soutenir le courant nominal.

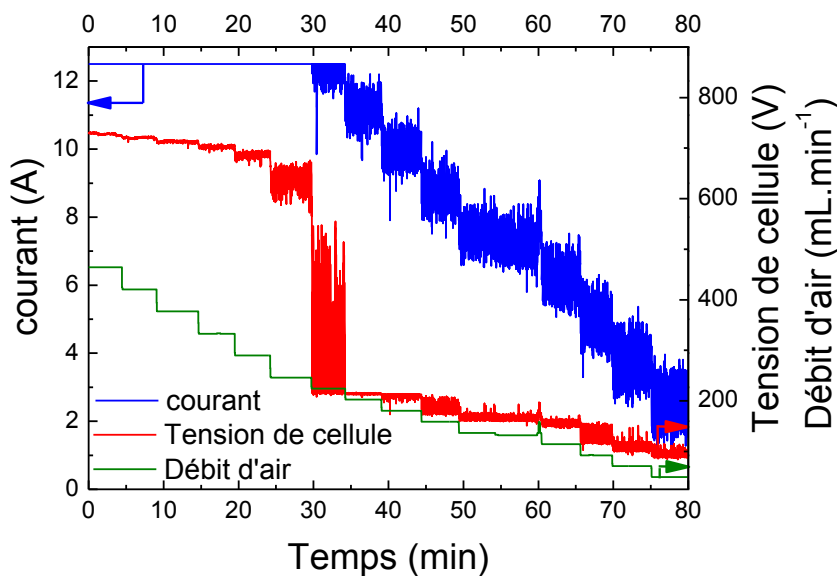


Figure 101. Evolution du courant et de la tension de cellule en fonction du débit d'air en régime galvanostatique (sur monocellule)

Ces essais montrent que la réduction de l'oxygène peut aussi s'effectuer avec des tensions de cellules basses, en régime galvanostatique. Par exemple, à 150 mV, le courant est d'environ 6 A. Cependant, pour éviter la dépolarisation de la pile, il est plus commode de réguler en régime potentiostatique

Comme pour l'étude réalisée en potentiostatique, le courant mesuré a été comparé au courant théorique défini par le débit d'air (Figure 102). La proportionnalité entre le courant et le débit d'air apparaît clairement. Il existe un écart entre le courant théorique, défini par la quantité d'air introduite, et le courant mesuré par la charge. Cet écart est plus faible que celui observée en régime potentiostatique car une plus grande partie de l'air peut être consommée en changeant le point de fonctionnement. La différence peut être expliquée d'une part par la présence de réactions parasites. Par exemple, il a été rapporté dans la littérature que la formation de peroxyde d'hydrogène devient justement prioritaire lorsque la tension de cellule baisse [139]. Cela a été présenté de façon exhaustive dans le chapitre dédié à la corrosion du carbone à l'anode. Ainsi, il est vraisemblable qu'une partie de l'oxygène participe à la réaction réduction par un mécanisme à 2 électrons, générant alors un courant plus faible. D'autre part, la fluidique peut aussi expliquer l'écart observé.

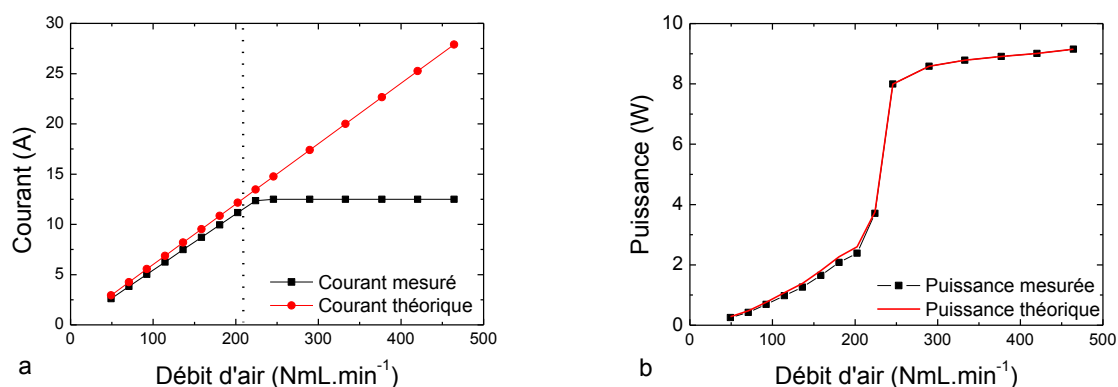


Figure 102. Etude de la pénurie en air sur monocellule en mode galvanostatique ; Comparaison entre le courant théorique et le courant mesuré lors de la pénurie en air (a), et puissance mesurée en fonction de la puissance théorique (b)

En raison de la dépolariation de la pile, la puissance fournie, bien que très proche de la puissance théorique, est répartie en deux groupes : les puissances élevées (entre 8 et 10 W) lorsque la pile est polarisée, et les puissances faibles (entre 0 et 4 W), lorsque celle-ci est dépolariée. Le contrôle de la puissance par le débit est donc moins aisé à contrôler.

Ces travaux ont permis de relever qu'en-deçà d'un certain débit, la polarisation de la cellule n'est plus garantie en régime galvanostatique. En conséquence, il est possible que des cellules soient le siège de la réaction de la pompe à protons.

2. Influence de la pompe à protons

La pompe à protons est le nom donné à la réduction du proton à la cathode. Pour appréhender ce mécanisme, des essais ont été réalisés en monocellule puis en stack, à l'aide d'un potentiostat. Un capteur d'hydrogène a été placé en sortie cathode, permettant de relier le courant à la quantité d'hydrogène produite.

Ce mécanisme n'est pas thermodynamiquement possible car cela se produit à une tension de cellule négative. Il est donc nécessaire qu'un générateur soit présent pour fournir l'énergie utile à cette réaction. Outre la présence d'une alimentation dans le système, le générateur peut aussi être interne à la pile à combustible ; il s'agirait dans ce cas de la partie génératrice de la pile, effectuant la réduction de l'oxygène (Figure 71).

Des tensions positives et négatives ont été appliquées à une cellule, alimentée en hydrogène à l'anode et en azote à la cathode. La tension en circuit ouvert est définie grâce à la loi de Nernst [30] par le rapport des pressions partielles d'hydrogène dans chaque compartiment ($p_{H_2}^A$ et $p_{H_2}^C$), dépendant de la perméation de la membrane et du débit d'azote dans le compartiment cathodique.

$$E_{cell} = E_{cath} - E_{an} = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{H_2}^A}{p_{H_2}^C}\right) \quad (94)$$

Lorsque la tension appliquée est supérieure à ce potentiel d'équilibre, l'essai devient similaire à une mesure de perméation. L'hydrogène présent à l'anode traverse la membrane et s'oxyde au contact du platine à la cathode. Cependant, lorsque la tension de cellule est inférieure à ce potentiel d'équilibre, le phénomène de pompe à protons se produit : l'hydrogène est oxydé à l'anode et se transforme en protons. Ceux-ci traversent la membrane et sont réduits en hydrogène à la cathode.

La Figure 103 résume les résultats obtenus sur monocellule en fixant le débit d'hydrogène à 150 et 300 mL/min. Ces graphiques montrent la courbe intensité-potential pour l'hydrogène, dont l'allure permet de retrouver la loi de Butler-Volmer. Dès que la tension de cellule est inférieure au potentiel d'équilibre, le courant s'inverse et la concentration en hydrogène à la cathode augmente. Comme la cinétique d'oxydation de l'hydrogène est rapide, le courant limité par la diffusion est très rapidement atteint. Pour ce courant, la totalité de l' H_2 introduit à l'anode est pompé vers la cathode. Ce courant dépend du débit d'hydrogène, comme le rappelle l'équation suivante :

$$I_{lim} = 2 \frac{V_{H_2}}{V_m} F \quad (95)$$

Le coefficient 2 vient de la stoechiométrie du proton pour former l'hydrogène. V_{H_2} est le débit d'hydrogène, V_m est le volume molaire et F la constante de Faraday.

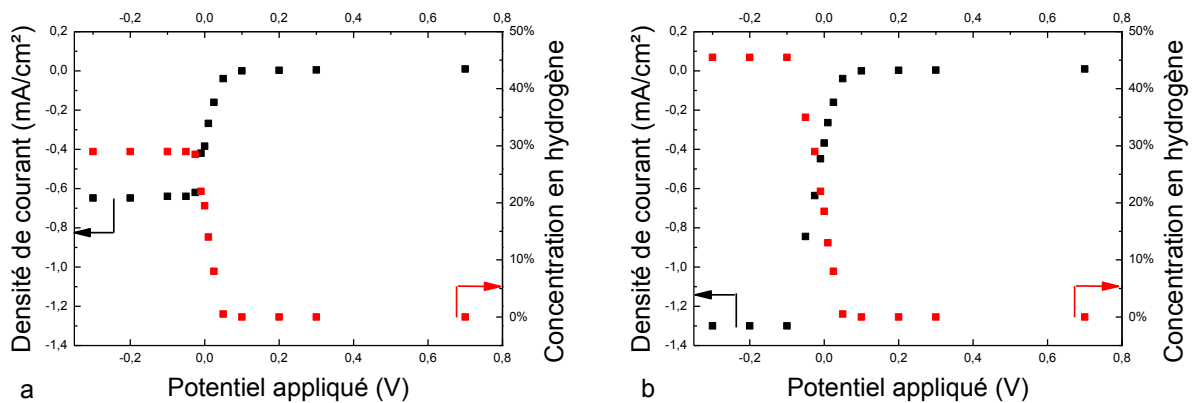


Figure 103. Mise en évidence sur monocellule du courant de pompe à protons et de l'hydrogène détecté à la cathode avec un débit en hydrogène à l'anode de 150 (a) et 300 (b) mL/min.

Par ailleurs, d'autres mesures ont également confirmé le pompage d'hydrogène lors de pénurie en air [170] ; l'hypothèse de la pompe à protons est couramment citée dans la littérature [172], [173], [176], [177], [186] comme la réduction ayant lieu dans la zone dépolarisée de la cellule. En potentiostatique, il est peu vraisemblable que la pompe à protons se produise, car la tension de cellule est fixée à une valeur élevée ne permettant pas la réduction du proton. En revanche, l'étude préliminaire réalisée en galvanostatique précédemment a révélé une chute de la tension de cellule si le débit d'air est insuffisant pour assurer la polarisation de la cellule (Figure 101). Dans ces conditions, la pompe à

protons peut survenir. D'autre part, en stack, même si une tension minimale est assurée au niveau du stack, il n'est pas garanti que toutes les cellules restent polarisées.

Bien que des applications de la pompe à protons aient été trouvées comme la purification et la pressurisation de l'hydrogène [218], la réduction du proton à la cathode n'est pas désirable en raison de la consommation inutile d'hydrogène et des dégradations qui peuvent survenir à la cathode. La présence d'un front H_2 /air à la cathode peut effectivement engendrer la combustion catalytique de l'hydrogène et ainsi causer des dégradations de l'AME.

L'étude préliminaire réalisée sur monocellule en régime galvanostatique a permis d'appréhender les enjeux de ce mode de régulation. En l'absence d'oxygène à la cathode, il est ainsi vraisemblable que la réduction du proton se produise. En raison des risques et de la consommation inutile d'hydrogène que cela représente, une étude en stack en régime galvanostatique a ainsi été effectuée pour déterminer la répartition des potentiels lors du fonctionnement en derating.

3. Essais de durabilité en stack

Des essais de durabilité ont donc été entrepris sur le stack ID01S en régime galvanostatique. Il s'agit d'un stack assemblé une première fois à partir de 4 cellules de 150 cm^2 composé de 2 cellules commerciales et de 2 cellules conçues au CEA. Les cellules ont tout d'abord été conditionnées. La température du stack est fixée à $70\text{ }^\circ\text{C}$. L'hydrogène et l'air alimentent la pile à combustible normalement en contre-flux avec une stoechiométrie de 2 à une humidité relative égale à 60 %. La pression à l'anode est de 1,6 bara tandis qu'elle est de 1,5 bara à la cathode.

Des mesures ont consisté à étudier le comportement du stack à une stoechiométrie égale à 1 à 80 A. Les cellules sont connectées en série alors que les gaz sont introduits en parallèle comme schématisé sur la Figure 104. Avec une stoechiométrie en air égale à 1, l'étude préliminaire réalisée sur monocellule laisse envisager la dépolarisation des cellules. En stack, la polarisation des cellules dépendra alors de la répartition de l'air dans chacune de ces cellules, considérant les paramètres hydrodynamiques (fluidique et conception des cellules).

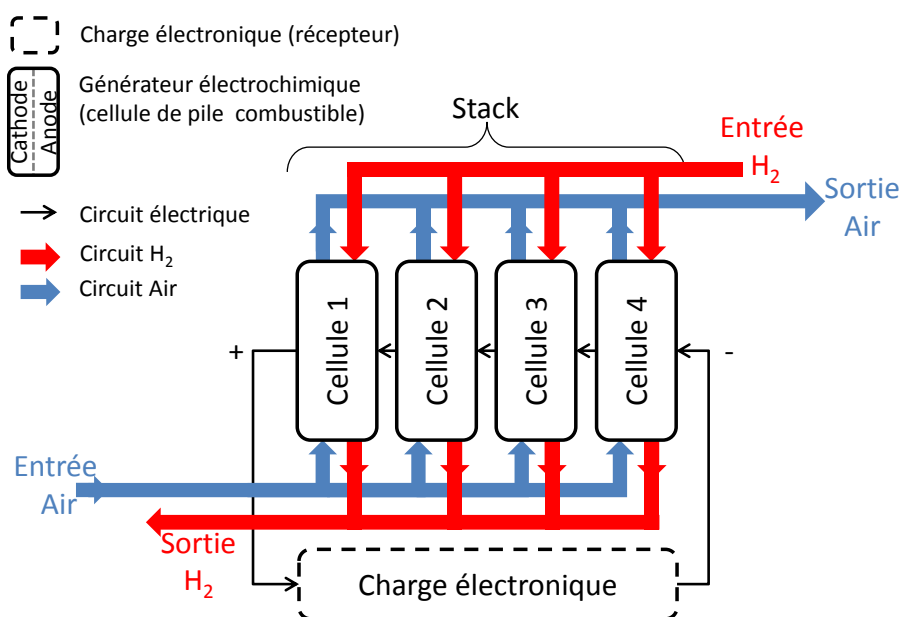


Figure 104. Schéma du stack ID01S faisant apparaître les circuits électrique et fluidique (en contre-flux)

La Figure 105 montre que la 1^{ère} et la 2^{ème} cellule sont polarisées, bien que la cellule 2 soit instable. En revanche, les cellules 3 et 4 sont dépolarisées. En passant de contre-flux à co-flux, les cellules sont davantage polarisées. De plus, cela se traduit aussi par une augmentation de la concentration en hydrogène en sortie cathode.

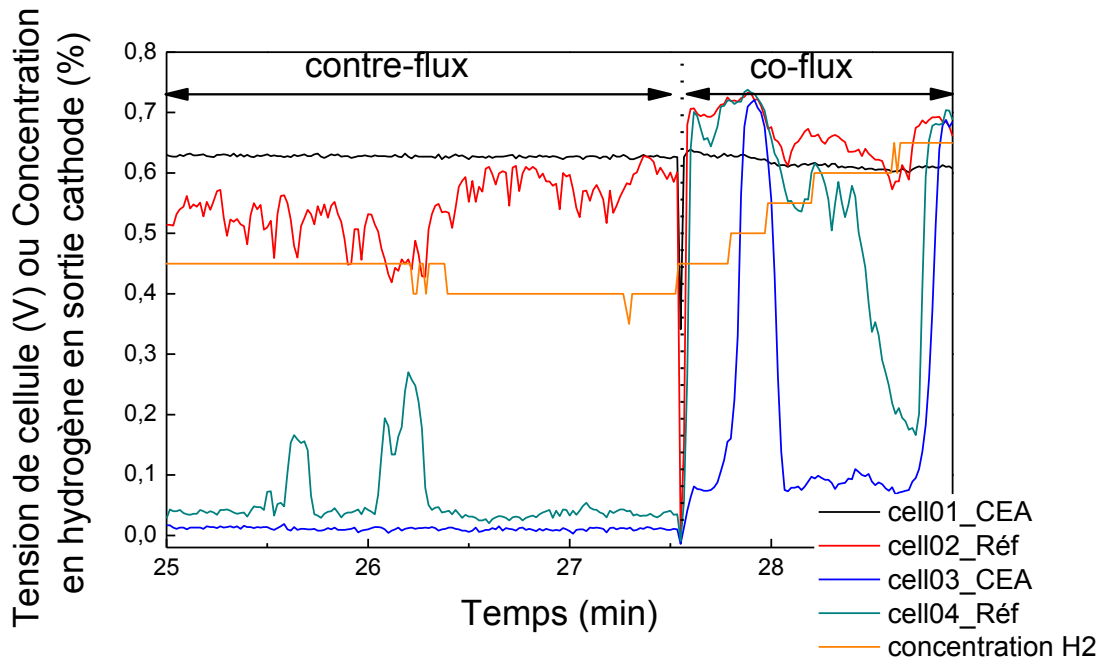


Figure 105. Effet du sens de circulation des flux sur le fonctionnement en derating à 80 A avec le stack ID01S

En passant de 80 à 100 A (Figure 106) à contre-flux, seule la 1^{ère} cellule reste polarisée alors que les 3 autres sont dépolarisées. Ceci peut être expliqué par le fait que, lors de défaut en air, les courants sont principalement concentrés à l'entrée air. Cela traduit par ailleurs le rôle primordial de la fluïdique dans la répartition de l'air. En outre, le passage à 100 A s'accompagne de l'augmentation significative de la concentration en hydrogène à 5,5 % en sortie cathode, témoignant de la part de pompe à protons.

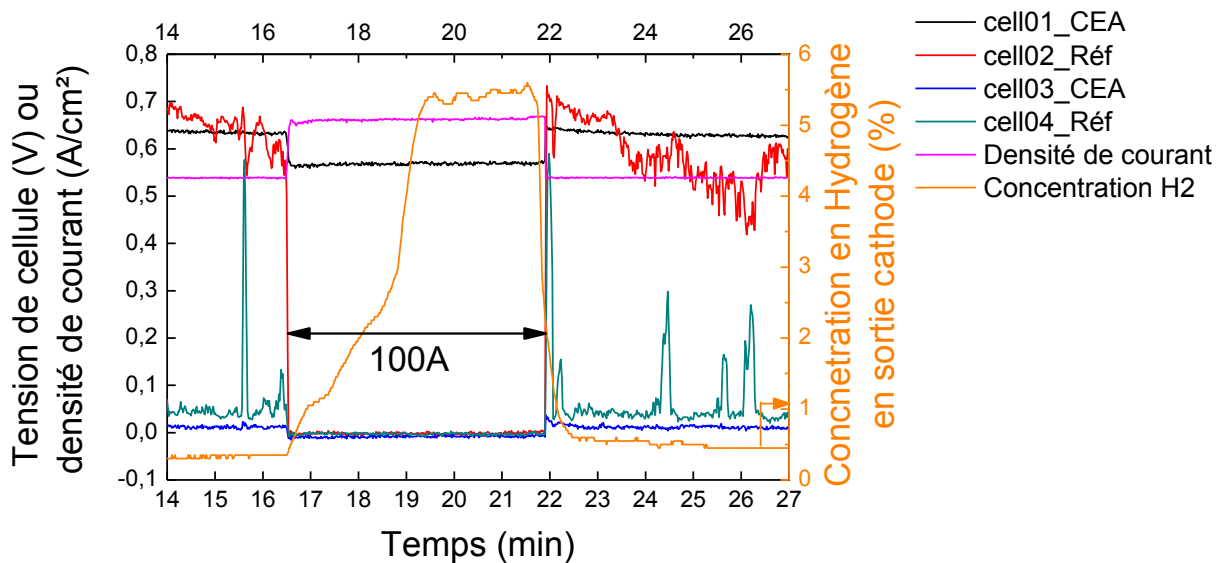


Figure 106. Effet du courant sur le fonctionnement du stack ID01S en derating en contre-flux

Le courant et le rôle du sens de circulation ont un impact sur la répartition des tensions de cellules lors de la pénurie en air. En outre, la présence d'hydrogène en sortie cathode prouve l'existence de la réduction du proton. Afin de mieux comprendre les réactions présentes, des modèles peuvent être établis.

Un modèle simplifié est proposé à partir du fonctionnement en contre-flux à 100 A. Les hypothèses sont les suivantes :

- La perméation de l'hydrogène à travers la membrane n'est pas prise en compte
- L'hydrogène et l'oxygène sont des gaz parfaits
- La cellule 1, entièrement polarisée effectue la réduction de l'O₂ à haut potentiel (100 A), avec une stoechiométrie ≥ 1
- Comme les cellules sont reliées en série, un courant de 100 A traverse chacun d'entre elles. Les 3 cellules dépolarisées (cellules 2 à 4) fournissent ainsi un courant de 300 A. Au sein de ces cellules, le courant cathodique est réparti entre la réduction du proton et la réduction de l'oxygène (à bas potentiel). En raison de la présence avérée de la pompe à protons, la coexistence d'oxygène et d'hydrogène à la cathode peut aussi être responsable de combustion [168], [186], [217].
- La réaction de combustion a lieu au sein de la cellule mais pas dans la tubulure.

Les calculs ont ainsi été effectués suivant l'algorithme présenté sur la Figure 107 et figurant en annexe 4. Pour connaître la fraction volumique en hydrogène sortant de la cathode, les variables du modèle sont la stoechiométrie en air effective sur la 1^{ère} cellule et le courant de pompe à protons total sur l'ensemble des trois autres cellules (en rouge sur le schéma). Connaissant ces deux paramètres, il est possible de connaître les quantités de matière d'hydrogène et d'oxygène présentes à la cathode. En supposant que l'oxygène est intégralement consommé par combustion, le nombre de moles d'hydrogènes restantes permet de connaître le volume d'hydrogène présent en sortie cathode.

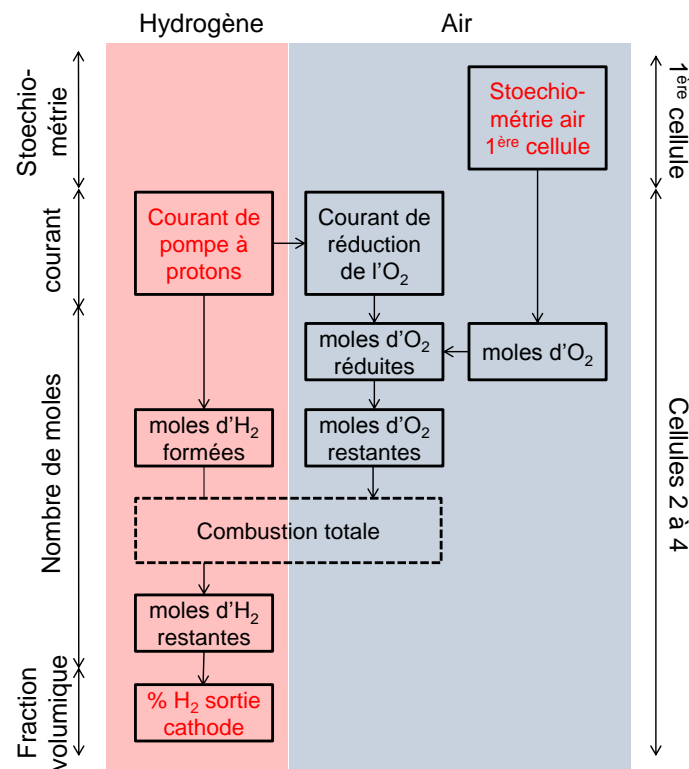


Figure 107. Algorithme de calcul utilisé dans le modèle pour appréhender le fonctionnement à faible débit d'air

L'expression de la fraction volumique d'hydrogène en fonction du courant de pompe à protons rappelée dans l'annexe 3 permet de déterminer le courant de pompe à protons associé à la fraction volumique d'hydrogène φ_{H_2} mesurée par le capteur.

$$I_p = 2F \cdot \frac{\varphi_{H_2}}{1 - \varphi_{H_2}} \cdot \frac{\dot{V}_{H_2}}{V_m} \quad (96)$$

Si l'on considère que l'oxygène est entièrement consommé, le débit sortant de la pile est constitué d'hydrogène et d'azote. Compte-tenu de ces hypothèses, le courant de pompe à proton correspondant à la fraction volumique d'hydrogène en sortie cathode, fourni par l'équation (96) est égal à 47 A. L'étude a ainsi été limitée pour un courant de pompe à proton situé entre 50 A (valeur déterminée grâce au capteur d'hydrogène) et 300 A (puisque un courant de 100 A est dédié à la réduction de l'oxygène sur la 1^{ère} cellule).

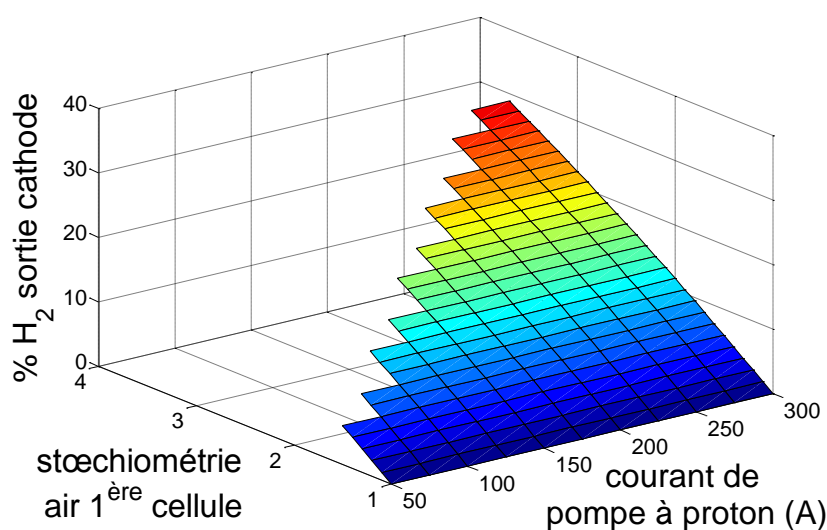


Figure 108. Résultat du modèle montrant la teneur en hydrogène en sortie cathode en fonction du courant de pompe à protons et de la stoechiométrie en air sur la 1^{ère} cellule

Le modèle nous donne ainsi une estimation de la teneur en hydrogène en sortie cathode, en fonction de la stoechiométrie en air sur la 1^{ère} cellule et du courant de pompe à protons sur les autres cellules (Figure 108). Peu importe le courant de pompe à protons, le modèle montre que la stoechiométrie en air sur la 1^{ère} cellule se situe entre 1,4 et 1,5 pour obtenir environ 5,5 % d'hydrogène en sortie cathode. Le fait que la teneur en hydrogène en sortie de pile à combustible ne dépende pas du courant de pompe à protons témoigne de la répartition entre la combustion de l'hydrogène et la réduction de l'oxygène. Dans les deux cas, deux hydrogènes (sous forme de protons ou de molécule d'hydrogène) s'associent à une molécule d'oxygène pour donner une molécule d'eau. En fonction de la répartition de l'air sur l'ensemble des cellules du stack, la part de pompe à protons varie, pouvant donner jusqu'à 30 % (v/v) d'hydrogène en sortie cathode.

Ce modèle donne un résultat en première approximation. Des mesures complémentaires permettraient de compléter le modèle afin d'élucider la répartition du courant. Par exemple, l'ajout d'une électrode de référence permettrait de déterminer localement la nature de la réduction à la cathode. Aussi, l'ajout d'un capteur d'oxygène en sortie cathode permettrait de connaître la stoechiométrie en air sur la 1^{ère} cellule, si l'on considère que l'ensemble de l'oxygène est consommé par réduction ou par combustion sur les autres cellules. La compétition entre la réduction de l'oxygène et la réaction de combustion n'a pas été rapportée dans la littérature. La coexistence de l'air et de l'hydrogène à l'anode a été étudiée

par Inaba et al. [30] dans le cadre de la dégradation de la membrane à l'OCV. Il s'avère que le mélange des gaz réactifs provoque la réaction de combustion à un potentiel proche de 0 V [30], laquelle cause un dégagement de chaleur. Les produits de la combustion sont l'eau voire le peroxyde d'hydrogène [30], [219]. Bien que les effets de la coexistence d'oxygène et d'hydrogène puissent être différents à l'anode, il est admis qu'à la cathode, la présence d'hydrogène n'ait guère d'autre effet que celui de diminuer les performances en raison du potentiel mixte créé [220].

Suite à cette étude préalable, le stack a été assemblé à nouveau pour étudier la dégradation à faible débit d'air. Les cellules ont été caractérisées à l'aide de mesures électrochimiques (voltampérométrie cyclique et mesure de perméation) et d'une courbe de polarisation. Puis, un essai de durabilité a été conduit en laissant le stack en régime stationnaire à 100 A pendant 65 h avec une stoechiométrie d'air égale à 1 (en contre-flux).

Cet essai n'est pas représentatif d'un régime envisageable en application automobile. Cependant, puisqu'il s'agit d'étudier la durabilité en pénurie en air, cet essai est considéré comme le plus pessimiste en termes de dégradation. Le graphique suivant montre l'évolution temporelle des performances (Figure 109). En accord avec les conclusions tirées précédemment, ce graphique montre que seule la 1^{re} cellule fonctionne convenablement. Les autres cellules sont dépolarisées, sauf brièvement, selon l'ouverture de l'électrovanne en sortie air. Le taux de dégradation, matérialisés par un trait en pointillé jaune, est égal à $358 \mu\text{V}\cdot\text{h}^{-1}$. Ce taux de dégradation est très élevé. Cependant, celui-ci ne reflète pas les dégradations irréversibles occasionnées. Les courbes de polarisations réalisées avant et après l'essai montrent en effet le maintien des performances après l'essai de pénurie en air (Figure 110). Ceci traduit l'absence de dégradations majeures induites par le défaut en air. Les performances sont impactées à haut courant pour les cellules 2 et 4 (cellules commerciales) en raison d'un chargement plus faible en catalyseur.

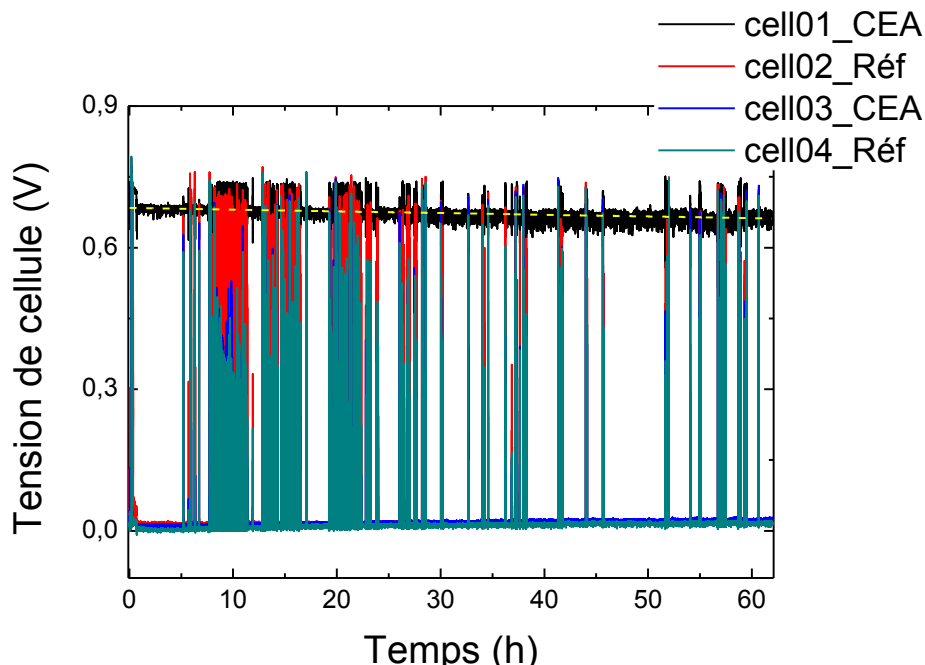


Figure 109. Tensions de cellules lors de la pénurie en air en stack (stoechiométrie 1) à 100 A

Les mesures par voltampérométrie cyclique ont permis d'accéder aux surfaces actives (Tableau 6) et capacités double-couche (Tableau 7) des électrodes de chacune de ces cellules. Les tableaux de résultats montrent peu d'évolution de la surface active. Les principales baisses de surface active sont celles constatées à l'anode de la cellule 4 et à la cathode des cellules 1 et 3. La cellule 1 est la seule

ayant réalisé la réduction de l'oxygène à haut potentiel et la cellule 4 est restée dépolarisée, en dehors de la polarisation momentanée due à la régulation de la pression. L'évolution de la capacité double-couche ne donne pas d'information supplémentaire. Une baisse de la capacité double-couche traduit la baisse de la surface développée par le platine tandis que l'augmentation de la capacité double-couche peut exprimer la dégradation du carbone.

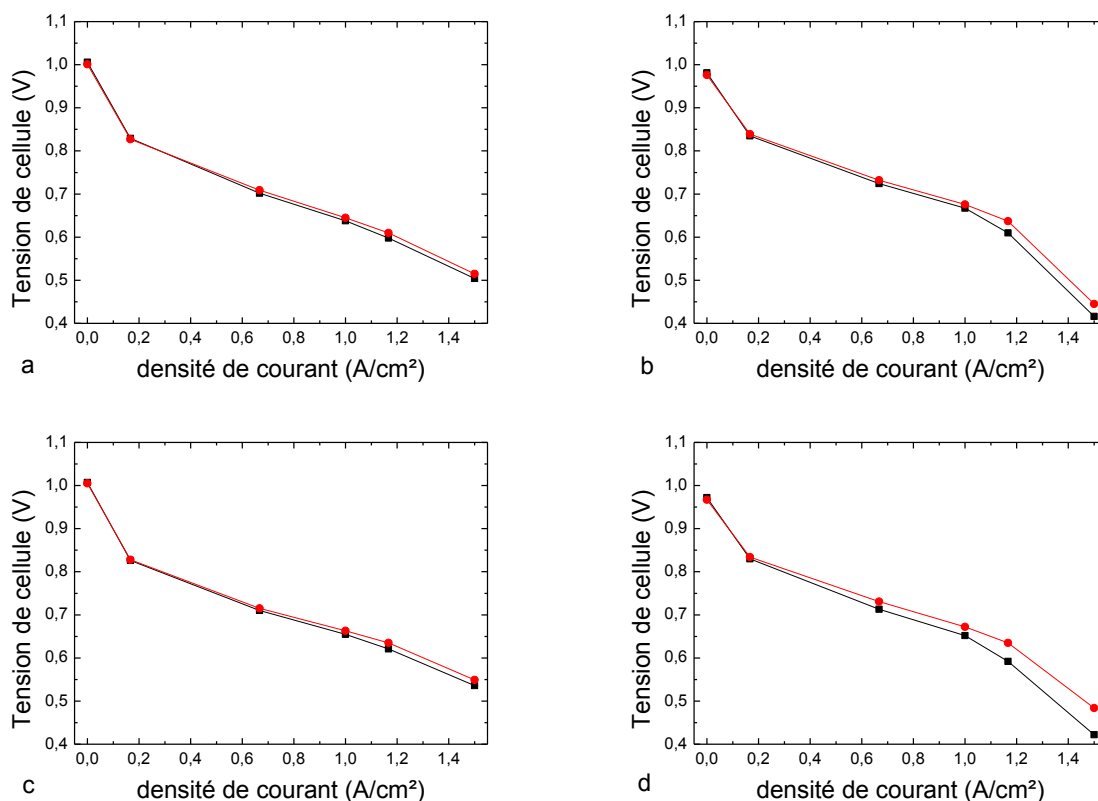


Figure 110. Courbes de polarisation avant et après l'essai de durabilité en pénurie en air en stack sur des cellules CEA (a et c) et des cellules commerciales (b et d). (—■— avant, —●— après)

Tableau 6. Evolution de la surface active électrochimique (cm^2) de l'anode et de la cathode

	Anode				Cathode			
	cell-01	cell-02	cell-03	cell-04	cell-01	cell-02	cell-03	cell-04
Avant	6711	3491	8144	3535	38696	9530	31446	10153
Après	7135	3447	7758	2517	31802	10551	27770	9649

Tableau 7. Evolution de la capacité double-couche (mF.cm^{-2}) de l'anode et de la cathode

	Anode				Cathode			
	cell-01	cell-02	cell-03	cell-04	cell-01	cell-02	cell-03	cell-04
Avant	12,5	6,6	18,5	10,4	127,5	147,8	149,4	152,1
Après	13,4	6,4	20	8,7	138,8	139,2	148,8	141,5

Tableau 8. Evolution du courant de perméation, mesuré à 0,4 V (mA.cm^{-2})

	Cell-01	Cell-02	Cell-03	Cell-04
Avant essai	1,15	1,15	1,09	1,09
Après essai	1,17	1,37	1,09	1,61

Les mesures de perméation (Tableau 8) montrent que la membrane des cellules 1 et 3 (CEA) n'a pas été endommagée. En revanche, une augmentation est perceptible pour les cellules commerciales

(cellules 2 et 4). Le courant de perméation reste inférieur à 2 mA.cm^{-2} signifiant que l'essai n'a globalement pas eu d'impact sur l'intégrité de la membrane.

Il ne nous a pas été permis d'observer au microscope électronique les AME commerciales. Ne seront présentées ici que les AME conçues au CEA (Annexe 2). Les clichés en coupe montrent que la membrane ne contient pas de platine et ne s'est pas amincie. L'anode ne montre pas d'évolution particulière de sa structure ou du catalyseur. Une croissance des nanoparticules de platine à la cathode est en revanche constatée pour les cellules 1 et 3, et peut être corrélée aux mesures par voltampérométrie cyclique présentés précédemment (Tableau 6). Aucune différence notable n'est à rapporter entre l'entrée air et la sortie air.

La courbe de polarisation réalisée à l'issue du fonctionnement en derating ne montre pas d'altération des performances. Cet essai étant censé représenter l'utilisation la plus abusive de la pénurie en air, des espoirs quant à sa potentielle application en conditions automobiles peut être fondés. Bien que la membrane des cellules CEA ne semble pas avoir été endommagée, il est possible que les cellules commerciales aient davantage été impactées. Ceci pourrait confirmer une éventuelle dégradation via la formation de peroxyde d'hydrogène [168], [177], [210]. La baisse de surface active cathodique sur la 1^{ère} cellule a été confirmée par la microscopie électronique et corrobore d'autres résultats ayant montré une augmentation de la taille des nanoparticules dans la zone de fonctionnement [186].

La Figure 109 révèle également la brève repolarisation des cellules. Pour en comprendre la cause, la polarisation de la cellule 2 durant l'essai a été superposée avec la régulation de l'air sur la Figure 111. La mesure de correspond à la différence de pression d'air entre l'entrée et la sortie. Il apparaît une nette corrélation entre la polarisation du stack et le ΔP du circuit cathodique. Ainsi, la régulation de la pression d'air permet de brièvement polariser la cellule en homogénéisant l'air dans l'ensemble du stack.

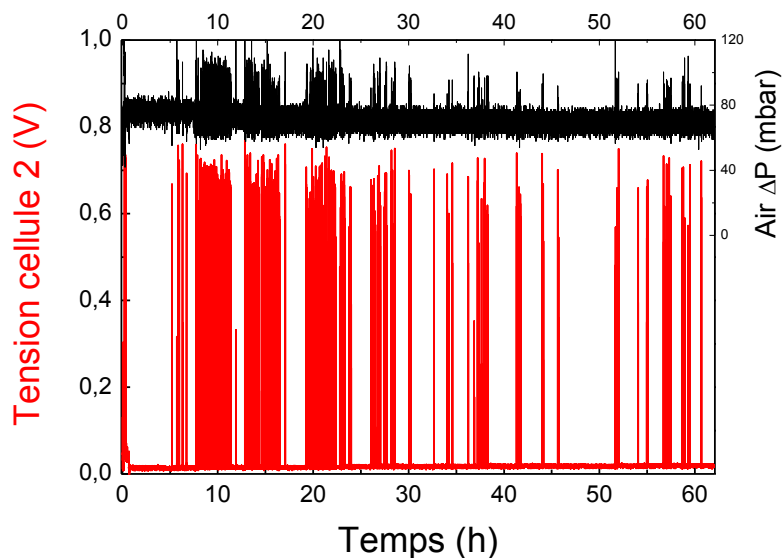


Figure 111. Corrélation entre la polarisation de la cellule 2 et la régulation de la pression d'air lors du fonctionnement en contre-flux à 100 A

Comme la fluidique est un élément essentiel dans ces conditions de fonctionnement, et que cela entraîne d'importantes hétérogénéités de fonctionnement, une pompe de recirculation a été ajoutée dans le circuit cathodique, comme le montre le schéma de la Figure 112.

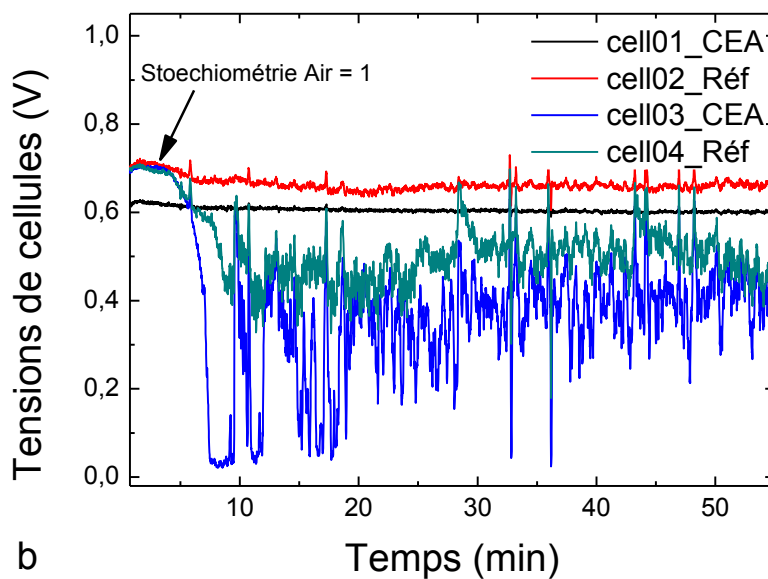
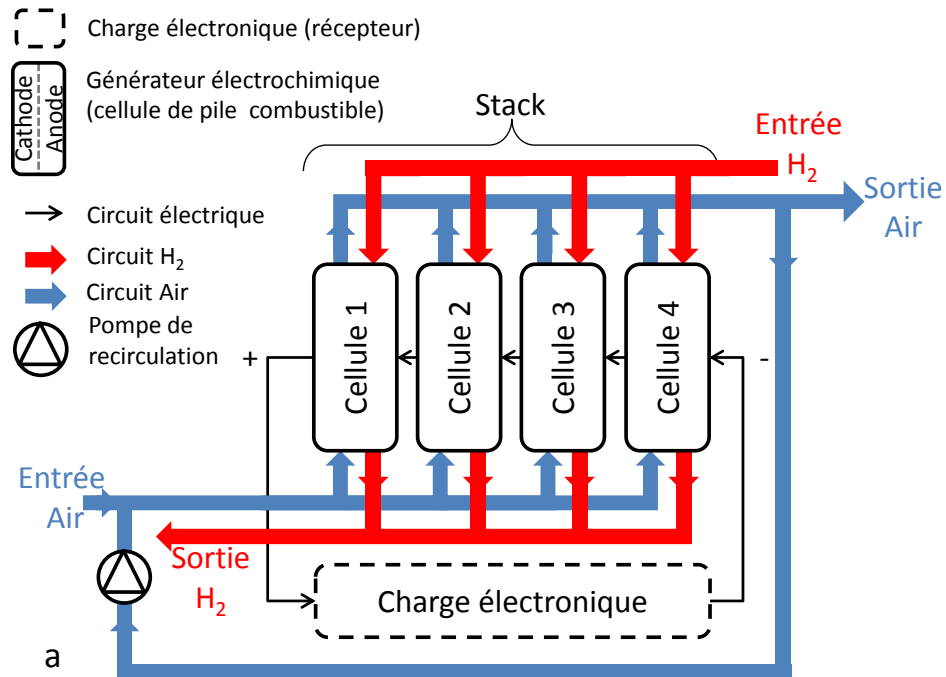


Figure 112. Effet de la recirculation sur le fonctionnement du stack lors de la pénurie en air. Schéma du dispositif (a) et Tensions de cellule du stack ID01S à 100 A (b)

Dans ces conditions, deux cellules sont entièrement polarisées et les deux autres cellules tendent aussi à se repolariser. En conséquence, l'existence de la pompe à protons dans ces conditions n'est pas concevable. Ainsi, le fonctionnement à faible stoechiométrie en air n'est envisageable qu'avec la pompe de recirculation. Une optimisation peut être trouvée entre le courant fourni par le stack et le taux de recirculation. Il peut aussi être noté que dans ces conditions, la tension de la première cellule est plus petite que celle observée sans avoir ajouté de pompe de recirculation (Figure 112). Il est donc vraisemblable que lors de l'essai initial, la stoechiométrie en air sur la 1^{ère} cellule était effectivement supérieure à 1. La recirculation permet donc d'homogénéiser le débit d'air sur l'ensemble du stack.

D. Conclusions

Ces essais ont démontré la compatibilité du fonctionnement en derating en application automobile. Ceci présente un grand intérêt dans la conception des systèmes pile à combustible car cela permet de réduire le volume du convertisseur DC-DC. Il serait même envisageable d'éliminer cet auxiliaire, ce qui permettrait un gain d'énergie, de masse et de coût ainsi que l'absence du refroidissement dédié.

Après avoir montré que le courant pouvait être contrôlé par le débit d'air, des essais de durabilité ont été effectués en monocellule et en stack. Ces tests n'ont révélé aucune dégradation notable de l'AME et aucun impact sur les performances. Néanmoins, l'existence de pompe à protons a été mise en évidence en stack. La perte d'hydrogène dans ces conditions cause une baisse de rendement et peut engendrer, à terme, une dégradation de la membrane et des couches actives. Pour y remédier, l'intégration d'une pompe de recirculation dans le circuit d'air s'avère être une solution pertinente. Un modèle a été réalisé pour tenter de comprendre la répartition du courant au sein du stack.

Ce travail est amené à se poursuivre afin d'envisager une application réelle dans un système embarqué. Cette étude a aussi permis de souligner l'importance de la fluidique dans la répartition du courant. Un prolongement possible serait de s'intéresser à cette thématique afin de répartir au mieux le courant.

Conclusions et perspectives

La compréhension des mécanismes de dégradation des assemblages membrane-électrode (AME) d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) a été menée au cours de ce travail de recherche. La limitation de la dégradation permet de prolonger la durabilité des piles et ainsi de donner un coup d'accélérateur au développement des véhicules électriques à pile à combustible. De nombreux dispositifs expérimentaux ont été utilisés (mesure du courant et du potentiel local, imagerie infrarouge, méthodes électrochimiques et microscopiques...) pour pouvoir aborder trois problématiques. Un nouveau mécanisme de dégradation du carbone à l'anode a tout d'abord été mis en évidence. Puis, les mécanismes survenant lors de la pénurie en air périodique et de la pénurie en air prolongée ont été abordés. La durabilité des AME dans ces conditions a finalement été étudiée.

Une baisse de performances d'environ 30 mV a été observée lors du cyclage d'un stack. Des mesures par voltampérométrie cyclique effectuées à l'anode ont permis de récupérer ces performances et d'indiquer la présence de monoxyde de carbone. L'hydrogène introduit dans le circuit anodique étant d'une pureté absolue, de nombreuses hypothèses ont été formulées pour en déterminer la provenance. Bien que la pureté de l'air puisse être en partie responsable de cette contamination, une dégradation du carbone à l'anode a été mise en évidence. La corrosion du carbone ne provient pas d'une élévation de potentiel mais d'une dégradation d'origine chimique, apparaissant sous hydrogène ou gaz neutre humide. Malgré les efforts fournis pour élucider la présence de CO à l'anode, le mécanisme n'a pas pu être déterminé. La corrosion du carbone due à la formation de peroxyde d'hydrogène n'a guère pu être mise en évidence. Par ailleurs, le rôle joué par l'humidité reste confus, d'une part il peut être moteur de la dégradation du carbone, d'autre part il peut permettre la décontamination du monoxyde de carbone. Bien que la baisse de performances soit réversible, ces travaux sont amenés à être poursuivis afin de limiter la corrosion du carbone, ayant des répercussions irréversibles pour l'assemblage membrane-électrode. D'autres hypothèses peuvent ainsi être formulées, à l'instar des phénomènes transitoires. Diverses améliorations ont été proposées, tant à l'échelle « matériau » qu'à l'échelle « système » pour freiner la réaction de corrosion ou pour rétablir les performances. Pour supprimer les dégradations réversibles dues à la contamination au CO, il s'avère qu'une pénurie en air est une solution envisageable pour une application automobile.

En plus de son rôle d'humidificateur et de son rôle dans l'homogénéisation du fonctionnement, l'« Air swing » introduite dans le circuit cathodique du système développé par Michelin permet de produire des pénuries en air périodiques. L'ampleur de la pénurie dépend du volume du circuit d'air, du courant et de la durée de commutation. Une étude approfondie a alors été menée pour comprendre les phénomènes présents lors du défaut en air périodique. Grâce à la mesure de courant local et d'électrodes de référence, il a été montré que la présence de courants localement élevés s'accompagne d'une chute du potentiel cathodique et d'une augmentation du potentiel anodique. Lorsque la surtension anodique devient suffisamment élevée, le monoxyde de carbone présent peut être oxydé. Dans le même temps, la baisse du potentiel cathodique permet de réduire les oxydes de platine. Les pertes de performances réversibles causées par la présence de contaminants à l'anode et à la cathode peuvent donc être éliminées. Pour déterminer les effets que peut provoquer l'utilisation des pénuries en air périodiques, une étude de durabilité a ensuite été menée. Malgré une nette évolution de la couche active anodique, de longues durées de vie ont été obtenues en utilisant l'« Air swing ». Alors que la couche active cathodique ne semble pas être impactée, les cycles hydriques risquent de dégrader la membrane prématurément. D'autres essais de durabilité dans des conditions de fonctionnement différentes sont nécessaires pour pouvoir statuer quant aux dégradations causées par le manque d'air.

L'influence de paramètres tels que la fréquence des pénuries doit aussi être prise en compte. En outre, ces travaux ont révélé l'intérêt des pénuries en air périodiques dans le rodage des piles à combustible.

Les travaux réalisés en lien avec la pénurie en air périodique ont ensuite permis d'embrayer sur le fonctionnement en « derating ». Pour économiser sur le coût du convertisseur DC-DC que comporte le système pile à combustible, ce type de fonctionnement consiste à utiliser le débit d'air comme levier pour fixer le point de fonctionnement. Le régime potentiostatique permet de maîtriser la polarisation de la cellule. Le courant diminue ainsi en fonction du débit d'air introduit. Des essais sur monocellule en mode dynamique et en mode statique ont été réalisés. Les performances et la durabilité par rapport à un AME témoin ont donné des résultats très prometteurs, permettant ainsi d'envisager son utilisation en application automobile. Cependant, pour des puissances plus élevées nécessitant l'ajout de plusieurs cellules de pile à combustible en série, la polarisation de chaque cellule ne peut être garantie. Une étude sur monocellule en galvanostatique montre l'existence d'un débit d'air critique en-deçà duquel la cellule est dépolarisée. Lorsque l'air est absent à la cathode, seul le proton peut réagir pour former de l'hydrogène moléculaire, processus appelé « pompe à protons ». Dans ce cas, il est vraisemblable que l'énergie de la zone polarisée, génératrice, alimente la pompe à protons de la zone dépolarisée. Ce postulat a été vérifié sur un stack 4 cellules fonctionnant en régime stationnaire à 100A à une stoechiométrie en air égale à 1. La dépolarisation de 3 des 4 cellules s'est accompagnée de l'émission d'hydrogène en sortie cathode. Les caractérisations effectuées après une soixantaine d'heures dans ces conditions n'ont révélé aucun impact notable sur les performances. Ceci est donc très encourageant pour une introduction dans un système embarqué. Une faible dégradation de la membrane a néanmoins été notée, vraisemblablement due à la coexistence d'air et d'hydrogène à la cathode. Une baisse de la surface active a aussi parfois été constatée. Ces mesures ont révélé également l'importance de la fluidique dans la polarisation des cellules. Pour faciliter la polarisation des cellules et homogénéiser le fonctionnement, une pompe de recirculation s'avère ainsi être indispensable. Un modèle a été proposé afin de connaître le lien entre la répartition de l'air dans le stack, le courant de pompe à protons et la fraction d'hydrogène émise à la cathode. Cependant, d'autres essais et d'autres mesures sont nécessaires pour comprendre les réactions se produisant dans les cellules dépolarisées (réduction de l'oxygène, réduction du proton et combustion de l'hydrogène).

Les trois thématiques ayant fait l'objet de ce doctorat ont permis d'aborder exhaustivement les dégradations rencontrées sur un AME de PEMFC. Ces dégradations peuvent être réversibles (contamination du catalyseur par des oxydes de platine à la cathode ou par du monoxyde de carbone à l'anode) ou irréversibles (corrosion du carbone à l'anode causant une baisse de surface active, sollicitations mécaniques de la membrane causés par des cycles hydriques) et elles affectent les performances de la pile à combustible. En revanche, la dégradation de la couche active anodique constatée lors des essais de pénurie en air ne semble pas impacter la durée de vie du stack.

Une autre conclusion importante ressortant de ces travaux est la corrélation existante entre la formulation de l'encre et l'assemblage de l'AME (aspect « matériau ») et le système pile à combustible. L'utilisation d'une vanne 4 voies au sein du système permet de réduire les dégradations réversibles, notamment celles liées à la contamination du monoxyde de carbone. Dans ces circonstances, l'alliage de ruthénium formé avec le platine n'est plus justifié, comme par exemple dans le cadre de l'utilisation d'hydrogène reformé. En revanche, la dégradation de l'anode peut motiver le recours à un carbone plus graphitisé. En conséquence, l'étude de la durabilité des PEMFC devra être menée en tenant compte de ces deux composantes. Autrement dit, les auxiliaires systèmes définis pour une application peuvent conditionner le choix de la membrane, des couches de diffusion et du type d'électrode. Les constants progrès réalisés dans chacun de ces domaines est de bon augure pour

atteindre les exigences requises en terme de performances, de coût et de durabilité pour les piles à combustible destinées au transport.

L'étude de la corrosion du carbone à l'arrêt et sous gaz inerte peut être poursuivie afin d'en élucider le mécanisme. D'autres hypothèses peuvent ainsi être émises pour tenter d'expliquer la dégradation de la couche active. Par ailleurs, une étude plus fondamentale peut aussi être menée. La corrosion du carbone peut être vérifiée en effectuant des mesures par électrode tournante en milieu acide, couplées à un spectromètre de masse. Des mesures par spectroscopie Raman ou par XPS peuvent renseigner sur l'évolution des liaisons chimiques.

En plus de déterminer l'impact de la stoechiométrie et de la pression en air, il serait intéressant de découpler l'humidification et la pénurie en air de l'air swing afin de connaître leurs rôles respectifs dans le gain de performances. Des études de durabilité dans d'autres conditions de fonctionnement et avec d'autres structures d'AME sont nécessaires afin de conclure sur les effets de l'air swing sur les dégradations.

Le fonctionnement en « derating » dépendant de la distribution de l'air dans chacune des cellules, des essais et des modèles sont utiles afin d'optimiser l'écoulement de l'air au sein du compartiment cathodique. L'impact du nombre de cellules, de la composition du stack, du dimensionnement du circuit cathodique peuvent notamment être examinées. Pour rendre compte du seul effet de la pénurie en air, il serait par exemple pertinent de diluer l'air dans l'azote.

Bibliographie

- [1] OECD/IEA, « Key World Energy STATISTICS », 2015.
- [2] J. Mougin, « Production d'hydrogène par Electrolyse de l'eau à haute et basse température », Bordeaux ENSCBP, 06-mars-2013.
- [3] J. Rodriguez, E. Puzenat, et P.-X. Thivel, « From solar photocatalysis to fuel-cell: A hydrogen supply chain », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 3, p. 3001-3005, sept. 2016.
- [4] EERE Information Center, « FUEL CELL TECHNOLOGIES PROGRAM - Hydrogen Production », *US DOE EERE*, nov-2010.
- [5] EERE Information Center, « FUEL CELL TECHNOLOGIES PROGRAM - Hydrogen storage », *US DOE EERE*, n° 1-877-337-3463, janv-2011.
- [6] EERE Information Center, « FUEL CELL TECHNOLOGIES PROGRAM - Hydrogen Distribution and Delivery », *US DOE EERE*, n° 1-877-337-3463.
- [7] EERE Information Center, « FUEL CELL TECHNOLOGIES PROGRAM - Fuel Cells », *US DOE EERE*, nov-2010.
- [8] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, et N. Iwashita, « Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 10, p. 3904-3951, oct. 2007.
- [9] World Energy Council, « Global Transport Scenarios 2050 », 2011.
- [10] « Scénarios de l'ANCRE pour la transition énergétique », ANCRE, Rapport 2013.
- [11] G. POURCELLY, « Piles à Combustible basse T, Principes, Description, Applications », Bordeaux, 07-mars-2013.
- [12] D. Carter et J. Wing, « The Fuel Cell Industry Review 2013 », *FuelCellToday/Johnson Matthey plc.*, sept-2013.
- [13] B. James, K. Baum, A. Spisak, et W. Colella, « Mass-Production Cost Estimation for Automotive Fuel Cell Systems », DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, 2012.
- [14] A. Conti et R. Dross, « Transport Studies Enabling efficiency Optimization of Cost-Competitive Fuel Cell Stacks », DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, 2012.
- [15] P. Pei, Q. Chang, et T. Tang, « A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 14, p. 3829-3836, juill. 2008.
- [16] FuelCellToday/Johnson Matthey plc., « History », *FuelCellToday*, 2014. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.fuelcelltoday.com/history>. [Consulté le: 20-mai-2014].
- [17] P. STEVENS, F. NOVEL-CATTIN, A. HAMMOU, C. LAMY, et M. CASSIR, « Piles à combustible », *Techniques de l'Ingénieur*, vol. D 3 340. p. 1-28.
- [18] M. Mougnot, « Elaboration de optimisation d'électrodes de piles PEMFC à très faible taux de platine par pulvérisation plasma », Université d'Orléans, 2011.
- [19] Y. Yu, H. Li, H. Wang, X.-Z. Yuan, G. Wang, et M. Pan, « A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: Causes, consequences, and mitigation strategies », *J. Power Sources*, vol. 205, p. 10-23, mai 2012.
- [20] H. Wang, H. Li, et X.-X. Yuan, *PEM Fuel Cell Failure Mode Analysis*, CRC Press Taylor & Francis Group. 2012.
- [21] A. L. Dicks, « The role of carbon in fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 156, n° 2, p. 128-141, juin 2006.
- [22] M. P. Rodgers, L. J. Bonville, H. R. Kunz, D. K. Slattery, et J. M. Fenton, « Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime », *Chem. Rev.*, vol. 112, n° 11, p. 6075-6103, nov. 2012.
- [23] S. Kreitmeier, « Local Degradation of the Membrane and Catalst Support in Polymer Electrolyte Fuel Cells », ETH ZURICH, 2013.

- [24] B. D. James, J. M. Moton, et W. Colella, « Mass Production Cost Estimation of Direct H₂ PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications: 2014 Update », *Strategic Analysis*, 2014.
- [25] Y. Shao, G. Yin, et Y. Gao, « Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 171, n° 2, p. 558-566, sept. 2007.
- [26] M. Viala, « High Power PEMFC Backup Power Systems », présenté à Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH JU), 26-oct-2009.
- [27] « Le voilier expérimental baptisé Zéro CO₂, mène une campagne de mesures de la pollution, au large de Marseille. | All Boats Avenue ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.allboatsavenue.com/le-voilier-experimental-baptise-zero-co2-mene-une-campagne-de-mesures-de-la-pollution-au-large-de-marseille/>. [Consulté le: 30-août-2016].
- [28] « Toyota Mirai: The future has arrived - Toyota ». [En ligne]. Disponible sur: <http://blog.toyota.co.uk/toyota-mirai-the-future-has-arrived>. [Consulté le: 30-août-2016].
- [29] W. Schmittinger et A. Vahidi, « A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 180, n° 1, p. 1-14, mai 2008.
- [30] M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake, R. Umabayashi, A. Tasaka, et Z. Ogumi, « Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 26, p. 5746-5753, août 2006.
- [31] E. Endoh, N. Onoda, Y. Kaneko, Y. Hasegawa, S. Uchiike, Y. Takagi, et T. Take, « Membrane Degradation Mitigation of PEFC during Cold-Start Application of the Radical Quencher Ce³⁺ », *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 2, n° 10, p. F73-F75, juill. 2013.
- [32] N. Zamel et X. Li, « Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, n° 3, p. 292-329, juin 2011.
- [33] P. T. Yu, Z. Liu, et R. Makharia, « Investigation of Carbon Corrosion Behavior and Kinetics in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathode Electrodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n° 6, p. F645-F650, avr. 2013.
- [34] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, et C. Merten, « Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes », *J. Power Sources*, vol. 176, n° 2, p. 444-451, févr. 2008.
- [35] L. M. Roen, C. H. Paik, et T. D. Jarvi, « Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, n° 1, p. A19, 2004.
- [36] T. Kinumoto, K. Takai, Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, et Z. Ogumi, « Stability of Pt-Catalyzed Highly Oriented Pyrolytic Graphite Against Hydrogen Peroxide in Acid Solution », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 1, p. A58, 2006.
- [37] Z. Siroma, K. Ishii, K. Yasuda, Y. Miyazaki, M. Inaba, et A. Tasaka, « Imaging of highly oriented pyrolytic graphite corrosion accelerated by Pt particles », *Electrochem. Commun.*, vol. 7, n° 11, p. 1153-1156, nov. 2005.
- [38] B. Avasarala, R. Moore, et P. Haldar, « Surface oxidation of carbon supports due to potential cycling under PEM fuel cell conditions », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 16, p. 4765-4771, juin 2010.
- [39] J. Willsau et J. Heitbaum, « The influence of Pt-activation on the corrosion of carbon in gas diffusion electrodes—A dems study », *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 161, n° 1, p. 93-101, févr. 1984.
- [40] A. M. Chaparro, N. Mueller, C. Atienza, et L. Daza, « Study of electrochemical instabilities of PEMFC electrodes in aqueous solution by means of membrane inlet mass spectrometry », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 591, n° 1, p. 69-73, juin 2006.
- [41] X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, et Y. Yan, « Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 158, n° 1, p. 154-159, juill. 2006.
- [42] L. Castanheira, L. Dubau, M. Mermoux, G. Berthomé, N. Caqué, E. Rossinot, M. Chatenet, et F. Maillard, « Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: From Model Experiments to Real-Life Operation in Membrane Electrode Assemblies », *ACS Catal.*, vol. 4, n° 7, p. 2258-2267, juill. 2014.

- [43] K. H. Kangasniemi, D. A. Condit, et T. D. Jarvi, « Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 4, p. E125, 2004.
- [44] S. C. Ball, S. L. Hudson, D. Thompsett, et B. Theobald, « An investigation into factors affecting the stability of carbons and carbon supported platinum and platinum/cobalt alloy catalysts during 1.2V potentiostatic hold regimes at a range of temperatures », *J. Power Sources*, vol. 171, n° 1, p. 18-25, sept. 2007.
- [45] N. Linse, L. Gubler, G. G. Scherer, et A. Wokaun, « The effect of platinum on carbon corrosion behavior in polymer electrolyte fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 22, p. 7541-7549, sept. 2011.
- [46] K. G. Gallagher, D. T. Wong, et T. F. Fuller, « The Effect of Transient Potential Exposure on the Electrochemical Oxidation of Carbon Black in Low-Temperature Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 5, p. B488, 2008.
- [47] M. Mathias, R. Makharia, H. Gasteiger, J. Conley, T. Fuller, C. Gittleman, S. S. Kocha, D. Miller, C. Mittlesteadt, T. Xie, S. Yan, et P. Yu, « Two Fuel Cell Cars In Every Garage? » The Electrochemical Society, 2005.
- [48] L. Guétaz, S. Escribano, et O. Sicardy, « Study by electron microscopy of proton exchange membrane fuel cell membrane-electrode assembly degradation mechanisms: Influence of local conditions », *J. Power Sources*, vol. 212, p. 169-178, août 2012.
- [49] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, et G. J. M. Janssen, « Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components », *Fuel Cells*, vol. 8, n° 1, p. 3-22, févr. 2008.
- [50] B. Vion-Dury, « Mécanismes de vieillissement des électrocatalyseurs de pile à combustible de type PEMFC », 09-déc-2011.
- [51] H. Li, K. Tsay, H. Wang, J. Shen, S. Wu, J. Zhang, N. Jia, S. Wessel, R. Abouatallah, et N. Joos, « Durability of PEM fuel cell cathode in the presence of Fe³⁺ and Al³⁺ », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 24, p. 8089-8093, déc. 2010.
- [52] L. C. Pérez, P. Koski, J. Itonen, J. M. Sousa, et A. Mendes, « Effect of fuel utilization on the carbon monoxide poisoning dynamics of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells », *J. Power Sources*, vol. 258, p. 122-128, juill. 2014.
- [53] S. Passot, « Etude expérimentale et par modélisation de l'impact d'impuretés de l'hydrogène sur le fonctionnement des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) », 09-oct-2012.
- [54] H. Li, H. Wang, W. Qian, S. Zhang, S. Wessel, T. T. H. Cheng, J. Shen, et S. Wu, « Chloride contamination effects on proton exchange membrane fuel cell performance and durability », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 15, p. 6249-6255, août 2011.
- [55] F. Xie, Z.-G. Shao, G. Zhang, J. Zhai, W. Lu, X. Qin, W. Lin, et B. Yi, « A quantitative research on S- and SO₂-poisoning Pt/Vulcan carbon fuel cell catalyst », *Electrochimica Acta*, vol. 67, p. 50-54, avr. 2012.
- [56] X.-Z. Yuan, H. Li, Y. Yu, M. Jiang, W. Qian, S. Zhang, H. Wang, S. Wessel, et T. T. H. Cheng, « Diagnosis of contamination introduced by ammonia at the cathode in a polymer electrolyte membrane fuel cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 17, p. 12464-12473, sept. 2012.
- [57] H. Li, J. Zhang, K. Fatih, Z. Wang, Y. Tang, Z. Shi, S. Wu, D. Song, J. Zhang, N. Jia, S. Wessel, R. Abouatallah, et N. Joos, « Polymer electrolyte membrane fuel cell contamination: Testing and diagnosis of toluene-induced cathode degradation », *J. Power Sources*, vol. 185, n° 1, p. 272-279, oct. 2008.
- [58] C.-Y. Wang et U. Pasaogullari, Éd., *Modeling and Diagnostics of Polymer Electrolyte Fuel Cells*. New York, NY: Springer New York, 2010.
- [59] Y. Luo, Q. Guo, Q. Du, Y. Yin, et K. Jiao, « Analysis of cold start processes in proton exchange membrane fuel cell stacks », *J. Power Sources*, vol. 224, p. 99-114, févr. 2013.
- [60] H. Meng et B. Ruan, « Numerical studies of cold-start phenomena in PEM fuel cells: A review », *Int. J. Energy Res.*, vol. 35, n° 1, p. 2-14, janv. 2011.

- [61] K. Tajiri et C.-Y. Wang, « Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells », in *Modeling and Diagnostics of Polymer Electrolyte Fuel Cells*, C.-Y. Wang et U. Pasaogullari, Éd. New York, NY: Springer New York, 2009, p. 89-128.
- [62] S. Zhang, H. Yu, H. Zhu, J. Hou, B. Yi, et P. Ming, « Effects of Freeze/Thaw Cycles and Gas Purging Method on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells », *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 14, n° 6, p. 802-805, déc. 2006.
- [63] S.-Y. Lee, H.-J. Kim, E. Cho, K.-S. Lee, T.-H. Lim, I. C. Hwang, et J. H. Jang, « Performance degradation and microstructure changes in freeze–thaw cycling for PEMFC MEAs with various initial microstructures », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 23, p. 12888-12896, déc. 2010.
- [64] U. Limbeck et H. Richter, « Fuel cell system and shutdown method for a fuel cell system », US20060051629 A1, 09-mars-2006.
- [65] C. A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, et T. D. Jarvi, « A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, n° 6, p. A273, 2005.
- [66] S. Kreitmeier, A. Wokaun, et F. N. Buchi, « Local Catalyst Support Degradation during Polymer Electrolyte Fuel Cell Start-Up and Shutdown », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, n° 11, p. F787-F793, sept. 2012.
- [67] Y. Ishigami, K. Takada, H. Yano, J. Inukai, M. Uchida, Y. Nagumo, T. Hyakutake, H. Nishide, et M. Watanabe, « Corrosion of carbon supports at cathode during hydrogen/air replacement at anode studied by visualization of oxygen partial pressures in a PEFC—Start-up/shut-down simulation », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 6, p. 3003-3008, mars 2011.
- [68] J. Dillet, D. Spornjak, A. Lamibrac, G. Maranzana, R. Mukundan, J. Fairweather, S. Didierjean, R. L. Borup, et O. Lottin, « Impact of flow rates and electrode specifications on degradations during repeated startups and shutdowns in polymer-electrolyte membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 250, p. 68-79, mars 2014.
- [69] Y. Y. Jo, E. Cho, J. H. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, S.-K. Kim, H.-J. Kim, et J. H. Jang, « Degradation of polymer electrolyte membrane fuel cells repetitively exposed to reverse current condition under different temperature », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 23, p. 9906-9915, déc. 2011.
- [70] J. H. Kim, E. A. Cho, J. H. Jang, H. J. Kim, T. H. Lim, I. H. Oh, J. J. Ko, et S. C. Oh, « Effects of Cathode Inlet Relative Humidity on PEMFC Durability during Startup–Shutdown Cycling », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n° 1, p. B104, 2010.
- [71] J. H. Kim, Y. Yeon Jo, E. A. Cho, J. H. Jang, H. J. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, J. J. Ko, et I. J. Son, « Effects of Cathode Inlet Relative Humidity on PEMFC Durability during Startup–Shutdown Cycling », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n° 5, p. B633, 2010.
- [72] Y. Yu, Z. Tu, H. Zhang, Z. Zhan, et M. Pan, « Comparison of degradation behaviors for open-ended and closed proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown cycles », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 11, p. 5077-5083, juin 2011.
- [73] Y. Y. Jo, E. A. Cho, J. H. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, J. H. Jang, et H.-J. Kim, « Effects of a hydrogen and air supply procedure on the performance degradation of PEMFCs », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 23, p. 13118-13124, déc. 2010.
- [74] Y. Yu, G. Wang, Z. Tu, Z. Zhan, et M. Pan, « Effect of gas shutoff sequences on the degradation of proton exchange membrane fuel cells with dummy load during startup and shutdown cycles », *Electrochimica Acta*, vol. 71, p. 181-193, juin 2012.
- [75] D. Bona, D. E. Curtin, F. Pedrazzo, et E. M. Tresso, « Using a Stack Shunt to Mitigate Catalyst Support Carbon Corrosion in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Stacks During Start-Stop Cycling », *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 11, n° 1, p. 11010, nov. 2013.
- [76] J. H. Kim, E. A. Cho, J. H. Jang, H. J. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, J. J. Ko, et S. C. Oh, « Development of a Durable PEMFC Startup Process by Applying a Dummy Load », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n° 8, p. B955, 2009.
- [77] R. BALLIET et C. REISER, « SYSTEME ET PROCEDURE DESTINES A ARRETER UNE STATION ELECTRIQUE A PILE A COMBUSTIBLE », WO/2004/004057, 12-déc-2003.

- [78] A. Lamibrac, G. Maranzana, O. Lottin, J. Dillet, J. Mainka, S. Didierjean, A. Thomas, et C. Moyne, « Experimental characterization of internal currents during the start-up of a proton exchange membrane fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 22, p. 9451-9458, nov. 2011.
- [79] C. Paik, J. A. Adams, G. S. Saloka, et M. Sulek, « Oxygen removal systems during fuel cell shutdown », US20090023040 A1, 22-janv-2009.
- [80] L. VAN DINE, M. STEINBUGLER, C. REISER, et H. Scheffler, « PROCEDURE D'INTERRUPTION D'UN DISPOSITIF DE PILE A COMBUSTIBLE AYANT UNE BOUCLE DE RECYCLAGE DE L'ECHAPPEMENT DE L'ANODE », WO/2002/059997, 01-août-2002.
- [81] M. RAMANI et R. Dross, « Using chemical shorting to control electrode corrosion during the startup or shutdown of a fuel cell », US 20100035098 A1, 11-févr-2010.
- [82] S.-Y. Lee, E. Cho, J.-H. Lee, H.-J. Kim, T.-H. Lim, I.-H. Oh, et J. Won, « Effects of Purging on the Degradation of PEMFCs Operating with Repetitive On/Off Cycles », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 2, p. B194, 2007.
- [83] R. BALLIET et C. REISER, « SYSTEM AND METHOD FOR SHUTTING DOWN A FUEL CELL POWER PLANT », WO2004004057, 08-janv-2004.
- [84] D. CONDIT et R. BREAUULT, « SHUT-DOWN PROCEDURE FOR HYDROGEN-AIR FUEL CELL SYSTEM », WO/2002/099911, 12-déc-2002.
- [85] P. YU, F. WAGNER, G. SKALA, B. LAKSHMANAN, et J. SALVADOR, « METHOD OF MITIGATING FUEL CELL DEGRADATION DUE TO STARTUP AND SHUTDOWN VIA HYDROGEN/NITROGEN STORAGE », US2008145716, 19-juin-2008.
- [86] H. TANG, Z. QI, M. RAMANI, K. RUSH, L. WONG, et N. MIKLAS, « Starting up and shutting down a fuel cell », US2007154742, 05-juill-2007.
- [87] J. BLASZCZYK, D. SUMMERS, A. COCHRANE, A. HENDERSON, R. FELLOWS, S. HOULBERG, et M. DAVIS, « SYSTEM AND METHOD OF CONTROLLING FUEL CELL SHUTDOWN », WO2007044971, 19-avr-2007.
- [88] S. GOEBEL, « FUEL CELL SHUTDOWN AND STARTUP USING A CATHODE RECYCLE LOOP », WO/2005/036683, 21-avr-2005.
- [89] A. KNOOP, « APPARATUS FOR RECIRCULATION OF A CATHODE GAS IN A FUEL CELL ARRANGEMENT, METHOD FOR SHUTTING DOWN A FUEL CELL APPARATUS WITH THE FUEL CELL ARRANGEMENT », WO/2009/012854, 29-janv-2009.
- [90] L. KAUFMANN, « Arrangement for feeding medium with oxygen to fuel cell cathode chamber feeds back medium mixture from cathode chamber via choke device into medium upstream of transport device », DE10203029, 31-juill-2003.
- [91] I. J. Son et B. H. Park, « System and method for operating fuel cell system », US20130344410 A1, 26-déc-2013.
- [92] D. Seo, J. Lee, S. Park, J. Rhee, S. W. Choi, et Y.-G. Shul, « Investigation of MEA degradation in PEM fuel cell by on/off cyclic operation under different humid conditions », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 2, p. 1828-1836, janv. 2011.
- [93] J. Kang et J. Kim, « Membrane electrode assembly degradation by dry/wet gas on a PEM fuel cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 23, p. 13125-13130, déc. 2010.
- [94] J. Yu, Z. Jiang, M. Hou, D. Liang, Y. Xiao, M. Dou, Z. Shao, et B. Yi, « Analysis of the behavior and degradation in proton exchange membrane fuel cells with a dead-ended anode », *J. Power Sources*, vol. 246, p. 90-94, janv. 2014.
- [95] M. Lepesant, « Catalyseurs multi métalliques nano-organisés pour pile à combustible PEM », Grenoble Alpes, 2014.
- [96] K. Kinoshita, *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*. New York: Wiley, 1988.
- [97] A. P. Young, V. Colbow, D. Harvey, E. Rogers, et S. Wessel, « A Semi-Empirical Two Step Carbon Corrosion Reaction Model in PEM Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n° 4, p. F381-F388, févr. 2013.
- [98] S. S. Kocha, J. Deliang Yang, et J. S. Yi, « Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells », *AIChE J.*, vol. 52, n° 5, p. 1916-1925, mai 2006.

- [99] E. Zakrisson, « The effect of Start/Stop Strategy on PEM Fuel Cell Degradation Characteristics », Chalmers University of Technology, 2011.
- [100] M. Gerard, « Etude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible : -interactions coeur de pile/compresseur- -interactions coeur de pile/convertisseur- », Université de Franche-Comté, 2010.
- [101] S. M. Rezaei Niya et M. Hoorfar, « Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique – A review », *J. Power Sources*, vol. 240, p. 281-293, oct. 2013.
- [102] J. G. Høydahl Sørli, « Contribution of humidity and pressure to PEMFC performance and durability », Norwegian University of Science and Technology, janv. 2008.
- [103] F. Migliardini et P. Corbo, « CV and EIS Study of Hydrogen Fuel Cell Durability in Automotive Applications », p. 11033-11047, 2013.
- [104] G. Li et P. G. Pickup, « Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol PEM fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 24, p. 4119-4126, sept. 2004.
- [105] G. Hinds et E. Brightman, « In situ mapping of electrode potential in a PEM fuel cell », *Electrochem. Commun.*, vol. 17, p. 26-29, avr. 2012.
- [106] W. He et T. V. Nguyen, « Edge Effects on Reference Electrode Measurements in PEM Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 2, p. A185, 2004.
- [107] Z. Liu, J. S. Wainright, W. Huang, et R. F. Savinell, « Positioning the reference electrode in proton exchange membrane fuel cells: calculations of primary and secondary current distribution », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 6, p. 923-935, mars 2004.
- [108] R. Vincent, S. Rosini, et D. Tremblay, « Pile a combustible destinee a la detection d'un polluant », WO2016042257.
- [109] « S++ Simulation Services ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.splusplus.com/measurement/en/csline.html>. [Consulté le: 30-août-2016].
- [110] M. Le Ny, O. Chadebec, G. Cauffet, J.-M. Dedulle, Y. Bultel, S. Rosini, Y. Fourneron, et P. Kuo-Peng, « Current Distribution Identification in Fuel Cell Stacks From External Magnetic Field Measurements », *IEEE Trans. Magn.*, vol. 49, n° 5, p. 1925-1928, mai 2013.
- [111] T. Hamaz, « Outils de caractérisation et de diagnostics d'une pile à combustible de type PEM par mesure du champ électromagnétique externe », Grenoble, 2014.
- [112] D. U. Sauer, T. Sanders, B. Fricke, T. Baumhöfer, K. Wippermann, A. A. Kulikovskiy, H. Schmitz, et J. Mergel, « Measurement of the current distribution in a direct methanol fuel cell—Confirmation of parallel galvanic and electrolytic operation within one cell », *J. Power Sources*, vol. 176, n° 2, p. 477-483, févr. 2008.
- [113] J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement ». technique de l'ingénieur, 10-mars-2013.
- [114] W. Vielstich, Éd., *Advances in electrocatalysis, materials, diagnostics and durability; part 2*. Chichester: Wiley, 2009.
- [115] « Microscope électronique à transmission ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.mssmat.ecp.fr/home/moyens/microscopie/principes/moyens_microscopie_electronique_a_transmission#nh1. [Consulté le: 30-août-2016].
- [116] J. Thibault-Desseaux, P. Guyot, F. Louchet, et J.-L. Verger-Gaugry, « Microscopie électronique en Transmission conventionnelle et balayage en transmission ». Technique de l'ingénieur, 10-avr-1988.
- [117] F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, et U. Stimming, « Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility », *Faraday Discuss.*, vol. 125, p. 357, 2004.
- [118] H.-S. Choo, T. Kinumoto, M. Nose, K. Miyazaki, T. Abe, et Z. Ogumi, « Electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite during potential cycling in sulfuric acid solution », *J. Power Sources*, vol. 185, n° 2, p. 740-746, déc. 2008.
- [119] J. Maruyama et I. Abe, « Influence of anodic oxidation of glassy carbon surface on voltammetric behavior of Nafion®-coated glassy carbon electrodes », *Electrochimica Acta*, vol. 46, n° 22, p. 3381-3386, août 2001.

- [120] G. Álvarez, F. Alcaide, O. Miguel, P. L. Cabot, M. V. Martínez-Huerta, et J. L. G. Fierro, « Electrochemical stability of carbon nanofibers in proton exchange membrane fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 25, p. 9370-9377, oct. 2011.
- [121] Z. Zhao, L. Castanheira, L. Dubau, G. Berthomé, A. Crisci, et F. Maillard, « Carbon corrosion and platinum nanoparticles ripening under open circuit potential conditions », *J. Power Sources*, vol. 230, p. 236-243, mai 2013.
- [122] S. Brimaud, S. Pronier, C. Coutanceau, et J.-M. Léger, « New findings on CO electrooxidation at platinum nanoparticle surfaces », *Electrochem. Commun.*, vol. 10, n° 11, p. 1703-1707, nov. 2008.
- [123] P. Urchaga, S. Baranton, et C. Coutanceau, « Changes in CO chem oxidative stripping activity induced by reconstruction of Pt (111) and (100) surface nanodomains », *Electrochimica Acta*, vol. 92, p. 438-445, mars 2013.
- [124] F. Maillard, E. R. Savinova, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii, et U. Stimming, « Infrared Spectroscopic Study of CO Adsorption and Electro-oxidation on Carbon-Supported Pt Nanoparticles: Interparticle versus Intraparticle Heterogeneity », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 46, p. 17893-17904, nov. 2004.
- [125] F. Maillard, E. R. Savinova, et U. Stimming, « CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 599, n° 2, p. 221-232, janv. 2007.
- [126] H. Li, *Proton exchange membrane fuel cells: contamination and mitigation strategies*. Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [127] O. Antoine, Y. Bultel, et R. Durand, « Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion® », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 499, n° 1, p. 85-94, févr. 2001.
- [128] T. Gu, W.-K. Lee, J. W. Van Zee, et M. Murthy, « Effect of Reformate Components on PEMFC Performance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, n° 12, p. A2100, 2004.
- [129] Y. Okajima, A. Yamamoto, M. Sudoh, S. Sakai, et Y. Matsumoto, « Effect of Carbon Dioxide in Hydrogen on PEMFC for Using Reformed Gas from Biogas », vol. 79. ELECTROCHEMICAL SOC JAPAN, p. 346-348.
- [130] T. Gu, W.-K. Lee, et J. W. V. Zee, « Quantifying the 'reverse water gas shift' reaction inside a PEM fuel cell », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, n° 1-2, p. 43-50, mars 2005.
- [131] F. A. de Bruijn, D. C. Papageorgopoulos, E. F. Sitters, et G. J. M. Janssen, « The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes », *J. Power Sources*, vol. 110, n° 1, p. 117-124, juill. 2002.
- [132] W.-M. Yan, H.-S. Chu, M.-X. Lu, F.-B. Weng, G.-B. Jung, et C.-Y. Lee, « Degradation of proton exchange membrane fuel cells due to CO and CO₂ poisoning », *J. Power Sources*, vol. 188, n° 1, p. 141-147, mars 2009.
- [133] G. J. M. Janssen, « Modelling study of CO₂ poisoning on PEMFC anodes », *J. Power Sources*, vol. 136, n° 1, p. 45-54, sept. 2004.
- [134] M. Minutillo et A. Perna, « Behaviour modelling of a PEMFC operating on diluted hydrogen feed », *Int. J. Energy Res.*, vol. 32, n° 14, p. 1297-1308, nov. 2008.
- [135] E. L. Thompson, S. GOEBEL, et S. Ofslager, « Enhanced flowfield plates », US 20060127742 A1, 2006.
- [136] H. Lu, L. Rihko-Struckmann, R. Hanke-Rauschenbach, et K. Sundmacher, « Improved electrochemical CO removal via potential oscillations in serially connected PEM fuel cells with PtRu anodes », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 4, p. 1184-1191, janv. 2009.
- [137] M. Murthy, a, M. Esayian, A. Hobson, S. MacKenzie, W. Lee, et J. W. Van Zee, « Performance of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Exposed to Transient CO Concentrations », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 10, p. A1141, 2001.
- [138] Y. Matsuda, T. Shimizu, et S. Mitsushima, « Adsorption behavior of low concentration carbon monoxide on polymer electrolyte fuel cell anodes for automotive applications », *J. Power Sources*, vol. 318, p. 1-8, juin 2016.

- [139] S. Enz, T. A. Dao, M. Messerschmidt, et J. Scholta, « Investigation of degradation effects in polymer electrolyte fuel cells under automotive-related operating conditions », *J. Power Sources*, vol. 274, p. 521-535, janv. 2015.
- [140] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, et R. J. Behm, « Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 495, n° 2, p. 134-145, janv. 2001.
- [141] J. Zhang, H. A. Gasteiger, et W. Gu, « Electrochemical Measurement of the Oxygen Permeation Rate through Polymer Electrolyte Membranes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n° 6, p. F616-F622, mars 2013.
- [142] K. D. Baik, B. K. Hong, et M. S. Kim, « Novel technique for measuring oxygen crossover through the membrane in polymer electrolyte membrane fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 21, p. 8927-8933, juill. 2013.
- [143] F. Rodríguez-reinoso, « The role of carbon materials in heterogeneous catalysis », *Carbon*, vol. 36, n° 3, p. 159-175, janv. 1998.
- [144] X. Fan, Y. Lu, H. Xu, X. Kong, et J. Wang, « Reversible redox reaction on the oxygen-containing functional groups of an electrochemically modified graphite electrode for the pseudo-capacitance », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 46, p. 18753, 2011.
- [145] J. J. Baschuk et X. Li, « Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells », *Int. J. Energy Res.*, vol. 25, n° 8, p. 695-713, juin 2001.
- [146] G. A. Camara, E. A. Ticianelli, S. Mukerjee, S. J. Lee, et J. McBreen, « The CO Poisoning Mechanism of the Hydrogen Oxidation Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n° 6, p. A748, 2002.
- [147] J.-D. Kim, Y.-I. Park, K. Kobayashi, et M. Nagai, « Effect of CO gas and anode-metal loading on H₂ oxidation in proton exchange membrane fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 103, n° 1, p. 127-133, déc. 2001.
- [148] H.-F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, et F. Trila, « ChemInform Abstract: Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H₂/CO as Fuel Gas. », *ChemInform*, vol. 28, n° 14, p. no-no, août 2010.
- [149] G. Bender, M. Angelo, K. Bethune, et R. Rocheleau, « Quantitative analysis of the performance impact of low-level carbon monoxide exposure in proton exchange membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 228, p. 159-169, avr. 2013.
- [150] H. Igarashi, T. Fujino, et M. Watanabe, « Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 391, n° 1-2, p. 119-123, juill. 1995.
- [151] P. Waszczuk, A. Wieckowski, P. Zelenay, S. Gottesfeld, C. Coutanceau, J.-M. Léger, et C. Lamy, « Adsorption of CO poison on fuel cell nanoparticle electrodes from methanol solutions: a radioactive labeling study », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 511, n° 1-2, p. 55-64, sept. 2001.
- [152] A. Pitois, A. Pilenga, et G. Tsotridis, « CO desorption kinetics at concentrations and temperatures relevant to PEM fuel cells operating with reformat gas and PtRu/C anodes », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 374, n° 1-2, p. 95-102, févr. 2010.
- [153] T. T. H. Cheng, N. Jia, et P. He, « Characterization of the Degree of Ru Crossover and Its Performance Implications in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n° 5, p. B714, 2010.
- [154] T. Wenmao, P. Qun, L. Yanyan, et W. Nan, « Microcrystalline Graphite Oxide as Durable Catalyst Support for PEM Fuel Cell », *Int. J. Electrochem. Sci.*, p. 11578-11587, 2012.
- [155] M. Götz et H. Wendt, « Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas », *Electrochimica Acta*, vol. 43, n° 24, p. 3637-3644, août 1998.
- [156] J. Zhang, T. Thampan, et R. Datta, « Influence of Anode Flow Rate and Cathode Oxygen Pressure on CO Poisoning of Proton Exchange Membrane Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n° 6, p. A765, 2002.
- [157] U. STIMMING, K. FRIEDRICH, et W. UNKAUF, « FUEL CELL WITH PULSED ANODE POTENTIAL », WO9842038, 24-sept-1998.

- [158] W. ADAMS et C. GARDNER, « Fuel cell manager », US 6,339,313 B1, 15-janv-2002.
- [159] J. Zhang et R. Datta, « Higher Power Output in a PEMFC Operating under Autonomous Oscillatory Conditions in the Presence of CO », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, n° 3, p. A37, 2004.
- [160] S. Gottesfeld, « A New Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisoning in Fuel Cells Operating at Low Temperatures », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, n° 10, p. 2651, 1988.
- [161] A. . Santra et D. . Goodman, « Catalytic oxidation of CO by platinum group metals: from ultrahigh vacuum to elevated pressures », *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 22-23, p. 3595-3609, août 2002.
- [162] L. C. Pérez, T. Rajala, J. Itonen, P. Koski, J. M. Sousa, et A. Mendes, « Development of a methodology to optimize the air bleed in PEMFC systems operating with low quality hydrogen », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 36, p. 16286-16299, déc. 2013.
- [163] W. Wang, « The effect of internal air bleed on CO poisoning in a proton exchange membrane fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 191, n° 2, p. 400-406, juin 2009.
- [164] S. H. Kim et K. Moriyama, « High-Fidelity Simulations of Nano-Structured Thin Film (NSTF) Catalysts ». ECS, 2012.
- [165] E. Antolini et J. Perez, « The renaissance of unsupported nanostructured catalysts for low-temperature fuel cells: from the size to the shape of metal nanostructures », *J. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 13, p. 4435-4457, juill. 2011.
- [166] X. Yan, M. Hou, L. Sun, H. Cheng, Y. Hong, D. Liang, Q. Shen, P. Ming, et B. Yi, « The study on transient characteristic of proton exchange membrane fuel cell stack during dynamic loading », *J. Power Sources*, vol. 163, n° 2, p. 966-970, janv. 2007.
- [167] Q. Shen, M. Hou, X. Yan, D. Liang, Z. Zang, L. Hao, Z. Shao, Z. Hou, P. Ming, et B. Yi, « The voltage characteristics of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) under steady and transient states », *J. Power Sources*, vol. 179, n° 1, p. 292-296, avr. 2008.
- [168] S. Qu, X. Li, M. Hou, Z. Shao, et B. Yi, « The effect of air stoichiometry change on the dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 185, n° 1, p. 302-310, oct. 2008.
- [169] S. Laghrouche, I. Matraji, F. S. Ahmed, S. Jemei, et M. Wack, « Load governor based on constrained extremum seeking for PEM fuel cell oxygen starvation and compressor surge protection », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 33, p. 14314-14322, nov. 2013.
- [170] M. Dou, M. Hou, D. Liang, Q. Shen, H. Zhang, W. Lu, Z. Shao, et B. Yi, « Behaviors of proton exchange membrane fuel cells under oxidant starvation », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 5, p. 2759-2762, mars 2011.
- [171] J. Mainka, G. Maranzana, J. Dillet, S. Didierjean, et O. Lottin, « Effect of Oxygen Depletion Along the Air Channel of a PEMFC on the Warburg Diffusion Impedance », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n° 11, p. B1561, 2010.
- [172] Z. Liu, L. Yang, Z. Mao, W. Zhuge, Y. Zhang, et L. Wang, « Behavior of PEMFC in starvation », *J. Power Sources*, vol. 157, n° 1, p. 166-176, juin 2006.
- [173] N. Zamel, R. Hanke-Rauschenbach, S. Kirsch, A. Bhattarai, et D. Gerteisen, « Relating the N-shaped polarization curve of a PEM fuel cell to local oxygen starvation and hydrogen evolution », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 35, p. 15318-15327, nov. 2013.
- [174] A. Manokaran, S. Pushpavanam, et P. Sridhar, « Dynamics of anode-cathode interaction in a polymer electrolyte fuel cell revealed by simultaneous current and potential distribution measurements under local reactant-starvation conditions », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 45, n° 4, p. 353-363, avr. 2015.
- [175] D. Ko, Y. Kang, J. Yang, J. Jeong, G. Choi, et D. Kim, « Polarization characteristics and property distributions of a proton exchange membrane fuel cell under cathode starvation conditions », *Int. J. Energy Res.*, vol. 34, n° 10, p. 865-877, août 2010.
- [176] G. Zhang, S. Shen, L. Guo, et H. Liu, « Dynamic characteristics of local current densities and temperatures in proton exchange membrane fuel cells during reactant starvations », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 2, p. 1884-1892, janv. 2012.

- [177] M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel, et M.-C. Pera, « Oxygen starvation analysis during air feeding faults in PEMFC », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n° 22, p. 12295-12307, nov. 2010.
- [178] G. Paganelli, V. Braillard, et L. Fragnière, « PROCEDE DE MAINTIEN DES PERFORMANCES D'UN SYSTEME A PILE A COMBUSTIBLE, ET CIRCUIT GAZ D'UNE PILE A COMBUSTIBLE. », 3 006 114, 2013.
- [179] « Green Car Congress: Toyota pops the hood on the technology of the fuel cell Mirai at SAE World Congress ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.greencarcongress.com/2015/04/20150429-mirai.html>. [Consulté le: 31-août-2016].
- [180] N. Konno, S. Mizuno, H. Nakaji, et Y. Ishikawa, « Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack », *SAE Int. J. Altern. Powertrains*, vol. 4, n° 1, avr. 2015.
- [181] L. Dubau, J. Durst, F. Maillard, M. Chatenet, J. André, et E. Rossinot, « Heterogeneities of Aging within a PEMFC MEA », *Fuel Cells*, vol. 12, n° 2, p. 188-198, avr. 2012.
- [182] J. Durst, A. Lamibrac, F. Charlot, J. Dillet, L. F. Castanheira, G. Maranzana, L. Dubau, F. Maillard, M. Chatenet, et O. Lottin, « Degradation heterogeneities induced by repetitive start/stop events in proton exchange membrane fuel cell: Inlet vs. outlet and channel vs. land », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 138-139, p. 416-426, juill. 2013.
- [183] L. Dubau, L. Castanheira, F. Maillard, M. Chatenet, O. Lottin, G. Maranzana, J. Dillet, A. Lamibrac, J.-C. Perrin, E. Moukheiber, A. Elkaddouri, G. De Moor, C. Bas, L. Flandin, et N. Caqué, « A review of PEM fuel cell durability: materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies: A review of PEM fuel cell durability », *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 3, n° 6, p. 540-560, nov. 2014.
- [184] M. Maccarini, S. Lyonard, A. Morin, J. F. Blachot, E. Di Cola, G. Prajapati, M. Reynolds, et G. Gebel, « Submicrometer 3D Structural Evidence of Fuel Cell Membrane Heterogeneous Degradation », *ACS Macro Lett.*, vol. 3, n° 8, p. 778-783, août 2014.
- [185] C. Eickes, P. Piela, J. Davey, et P. Zelenay, « Recoverable Cathode Performance Loss in Direct Methanol Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 1, p. A171, 2006.
- [186] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, et Y. Miyazaki, « Analysis of degradation in PEMFC caused by cell reversal during air starvation », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 9, p. 2323-2329, mai 2008.
- [187] H. A. Gasteiger, J. E. Panels, et S. G. Yan, « Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading », *J. Power Sources*, vol. 127, n° 1-2, p. 162-171, mars 2004.
- [188] C.-Y. Jung, W.-J. Kim, et S.-C. Yi, « Computational analysis of polarizations in membrane-electrode-assembly for proton exchange membrane fuel cells », *J. Membr. Sci.*, vol. 341, n° 1-2, p. 5-10, sept. 2009.
- [189] G. Bender, K. Bethune, M. Angelo, S. Dorn, D. Wheeler, et R. Rocheleau, « The Anode Overpotential Dependence on Oxygen Permeation During PEMFC Operation with CO », *ECS*, 2007.
- [190] Y.-C. Park, D.-H. Peck, S.-K. Kim, S. Lim, D.-H. Jung, J.-H. Jang, et D.-Y. Lee, « Dynamic response and long-term stability of a small direct methanol fuel cell stack », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 13, p. 4080-4089, juill. 2010.
- [191] R. Wills, « Using a fuel cell as energy storage for inverter and converter systems », US 20060057441 A1, 2006.
- [192] M.-K. Min et H. Kweon, « All-in-one type hybrid fuel cell system », US 20060172158 A1, 2006.
- [193] B. F. Dufner et R. D. Breault, « Electrochemical cell with a porous support plate », US 6024848 A, 2000.
- [194] O. E. Herrera, D. P. Wilkinson, et W. Mérida, « Anode and cathode overpotentials and temperature profiles in a PEMFC », *J. Power Sources*, vol. 198, p. 132-142, janv. 2012.
- [195] H. H. Voss, R. H. Barton, M. Sexsmith, et M. Turchyn, « CONDITIONING AND MAINTENANCE METHODS FOR FUEL CELLS », US 2003/0224227 A1, 2003.
- [196] H. Xu, R. Kunz, et J. M. Fenton, « Investigation of Platinum Oxidation in PEM Fuel Cells at Various Relative Humidities », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 10, n° 1, p. B1, 2007.

- [197] L. D. Burke, « Generation of Hydrated Oxide Species at Carbon-Supported, Finely Divided Platinum Surfaces », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, n° 6, p. 1600, 1992.
- [198] C. H. Paik, T. D. Jarvi, et W. E. O'Grady, « Extent of PEMFC Cathode Surface Oxidation by Oxygen and Water Measured by CV », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7, n° 4, p. A82, 2004.
- [199] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, et Y.-S. Park, « Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H₂SO₄ », *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 9-10, p. 1451-1459, avr. 2004.
- [200] A. Mehmood et H. Y. Ha, « Performance restoration of direct methanol fuel cells in long-term operation using a hydrogen evolution method », *Appl. Energy*, vol. 114, p. 164-171, févr. 2014.
- [201] P. Hartmann et D. Gerteisen, « Local degradation analysis of a real long-term operated DMFC stack MEA », *J. Power Sources*, vol. 219, p. 147-154, déc. 2012.
- [202] N. Kimiaie, C. Trappmann, H. Janßen, M. Hehemann, H. Echsler, et M. Müller, « Influence of Contamination with Inorganic Impurities on the Durability of a 1 kW DMFC System », *Fuel Cells*, vol. 14, n° 1, p. 64-75, févr. 2014.
- [203] A. A. Kulikovskiy, H. Schmitz, K. Wippermann, J. Mergel, B. Fricke, T. Sanders, et D. U. Sauer, « Bifunctional activation of a direct methanol fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 173, n° 1, p. 420-423, nov. 2007.
- [204] J.-M. Kwon, Y.-J. Kim, et H.-J. Cho, « High-Efficiency Active DMFC System for Portable Applications », *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 26, n° 8, p. 2201-2209, août 2011.
- [205] J.-Y. Park, M. A. Scibioh, S.-K. Kim, H.-J. Kim, I.-H. Oh, T. G. Lee, et H. Y. Ha, « Investigations of performance degradation and mitigation strategies in direct methanol fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, n° 4, p. 2043-2051, févr. 2009.
- [206] K. COLBOW, « Method and apparatus for operating an electrochemical fuel cell with periodic reactant starvation », WO 01/01508, 04-janv-2001.
- [207] C. REISER et R. BALLIET, « Fuel cell performance recovery by cyclic oxidant starvation », US 2003/0224228, 04-déc-2003.
- [208] J. DONAHUE, T. FULLER, D. YANG, et J. YI, « METHOD AND APPARATUS FOR REGENERATING THE PERFORMANCE OF A PEM FUEL CELL », WO0199218, 27-déc-2001.
- [209] N. JIA et B. GIESECKE, « Conditioning method for fuel cells », US2003224226, 04-déc-2003.
- [210] J. T. Pukrushpan, A. G. Stefanopoulou, et Huei Peng, « Control of fuel cell breathing », *IEEE Control Syst. Mag.*, vol. 24, n° 2, p. 30-46, avr. 2004.
- [211] F. Marignetti, M. Minutillo, A. Perna, et E. Jannelli, « Assessment of Fuel Cell Performance Under Different Air Stoichiometries and Fuel Composition », *IEEE Trans. Ind. Electron.*, vol. 58, n° 6, p. 2420-2426, juin 2011.
- [212] M. D. Edmundson, T. Tomiie, et F. C. Busby, « Development of a Rapid Beginning-of-Life MEA Robustness Test », 2010, p. 1297-1307.
- [213] J. Schrooten, J. Marzullo, et M. L. Perry, « Performance enhancing break-in method for a PEM fuel cell », US 20050095472 A1, 2005.
- [214] M. Murthy, N. Sisofo, et C. A. Baczowski, « Method and device to improve operation of a fuel cell », US 20060166051 A1, 2006.
- [215] P. A. Rapaport, A. J. Blowers, J. Leistra, et B. Lakshmanan, « Fast MEA break-in and voltage recovery », US 9099703 B2, 2012.
- [216] A. . Kulikovskiy, H. Scharmann, et K. Wippermann, « On the origin of voltage oscillations of a polymer electrolyte fuel cell in galvanostatic regime », *Electrochem. Commun.*, vol. 6, n° 7, p. 729-736, juill. 2004.
- [217] Q. Shen, M. Hou, X. Yan, D. Liang, Z. Zang, L. Hao, Z. Shao, Z. Hou, P. Ming, et B. Yi, « The voltage characteristics of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) under steady and transient states », *J. Power Sources*, vol. 179, n° 1, p. 292-296, avr. 2008.
- [218] K. Onda, T. Araki, K. Ichihara, et M. Nagahama, « Treatment of low concentration hydrogen by electrochemical pump or proton exchange membrane fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 188, n° 1, p. 1-7, mars 2009.

- [219] D. Ye, Z. Tu, Y. Yu, Y. Cai, H. Zhang, Z. Zhan, et M. Pan, « Hydrogen permeation across super-thin membrane and the burning limitation in low-temperature proton exchange membrane fuel cell: Hydrogen permeation across super-thin membrane », *Int. J. Energy Res.*, vol. 38, n° 9, p. 1181-1191, juill. 2014.
- [220] J. Nam, P. Chippar, W. Kim, et H. Ju, « Numerical analysis of gas crossover effects in polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) », *Appl. Energy*, vol. 87, n° 12, p. 3699-3709, déc. 2010.
- [221] Q. Ye et T. S. Zhao, « Electrolytic Hydrogen Evolution in DMFCs Induced by Oxygen Interruptions and Its Effect on Cell Performance », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, n° 4, p. A211, 2005.

Bibliographie personnelle

Article dans une revue internationale

B. Decoopman, R. Vincent, S. Rosini, G. Paganelli, et P.-X. Thivel, « Proton exchange membrane fuel cell reversible performance loss induced by carbon monoxide produced during operation », *J. Power Sources*, vol. 324, p. 492-498, août 2016.

Conférence internationale

B. Decoopman, S. Rosini, R. Vincent, G. Paganelli, et P.-X. Thivel, « Anode CO-poisoning induced by degradation in PEMFC », présenté à FDFC2015, Toulouse, 03-févr-2015.

Conférence nationale

B. Decoopman, S. Rosini, R. Vincent, G. Paganelli, et P.-X. Thivel, « Contamination du catalyseur anodique d'une PEMFC par du CO formé à l'anode », présenté à GDR HySPàC, Porticcio, 16-oct-2016.

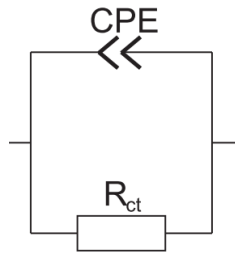
Brevet

R. Vincent, M. Bolloli, S. Rosini, et B. Decoopman, « Assemblage membrane/électrodes comprenant une anode catalytique a haute capacité », En cours de publication.

Annexes

Annexe 1 : Modèle de dégradation du carbone à partir des phénomènes transitoires

Une nouvelle hypothèse a été proposée pour expliquer la contamination au monoxyde de carbone. Il a été rappelé que la corrosion électrochimique du carbone se produit à des potentiels supérieurs à 0 V. Or, au cours de ces travaux, il a été montré que la contamination au monoxyde de carbone apparaît même lorsque la pile à combustible est à l'arrêt. Ainsi, un tel mécanisme n'est pas envisageable en régime stationnaire. Cependant, ceci peut être concevable si l'on tient compte des phénomènes transitoires. Il est communément admis de modéliser une électrode par l'association en parallèle d'un élément à phase constante et d'une résistance de transfert de charges.



L'élément à phase constante peut être assimilé à un condensateur. Il peut donc se produire une accumulation de charges d'électrons, entraînant l'apparition d'un potentiel. Si cette accumulation de charges est suffisante, il est possible d'atteindre le potentiel nécessaire à la corrosion du carbone.

Comme

$$q = C \times U$$

La corrosion du carbone apparaissant dès 0,208 V, l'inégalité suivante doit être satisfaite :

$$U = q/C > 0,208$$

Si la capacité double couche de l'anode est de 10 mF.cm⁻², cela signifie 2,08 mC.cm⁻² sont suffisants pour corroder le carbone. Les charges stockées dans le condensateur sont issues de l'adsorption ou de l'oxydation d'espèces sur le catalyseur.

Lorsque la pile à combustible est à l'arrêt sous hydrogène, le circuit est en circuit ouvert. Cela signifie qu'il n'existe aucun transfert d'électrons entre les deux compartiments. Ainsi, si des charges sont créées, elles ne peuvent être consommées que sur la même électrode. En reprenant le schéma ci-dessus, cela revient à dire que les électrons présents dans la capacité double-couche (formée par le carbone et le platine) peuvent se décharger dans la résistance de transfert de charges. Ici, la corrosion du carbone serait modélisée par cette résistance, désormais appelée R_{corr} .

En se basant sur ces constatations, le mécanisme suivant est établi. La mise en équation précède la représentation graphique qui en découle.

1- Mise en équation

En reprenant le circuit ci-dessus, le circuit étant ouvert, on peut alors imaginer la décharge du condensateur :

$$U_{R_{corr}} = -U_C$$

$$R_{corr} \cdot i = -q/C$$

$$R_{corr} \frac{dq}{dt} = -q/C$$

Soit,

$$\dot{q} + \frac{1}{\tau} q = 0$$

Avec $\tau = R_{corr} C$

R_{corr} est la résistance de corrosion du carbone et C la capacité double-couche de la cellule élémentaire

En résolvant l'équation différentielle, on obtient :

$$\ln|q| = -\frac{1}{\tau} t$$

$$[\ln|q|]_{q_0}^q = -\frac{1}{\tau} [t]_{t_0}^t$$

q représente la charge d'électrons à l'origine du courant de corrosion au temps t

q_0 représente la charge initiale à $t_0 = 0$. On peut y accéder par la formule suivante :

$$q_0 = C \times U_0$$

U_0 est le potentiel de lorsque la pile est balayée sous H_2 (au moment où les vannes se ferment). Ce potentiel n'est pas forcément très élevé. D'ailleurs la mesure avec la cellule segmentée entre Pt/C et C a montré une différence de potentiel de 6 mV.

En intégrant, on se retrouve avec l'équation suivante :

$$q = q_0 \times e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Le courant de corrosion suit donc la loi suivante, en dérivant par rapport au temps :

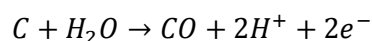
$$i_{corr} = \frac{d}{dt} (q_0 \times e^{-\frac{t}{\tau}})$$

$$i_{corr} = q_0 \frac{d}{dt} (e^{-\frac{t}{\tau}})$$

$$i_{corr} = -\frac{q_0}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

La forme de la courbe suit ainsi la même dynamique de contamination au CO. A partir de cette formule, on y accède avec la relation suivante :

Le nombre de moles de CO formées par la corrosion, en s'appuyant sur l'équation ci-dessous :



$$n_{CO} = \frac{n_{e^-}}{2} = \frac{q}{2F}$$

Avec F , la constante de Faraday.

Le nombre de molécules de CO est donc défini comme suit, avec la constante d'Avogadro N_A :

$$N_{CO} = \frac{q \times N_A}{2F}$$

Or, le CO s'adsorbe sur 2 nanoparticules de platine de surface S_{Pt} ,

$$S_{CO} = \frac{2 \times S_{Pt} \times q \times N_A}{2F} = \frac{S_{Pt} \times q \times N_A}{F}$$

La constante de Faraday étant la charge d'une mole d'électrons ($F = N_A \times q_e$), on obtient alors :

$$S_{CO}(t) = S_{Pt} \times \frac{q(t)}{q_e}$$

On obtient alors le taux de couverture :

$$\theta_t = \frac{S_{CO}(t)}{ECSA}$$

Où ECSA représente la surface active du platine. D'où le recouvrement temporel en CO :

$$\theta_t = \frac{S_{CO}(t)}{ECSA} = \frac{S_{Pt}}{ECSA} \frac{q(t)}{q_e} = \frac{S_{Pt}}{ECSA} \frac{q_0}{q_e} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

avec

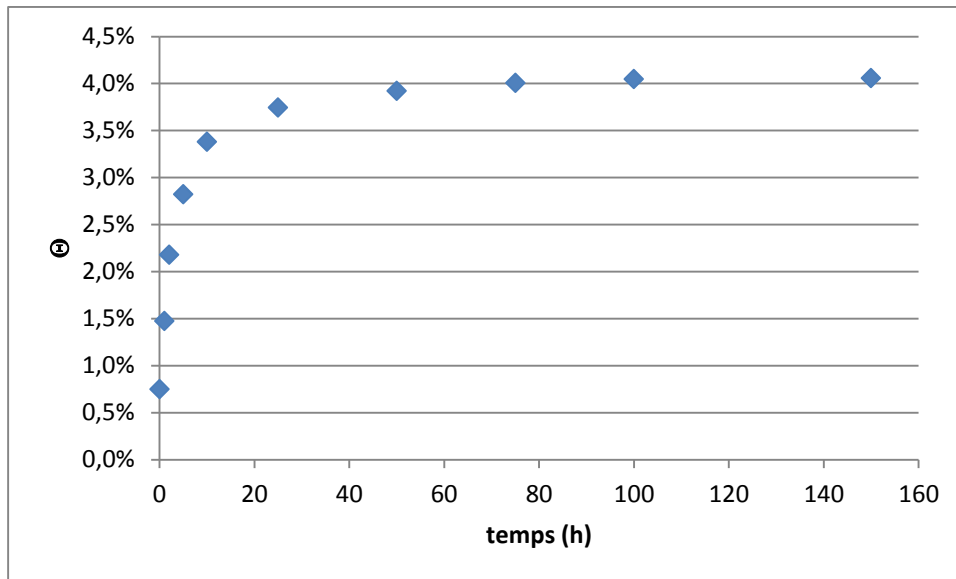
S_{Pt}	La surface d'une nanoparticule de platine
$ECSA$	La surface active de platine
q_e	La charge d'un électron
q_0	$= C \times U_0$, charge d'électrons disponible par l'oxydation de l' H_2 gouverné par le potentiel
τ	$= R_{corr} \times C$, la constante de temps, dépendant de la capacité double couche (C) et de la résistance à la corrosion du carbone (R_{corr})

La version intégrale donne le résultat suivant :

$$\theta(t) = \sum_t \theta_t$$

2- Représentation graphique

Voici l'évolution de Θ en fonction du temps pour une monocellule de 25 cm².



Les paramètres du modèle sont les suivants :

S_{Pt}	$2,39 \cdot 10^{-15}$	cm^2	Hypothèse Pt atomique
ECSA	1000	cm^2	Expérimental
q_e	$1,602 \cdot 10^{-19}$	C	tables
C	10	mF/cm^2_{geom}	expérimental
U_0	2	mV	Choisi compte tenu de la différence de potentiel entre Pt/C et C
R_{corr}	500	$k\Omega$	Déterminé par modèle pour identifier la courbe expérimentale

Grâce aux hypothèses effectuées en 1^{ère} approximation, le modèle représente bien la tendance constatée expérimentalement. De plus, cela peut aussi expliquer la contamination plus grande constatée en stack. En effet, comme la surface de la cellule est plus grande, la capacité double-couche est plus grande. La conductivité électronique sur la surface d'électrode assure l'isopotential. Cependant, une cellule de pile à combustible peut être considérée comme l'association en parallèle de plusieurs « micro-cellules » [221]. Or le condensateur équivalent à un circuit constitué de condensateurs associés en parallèle est le suivant :

$$C_{\acute{e}q} = \sum_i C_i$$

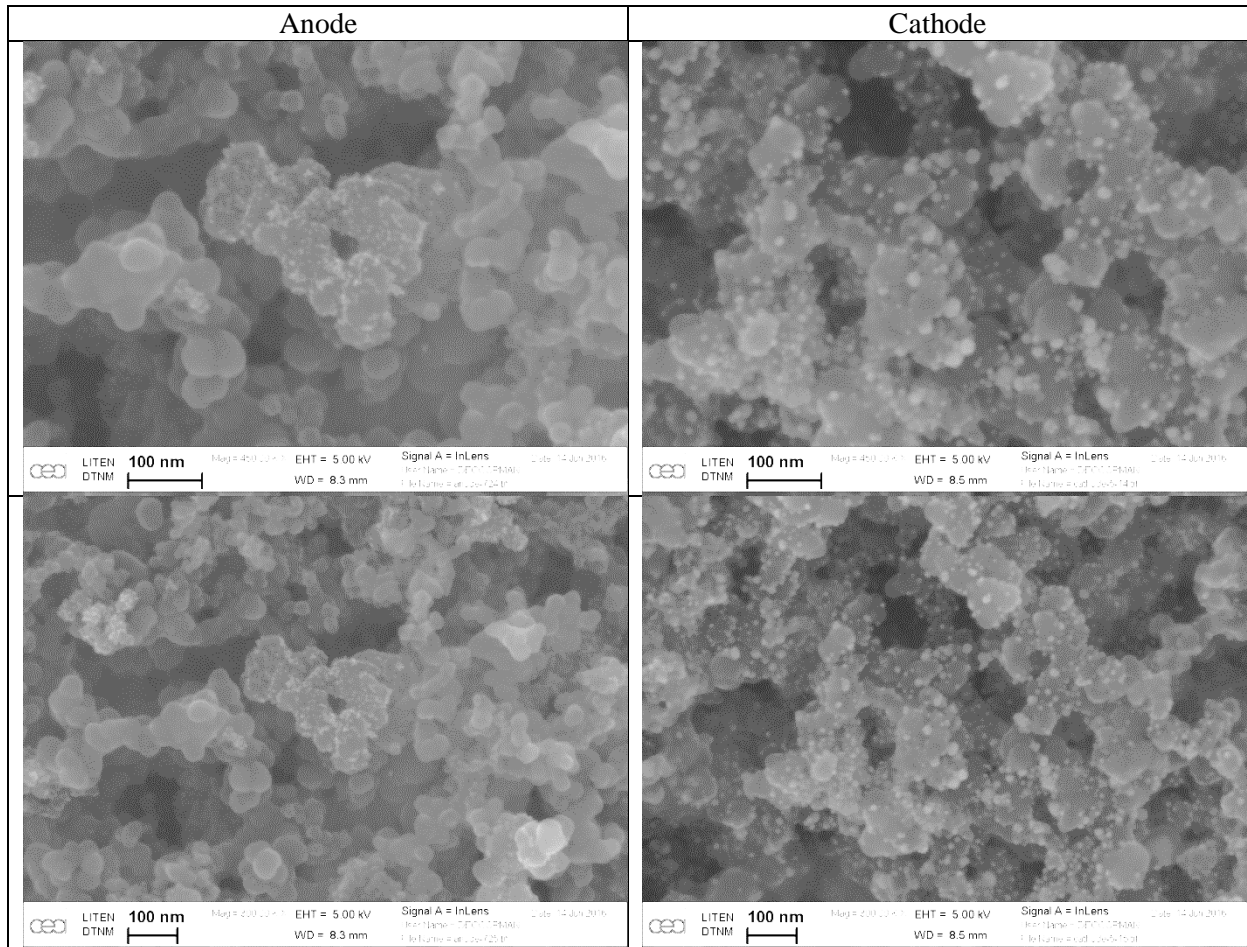
En conséquence, l'augmentation de la surface géométrique cause une augmentation de la capacité et donc de la constante de temps.

Les seules valeurs inconnues sont la résistance à la corrosion et le potentiel de l'électrode. On voit que même pour une différence de potentiel négligeable, la corrosion peut bien se produire avec une résistance très élevée.

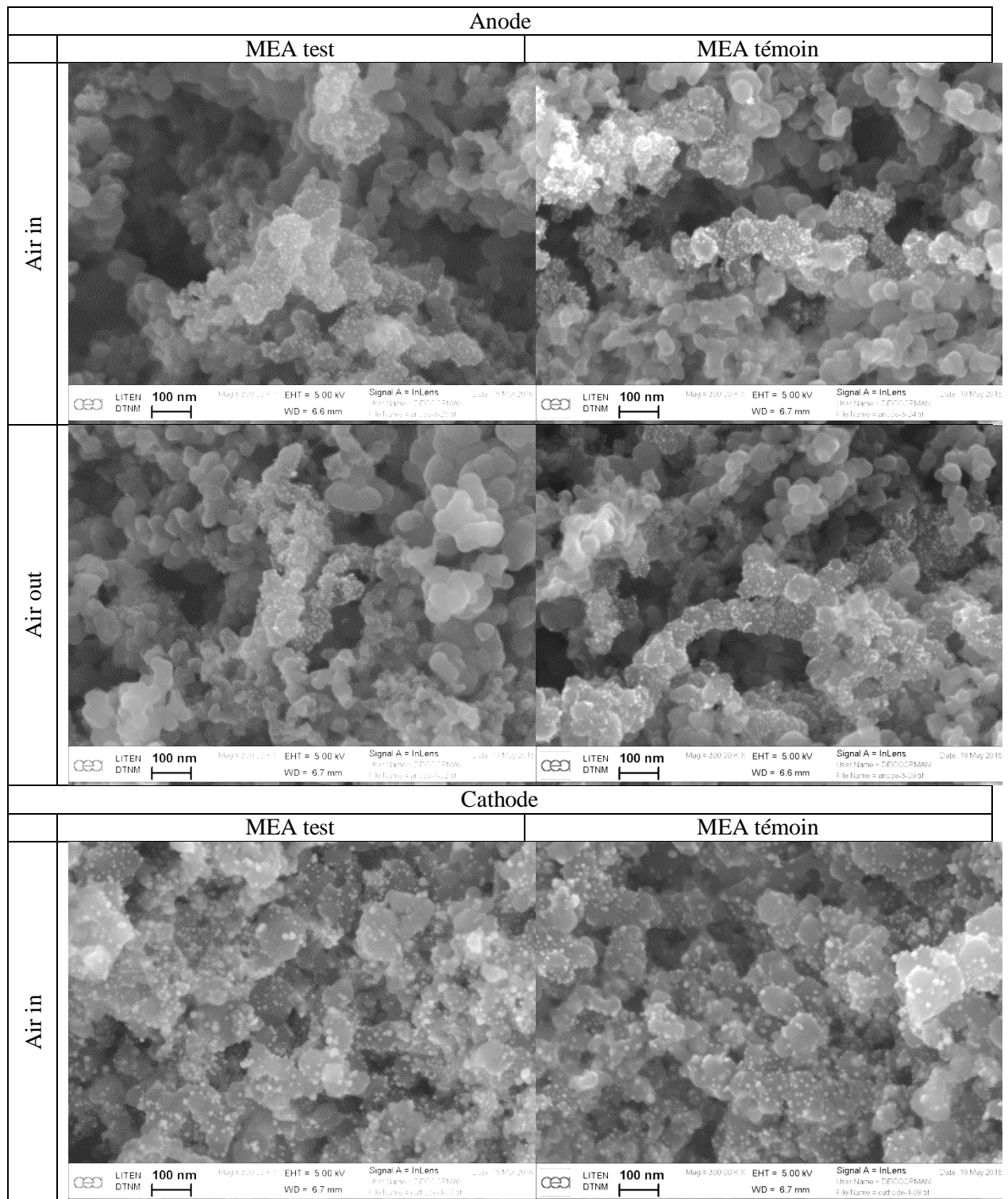
Cette démonstration a été faite en prenant le cas d'une cellule à l'arrêt ; la pile à combustible étant à l'OCV. Ce modèle convient aussi à une cellule en fonctionnement. Cette fois-ci, le courant double-couche serait réparti entre la résistance (élevée) assimilée à la corrosion du carbone, et la résistance (faible) représentation le transport « normal » des électrons dans le fonctionnement de la pile à combustible.

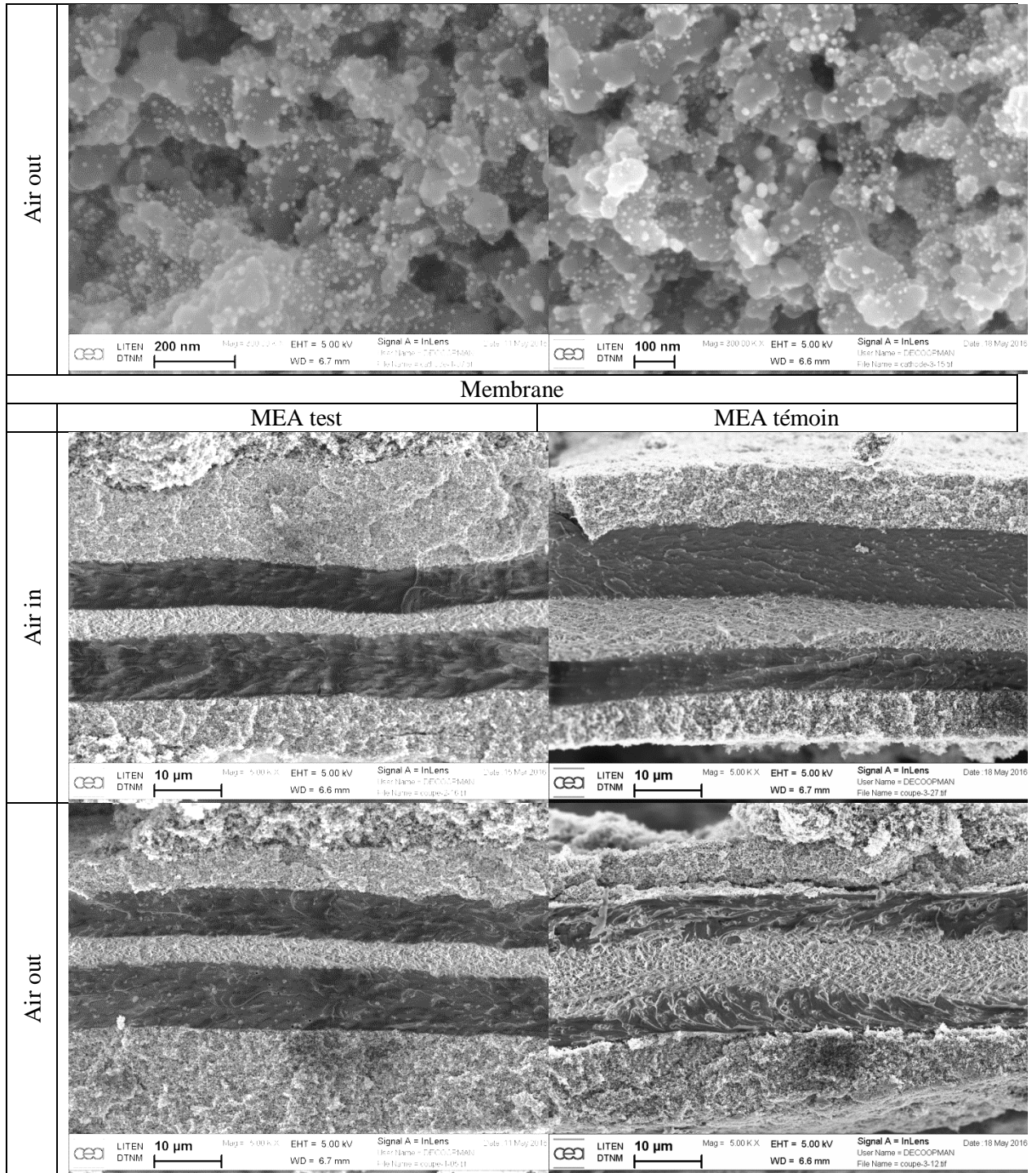
Annexe 2 : Observations par microscopie électronique

1. MEA neuf

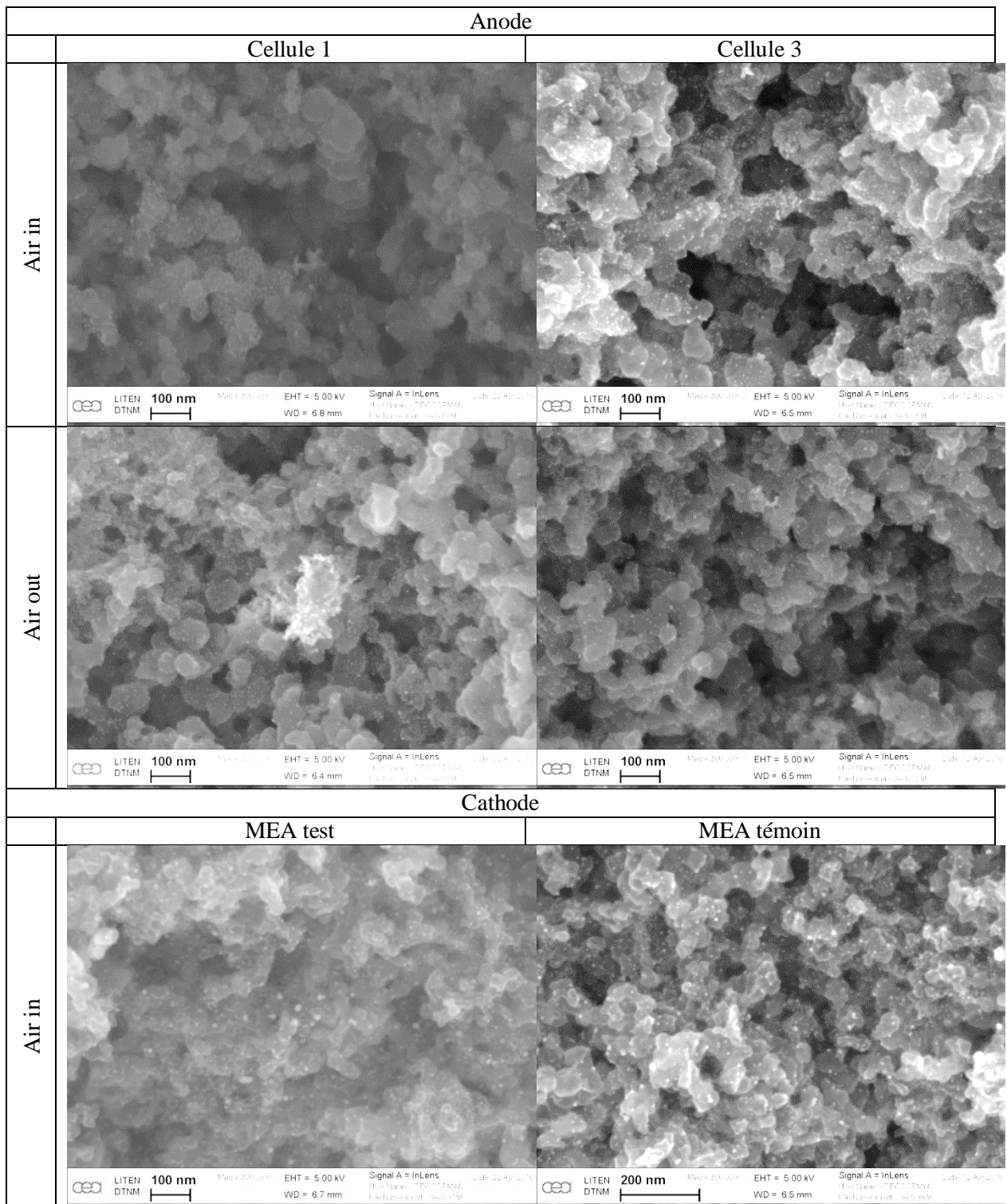


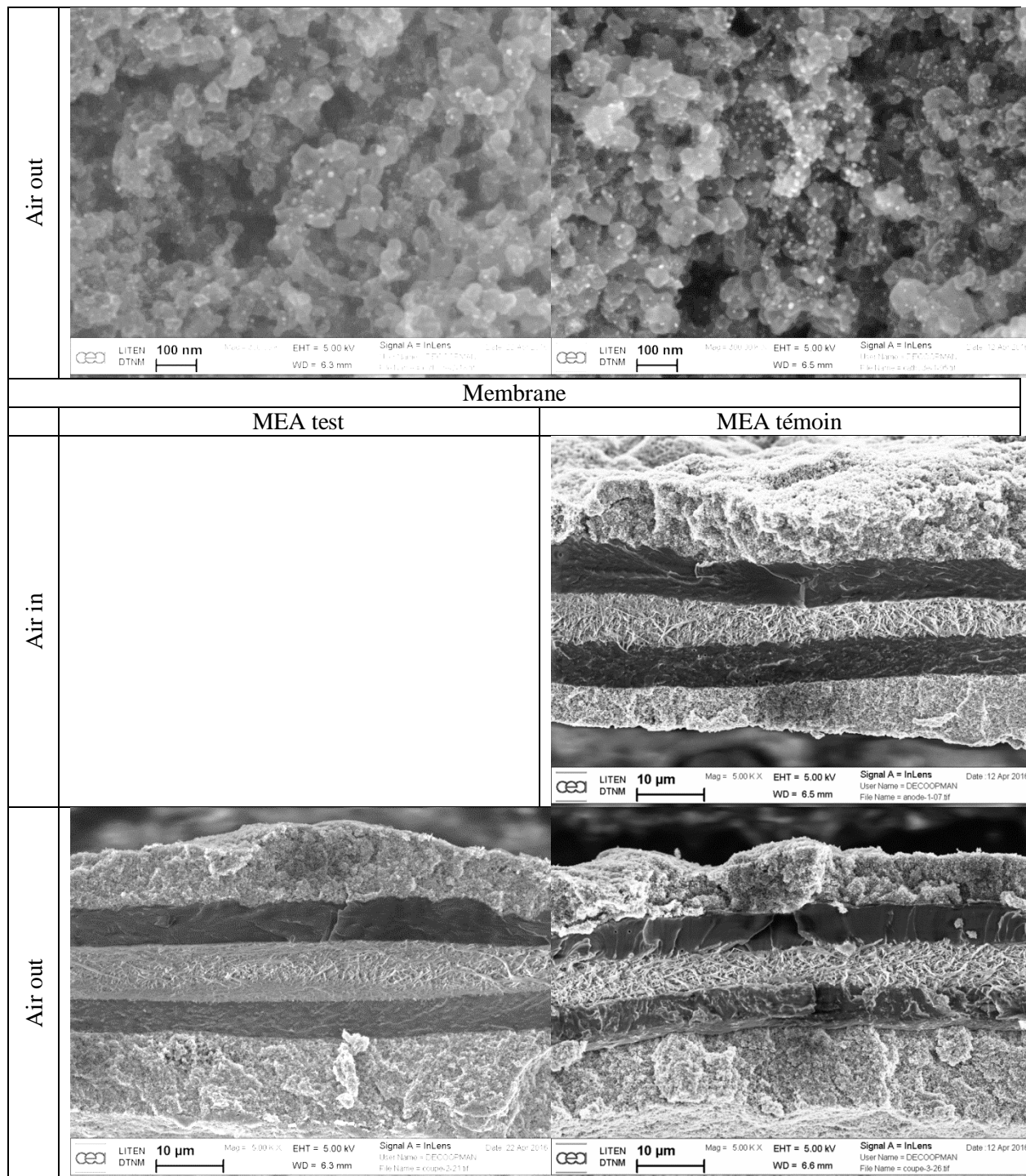
2. Monocellule en durabilité de type derating





3. Stack en durabilité de type derating





ANNEXE 3 : Démonstration de la fraction volumique en hydrogène en fonction du courant de pompe à protons

En considérant l'oxygène entièrement consommé, la fraction volumique d'hydrogène en sortie cathode (φ_{H_2}) est défini par le rapport du volume d'hydrogène V_{H_2} sur le volume total, composé d'hydrogène et d'azote (V_{N_2}). La concentration en hydrogène en sortie cathode est donnée par la relation suivante.

$$\varphi_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_{H_2} + V_{N_2}}$$

$$V_{H_2} = \frac{\varphi_{H_2}}{1 - \varphi_{H_2}} V_{N_2}$$

Le nombre de moles d'hydrogènes est donc :

$$n_{H_2} = \frac{\varphi_{H_2}}{1 - \varphi_{H_2}} \cdot \frac{V_{N_2}}{V_m}$$

Où V_m , est le volume molaire (en L/mol), en considérant l'hydrogène comme gaz parfait dans les conditions de l'essai (70 °C, 1,5 bara).

Le nombre de moles d'électrons correspondant la réduction du proton est n_{e^-} :

$$n_{e^-} = 2 \cdot \frac{\varphi_{H_2}}{1 - \varphi_{H_2}} \cdot \frac{V_{N_2}}{V_m}$$

La charge d'électrons échangée q est obtenue en faisant apparaître la constante de Faraday F :

$$q = 2F \cdot \frac{\varphi_{H_2}}{1 - \varphi_{H_2}} \cdot \frac{V_{N_2}}{V_m}$$

Soit, le courant de pompe à protons I_p

$$I_p = 2F \cdot \frac{\varphi_{H_2}}{1 - \varphi_{H_2}} \cdot \frac{\dot{V}_{N_2}}{V_m}$$

Où \dot{V}_{N_2} est le débit d'azote en L/s.

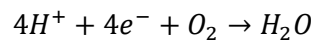
Le volume molaire, à la cathode à 70 °C et 1,5 bara, en considérant le gaz comme parfait :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{P} = 19,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Pour une stoechiométrie égale à 1, le débit volumique d'oxygène global est donné par la loi suivante pour un courant total I_t :

$$\dot{V}_{O_2}^t = \frac{1}{4} \frac{I_t}{F} V_m$$

Le facteur 1/4 vient de la stoechiométrie de réaction de réduction de l'oxygène, d'après l'équation rappelée ci-dessous.



Et le débit molaire global et donné par :

$$n_{O_2}^t = \frac{1}{4} \frac{I_t}{F}$$

Avec l'équation ci-dessus, il est possible de déterminer le flux molaire d'oxygène sur les cellules 2 à 4, en fonction de la stoechiométrie en air SR sur la 1^{ère} cellule. $\frac{n_{O_2}^t}{4}$ représente le flux molaire par cellule, avec une stoechiométrie égale à 1.

$$n_{O_2}^{2-4,t} = n_{O_2}^t - (SR \times \frac{n_{O_2}^t}{4})$$

L'excédent d'oxygène sur la 1^{ère} cellule est donc donné par la relation suivante :

$$n_{O_2}^{i,f} = \frac{n_{O_2}^t}{4} (SR - 1)$$

Le nombre de moles d'hydrogène produites par les cellules 2 à 4 en fonction du courant de pompe à protons I_p est donné par la loi suivante :

$$n_{H_2}^i = \frac{1}{2} \frac{I_p}{F}$$

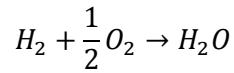
Le courant de réduction de l'oxygène est déterminé par soustraction de ce courant des 300 A produits par les 3 cellules en série :

$$I_o = 300 - I_p$$

Le nombre de moles d'oxygène restantes dans les cellules 2 à 4 après réaction de réduction de l'oxygène est ainsi

$$n_{O_2}^{2-4,o} = n_{O_2}^{2-4,t} - \frac{1}{4} \frac{I_o}{F}$$

En considérant l'équation de combustion suivante,



Le réactif limitant est déterminé par l'égalité suivante, compte-tenu du coefficient stœchiométrique :

$$n_{comb} = \min(n_{H_2}^i; n_{O_2}^{2-4,o} / 1/2)$$

Les quantités de matières résultantes en hydrogène et en oxygène sont les suivantes :

$$n_{H_2}^f = n_{H_2}^i - n_{comb}$$

$$n_{O_2}^{2-4,f} = n_{O_2}^{2-4,o} - \frac{1}{2}n_{comb}$$

D'où,

$$n_{O_2}^f = n_{O_2}^{2-4,f} + n_{O_2}^{i,f}$$

En prenant en compte la composition de l'air, le débit d'azote est quatre fois plus élevé que le débit d'oxygène initial.

$$V_{N_2} = 60 \frac{I_t}{F} V_m$$

Le débit de gaz sortant de la pile \dot{V}^f est le suivant :

$$\dot{V}^f = V_{N_2} + (n_{H_2}^f + n_{O_2}^f) \cdot V_m$$

La fraction volumique en hydrogène, mesurée par le capteur d'hydrogène, est donnée par la relation suivante :

$$\varphi_{H_2} = \frac{V_{H_2}^f}{\dot{V}^f} = \frac{n_{H_2}^f \cdot V_m}{\dot{V}^f}$$

Résumé

Les piles à combustible à membrane échangeuses de protons (PEMFC) sont des générateurs électrochimiques permettant de produire de l'énergie propre à partir d'hydrogène. Leur fonctionnement à basses températures et leur réponse dynamique rapide en font de bons candidats pour des applications liées au transport, secteur représentant 41% des émissions de CO₂ dans le monde. Malheureusement, leur développement reste aujourd'hui limité par d'importantes dégradations affectant leur durabilité.

Ce doctorat s'intéresse aux mécanismes de dégradations impactant l'assemblage membrane-électrode (AME), survenant en application automobile. Trois axes de recherche sont développés, abordant réversibilité et irréversibilité, ainsi que l'interdépendance entre les choix système et la conception de l'AME.

Tout d'abord, un nouveau mécanisme de dégradation du carbone, se produisant y compris à l'arrêt sous hydrogène ou sous gaz inertes humides, a été constaté. La perte de carbone représente une dégradation irréversible de la couche active, tandis que le monoxyde de carbone, produit de la corrosion, engendre une baisse de performances réversibles. De plus, il a été montré que la pénurie en air s'avère être un moyen efficace pour éliminer les dégradations réversibles dues à la contamination du catalyseur anodique et cathodique. Enfin, les moyens expérimentaux utilisés ont permis de comprendre les mécanismes survenant au cours de pénuries en air périodiques, ainsi que leurs effets sur la durabilité. Afin de pouvoir réguler la puissance par le débit d'air, une étude des effets d'un défaut en air prolongé a finalement été menée en mode galvanostatique et potentiostatique. L'ajout d'une pompe de recirculation dans le circuit cathodique permet d'homogénéiser le flux d'air et de maintenir la polarisation des cellules.

Mots-clefs : PEMFC, dégradation, pénurie en air, corrosion du carbone

Abstract

Proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC) are electrochemical generators producing clean energy from hydrogen. Their low operating temperature and their fast dynamic response make them ideal for transport applications, a sector responsible of 41% of the CO₂ emissions worldwide. Unfortunately, degradations, which reduce their durability, limit their future development.

This research work focuses on membrane-electrode assembly (MEA) degradations in automotive applications. Three topics are studied, dealing with reversible and irreversible degradations, and the interdependence between system strategies and MEA preparation.

A new carbon degradation mechanism has been observed, occurring even when the fuel cell is off under humidified hydrogen or inert gas. The loss of carbon induces an irreversible degradation of the catalyst layer whereas the carbon monoxide produced by the corrosion reaction affects reversibly the performances. It turns out that air starvation is a useful tool to get rid of reversible degradations due to the cathodic and anodic catalyst contamination. Experiments have been carried out to point out the mechanisms occurring during periodical air starvations as well as their impact on durability. In order to control the power of the fuel cell by air flow, the effects of permanent air starvation have finally been researched in potentiostatic and potentiodynamic modes. The introduction of a recirculation loop within the cathodic compartment enables the homogenization of the flow and the polarization of the cells.

Keywords: PEMFC, degradation, air starvation, carbon corrosion