



HAL
open science

De la réactivité des plaques bipolaires métalliques à la dégradation de la membrane : Modélisation couplée du vieillissement des piles à combustible

Imen Elferjani

► **To cite this version:**

Imen Elferjani. De la réactivité des plaques bipolaires métalliques à la dégradation de la membrane : Modélisation couplée du vieillissement des piles à combustible. Matériaux. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEI038 . tel-03405710

HAL Id: tel-03405710

<https://theses.hal.science/tel-03405710>

Submitted on 27 Oct 2021

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.



INSA

N°d'ordre NNT : 2021LYSEI038

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

Opérée au sein de
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° 34
Ecole Doctorale Matériaux

Spécialité/ discipline de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 06/07/2021, par :

Imen Elferjani

De la réactivité des plaques bipolaires métalliques à la dégradation de la membrane : Modélisation couplée du vieillissement des piles à combustible

Devant le jury composé de :

Bas, Corine
Bultel, Yann
El Kedim, Omar

Normand, Bernard
Ter-Ovanessian, Benoît
Serre, Guillaume
Vacquier, Christophe

Professeur-Université Savoie Mont Blanc
Professeur-INP Grenoble
Professeur-Université de Technologie de Belfort
Montbelliard
Professeur-INSA de Lyon
Maitre de conférences-INSA de Lyon
Ingénieur de recherche-Liten CEA Grenoble
Ingénieur expert piles à combustible-Symbio Lyon

Rapporteure
Rapporteur
Président du jury

Directeur de thèse
Co-encadrant
Co-encadrant
Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p><u>CHIMIE DE LYON</u></p> <p>https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr</p>	<p>M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr</p>
E. E. A.	<p><u>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u></p> <p>https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr</p>
E2M2	<p><u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</u></p> <p>http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</p>	<p>M. Philippe NORMAND Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</u></p> <p>http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</p>	<p>Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p><u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u></p> <p>http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr</p>	<p>M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr</p>
Matériaux	<p><u>MATÉRIAUX DE LYON</u></p> <p>http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr</p>	<p>M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr</p>
MEGA	<p><u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u></p> <p>http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Camot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr</p>
ScSo	<p><u>ScSo*</u></p> <p>https://edsciencessociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr</p>	<p>M. Christian MONTES Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr</p>

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

« A mon mari, ma fille et toute ma famille »

**« Si tu aspire vraiment à un but
Espoir tu monteras et prudence oublie !
Sache que celui qui a peur des montagnes
Vivra toute son existence entre les tous »
Abou El Kacem Chebbi**

Table des matières

1	Chapitre I. Etat de l'art : Problématique de la pile à combustible	25
1.1	Introduction	25
1.2	Essor de la pile à combustible.....	27
1.3	Les différents types des piles à combustible.....	29
1.3.1	Les piles à combustible à méthanol Direct (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)	30
1.3.2	Les piles à acides phosphoriques PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	30
1.3.3	Les piles à oxydes solide SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell).....	30
1.3.4	Les piles à combustible alcalines (Alkaline Fuel Cell, AFC).....	31
1.3.5	Les piles à combustible à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)	32
1.4	Les piles à combustibles à membrane échangeuse de protons	33
1.4.1	Le fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons	33
1.4.2	Les différents composants constituant la pile à combustible de type PEMFC	37
1.4.3	Performances et durabilité de la pile à combustible à membrane échangeuse de proton	40
1.5	Modélisation du couplage entre la corrosion des plaques bipolaires et la dégradation chimique de la membrane : Le Modèle MePHYSTO	44
1.6	Conclusion.....	46
	Références bibliographiques.....	48
2	Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques.....	54
2.1	Les plaques bipolaires dans les PEMFC	54
2.1.1	Les matériaux pour les plaques bipolaires	54
2.1.2	Les différents types de plaques bipolaires	55
2.1.3	Les procédés de revêtements pour les plaques bipolaires.....	62
2.1.3.1	Revêtement par voies physiques en phase vapeur	62
2.1.3.2	Revêtement par électrodéposition	64
2.1.3.3	La préparation du substrat.....	64
2.1.4	Les différents revêtements pour les plaques bipolaires métalliques	65
2.1.5	La corrosion des plaques bipolaires métalliques.....	70
2.2	Etude paramétrique de la corrosion de l'acier inoxydable 316L.....	74
2.2.1	Matériaux et méthodes expérimentales.....	74
2.2.2	Mesure potentiodynamique	80

2.2.3	Analyse chimique des surfaces des plaques bipolaires.....	80
2.2.4	Résultats de l'étude paramétrique de la corrosion	92
2.2.5	Conclusion de l'étude paramétrique	97
2.3	Conclusion.....	98
	Références bibliographiques.....	99
3	Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton.....	107
3.1	Introduction	107
3.2	Etat de l'art.....	107
3.2.1	La membrane dans les PEMFC.....	107
3.2.2	Les mécanismes de dégradation de la membrane	114
3.2.3	Les modèles de dégradation chimiques de la membrane.....	125
3.3	Modélisation de la dégradation chimique de la membrane.....	126
3.3.1	Modèle Fenton implémenté dans MePHYSTO.....	126
3.3.2	Validation du modèle « Fenton ».....	130
3.4	Modélisation du transfert des espèces ioniques.....	131
3.5	Résultats et discussions	132
3.5.1	Sensibilité du modèle aux variations des ions ferreux et au peroxyde d'hydrogène.....	133
3.5.2	Sensibilité du modèle aux ions ferreux.....	135
3.5.3	Modélisation de l'effet des stabilisateurs de membrane	141
3.6	Conclusion.....	143
	Références bibliographiques.....	138
4	Chapitre IV. Modélisation du couplage.....	152
4.1	Modèles pour les piles à combustibles de types PEMFC.....	153
4.2	Intégration de la corrosion des plaques bipolaire dans le modèle de performance	155
4.3	Modélisation du transport des espèces ioniques.....	157
4.4	Résultats des simulations considérant le couplage	160
4.4.1	Simulation élémentaire avec couplage	160
4.4.2	Simulation d'un cycle automobile NEDC	164
4.5	Conclusion.....	169
	Références bibliographiques.....	171
5	Conclusions générales et perspectives.....	173
5.1	Conclusions générales.....	173

5.1.1	Etude expérimentale de la dégradation des plaques bipolaires métalliques	173
5.1.2	Modélisation de la dégradation chimique de la membrane	175
5.1.3	Modélisation du transport des espèces ioniques	175
5.2	Perspectives.....	176
Annexes.....		179

Liste des figures

Figure 1-1 Objectifs de la COP 21.....	25
Figure 1-2 Intégration de l'hydrogène dans le cercle de consommation énergétique.	26
Figure 1-3 Première pile à combustible [24].....	27
Figure 1-4 Première voiture fonctionnant avec pile à combustible à membrane échangeuse de proton, nommée « Green Car ».	28
Figure 1-5 Voiture fonctionnant avec Pile à Combustible « La Hyundai Nexo » [13].	29
Figure 1-6 Mégawatts par type de pile à combustible entre 2015 et 2019	33
Figure 1-7 Une cellule élémentaire et un empilement de PEMFC.....	34
Figure 1-8 Courbe de polarisation d'une PEMFC.	36
Figure 1-9 Fonctionnement d'une pile à combustible [49].....	37
Figure 1-10 Influence des plaques bipolaires dans le développement et le fonctionnement de la PEMFC [50].	38
Figure 1-11 (A) Différents designs des champs d'écoulement dans les plaques bipolaires; (B) Configurations géométriques des canaux [55].	38
Figure 1-12 Illustration de l'assemblage électrodes membranes dans la pile à combustible (Gauche) et la disposition du catalyseur aux alentours de la membrane(Droite) [57].	39
Figure 1-13 Diagramme de Ragone présentant les principales technologies de batteries, ainsi que les condensateurs, les piles à combustibles et les moteurs à combustion interne [63].	41
Figure 1-14 Représentation du modèle MePHYSTO-FC approche RC et phénomènes physiques pris en compte.	46
Figure 2-1 Types des matériaux utilisés dans le développement des plaques bipolaires [5].	55
Figure 2-2 Principe de base du procédé PVD.....	63
Figure 2-3 Représentation schématique de deux types de procédés de revêtement conventionnels: (a) Dépôts par pulvérisation cathodique et (b) Dépôts par évaporation [47].	64
Figure 2-4 Le Revêtement Max Phase Ti_3AlC_2 [65].	68
Figure 2-5 Plaque bipolaire en acier inoxydable 316L revêtue céramique Max Phase [66].	68
Figure 2-6 Cas de corrosion généralisée.	71
Figure 2-7 Cas de corrosion galvanique [45].	71
Figure 2-8 Deux cas de corrosion galvanique A et B pour des matériaux revêtus.	72
Figure 2-9 Cas de corrosion par piqûration [45].	72
Figure 2-10 Corrosion intergranulaire [45].	74
Figure 2-11 Principe de fonctionnement du Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	75
Figure 2-12 La variation de la densité de courant anodique en fonction du potentiel pour un acier passivable [45].	77
Figure 2-13 Cellule de corrosion à trois électrodes.	80
Figure 2-14 Schéma illustratif du sens de réalisation des soudures sur la plaque bipolaire.	81

Figure 2-15 Différents types de soudure présentes sur la plaque bipolaire.	81
Figure 2-16 Représentation schématique des soudures « point » et « longue » sur la plaques bipolaire.....	81
Figure 2-17 Représentation schématique d'un cordon de soudure.	82
Figure 2-18 Scan de plaques bipolaires en acier 316L revêtues or par PVD :a) plaque neuve ; b) plaque vieillie.	82
Figure 2-19 Image MEB d'une soudure longue de la plaque.	83
Figure 2-20 Localisation des zones de l'analyse EDX sur la plaque.....	83
Figure 2-21 Comparaison de la composition chimique des surfaces des zones 1,2 et 3.	84
Figure 2-22 Images-MEB d'une soudure de type « point ».	84
Figure 2-23 Zone de soudure longue revêtue, plaque bipolaire revêtue or par électrodéposition.	85
Figure 2-24 Délamination du revêtement et corrosion sous la surface.	86
Figure 2-25 Scans des plaques bipolaires revêtues TiC par PVD vieilles en pile, a) côté cathodique, b) côté anodique.	86
Figure 2-26 Image MEB de la surface de la plaque revêtue TiC, côté cathodique.	87
Figure 2-27 Image MEB de la zone de la soudure, plaque en TiC côté cathodique. ...	87
Figure 2-28 Analyse EDX de la surface de la zone de la soudure longue, plaque en TiC côté cathodique.	88
Figure 2-29 Scans des plaques bipolaires revêtues céramique Max Phase par PVD vieilles en stack, a) coté cathodique, b) coté anodique.	89
Figure 2-30 Images MEB de la zone de la soudure « bord », plaque revêtue en céramiques Max Phase.	90
Figure 2-31 Variation de la densité du courant en fonction du potentiel : Branche anodique, Variation de la concentration en chlorure (Courbe noire : $[Cl^-]= 10^{-2} M$; Courbe rouge : $[Cl^-]= 5 \cdot 10^{-3} M$; Courbe verte : $[Cl^-]= 10^{-3} M$; Courbe bleue : $[Cl^-]= 10^{-3.5} M$; Courbe turquoise : $[Cl^-]= 10^{-4} M$) (V vs ESH).	94
Figure 2-32 Variation de la densité du courant en fonction du potentiel : Branche anodique, Variation de la température (Courbe noire : $T= 80\text{ }^{\circ}C$; Courbe rouge : $T= 70\text{ }^{\circ}C$; Courbe verte : $T= 60\text{ }^{\circ}C$) à pH4.5 et $[Cl^-]= 10^{-3} M$ (V vs ESH).	95
Figure 2-33 Variation de la densité du courant en fonction du potentiel : Branche anodique, Variation du pH (Courbe noire : pH=3.5 ; Courbe rouge : pH=4; Courbe verte : pH=4.5 et courbe bleue pH=5 à $[Cl^-]=10^{-2} M$ et $T=80^{\circ}C$; (V vs ESH).	96
Figure 3-1 Positionnement de la membrane dans une cellule de pile à combustible de type PEMFC [6].	108
Figure 3-2 Structure chimique Membranes perfluorosulfonées [19].	110
Figure 3-3 Mécanisme de transport au sein de l'ionomère : (a) mécanisme véhiculaire, (b) mécanisme Grotthus [22].	111
Figure 3-4 Le transport protonique de l'eau à travers la liaison –Hydrogène.	111
Figure 3-5 Composition chimique du Nafion, distinction entre domaines hydrophobes (gris) et domaines hydrophiles (bleu) [29].	112
Figure 3-6 Facteurs affectants la durabilité de la membrane.	115

Figure 3-7 Représentation schématique de la formation d'une fissure en surface de membrane soumise à un cyclage en humidité [50].	116
Figure 3-8 Illustration schématique des mécanismes d'assèchement (a) et noyage (b) au niveau de l'électrode.	117
Figure 3-9 Cycle de vie de la membrane dans les PEMFC de son assemblage à sa dégradation [52].	118
Figure 3-10 Les défauts classiques de la membranes résultants des contraintes mécaniques : (a) fissures, (b) épaisseur inhomogène, (c) délamination [52].	119
Figure 3-11 Les principaux facteurs déclencheurs la dégradation mécanique de la membrane durant son cycle de vie.	119
Figure 3-12 Influence de la température sur les contraintes mécaniques induites par des déformations de la membrane Nafion NR111 à des conditions de d'humidité relative de 50% pour les températures 25°C, 45°C, 65°C et 80°C.	120
Figure 3-13 Variation du taux de relargage des fluorures en fonction de la température [60].	121
Figure 3-14 Evolution des dégâts sur la membrane Nafion avec l'augmentation du temps d'exposition à la solution de Fenton au cours temps, 0, 6, 12 et 18 heures. [65] [66].	122
Figure 3-15 Formations de radicaux libres dans l'AME.	124
Figure 3-16 (a) Structure chimique de la membrane Nafion, (b) Scission des chaînes pendantes et rupture le long de la chaîne et (c) rupture le long de la chaîne principale [84].	126
Figure 3-17 Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle basé sur les trois hypothèses.	134
Figure 3-18 Comparaison des résultats de simulation et des résultats expérimentaux pour les tests $[Fe^{2+}] = 1 \text{ ppm}$ and $[H_2O_2] = 3 \%$, zoom entre 0 et 20 heures à droite.	135
Figure 3-19 Variation de la concentration en fluorure $[F^-]$ /ppm en fonction du temps, (Courbe orange $[Fe^{2+}] = 4 \text{ ppm}$ et courbe bleue $[Fe^{2+}] = 20 \text{ ppm}$ pour $[H_2O_2] = 3\%$).	135
Figure 3-20 Montage expérimental pour le test Fenton.	136
Figure 3-21 Variation de la concentration en ions fluorure à 72 heures en fonction de la concentration initiale des ions ferreux dans la solution Fenton, une comparaison entre le modèle basé sur la troisième hypothèse ("Sim") et les résultats expérimentaux ("Exp").	137
Figure 3-22 Variation de la concentration en fluorure $[F^-]$ /ppm en fonction du temps, (Courbe orange $[Fe^{2+}] = 4 \text{ ppm}$ et courbe bleue $[Fe^{2+}] = 20 \text{ ppm}$).	138
Figure 3-23 Variation des concentrations en ions ferriques et en peroxyde d'hydrogène relative aux tests 4 et 10 (Courbe orange $[Fe^{2+}] = 4 \text{ ppm}$ et courbe bleue $[Fe^{2+}] = 20 \text{ ppm}$).	139
Figure 3-24 Evolution de l'épaisseur de la membrane Nafion XL aux cours du temps, résultats de simulations des conditions des tests avec $[Fe^{2+}]_0 = 2, 6, 14, \text{ et } 20 \text{ ppm}$, à droite un zoom in sur les 20 premières heures.	141

Figure 3-25 Variation de la concentration des fluorures en fonction de la concentration initiale des ions ferreux : EXP : Données expérimentales, Sim : Fenton classique et Sim+Ce ³⁺ : Simulation avec la présence des stabilisateurs de la membrane.	142
Figure 4-1 Couplage entre la corrosion des plaques bipolaires et la dégradation chimique de la membrane par la modélisation du transport ionique.	152
Figure 4-2 Cartographie de la corrosion.	156
Figure 4-3 Variation de la densité de courant de corrosion donnée par la cartographie en fonction du potentiel de la cellule.	157
Figure 4-4 Echelle d'intégration du modèle de transport ionique dans le code MePHYSTO.	158
Figure 4-5 Modèle de transport ionique des espèces Fe ²⁺ et F ⁻	159
Figure 4-6 Variation de la densité du courant de corrosion en fonction du temps au côté cathodique de la plaque bipolaire.	161
Figure 4-7 Evolution de la concentration en ions ferreux au cours du temps dans la membrane (Courbe rouge) et le canal (courbe Bleue) au côté cathodique. A droite vue de la 1 ^{ère} heure en double échelles logarithmiques.	162
Figure 4-8 Evolution temporelle de la fraction liquide dans les composants de la cathode.	163
Figure 4-9 Evolution de la concentration des fluorures au cours du temps dans la membrane (Courbe rouge) et le canal (courbe Bleue) au côté cathodique. A droite vue de la 1 ^{ère} heure en double échelles logarithmiques.	163
Figure 4-10 Evolution des débits ioniques à travers la cellule : à gauche ions ferreux et à droite, ions fluorures.	164
Figure 4-11 Profil du cycle NEDC selon la directive de l'Europe 98/69/CE.	165
Figure 4-12 (a) La densité de courant appliquée sur la cellule et (b) le potentiel de cellule résultant.	166
Figure 4-13 Densité de courant de corrosion donnée par la cartographie.	166
Figure 4-14 (a) Variation des concentrations des ions ferreux dans le coté cathodique du canal (bleu) et la membrane (rouge), (b) Zoom sur les premières 200 secondes.	167
Figure 4-15 (a) Variation des concentrations des ions fluorures dans le coté cathodique du canal (bleu) et la membrane (rouge), (b) Zoom sur le plateau.	167
Figure 4-16 Variation de la fraction d'eau dans le canal (courbe bleue) et la fraction liquide dans la membrane (courbe rouge).	168
Figure 4-17 Evolution de l'épaisseur de la membrane au cours du cycle.	169
Figure 1 Image MEB et analyse EDX de la surface d'une plaque bipolaire revêtue or dans la zone de soudure longue.	179
Figure 2 Dégradation du revêtement au niveau de la soudure ronde.	179
Figure 3 Défauts et dépôts dans la zone du cordon de la soudure.	180
Figure 4 Identification des défauts aux niveau de soudure, acier 316L avec soudure « Standard ».	181
Figure 5 (a)-Comparaison des potentiodynamiques des plaques en acier 316L sans soudure (Courbe noire) et plaque en acier 316L avec une soudure « Standard » (Courbe rouge), à pH 5, [Cl ⁻]= 10 ⁻³ M et à T= 80°C (V vs ESH). (b) Plaques en acier 316L avec	

des soudures réalisées par un faisceau laser à faible intensité (Courbe noire) et un faisceau laser à forte intensité, à pH3,5, $[Cl^-]=10^{-2}$ M et à T=80°C. V vs réf (ESH).. 182

Figure 6 Variation de la densité du courant en fonction du potentiel, (a) variation de la concentration en chlorure (Courbe noire : $[Cl^-]=10^{-2}$ M ; Courbe rouge $[Cl^-]=10^{-3}$ M et Courbe verte : $[Cl^-]= 10^{-4}$ M à pH5 et T=80°C ; (b) variation du pH (Courbe noire : pH=3.5 ; Courbe rouge pH=4,5 et Courbe verte : pH=5 pour $[Cl^-]=10^{-2}$ M et T=80°C. V vs réf (ESH). 182

Liste des tableaux

Tableau 1-1 les différents types de piles à combustibles propriétés et applications. ..	32
Tableau 1-2 Les principales dégradations qui touche la PEMFC.	42
Tableau 2.1 Evolution d'état des caractéristiques des plaques bipolaires entre les années 2017 et 2025 [2].....	54
Tableau 2.2 Comparaison des avantages et inconvénients des plaques bipolaires pour les PEMFC [6].	56
Tableau 2.3 Comparaison entre les composites thermodurcissables et thermoplastiques pour application plaque bipolaire pour la pile à combustible [18], [19].	58
Tableau 2.4 Comparaison des différentes propriétés des matériaux constitutifs pour les plaques bipolaires [8], [41].	61
Tableau 2.5 Données sur la corrosion des plaques bipolaires métalliques fournis par la littérature [24].	70
Tableau 2.6 Composition chimique de l'acier 316L (données du fournisseur).	76
Tableau 2.7 Ensemble des essais potentiodynamiques (+ essais réalisés).	79
Tableau 3-1 Evolution des objectifs techniques du DOE de la membrane dans les piles à combustibles pour application automobile [7].	108
Tableau 3-2 Les différentes caractéristiques des membranes PFSA commercialisées [30] [31].	112
Tableau 3-3 Mécanisme réactionnel de l'attaque chimique de la membrane [17].	127
Tableau 3-4 Coefficients de diffusion dans le Nafion à 80°C.	132
Tableau 3-5 Caractéristiques de la membrane Nafion® 115.	133
Tableau 3-6 Conditions expérimentales des différents essais.	133
Tableau 3-7 Caractéristiques de la membrane Nafion® XL.	136
Tableau 3-8 Composition de la solution Fenton solution pour les différents essais.	137
Tableau 3-9 Les données relatives à la cinétique du mécanismes d'action du cérium [29].	142
Tableau 4-1 Données de l'étude paramétrique de la corrosion.	155
Tableau 4-2 Conditions de la simulation.	161
Tableau 4-3 Conditions de simulation du cycle NEDC.	166
Tableau 1 Les différentes plaques avec des soudures longues.	180
Tableau 2 Comparaison des états des échantillons avant la réalisation des mesures potentiodynamiques.	183
Tableau 3 Comparaison des états de surface des échantillons après la réalisation des essais.	184

Résumé

Le principal frein au développement à grande échelle des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) réside dans l'existence de nombreux mécanismes de dégradation qui peuvent survenir sur un ou plusieurs compartiments de la cellule. Dans ce contexte, cette thèse concerne l'étude et la modélisation du couplage et de l'interdépendance entre la corrosion des plaques bipolaires (PBs) métalliques et la dégradation chimique de la membrane lors du fonctionnement d'une PEMFC. En effet, les ions produits par la corrosion des PBs participent aux mécanismes de dégradation de la membrane et les produits de dégradation de la membrane, notamment les ions fluorure, peuvent accélérer les phénomènes de corrosion localisée. Une étude expérimentale paramétrique de la corrosion des PBs a été réalisée dans différentes conditions simulant le milieu pile. Les paramètres principaux qui ont été étudiés sont : la température, les concentrations en espèces ioniques et le pH. L'ensemble de ces résultats a été intégré dans une cartographie réalisée sous Matlab® permettant ensuite de déterminer des courants de corrosion et une quantité d'ions ferreux relâchés. Ensuite, les effets de ces ions ferreux sur la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton ont été modélisés dans le code MePHYSTO (plateforme MUSES un simulateur de performance PEMFC) sous la plateforme Matlab/Simulink®. Ces résultats ont été comparés avec des essais ex-situ de dégradation de membranes et ont montré la nécessité de prendre en compte le transport des espèces ioniques à travers la cellule dans la modélisation. Ainsi, après intégration dans le modèle des phénomènes de corrosion, du transport ionique et de la dégradation chimique, des simulations numériques ont été réalisées en considérant un cycle NEDC (New European Driving Cycles) et ont bien démontré l'intérêt de prendre en considération les effets de couplage pour la prédiction et la quantification de la dégradation de la PEMFC.

Mots-clefs : PEMFC, plaques bipolaires métalliques, corrosion, modélisation, dégradation chimique membrane, mécanisme de Fenton, transport ionique, couplage...

Abstract

The main obstacle to the large-scale development of proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) is the existence of numerous degradation mechanisms that can occur in one or more compartments of the cell. In this context, this thesis proposes to study and model the coupling and interdependence between the corrosion of metallic bipolar plates (BPs) and the chemical degradation of the membrane considering operating conditions. Indeed, the ions produced by the corrosion of the BPs can participate in the degradation mechanisms of the membrane and the degradation products of the membrane, in particular the fluoride ions, can accelerate the localized corrosion phenomenon. A parametric experimental study of the corrosion of BPs was performed under different conditions simulating the PEMFC environment. The main parameters studied were temperature, ionic species concentrations and pH. All these results were integrated in a Look Up Table carried out with Matlab® allowing to determine the corrosion currents and to quantify the ferrous ions released. Then, the effects of these ferrous ions on the chemical degradation of the membrane by the Fenton mechanism were modeled in the MePHYSTO code (MUSES platform, a PEMFC performance simulator) under the Matlab/Simulink® platform. These results were compared with ex-situ membrane degradation tests and showed the necessity of taking into account the transport of ionic species through the cell. Thus, after integration in the model of corrosion phenomena, ionic transport and chemical degradation, numerical simulations were carried out by considering a NEDC (New European Driving Cycles) cycle and showed the interest of taking into account the coupling effects for the prediction and the quantification of the degradation of the PEMFC.

Keywords: PEMFC, metallic bipolar plates, corrosion, modelling, membrane's chemical degradation, Fenton mechanism, ionic transport, coupling...

Introduction générale

Le changement climatique, l'accroissement des demandes énergétiques et l'épuisement progressif des ressources fossiles sont au cœur de grandes mobilisations ces dernières années. Face à ces enjeux économiques et environnementaux, l'accélération du développement des énergies renouvelables et de nouveaux systèmes de production d'énergie durable est une priorité ; avec la création des barrages hydrauliques, la mise en place des éoliennes, l'installation des panneaux photovoltaïques. Dans ce contexte et si l'on en juge les orientations politiques, l'hydrogène représente un vecteur énergétique de substitution et une alternative qui s'impose de plus en plus.

Les technologies piles à combustible et notamment les PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) sont les technologies « phares » de cette filière. Il s'agit d'un dispositif électrochimique qui permet de produire de manière continue de l'électricité à partir des réactions électrochimiques qui s'établissent entre un combustible, l'hydrogène, et un oxydant, l'oxygène sans émettre de polluants. Les piles à combustible de type PEMFC ont été industrialisées pour différentes applications. Cependant, durant plusieurs années, différentes limitations ont ralenti leur commercialisation à grande échelle. Ces limitations ont concerné leurs performances initiales réduites qui dans certains cas n'atteignaient pas la puissance nécessaire à l'application, les problèmes liés à la gestion de l'eau dans la cellule, la faible durée de vie et leur coût élevé. En dépit des récents progrès, la faible durée de vie et le coût élevé des piles à combustible de type PEMFC continuent à être des freins majeurs à leurs développement et leurs commercialisation notamment pour l'application automobile. Dès lors, chercheurs et industriels s'efforcent de mieux comprendre les causes de ce vieillissement précoce afin d'y remédier mais aussi de simplifier les procédés de fabrication des composants de la pile et d'en réduire les coûts.

Parmi les mécanismes d'endommagement réduisant les performances à long termes des PEMFC, il a été montré que les dégradations aux niveaux des plaques bipolaires et dans le cœur de la pile nommée Assemblage Membrane Electrode (AME) étaient les plus néfastes. La compréhension des phénomènes de dégradations de ces composants est primordiale pour développer des solutions techniques (nouveaux matériaux constitutifs, nouveaux procédés d'assemblage, choix de condition de fonctionnement, configuration plus optimisée de la AME et du stack, ...) qui permettront de pallier ces pertes de performances. Le mécanisme de dégradation principal des plaques bipolaires métalliques est la corrosion. Cette corrosion provoque la dissolution du métal constitutif avec un relargage des ions métalliques qui contaminent le cœur de la pile. L'intensité de cette dégradation par corrosion est dépendante des conditions de fonctionnement de la pile. Quant à elle, la membrane est soumise durant le fonctionnement de la pile à plusieurs types de dégradations mécaniques, thermiques et chimiques. La dégradation chimique induite par la contamination de la membrane avec des ions ferreux issus de la corrosion des plaques

Introduction générale

bipolaires est un des mécanismes d'endommagement les plus sévères. Dans de nombreuses études, l'endommagement des composants est étudié en ne considérant qu'un composant ou qu'un mode de dégradation.[1] [2] [3] [4]. L'évaluation des éventuelles synergies entre les mécanismes de dégradation est aujourd'hui encore peu abordé.

Dans ce contexte, notre travail propose d'étudier les conséquences du couplage entre la corrosion des plaques bipolaires métalliques et la dégradation chimique de la membrane à l'aide d'une approche expérimentale et numérique. Plus précisément, l'objectif du travail développé dans ce manuscrit est de contribuer à une meilleure estimation de la durée de vie de la pile à combustible PEMFC en considérant les effets corrélés entre la corrosion des plaques bipolaires métalliques et la dégradation chimique de la membrane.

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe Corrosion et Ingénierie de Surface du laboratoire Matériaux Ingénierie et Sciences (MATEIS) de l'INSA de Lyon et l'équipe LMP/SAMA/DEHT du laboratoire Liten du CEA de Grenoble. Ce travail de recherche a été financé par l'ARC Energies de la Région Auvergne Rhône Alpes.

Le manuscrit comporte quatre chapitres, qui sont articulés autour d'une partie introductive et bibliographique, suivie d'une section consacrée aux résultats et discussions :

Le premier chapitre est consacré à la contextualisation de nos travaux et au rappel des problématiques de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Il présente aussi le code de calcul MePHYSTO (*MultiPHYysical Simulation TOol*) développé sur Matlab/Simulink®, dans lequel les différents modèles développés au cours de la thèse ont été implémentés.

Le chapitre II est divisé en trois parties. La première passe en revue le fonctionnement des plaques bipolaires dans les piles à combustible de type PEMFC. La deuxième partie montre le résultat d'expertise sur plaques bipolaires revêtues or, carbure de titane et céramique. Cette étude comporte des plaques neuves et vieilles en stack afin d'identifier l'endommagement et les points faibles des plaques bipolaires. La dernière partie, est une étude expérimentale et paramétrique du comportement de plaque en acier 316L dans des conditions simulant le milieu pile en termes de concentrations des espèces ioniques présentes, du pH et de température. D'un point de vue applicatif, ce chapitre doit d'abord apporter des informations sur la réactivité des plaques bipolaires métalliques avec des revêtements et aussi fournir une base de données qui donne la variabilité de la densité de courant des plaques en acier 316L en fonction des conditions de fonctionnement.

Le chapitre III présente, dans un premier temps, la membrane et ces modes d'endommagement. Il aborde dans un second temps l'état actuel de la recherche sur ces mécanismes et passe en revue les travaux qui proposent des modèles de dégradation chimiques de la membrane Nafion. La partie résultat commence par la proposition d'un mécanisme réactionnel de dégradation chimique de la membrane. Ce

Introduction générale

mécanisme est par suite modélisé dans le code MePHYSTO. Ce modèle est finalement validé par des essais *ex-situ*. Notre approche a également permis de discuter la pertinence des essais *ex-situ* par rapport aux conditions réelles ou simulées de fonctionnement.

Le chapitre IV, qui fait l'objet d'une publication, présente les résultats du couplage entre la corrosion des plaques bipolaires métalliques et la dégradation chimique de la membrane. Ce couplage est possible grâce au développement d'un modèle de transport des espèces ioniques entre les canaux des plaques bipolaires et la membrane. Les résultats de l'étude paramétrique de la corrosion sont également regroupés dans une cartographie développée sur Matlab®. L'ensemble de ces modèles est implémenté dans le code MePHYSTO afin d'évaluer l'impact de ces mécanismes de dégradation sur la durée de vie de la pile à combustible. Le couplage est validé en discutant les résultats d'une simulation suivant le cycle automobile NEDC (New European Directive Cycle).

A la fin du manuscrit, les conclusions et les perspectives sont présentées.

1 Chapitre I. Etat de l'art : Problématique de la pile à combustible

1.1 Introduction

Durant les vingt dernières années, la question climatique est devenue un enjeu important dans un monde où les ressources d'origine fossile restent de loin la première source d'approvisionnement en énergie. La dépendance du système énergétique à ces ressources qui se raréfient et qui sont responsables du réchauffement climatique, a poussé les états à adopter une nouvelle politique énergétique [1]. Il s'agit en l'occurrence d'une vision durable permettant de réduire les émissions de dioxyde de carbone (CO₂) d'origine anthropique, d'améliorer la qualité de l'air au niveau urbain, d'assurer la sécurité de l'approvisionnement énergétique et de créer une nouvelle base énergétique industrielle et technologique, tout en gardant une économie prospère [2-4].

Dans ce contexte, l'Union Européenne s'est engagée à transformer les systèmes de transport et d'énergie en des systèmes à faibles émissions de carbone d'ici 2050, à dissocier la croissance économique de l'utilisation des ressources et de l'énergie tout en conservant une position concurrentielle au niveau mondial. Cet engagement a pris naissance dans le cadre de la COP21 (Conférence des Parties) qui a eu lieu à Paris en 2015 avec la participation de plus de 200 pays. La Figure 1-1 illustre les principaux objectifs de cet accord jusqu'en 2100 [5].

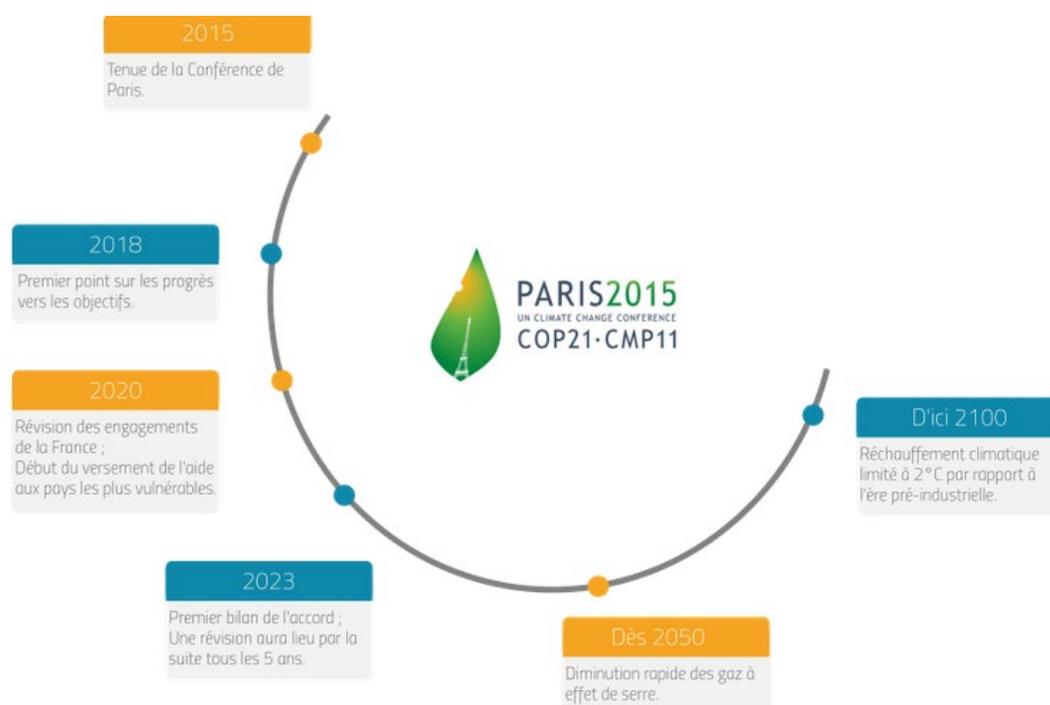


Figure 1-1 Objectifs de la COP 21.

Dans cette optique, plusieurs études [6-10] ont abordé la problématique des différentes sources d'énergies renouvelables susceptibles de devenir progressivement une composante importante du bouquet énergétique mondial. Les énergies solaires, éoliennes et les biocarburants représentent des pistes prometteuses. Les deux premières souffrent d'un défaut, l'intermittence. La production d'électricité d'origine solaire et éolienne est découplée des besoins pour la consommation. L'électricité doit donc pouvoir être stockée pour que ces sources d'énergie soient exploitables à grande échelle. Trois moyens sont possibles : les barrages, les batteries et l'hydrogène[11].

La Figure 1-2 présente l'intégration de l'hydrogène au centre de la consommation énergétique dans le futur parallèlement aux autres énergies renouvelables (éolienne, solaire et biomasse).

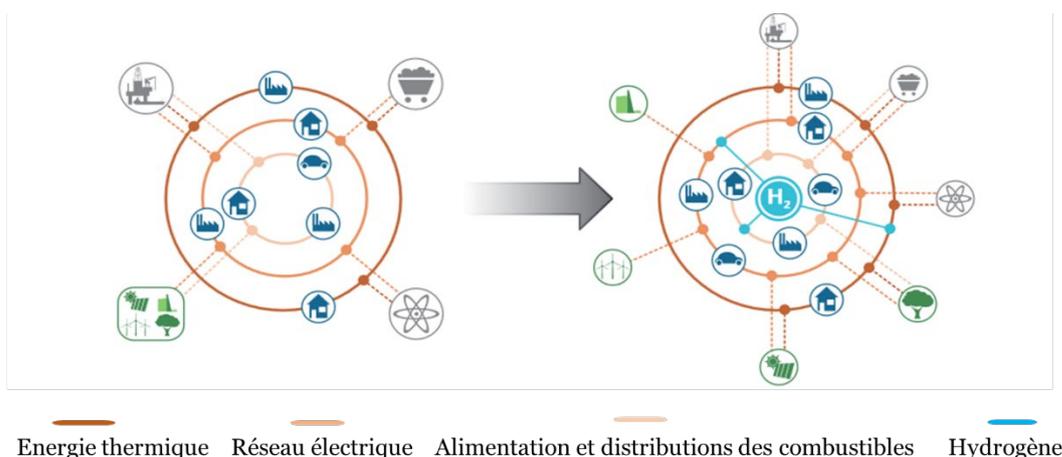


Figure 1-2 Intégration de l'hydrogène dans le cercle de consommation énergétique.

L'hydrogène est un vecteur d'énergie en fort développement depuis peu [12,13], il permet de la stocker grâce à deux procédés : l'électrolyse qui convertit de l'électricité en hydrogène et la pile à combustible qui réalise le processus inverse. A chacune de ces étapes de l'énergie est perdue sous forme de chaleur. En ordre de grandeur, un peu moins de la moitié de l'énergie est perdue à chaque étape, mais ces pertes diminuent chaque année grâce aux progrès techniques. D'ailleurs, l'union européenne soutient de nombreux projets de développements autour de l'électrolyse et des piles à combustibles [14] pour diminuer les coûts de fabrication, augmenter leur rendement électrique et améliorer leur durabilité [15].

Les piles à combustible se présentent comme un moyen efficace et fiable de conversion d'énergie pour un large éventail d'applications automobiles, stationnaires et portables [16-18]. Malgré les progrès significatifs réalisés ces vingt dernières années, comparée aux sources d'énergie traditionnelles, la technologie pile à combustible est considérée comme encore commercialement embryonnaire[19]. Les principaux défis rencontrés par l'application des piles à combustible, sont leurs durabilités relativement faibles et les coûts de production élevés [20-22]. En outre, certains composants des piles à combustible tels que les plaques bipolaires, le catalyseur et la membrane sont coûteux et sont exposés à des mécanismes de dégradation.

Ce chapitre est consacré au contexte scientifique et technologique du développement des piles à combustibles. Dans un premier temps, un bref historique sur l'émergence de cette technologie est donné, suivi d'une présentation des différentes familles de piles disponibles dans le marché actuel. Dans un second temps, nous nous intéressons plus précisément à la pile à combustible à membrane échangeuse de proton : ces différents composants sont détaillés, son principe de fonctionnement est expliqué et les mécanismes de dégradation limitant sa durée de vie sont discutés.

1.2 Essor de la pile à combustible

Le premier modèle en laboratoire de pile à combustible a été développé par le physicien William Grove en 1839 [23]. Il s'agissait d'une cellule hydrogène –oxygène avec des électrodes en platine et en utilisant comme électrolyte l'acide sulfurique (Figure 1-3). Cette découverte n'a pas suscité beaucoup d'intérêt à cette période devant le développement massif des générateurs thermiques et des accumulateurs. En effet, ses performances étaient en-deçà des moteurs traditionnels. Ses problèmes d'autonomie globale, ainsi que le prix élevé de ses matériaux constitutifs n'ont pas favorisé son développement et son optimisation.

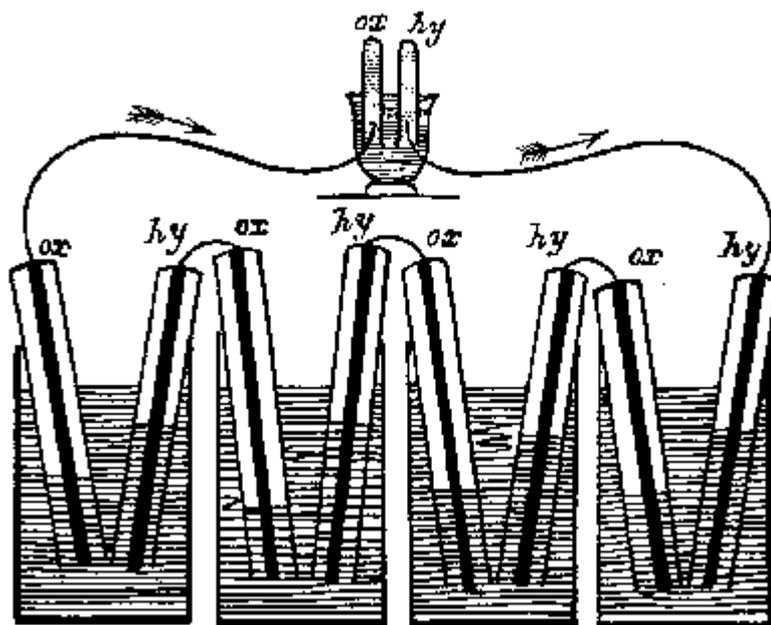


Figure 1-3 Première pile à combustible [24].

En 1899, les travaux de Mond et Langer [25], ont permis de perfectionner le fonctionnement de la pile à combustible, avec l'intégration de catalyseurs en platine et des électrolytes solides à base de matrices poreuses. Mais c'est bien grâce aux travaux de Francis Thomas Bacon [25] réalisés en 1932 que cette technologie est devenu crédible. Les travaux ont abouti à la conception des premiers prototypes de pile hydrogène-oxygène, générant 1 kW en 1953 et 5 kW en 1959 [18]. Le succès des premiers prototypes a encouragé la NASA (National Aeronautics and Space Administration) à utiliser des piles à combustible alcalines dans son programme Apollo

[26] dans les années soixante. Les piles servaient à fournir l'éclairage, le chauffage et la puissance électrique nécessaire à l'alimentation des équipements embarqués sur chaque navette spatiale. Contrairement aux batteries qui étaient trop lourdes et n'offraient pas la durée de vie nécessaire, cette technologie était plus légère et plus fiable. L'utilisation des piles à combustible dans le domaine de l'aérospatial, a permis la validation et l'optimisation de ses performances. Cette technologie allait par la suite être utilisée pour de nombreuses applications commerciales. En 1965 General Motors, a lancé l'utilisation des piles à combustible dans des véhicules terrestres, avec l'essai d'un tracteur alimenté par piles à combustible mise au point par Union Carbide [25]. En 1989, Perry Technologies et Ballard, ont développé un sous-marin à pile à combustible à membrane d'électrolyte polymère (PEM). En 1993, Ballard Power Systems a conçu des minibus alimentés par des piles à combustible [27]. Dans la même année Energy Partners a développé, la première voiture fonctionnant avec des piles à combustible PEM, elle était nommée voiture verte (Green Car) (Figure 1-4)[18].



Figure 1-4 Première voiture fonctionnant avec pile à combustible à membrane échangeuse de proton, nommée « Green Car ».

Depuis, diverses technologies ont été développées et le nombre de brevets liés à cette technologie aux États-Unis, Japon et en Europe, a augmenté de façon spectaculaire avec une diversification des applications. Les applications des piles sont nombreuses et variées avec des utilisations en système embarqué, stationnaire ou portable [28] :

- Les piles à combustible embarquées sont présentes dans le marché du transport avec des véhicules lourds comme les bus ou les trains et des véhicules légers tels que les voitures, les vélos ou même les drones. En 2004, des dizaines de bus à pile à combustible ont été déployés dans le cadre du projet Hyfleet/CUTE en Europe, en Chine et en Australie [25]. En 2007, les premiers trams propulsés par des piles à combustible ont été lancés en Chine. En 2018 le premier train ALSTOM à hydrogène a été inauguré en Allemagne [29] et en 2019 un drone alimenté par une pile à combustible a volé pendant une heure avec une charge utile de 5 kg [30].
- Les piles à combustibles pour applications portables incluent essentiellement les téléphones portables, les tablettes et les ordinateurs portables [31]. Ces systèmes sont limités par l'autonomie de leurs batteries. Dans ce contexte, la pile à combustible apparaît comme une solution attractive car elle permet de

séparer les paramètres puissance électrique et autonomie d'utilisation [32]. La pile permettra de recharger la batterie et l'autonomie sera dépendante de la taille du réservoir du carburant. La recharge du téléphone sera aussi rapide et simple que la recharge d'un briquet. Les premiers chargeurs pour batterie ont été commercialisés en 2009 [33].

- Les piles à combustibles stationnaires, représentent une source d'énergie délocalisée, les domaines d'applications sont la production collective ou individuelle. Le rendement pour cette application est fonction de la taille de l'installation. Les installations individuelles (puissance entre 2 à 7kW) sont proches de l'utilisateur et permettent d'offrir de l'énergie électrique, de l'eau chaude ainsi que le chauffage domestique. Quant à la production collective (entre 200kW et MW) les projets ont démarré en France par EDF (Electricité de France) depuis l'année 2000 pour l'alimentation de 200 foyers [34].

Bien que les piles à combustibles aient plusieurs applications, c'est surtout leur présence sur le marché automobile qui ne passe pas inaperçue. Les véhicules fonctionnant avec des piles à combustible sont un concurrent redoutable aux véhicules conventionnels. Un large éventail de véhicules fonctionnant avec des piles à combustible est disponible sur le marché [35], développé par des constructeurs comme Hyundai, Honda, Toyota, Ford, Nissan, Mazda, Fiat, Volkswagen et Renault. Ces véhicules présentent des caractéristiques d'autonomie différentes allant de 350 Km à 778 Km pour la Hyundai Nexo montrée sur la Figure 1-5 .



Figure 1-5 Voiture fonctionnant avec Pile à Combustible « La Hyundai Nexo » [13].

1.3 Les différents types des piles à combustible

Différents types de pile à combustible existent, chaque type présente ses propres caractéristiques, ils se différencient par leurs matériaux constitutifs, la nature du carburant utilisé et leurs températures de fonctionnement. Les plus connues sont les piles alcalines (Alkaline Fuel Cell, AFC), les piles à haute température (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), ou à basse température (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC, et Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC).

1.3.1 Les piles à combustible à méthanol Direct (Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)

Elles utilisent comme combustible le méthanol, leur température de fonctionnement est inférieure à 100°C. Le méthanol (CH₃OH) est injecté directement à l'anode avec de l'eau, son oxydation catalytique produit des ions H⁺ et du gaz carbonique. Une membrane solide polymère transmet sélectivement les protons H⁺ vers la cathode [36]. Ce type de pile à combustible présentent les avantages d'avoir une densité énergétique élevée de l'ordre de 4.817 Wh/L [37], une capacité de stockage facile des combustibles liquides et une structure de système simple. Les piles à combustible à méthanol direct ne présentent pas beaucoup de problèmes de stockage de carburant [38], comme il est sous forme liquide au température de fonctionnement, son transport et sa distribution sont plus faciles dans l'infrastructure actuelle [39]. Cependant, elles souffrent de deux obstacles majeurs, la cinétique lente à l'anode et le perméation du méthanol à travers la membrane, qui entraîne à la fois une perte de carburant et une diminution du potentiel de la cathode et les catalyseurs qui ne sont pas suffisamment actifs et sont trop chers pour application à grande échelle.

1.3.2 Les piles à acides phosphoriques PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)

Elles sont considérées comme la "première génération" des piles à combustible modernes. Elles utilisent l'acide phosphorique liquide comme électrolyte. L'acide est contenu dans une matrice de carbure de silicium liée au téflon. Cette concentration en acide est supérieure à 85%. L'augmentation de cette concentration augmente la conductivité de l'électrolyte et réduit la corrosion des électrodes à base de carbone. Les avantages des PAFC, et probablement les principaux facteurs de leur commercialisation précoce, sont leur simplicité de construction, leur stabilité thermique et chimique, et la faible volatilité de l'électrolyte aux températures de fonctionnement. Les PAFC fonctionnent à une température comprise entre 180°C et 220°C, et permettent d'alimenter des installations pour des applications stationnaires de plusieurs mégawatts [26]. Elles présentent une efficacité de plus de 85 % lorsqu'elles sont utilisées, pour la cogénération d'électricité et de chaleur, mais elles sont moins efficaces pour produire de l'électricité seulement (37 % à 42 %). Cependant, leurs principaux défauts sont leurs poids et leurs coûts élevés [6].

1.3.3 Les piles à oxydes solide SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell)

Elles fonctionnent à des très hautes températures, entre 450°C et 1000°C. Ces températures élevées permettent aux électrolytes solides comme l'oxyde de zirconium ZrO₂ dopé à l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ d'avoir une conductivité protonique suffisante et d'éliminer aussi le besoin du catalyseur, ce qui réduit les coûts de production. Les SOFC présentent un certain nombre d'avantages, elles présentent une large gamme d'applications, la flexibilité du combustible, la variabilité de la taille et l'absence des

problèmes classiques présentes dans les autres types de pile comme la gestion de l'eau, de noyage de la couche catalytique ou la lente réduction de l'oxygène. Elles présentent également plusieurs géométries en fonction de leurs applications, les plus populaires sont les géométries planaires et tubulaires. Généralement, les SOFC sont classées par leurs températures de fonctionnement. Selon la température on distingue, les SOFC à basse température (LT-SOFC, 450-625°C), SOFC à température intermédiaire (IT-SOFC, 625-800°C), et SOFC à haute température (HT-SOFC, >800°C). Les SOFCs se distinguent aussi par leurs ions mobiles, elles peuvent être conductrices de proton ou d'oxygène ionisé. Mais entre les deux technologies c'est la technologie des SOFC conductrices d'ions oxygène qui est la plus mature [40].

Les principaux inconvénients des SOFC sont liés aux températures élevées de fonctionnement. Il en résulte un démarrage lent et nécessite un blindage thermique important pour conserver la chaleur et protéger le personnel. Ces contraintes peuvent être acceptables pour les applications stationnaires, mais pas pour des applications dans le transport. Les températures de fonctionnement élevées imposent également des exigences strictes en matière de durabilité des matériaux, le développement de matériaux à faible coût et à haute durabilité aux températures de fonctionnement des cellules est le principal défi technique auquel est confrontée cette technologie [41].

1.3.4 Les piles à combustible alcalines (Alkaline Fuel Cell, AFC)

Elles ont été l'une des premières technologies de piles à combustible développées, et le premier type largement utilisé dans le programme spatial américain pour produire de l'énergie électrique et de l'eau à bord des engins spatiaux [18]. Ces piles à combustible utilisent une solution d'hydroxyde de potassium comme électrolyte et peuvent utiliser une variété de métaux non précieux comme catalyseur à l'anode et à la cathode. La température de fonctionnement de ces piles est généralement limitée entre 65°C et 90°C mais elle peut monter jusqu'à 250°C sous pression avec un électrolyte très concentré. Ces dernières années, de nouvelles piles à combustibles alcalines (Alkaline Membrane Fuel Cell, AMFC) utilisant une membrane polymère comme électrolyte ont été développées [42]. Ces piles à combustible sont proches des piles à combustible à membrane échangeuse de protons, sauf qu'elles utilisent une membrane alcaline au lieu d'une membrane acide. Leurs principaux avantages sont : la vitesse à laquelle les réactions électrochimiques ont lieu dans la cellule et leurs efficacités électriques élevées (supérieure à 60%), elles sont envisagées pour les applications fonctionnant du Watt au kiloWatt [43]. Cependant leur principale contrainte est l'empoisonnement avec du dioxyde de carbone (CO₂), la présence d'une faible quantité de CO₂ dans l'air peut affecter considérablement la performance et la durabilité des cellules en raison de la formation de carbonates.

1.3.5 Les piles à combustible à carbonate fondu (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

Les piles à combustible au carbonate fondu (MCFC) ont pour électrolyte des carbonates de lithium et de potassium fondus, elles fonctionnent à des températures élevées situées entre 600 et 700 °C et sous des pressions de 1 à 6 bar [44]. Les MCFC n'ont pas besoin d'un convertisseur externe pour convertir des combustibles comme le gaz naturel et le biogaz en hydrogène. Aux températures élevées auxquelles les MCFC fonctionnent, le méthane et d'autres hydrocarbures légers contenus dans ces combustibles sont convertis en hydrogène dans la pile à combustible elle-même par un procédé appelé reformage interne, qui réduit également les coûts. Lorsqu'elles sont couplées à une turbine, les piles à combustible au carbonate fondu, peuvent atteindre des rendements approchant les 65 %. Lorsque la chaleur résiduelle est captée et utilisée, l'efficacité énergétique globale peut même atteindre 85 % [45]. Cependant, Le principal inconvénient de la technologie MCFC actuelle est le vieillissement. Les températures élevées auxquelles ces cellules fonctionnent accélèrent la dégradation et la corrosion des composants, diminuant ainsi la durée de vie des cellules [46].

Le Tableau 1-1 regroupe les différentes caractéristiques des piles à combustible ainsi que leurs possibles applications.

Pile	T°C	Electrolyte	Combustible	Rendement électrique	Puissance	Applications
PEMFC	<100°C	Membrane polymère	H ₂	40-60%	100 mW à 10 MW	Portable, transport, stationnaire
PAFC	180-220 °C	H ₃ PO ₄ H ₃ PO ₄ H ⁺	H ₂ /CO	55%	10 kW à 10MW	Stationnaire
MCFC	600-700 °C	Carbonate fondu (Li,K,Na) ₂ CO ₃ /CO ₃ ²⁻	CH ₄ /H ₂ /CO	50-60%	1 kW à 10 MW	Stationnaire
SOFC	500-1000°C	(ZrO ₂ /Y ₂ O ₃) / O ²⁻	CH ₄ /H ₂ /CO	60-65%	1 kW à 1000 kW	Stationnaire
AFC	<250°C	KOH aqueux, polymère alcalin OH ⁻	H ₂	60-70%	1 W à 10 kW	Stationnaire, transport
DMFC	<100°C	Membrane polymère	Méthanol	20-30%	1 à 10 MW	Portable, transport

Tableau 1-1 les différents types de piles à combustibles propriétés et applications.

La Figure 1-6 montre l'évolution de la contribution énergétique des différents types de piles durant les cinq dernières années [47]. Pendant que les piles DMFC, MCFC, AFC, SOFC et PAFC prennent lentement leurs marques, les piles à combustible à membrane échangeuse de proton PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) dominant. Elles

se présentent comme une technologie flexible et fiable. Elles s'imposent dans différentes applications en créant ainsi une industrie dynamique et robuste.

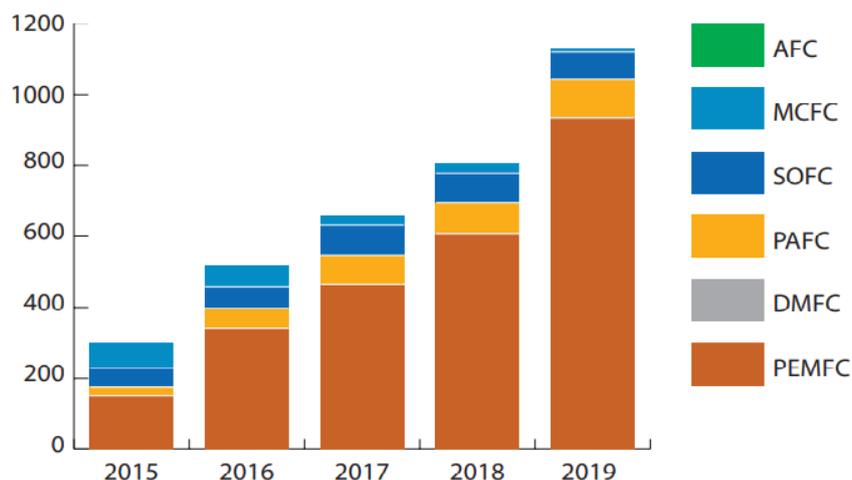


Figure 1-6 Mégawatts par type de pile à combustible entre 2015 et 2019 .

1.4 Les piles à combustibles à membrane échangeuse de protons

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), aussi appelées piles à combustible à électrolyte polymère, représentent un des principaux systèmes de conversion énergétique de l'hydrogène. Elles s'appuient sur un vecteur énergétique important avec une densité énergétique de l'ordre de 34 kW.kg^{-1} . Elles utilisent une membrane polymère comme électrolyte et des électrodes poreuses de carbone contenant un catalyseur constitué principalement de platine. Ce type de pile présente de nombreux avantages, elles sont peu encombrantes d'où leurs adaptabilités à plusieurs applications. Comme elles fonctionnent à des températures relativement basses (80°C), leur démarrage est rapide (moins de temps de préchauffage). De plus, ce fonctionnement à basse température réduit le vieillissement des composants du système, et améliore leur durabilité par rapport aux autres types de pile fonctionnant à des hautes températures [48].

1.4.1 Le fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de protons

Dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons, le carburant et le comburant sont respectivement l'hydrogène et l'oxygène, ils sont acheminés à travers les canaux des plaques bipolaires. Ils diffusent à travers les couches de diffusion avant d'atteindre les couches catalytiques. Les réactions électrochimiques ont lieu des deux côtés de la membrane dans ces couches catalytiques.

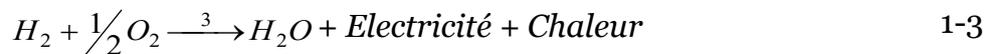
A l'anode, l'oxydation de l'hydrogène se produit, l'hydrogène se dissocie en protons et en électrons générant un courant électrique :



A la cathode, l'oxygène réagit avec les protons et les électrons pour former de l'eau selon la réaction de réduction suivante :



Alors que la membrane est considérée comme un pont ionique permettant la circulation des protons vers le côté cathodique, les électrons parcourent le circuit électrique extérieur pour rejoindre la cathode. C'est cette circulation qui produit le courant électrique. La réaction globale est la suivante :



La tension produite par la pile est d'environ de 0.8 V, il est donc nécessaire d'assembler plusieurs cellules en série afin d'obtenir la tension requise. La Figure 1-7 montre un empilement de plusieurs cellules élémentaires.

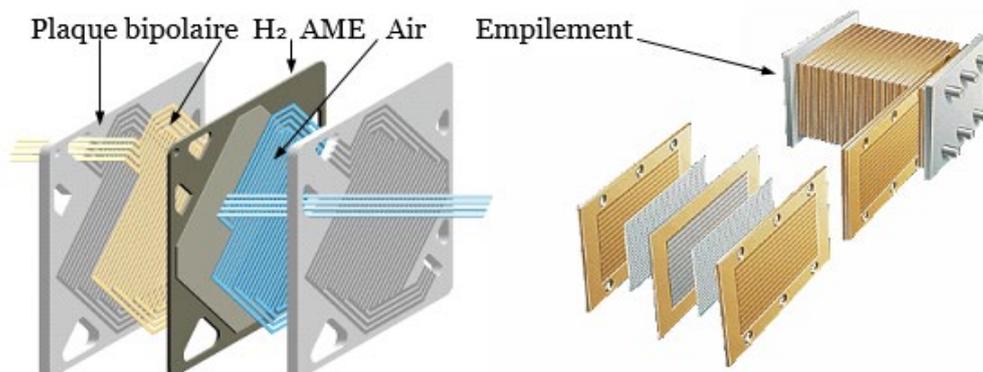


Figure 1-7 Une cellule élémentaire et un empilement de PEMFC.

Les différentes réactions électrochimiques ayant lieu entre la cathode et à l'anode sont à l'origine de la différence de potentiel entre les deux électrodes. Le potentiel thermodynamique réversible de la réaction globale E_{th} aussi connu sous le nom du potentiel de circuit ouvert, suit la loi de Nernst, il est une fonction de la température de la pile et des pressions partielles de l'oxygène et de l'hydrogène :

$$E_{th} = E_{th}^0 + \frac{RT}{2F} \ln(P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}) \quad 1-4$$

P_{H_2} et P_{O_2} sont les pressions partielles du l'hydrogène et l'oxygène,

$R= 8.3144621 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante universelle des gaz parfaits,

et $F = 96485,3329 \text{ s.A.mol}^{-1}$, est la constante de Faraday,

T est la température de fonctionnement de la cellule,

E_{th}^0 : est le potentiel électrochimique de référence, il est fonction de la température :

$$E_{th}^0 = \frac{1}{2F} (\Delta H_{H_2O(l)}^0 - \Delta S_{H_2O(l)}^0 T) \quad 1-5$$

$\Delta H_{H_2O(l)}^0$ et $\Delta S_{H_2O(l)}^0$ sont les variations d'enthalpie et d'entropie standard de formation de l'eau liquide.

Le potentiel thermodynamique E^0 :

$$E^0 = \frac{\Delta H_{H_2O(l)}^0}{2F} \quad 1-6$$

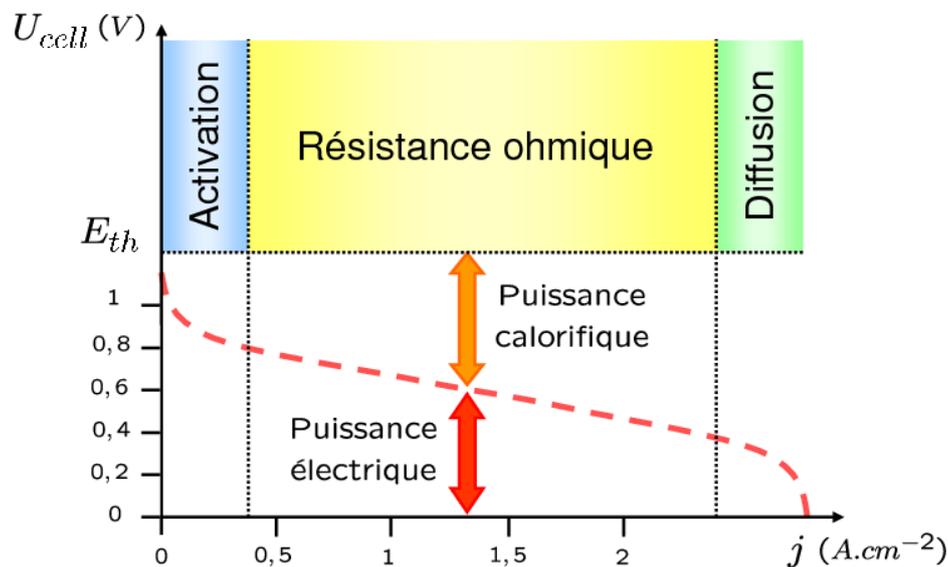
Le potentiel de Nernst s'écrit comme :

$$E_{th}^0 = E^0 - \frac{\Delta S_{H_2O(l)}^0 T}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln(P_{H_2} \sqrt{P_{O_2}}) \quad 1-7$$

Les performances d'une pile à combustible sont interprétées à partir de la courbe de polarisation qui représente les caractéristiques intensité-potential de la pile. Les irréversibilités dans la pile font que sa tension réelle est inférieure à sa tension réversible. Ces irréversibilités entraînent une baisse de la tension mesurée quand la densité de courant augmente. Ces sources de polarisation sont actives sur toute la courbe de polarisation. Par conséquent le potentiel de la cellule U_{Cell} est représenté en fonction la densité de courant I_{Cell} suivant l'équation 1-8 :

$$U_{Cell} = E_{th} - E_{act} - E_{dif} - RI_{Cell} \quad 1-8$$

E_{act} représente les pertes dues à l'activation des catalyseurs, E_{dif} les pertes dues aux limites de diffusion des réactifs dans la couche de diffusion et le terme RI_{cell} traduit la chute ohmique.



La courbe de polarisation est une technique qui renseigne sur les performances des piles à combustible. La courbe de polarisation traduit la relation entre la tension aux bornes de la pile et le courant délivré. Souvent, les données relatives à des tensions élevées représentent des mesures effectuées à des faibles densités de courant, alors que les données pour des tensions faibles sont pour des mesures faites à des densités de courant élevées. Les densités de courant (en A/cm^2) varient en fonction, de la température de la pile, de la densité du catalyseur, de la stœchiométrie et de l'alimentation en hydrogène et oxygène. La Figure 1-8 est un exemple de courbe de polarisation de la PEMFC. Trois zones se distinguent :

La première correspond à la chute de potentiel principalement due à la résistance du transport des charges qui est souvent appelée résistance d'activation ;

La seconde partie, presque linéaire correspond aux effets des résistances ohmiques dans la membrane, les électrodes, les interfaces (comme l'interface GDL/plaque bipolaire). Elles sont principalement dues aux contacts imparfaits et à l'assèchement progressif de la membrane polymère avec l'augmentation de la densité de courant ce qui réduit sa conductivité des protons.

Et la troisième partie correspond généralement à une résistance due au transport des réactifs. Elle apparaît quand le flux d'oxygène devient insuffisant pour alimenter les catalyseurs d'où son appellation de limite de diffusion. Elle peut aussi être due au noyage des pores ou des canaux par de l'eau liquide qui ne s'évacue pas correctement.

1.4.2 Les différents composants constituant la pile à combustible de type PEMFC

Une cellule de pile est constituée de deux plaques bipolaires et deux électrodes séparées par une membrane polymère conductrice de protons. Les électrodes et la membrane forment l'Assemblée Membrane Electrode (AME). L'obtention de l'AME se fait soit par un pressage à chaud, soit par simple empilement de la membrane entre les deux électrodes anodique et cathodique. Cet ensemble est mis en sandwich entre les deux plaques bipolaires de part et d'autre de chaque cellule. La Figure 1-9 en est une illustration des différents composants d'une cellule de pile à combustible.

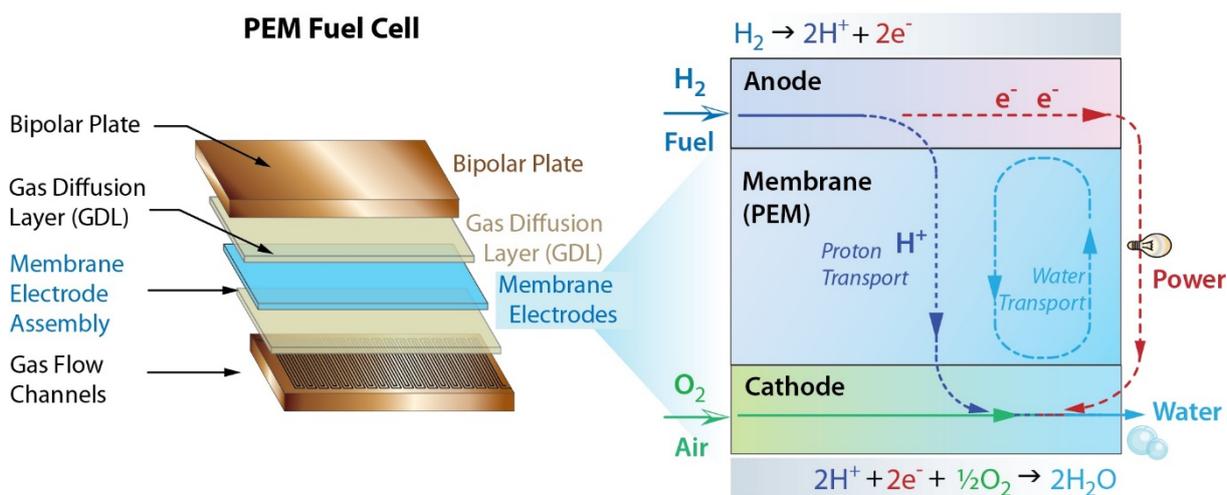


Figure 1-9 Fonctionnement d'une pile à combustible [49].

1.4.2.1 Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires sont un des composants les plus importants dans la pile à combustible à membrane échangeuse de protons, elles représentent entre 35 à 60% de son budget de fabrication et plus de 50% de son poids. La Figure 1-10 montre la part des plaques bipolaires dans le développement et la commercialisation des piles à combustible à membrane échangeuse de protons [50]. Les plaques bipolaires sont des composants multifonctionnels qui assurent simultanément un ensemble de tâches critiques dans une cellule [51] :

- Elles relient électriquement les cellules, d'où une bonne conductivité électrique exigée.
- Elles assurent le maintien structurel de la cellule, elles doivent être rigides et légères à la fois.
- Elles acheminent la chaleur des cellules actives vers les circuits de refroidissement donc elles doivent avoir une bonne conductivité thermique.
- Elles abritent les canaux d'écoulement des gaz et du liquide. Ces canaux d'alimentation gravés dans la plaque doivent assurer une alimentation uniforme en gaz sur toute la surface de la pile et une évacuation efficace de l'eau liquide. Elles doivent donc être imperméables aux gaz et liquides.

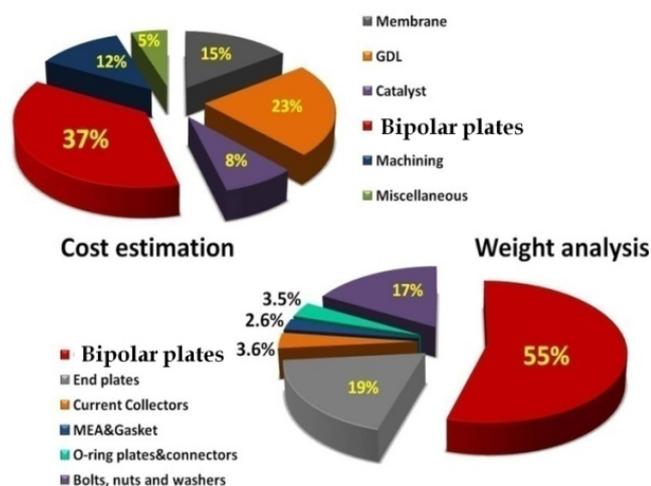


Figure 1-10 Influence des plaques bipolaires dans le développement et le fonctionnement de la PEMFC [50].

Plusieurs dessins brevetés de plaques bipolaires existent. Chaque design présente des performances vis-à-vis de la distribution des gaz [52]. La Figure 1-11 regroupent les différents designs des champs d'écoulement et les géométries de canaux les plus connus. Parmi les différentes géométries nous citons : la structure points en carré, la structure serpentine, la structure stratifiée et la structure cascade. La géométrie habituellement adaptée dans les piles PEMFC est un prisme parallèle de plusieurs canaux de section rectangulaire serpentant sur la surface de la plaque [53]. Le nombre de canaux et leurs dimensions conditionnent fortement le transport des gaz et de l'eau dans la cellule. Les canaux du côté anodique et cathodique sont différents du fait de la différence de stœchiométrie entre l'hydrogène et l'oxygène [54].

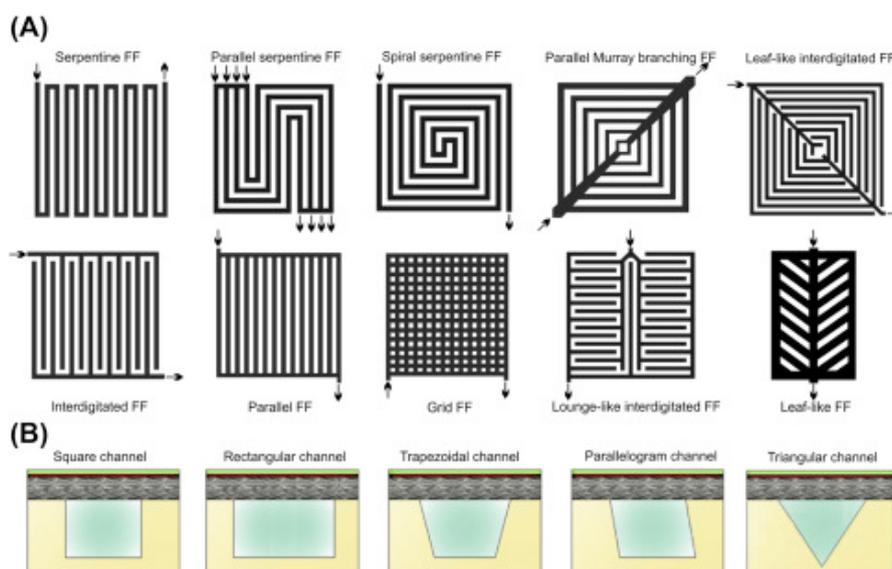


Figure 1-11 (A) Différents designs des champs d'écoulement dans les plaques bipolaires; (B) Configurations géométriques des canaux [55].

Le matériau constitutif des plaques bipolaires représente un grand sujet de débat chez les industriels. Ils sont à la recherche d'un compromis entre le coût de fabrication et les performances adéquates. Actuellement, les travaux sont divisés entre des plaques

bipolaires métalliques avec des revêtements nobles ou céramiques et des plaques bipolaires composites [50]. Dans le Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques, les principaux matériaux constitutifs des plaques bipolaires pour l'application transport seront détaillés.

1.4.2.2 L'assemblage Membrane Electrodes

Le cœur de la pile est constitué d'un assemblage de deux électrodes et d'une membrane (AME). Les électrodes sont formées de deux couches : la couche active qui comporte le catalyseur et l'électrolyte où les réactions électrochimiques ont lieu et la couche de diffusion qui assure le lien avec les plaques bipolaires [56]. La membrane est placée entre les deux couches actives, une du côté anodique et l'autre du côté cathodique. La Figure 1-12 illustre la complexité de cette structure multicouche [57].

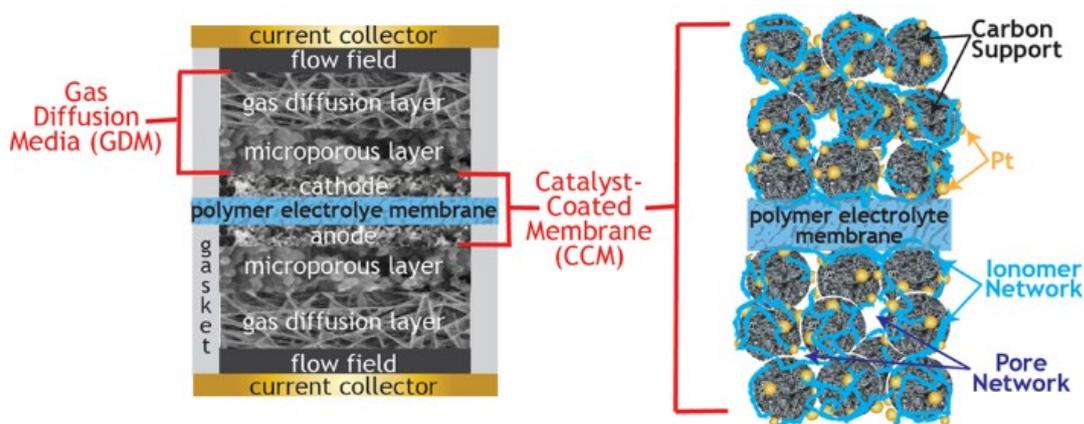


Figure 1-12 Illustration de l'assemblage électrodes membranes dans la pile à combustible (Gauche) et la disposition du catalyseur aux alentours de la membrane (Droite) [57].

- La couche active ou CL (Catalyst Layer) est le siège des réactions électrochimiques (d'oxydation de l'hydrogène et réduction de l'oxygène), où s'effectue le contact entre les gaz réactifs, les protons, les électrons et le catalyseur, c'est ce qu'on appelle le point triple. Ce point triple assure le couplage entre les phénomènes électriques, chimiques et le transport de matière [58]. La couche active est un réseau microporeux, elle est constituée d'un ionomère, de carbone et d'un support de catalyseur, déposé sous forme de nanoparticules. Le catalyseur est souvent le platine, il permet d'augmenter la cinétique des réactions électrochimiques. La structure de la couche catalytique assure une continuité au niveau de la conduction protonique avec la membrane. Son épaisseur peut varier typiquement entre 6 μm et 25 μm et ces pores ont généralement un diamètre compris entre 5 nm et 200 nm.
- La couche microporeuse ou MPL (Micro-Porous Layer) est une couche intermédiaire, qui a une porosité proche de celle de la couche catalytique, elle est généralement constituée à base de carbone et de Téflon-PTFE qui a des propriétés hydrophobes. Son épaisseur varie entre 20 μm et 60 μm . Elle assure

la continuité des structures entre la couche catalytique et la couche de diffusion [59].

- La couche de diffusion ou GDL (Gas Diffusion Layer) est un milieu poreux élaboré à partir d'un réseau de fibres de carbone. Son rôle consiste à diffuser les gaz depuis les canaux jusqu'à la couche active et d'acheminer le courant produit dans cette dernière jusqu'aux dents de la plaque bipolaire. Elle est considérée comme une couche épaisse comparée aux autres composants de la AME, son épaisseur moyenne est entre 200 μm et 400 μm , et les diamètres de ces pores sont de l'ordre de quelques dizaines de micromètres [60].
- Quant à la membrane, elle a une épaisseur qui varie entre 10 et 150 μm . Elle doit posséder des propriétés physiques et chimiques particulières pour assurer son rôle de conducteur de protons entre l'anode et la cathode. Elle doit également être imperméable aux gaz et isolante électriquement. La membrane est formée à partir de différents polymères, les plus répandues sont les membranes de types acides perfluorosulfonées (PFSA). Il s'agit d'un polymère composé d'un squelette hydrophobe de polytétrafluoroéthylène (PTFE) sur lequel sont greffés des chaînes pendantes avec une terminaison sulfonates hydrophiles SO_3^- [61]. Elle est principalement caractérisée par sa capacité d'échange ionique qui traduit le nombre de sites acides disponibles par gramme de matériau. Le comportement de la membrane est fortement lié à la température et à sa teneur en eau. Une faible teneur en eau diminue sa conductivité ionique et augmente sa perméabilité au gaz, ce qui entraîne des pertes considérables en performance. D'autre part, des teneurs en eau trop élevées peuvent provoquer des tensions mécaniques suite au gonflement de la membrane [62].

1.4.3 Performances et durabilité de la pile à combustible à membrane échangeuse de proton

1.4.3.1 Performances des piles à combustibles de type PEMFC

Les piles à combustibles à membrane échangeuse de protons présentent de nombreux avantages, la bonne robustesse, la faible nuisance sonore, la taille modulable et le large spectre de puissance lié à des densités de courant élevées permettant une variabilité d'application comme le montre le diagramme de Ragone (Figure 1-13) [63].

De nos jours elles commencent à intégrer le marché de l'automobile électrique longtemps dominé par les batteries lithium, grâce à des caractéristiques spécifiques tels que :

- Les cycles arrêt/démarrage rapides, qui sont une conséquence de la faible température de fonctionnement.
- La stabilité mécanique, la PEMFC ne présente pas de parties mobiles.
- Le faible risque de défaillance totale du système grâce à la modularité.

- La bonne capacité énergétique comparée aux batteries et donc une meilleure autonomie [64]. Le remplissage en hydrogène est aussi beaucoup plus rapide que la recharge de batteries.

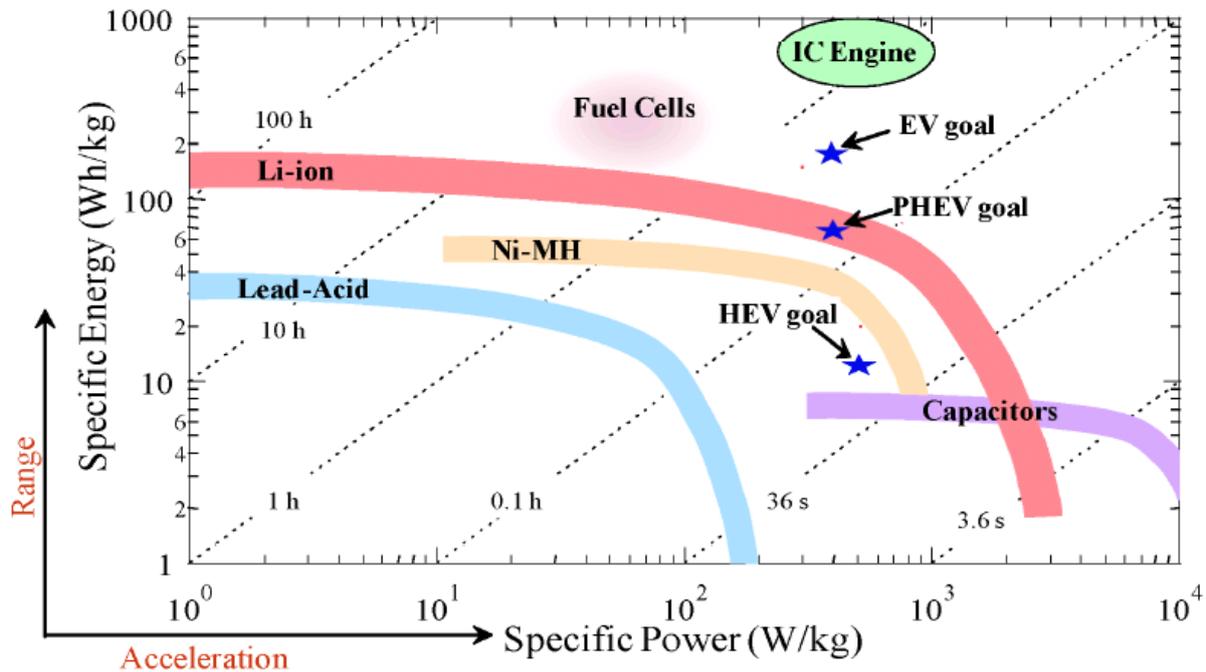


Figure 1-13 Diagramme de Ragone présentant les principales technologies de batteries, ainsi que les condensateurs, les piles à combustibles et les moteurs à combustion interne [63].

1.4.3.2 La durabilité

Parmi les verrous technologiques actuels auxquels une pile à combustible à membrane échangeuse de protons doit faire face, le problème du vieillissement prend une importance particulière dans les différentes applications. Les dégradations naturelles ou accidentelles des matériaux constitutifs ont un impact très important sur la disponibilité et la fiabilité du système. Ces différents mécanismes de dégradations sont provoqués principalement par les conditions opératoires. Chaque paramètre présente un impact sur l'ampleur de la dégradation. Deux types de dégradation se distinguent : les dégradations réversibles qui n'impactent pas la durée de vie des composants. Ils représentent généralement une légère modification des conditions opératoires qui n'empêche pas de retrouver les performances électriques initiales. A l'inverse, les dégradations irréversibles sont souvent accompagnées d'une modification physique et structurelle définitive des matériaux. Le problème avec ce type de dégradation est qu'il affecte directement la durée de vie des éléments. La présence de défauts dans la pile a pour conséquence la baisse du potentiel des électrodes et donc du rendement énergétique du système pile.

Le Tableau 1-2 regroupe les différents mécanismes de dégradation dans la pile à combustible à membrane échangeuse de proton. Chaque mécanisme de dégradation est la conséquence d'une ou de plusieurs conditions de fonctionnement telle que la

tension élevée, la présence de contaminant, la variation de la température ou de la pression, la contrainte mécanique, etc.

Compartiment	Dégradation			
	Nature	Causes	Conséquences	Risques
Plaqué bipolaire	Déformations/fêlures	Contrainte mécanique	Fuites des réactifs	Irréversible
	Obstruction canaux	Variation de température	Mauvais accès des gaz réactifs à la couche catalytique	Réversible
		Accumulation d'eau		
	Corrosion	Fragilisation	Irréversible	
Couche de diffusion	Corrosion carbone	Radicaux libres Potentiel électrodes Faible humidité relative	Augmentation de la résistance électrique. Chute de la rigidité mécanique. Accumulation d'eau.	Irréversible
	Dissolution polymère			
	Ruptures des fibres de carbone	Contrainte mécanique		
Couche active	Corrosion carbone	Potentiel électrode Cyclage tension.	Baisse de la surface de la couche active Augmentation de la résistance électrique	Irréversible
	Dissolution/d'agglomérat en platine	Appauvrissement réactif		
	Empoisonnement	Réactifs contenant impuretés et polluants	Baisse de la surface couche active	
	Oxydation du platine	Potentiel élevé	Baisse des performances	
Membrane	Assèchement	Mauvaise gestion d'eau	Augmentation de la résistance électrique. Fragilisation de la membrane	Irréversible
	Empoisonnement	Réactifs contenant impuretés et polluants	Baisse de la conductivité de la membrane	
	Perforations	Mélange H ₂ /O ₂ Imprégnation catalyseur	Rupture de la membrane	

Tableau 1-2 Les principales dégradations qui touchent la PEMFC.

Pour augmenter la part des PEMFC dans le marché d'énergie, l'impact de ces dégradations doit être réduit. Dans cet optique, les efforts des équipes de recherche et développement mettent l'accent sur la conception des PEMFC ayant une durabilité accrue avec un coût réduit. Ils s'intéressent préférentiellement aux axes suivants :

- L'amélioration des assemblages membrane électrodes (AME) ainsi que le développement des plaques bipolaires plus résistantes et plus légères avec l'intégration de composants de pointe et le développement des matériaux toujours plus performants [65], [53];
- L'identification des mécanismes de dégradation et l'élaboration d'approches pour atténuer leurs effets ;

- Le développement de la modélisation numérique et l'élaboration de protocole d'essais *in-situ* et *ex-situ* pour construire une base de données indispensable pour la prédiction du vieillissement.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous intéressons aux dégradations qui touchent les plaques bipolaires et la membrane et de leurs impacts sur la durée de vie des PEMFC. Ces dégradations sont en relation avec les sollicitations de différentes origines imposées à la pile à combustible à membrane échangeuse de protons et sont présentées ci-dessous.

1.4.3.2.1 Les mécanismes de dégradation de la plaque bipolaire

L'environnement pile à combustible est très favorable à la corrosion des plaques bipolaires métalliques, les conditions de température élevée, pH acide et la présence des ions fluorures fragilisent les plaques bipolaires. L'étude de la corrosion des plaques bipolaires métalliques dans les piles à combustibles a fait l'objet de plusieurs études [66]. Le milieu acide et humide de la PEMFC associé à certaines tensions d'électrodes entraîne la corrosion des métaux ou des éléments à base de graphite.

Cette corrosion induit systématiquement une augmentation de la résistance de contact surfacique [67]. L'élévation de la résistance réduit de façon très importante le rendement global de la cellule. Parallèlement, la dissolution métallique provoquée par la corrosion des matériaux [65] est la cause d'une contamination des sites catalytiques et du déclenchement du mécanisme de dégradation chimique de la membrane connu sous le nom du mécanisme de Fenton [68]. En outre, l'accumulation de dépôt de produit de corrosion dans les canaux provoque à long terme l'obstruction et la déformation des canaux ce qui induit la fragilisation de la plaque. L'étude de l'endommagement des plaques bipolaires et de leur sensibilité à la corrosion sera plus détaillée dans le chapitre II.

Par ailleurs, les plaques bipolaires sont soumises à des couples de serrage mécanique importants pour éviter toute fuite de gaz vers l'extérieur ou entre les compartiments [69] et réduire la résistance de contact entre composants. Mais l'amplitude et l'éventuelle différence entre les couples de serrage peuvent conduire à des déformations. Ces défaillances mécaniques conduisent généralement au démontage de la pile et au changement des plaques défectueuses [70].

1.4.3.2.2 Les mécanismes de dégradation de la membrane

Des défaillances importantes interviennent également au niveau de la membrane. Le passage de dihydrogène et de dioxygène à travers la membrane rend possible la réaction directe entre ces deux gaz [71]. Le dégagement de chaleur provoqué par cette réaction crée des points chauds qui provoquent des défauts localisés dans la membrane et augmentent la perméation des gaz réactifs. L'accroissement du passage de molécules de gaz à travers la membrane induit des dégâts plus prononcés, qui à leur tour permettent un passage des gaz réactifs plus important à travers la membrane. Cet effet « boule de neige » conduit petit à petit à une rupture de la membrane [39]. Les différents mécanismes de dégradation qui touchent la membrane seront détaillés en détails dans le chapitre III.

Sous l'effet de la corrosion des plaques bipolaires, la membrane se trouve contaminée par des ions métalliques. Ces ions métalliques principalement les ions ferreux catalysent la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles. Ces composés attaquent les chaînes moléculaires de la membrane et provoquent sa dégradation chimique [68]. Ce processus peut aller jusqu'au percement de la membrane. L'étude de ce mode de dégradation sera plus détaillée dans le chapitre III.

1.5 Modélisation du couplage entre la corrosion des plaques bipolaires et la dégradation chimique de la membrane : Le Modèle MePHYSTO

Les piles à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC) représentent l'un des systèmes prometteurs pour les applications stationnaires et mobiles. Cependant, en se concentrant sur ces derniers, le développement des PEMFC présente encore des verrous technologiques majeurs. La modélisation peut alors être une aide appréciable en contribuant à la réduction du temps et des coûts de développement se reposant généralement sur des prototypages et des tests sur empilements. C'est un complément aux essais expérimentaux car elle permet de les interpréter avec un autre éclairage. En outre, les modèles peuvent également être exploités à des fins de diagnostic, d'identification des principaux mécanismes de dégradation des différents composants et leurs causes, afin de définir et d'améliorer les stratégies adaptées de contrôle et de prédiction du vieillissement. Les modèles simplifient la réalité en se concentrant sur les mécanismes essentiels qu'il convient d'identifier : la confrontation des résultats d'une simulation à la réalité permet de déterminer si les mécanismes ont bien été identifiés et si leur importance a été bien quantifiée. Au-delà de la recherche d'une prédiction de l'évolution des performances et de leur dégradation, la modélisation permet donc de s'assurer de la bonne compréhension des mécanismes mis en jeu. Par ailleurs le couplage de mécanismes physiques se produisant à distance (corrosion dans les canaux et dégradation dans la membrane, séparée des canaux par la GDL) est très difficile à étudier expérimentalement. Pour toutes ces raisons, nous avons réalisé des travaux de modélisation de dégradation en nous appuyant sur un modèle de performances de PEMFC.

Notre approche consiste à prédire le vieillissement de la pile à combustible et la réduction de ces performances provoquées par la dégradation chimique de la membrane induite par la corrosion des plaques bipolaires métalliques. Nous répondons à notre problématique avec une étude expérimentale de la corrosion des plaques bipolaires en acier inoxydable 316L et la quantification des ions ferreux relargués en fonction des paramètres de concentration en halogénure, le pH et la température, suivi par la modélisation du transport des espèces ioniques entre les canaux et la membrane et la modélisation de la dégradation chimique de la membrane. Il s'agit de développer et d'intégrer la corrosion des plaques bipolaires, le transport des

Chapitre I. Etat de l'art : Problématique de la pile à combustible

espèces ioniques et la dégradation chimique de la membrane dans un modèle global de performance de PEMFC développé au sein du laboratoire Liten du CEA de Grenoble.

C'est un modèle multiphysique appelé MePHYSTO (*MultiPHYsical Simulation TTool Fuel Cell*) développé sur Simulink®. MePHYSTO est un code de calcul des performances des piles à combustible et de leurs dégradations. Ce code est intégré dans une plateforme globale nommée MUSES comportant des codes de calcul à différentes échelles et pour différents générateurs et convertisseurs électrochimiques d'énergie comme les piles à combustible, les électrolyseurs et les batteries.

Le modèle MePHYSTO pour les piles à combustibles prend en compte les transports des espèces (eau, oxygène, hydrogène) par convection dans les canaux et diffusion/convection dans la GDL, le transport protonique et d'eau dans la membrane, les lois associées aux réactions électrochimiques dans la couche active (Butler-Volmer simplifié), la production de chaleur associée et son évacuation vers les canaux. Les paramètres qui alimentent les modèles sont issus des essais sur bancs de test.

Le code est basé sur une approche *Bond Graph* c'est-à-dire qu'il utilise des blocs élémentaires R (résistance) et C (capacité) par analogie avec les circuits électriques. Les blocs résistifs calculent les flux de chaleur et de matière. Les blocs capacitifs résolvent des équations de bilan de matière et d'enthalpie. La Figure 1-14 illustre l'architecture de la schématisation numérique d'une cellule de pile avec ces blocs : on remarque l'enchaînement vertical des blocs RC à travers la cellule et l'enchaînement horizontal le long des canaux de la plaque.

Le modèle est considéré comme 2D+0D car dans la direction perpendiculaire au plan aucun maillage n'est effectué même si on calcule les flux de matière et d'énergie. Les éléments membrane, GDL et canal sont pris en compte par une seule maille dans la direction traverse. Les plaques bipolaires sont modélisées en surface et la géométrie des canaux est prise en compte.

Pour la membrane, elle est représentée par deux blocs résistifs, modélisant le transport de matière à l'anode et la cathode et un bloc capacitif qui fait le bilan de matière à l'intérieur de la membrane. Les mécanismes dominants sont la diffusion sous gradient de concentration et l'électro-osmose en fonction du courant protonique.

MePHYSTO permet de calculer les conditions locales et la distribution du courant sur la surface de la cellule en fonction des conditions opératoires. La réponse électrochimique est donnée par une loi semi empirique issue de la loi de Butler Volmer simplifiée, où les coefficients sont déterminés à partir des courbes de polarisation issues des bancs de test.

Le modèle donne la tension de la pile en fonction des conditions de fonctionnement comme le courant, la température, les humidités relatives, les pressions partielles de l'oxygène et l'hydrogène.

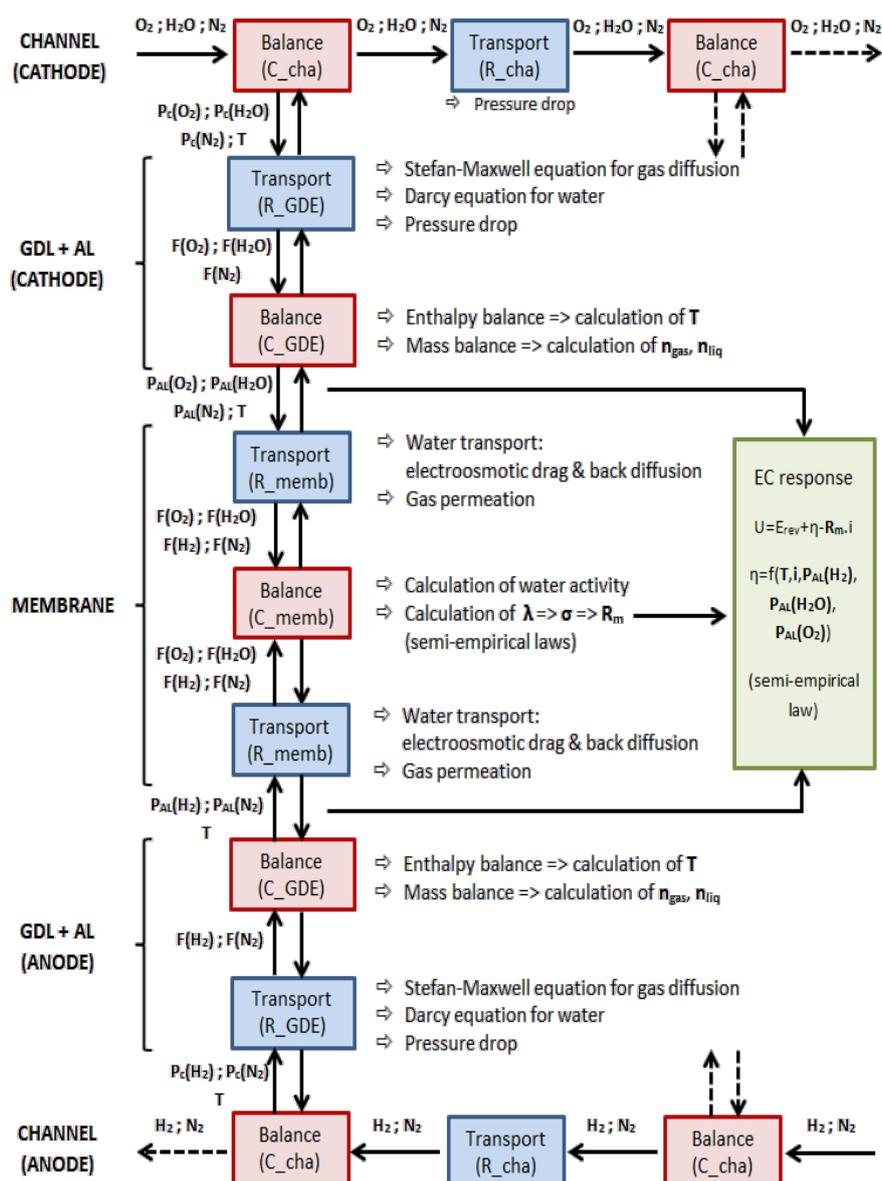


Figure 1-14 Représentation du modèle MePHYSTO-FC approche RC et phénomènes physiques pris en compte.

Les premières modélisations, résultant de l'intégration du couplage entre les dégradations respectives de la plaque bipolaire et de la membrane dans le modèle MePHYSTO, seront présentées dans le chapitre IV.

1.6 Conclusion

Ce chapitre a permis d'introduire la place de la technologie des piles à combustible dans la problématique environnementale et économique. Elle se présente comme une alternative prometteuse face aux énergies fossiles. Le fonctionnement et les différents composants de la pile à combustible ont été présentés. Les principaux défis de cette technologie résident dans son coût élevé et sa durabilité encore insuffisante. En effet, la PEMFC est exposée à de nombreux mécanismes de dégradation qui peuvent être réversibles ou irréversibles. Ces mécanismes sont un

frein majeur à la commercialisation à grande échelle des PEMFC même si des progrès significatifs ont été faits.

Dans nos travaux nous nous intéressons à la corrosion des plaques bipolaires métalliques et à une de ses conséquences majeures : le relargage d'ions métalliques qui peuvent se déplacer jusqu'à la membrane PEM. La contamination de la membrane par les ions ferreux catalyse sa dégradation chimique par le mécanisme de Fenton. Cette dégradation conduit à son tour au relargage de fluorures qui peuvent se déplacer jusqu'à la plaque bipolaire où ils promeuvent la corrosion localisée. Notre approche qui se veut originale consiste à développer les outils permettant d'étudier le couplage qui existe entre ces deux mécanismes de dégradations : la corrosion des plaques bipolaires métalliques et la dégradation chimique de la membrane. Ces outils sont :

- L'étude expérimentale de la corrosion des plaques bipolaires métalliques (chapitre II) qui nous permet d'analyser l'origine de la corrosion et de collecter les données nécessaires à la construction d'une cartographie de corrosion.
- L'étude à la fois expérimentale et par la modélisation de la dégradation chimique de la membrane. Nous utilisons des essais *ex-situ* de dégradation et un modèle de Fenton implémenté dans le code MePHYSTO. Cela nous permet d'établir le lien entre la concentration d'ion ferreux et l'état de dégradation de la membrane ainsi que la quantité de fluorures relachée (chapitre III).
- La modélisation du transport des ions ferreux et fluorures entre les canaux et la membrane à travers la GDL ce qui permet le couplage entre les deux mécanismes (chapitre IV). De ce couplage, nous pouvons tirer des enseignements sur l'influence réciproque qu'exercent la corrosion et la dégradation de la membrane l'une sur l'autre.

De ces enseignements, nous tirons une conclusion et des perspectives d'amélioration

Références bibliographiques

- [1] E. Vine, « Building a sustainable organizational energy evaluation system in the Asia Pacific », *Glob. Energy Interconnect.*, vol. 2, n° 5, p. 378-385, oct. 2019, doi: 10.1016/j.gloi.2019.11.012.
- [2] H. Wang, Z. Lei, X. Zhang, B. Zhou, et J. Peng, « A review of deep learning for renewable energy forecasting », *Energy Convers. Manag.*, vol. 198, p. 111799, oct. 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.111799.
- [3] C. Stone et A. E. Morrison, « From curiosity to “power to change the world®” », *Solid State Ion.*, vol. 152-153, p. 1-13, déc. 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00315-6.
- [4] A. Aslani, P. Helo, et M. Naaranoja, « Role of renewable energy policies in energy dependency in Finland: System dynamics approach », *Appl. Energy*, vol. 113, p. 758-765, janv. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.08.015.
- [5] « COP21 de Paris : le résumé des enjeux et des engagements pris par les Etats », <https://selectra.info/energie/guides/environnement/cop21>
- [6] « Performance analyzes of an integrated phosphoric acid fuel cell and thermoelectric device system for power and cooling cogeneration », *Int. J. Refrig.*, vol. 89, p. 61-69, mai 2018, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2018.02.018.
- [7] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, M. D. Bazilian, N. Wagner, et R. Gorini, « The role of renewable energy in the global energy transformation », *Energy Strategy Rev.*, vol. 24, p. 38-50, avr. 2019, doi: 10.1016/j.esr.2019.01.006.
- [8] M. Yazdanie, F. Noembrini, L. Dossetto, et K. Boulouchos, « A comparative analysis of well-to-wheel primary energy demand and greenhouse gas emissions for the operation of alternative and conventional vehicles in Switzerland, considering various energy carrier production pathways », *J. Power Sources*, vol. 249, p. 333-348, mars 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.043.
- [9] V. Uusitalo et M. Leino, « Neutralizing global warming impacts of crop production using biochar from side flows and buffer zones: A case study of oat production in the boreal climate zone », *J. Clean. Prod.*, vol. 227, p. 48-57, août 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.175.
- [10] Z. Abdin et W. Mérida, « Hybrid energy systems for off-grid power supply and hydrogen production based on renewable energy: A techno-economic analysis », *Energy Convers. Manag.*, vol. 196, p. 1068-1079, sept. 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.06.068.
- [11] H. C. Hesse, M. Schimpe, D. Kucevic, et A. Jossen, « Lithium-Ion Battery Storage for the Grid—A Review of Stationary Battery Storage System Design Tailored for Applications in Modern Power Grids », *Energies*, vol. 10, n° 12, Art. n° 12, déc. 2017, doi: 10.3390/en10122107.
- [12] « Hydrogen and Fuel Cells Overview », p. 39.
- [13] B. Rohland, J. Nitsch, et H. Wendt, « Hydrogen and fuel cells — the clean energy system », *J. Power Sources*, vol. 37, n° 1-2, p. 271-277, janv. 1992, doi: 10.1016/0378-7753(92)80084-O.
- [14] S. Chen, A. Kumar, W. C. Wong, M.-S. Chiu, et X. Wang, « Hydrogen value chain and fuel cells within hybrid renewable energy systems: Advanced operation and control strategies », *Appl. Energy*, vol. 233-234, p. 321-337, janv. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.10.003.
- [15] G. Tsotridis, A. Pilenga, G. De Marco, T. Malkow, European Commission, et Joint Research Centre, *EU harmonised test protocols for PEMFC MEA testing in single*

- cell configuration for automotive applications. Luxembourg: Publications Office, 2015.
- [16]P. Lund, « Importance of integrated strategies and innovations for commercial breakthrough of fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy - INT J Hydrog. ENERG*, vol. 35, p. 2602-2605, avr. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.04.008.
- [17]H. S. Das, C. W. Tan, et A. H. M. Yatim, « Fuel cell hybrid electric vehicles: A review on power conditioning units and topologies », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, p. 268-291.
- [18]« CHAPTER-1---Introduction_2005_PEM-Fuel-Cells. Published:21st June 2005 Academic Press eBook ISBN:9780080455419 ».
- [19]I. Staffell *et al.*, « The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system », *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, n° 2, p. 463-491, 2019, doi: 10.1039/C8EE01157E.
- [20]Y. Singh, F. P. Orfino, M. Dutta, et E. Kjeang, « 3D visualization of membrane failures in fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 345, p. 1-11, mars 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.01.129.
- [21]N. Yousfi Steiner, D. Hissel, Ph. Moçotéguy, et D. Candusso, « Diagnosis of polymer electrolyte fuel cells failure modes (flooding & drying out) by neural networks modeling », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 4, p. 3067-3075, févr. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.077.
- [22]M. Whiteley, S. Dunnett, et L. Jackson, « Failure Mode and Effect Analysis, and Fault Tree Analysis of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, n° 2, p. 1187-1202, janv. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.11.007.
- [23]P. G. Grimes, « "Historical pathways for fuel cells," in IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine, » *ARTICLE{891972, journal={IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine}, p. {7-10}, déc. 2000.*
- [24]Review_of_Components_and_Materials_for_Proton_Exchange_Membrane_Unitized_Reversible_Fuel_Cells (consulté le juin 24, 2020).
- [25]J. M. Andújar et F. Segura, « Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, n° 9, p. 2309-2322, déc. 2009, doi: 10.1016/j.rser.2009.03.015.
- [26]« Collecting the History of Phosphoric Acid Fuel Cells ». <https://americanhistory.si.edu/fuelcells/phos/pafcmmain.htm>
- [27]« Fuel Cell History - Fuel Cell Today ». <http://www.fuelcelltoday.com/history>.
- [28]« An overview of fuel cell technology_ Fundamentals and applications | Elsevier Enhanced Reader ».
- [29]« Coradia iLint – the world's 1st hydrogen powered train », *Alstom*. <https://www.alstom.com/solutions/rolling-stock/coradia-ilint-worlds-1st-hydrogen-powered-train>.
- [30]« DOE Technical Targets for Fuel Cell Systems and Stacks for Transportation Applications », *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications>).
- [31]C. K. Dyer, « Fuel cells for portable applications », *J. Power Sources*, p. 4, 2002.
- [32]J.-H. Wee, « Which type of fuel cell is more competitive for portable application: Direct methanol fuel cells or direct borohydride fuel cells? », *J. Power Sources*, vol. 161, n° 1, p. 1-10, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.032.
- [33]P. P. Kundu et K. Dutta, « 6 - Hydrogen fuel cells for portable applications », in *Compendium of Hydrogen Energy*, M. Ball, A. Basile, et T. N. Veziroğlu, Éd. Oxford: Woodhead Publishing, 2016, p. 111-131.
- [34]« L'hydrogène bas carbone, un enjeu majeur pour la transition énergétique », *EDF France* <https://www.edf.fr/groupe-edf/qui-sommes-nous/activites/recherche-et->

- developpement/toutes-les-actualites-de-la-r-d/l-hydrogene-bas-carbone-un-enjeu-majeur-pour-la-transition-energetique.
- [35]« All the Hydrogen Vehicles Available for Purchase in 2020 », *Digital Trends*, juin 01, 2020. <https://www.digitaltrends.com/cars/hydrogen-cars-for-sale/>.
- [36]K. Scott, W. M. Taama, et P. Argyropoulos, « Engineering aspects of the direct methanol fuel cell system », *J. Power Sources*, vol. 79, n° 1, p. 43-59, mai 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00198-0.
- [37]Masakazu Ohashi, « Direct Methanol Fuel Cell as the next generation power source ».
- [38]Y. Tang, W. Yuan, M. Pan, B. Tang, Z. Li, et Z. Wan, « Effects of structural aspects on the performance of a passive air-breathing direct methanol fuel cell », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 17, p. 5628-5636, sept. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.069.
- [39]« Types of Fuel Cells », *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells>
- [40]A. B. Stambouli et E. Traversa, « Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 6, n° 5, p. 433-455, oct. 2002, doi: 10.1016/S1364-0321(02)00014-X.
- [41]« Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0079642515000195?token=D7B8A0A9648D724C078C72F8F87ADBC39E38E551526F9E51D85A35F4786A1BF9D97CC039B6D0321F8F3AD668725B5E61>
- [42]G. Merle, M. Wessling, et K. Nijmeijer, « Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review », *J. Membr. Sci.*, vol. 377, n° 1, p. 1-35, juill. 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.04.043.
- [43]F. Bidault, D. J. L. Brett, P. H. Middleton, et N. P. Brandon, « Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 187, n° 1, p. 39-48, févr. 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.106.
- [44]A. L. Dicks, « Molten carbonate fuel cells », *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 8, n° 5, p. 379-383, oct. 2004, doi: 10.1016/j.cossms.2004.12.005.
- [45]J. R. Selman, « Molten-salt fuel cells—Technical and economic challenges », *J. Power Sources*, vol. 160, n° 2, p. 852-857, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.126.
- [46]M. Bischoff, « Molten carbonate fuel cells: A high temperature fuel cell on the edge to commercialization », *J. Power Sources*, vol. 160, n° 2, p. 842-845, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.118.
- [47]« TheFuelCellIndustryReview2019. ».
- [48]T. Tamaki, H. Nakamura, H. Fujii, et S. Managi, « Efficiency and emissions from urban transport: Application to world city-level public transportation », *Econ. Anal. Policy*, vol. 61, p. 55-63, mars 2019, doi: 10.1016/j.eap.2016.09.001.
- [49]K. Ahmet, « Fuel cells work by generating protons and electrons from a fuel (such as hydrogen) and moving the protons through an ion-conducting, polymer membrane while the electrons flow through an external circuit as electricity ». https://eta.lbl.gov/sites/default/files/styles/extra-large/public/news/sch_pemfc_operation_v3_1.jpg?itok=M1u2vynr.
- [50]R. Yeetsorn, M. W. Fowler, et C. Tzoganakis, « A Review of Thermoplastic Composites for Bipolar Plate Materials in PEM Fuel Cells », *Nanocomposites Unique Prop. Appl. Med. Ind.*, août 2011, doi: 10.5772/19262.
- [51]R. Taherian, « A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection », *J.*

- Power Sources*, vol. 265, p. 370-390, nov. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.081.
- [52] X. Li et I. Sabir, « Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 30, p. 359-371, mars 2005, doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.09.019.
- [53] J. S. Cooper, « Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact », *J. Power Sources*, vol. 129, n° 2, p. 152-169, avr. 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.037.
- [54] C. Chen et T. F. Fuller, « The effect of humidity on the degradation of Nafion® membrane », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, n° 9, p. 1436-1447, sept. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.016.
- [55] H. Tawfik, Y. Hung, et D. Mahajan, « Chapter 5 - Bipolar Plate Durability and Challenges », in *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, M. M. Mench, E. C. Kumbur, et T. N. Veziroglu, Éd. Boston: Academic Press, 2012, p. 249-291.
- [56] J. Ge, A. Higier, et H. Liu, « Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance », *J. Power Sources*, vol. 159, n° 2, p. 922-927, sept. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.069.
- [57] M. B. Sassin, Y. Garsany, B. D. Gould, et K. E. Swider-Lyons, « Fabrication Method for Laboratory-Scale High-Performance Membrane Electrode Assemblies for Fuel Cells », *Anal. Chem.*, vol. 89, n° 1, p. 511-518, janv. 2017, doi: 10.1021/acs.analchem.6b03005.
- [58] « Four-dimensional joint visualization of electrode degradation and liquid water distribution inside operating polymer electrolyte fuel cells », p. 12.
- [59] H. Sadeghifar, N. Djilali, et M. Bahrami, « Effect of Polytetrafluoroethylene (PTFE) and micro porous layer (MPL) on thermal conductivity of fuel cell gas diffusion layers: Modeling and experiments », *J. Power Sources*, vol. 248, p. 632-641, févr. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.136.
- [60] P. Carrere et M. Prat, « Liquid water in cathode gas diffusion layers of PEM fuel cells: Identification of various pore filling regimes from pore network simulations », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 129, p. 1043-1056, févr. 2019, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.10.004.
- [61] « Chapter 12259 - 3.7 Basic Aspects in Proton-Conducting Membranes for Fuel Cells | Elsevier Enhanced Reader ».
- [62] A. Guimet, « Nouvelles Membranes Conductrices Protoniques à base de Polymères Perfluorosulfonés Acide pour l'Application Pile à Combustible », p. 237.
- [63] N. Damay, « Thermal modeling of LiFePO₄ battery packs for low-carbon vehicles. », 2015.
- [64] Daniel FROELICH, « Clés de progrès technico-économiques des batteries lithium-ion pour la traction automobile », 2014.
- [65] M. J. Kelly, G. Faflek, J. O. Besenhard, H. Kronberger, et G. E. Nauer, « Contaminant absorption and conductivity in polymer electrolyte membranes », *J. Power Sources*, vol. 145, n° 2, p. 249-252, août 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.064.
- [66] D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, et S. J. Rowen, « Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells », p. 6, 2000.
- [67] H. Tawfik, Y. Hung, et D. Mahajan, « Metal bipolar plates for PEM fuel cell—A review », *J. Power Sources*, vol. 163, n° 2, p. 755-767, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.088.
- [68] A. Collier, H. Wang, X. Ziyuan, J. Zhang, et D. Wilkinson, « Degradation of polymer electrolyte membranes », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 31, n° 13, p. 1838-1854, oct. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.05.006.

- [69] «Coupled stress–strain and transport in proton exchange membrane fuel cell with metallic bipolar plates».
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261919309900>.
- [70] W. Liu, Q. Diankai, L. Peng, et X. Lai, « Mechanical degradation of proton exchange membrane during assembly and running processes in proton exchange membrane fuel cells with metallic bipolar plates », *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, juin 2020, doi: 10.1002/er.5550.
- [71] J. Healy *et al.*, « Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells », *Fuel Cells*, vol. 5, n° 2, p. 302-308, avr. 2005, doi: 10.1002/fuce.200400050.
- [72] A. Kusoglu, M. Calabrese, et A. Z. Weber, « Effect of Mechanical Compression on Chemical Degradation of Nafion Membranes », *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 3, n° 5, p. F33-F36, mars 2014, doi: 10.1149/2.008405eel.

2 Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement des plaques bipolaires des piles à combustible à membrane échangeuse de proton. Nous avons comme objectif, la compréhension des mécanismes d'endommagement qui touchent principalement ce composant ainsi que la membrane échangeuse de proton grâce au développement des modèles prédictifs.

Dans le présent chapitre, nous rappelons en premier lieu les matériaux constitutifs des plaques bipolaires. En second lieu nous recensons les différents mécanismes de corrosion auxquels les plaques bipolaires métalliques sont exposées. Et en troisième lieu, nous étudions le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier 316L (matériau de référence) en fonction d'une série de paramètres fonctionnels.

2.1 Les plaques bipolaires dans les PEMFC

2.1.1 Les matériaux pour les plaques bipolaires

La commercialisation des piles à combustibles est une fonction des coûts de production et de la durabilité des différents composants. Dans cette thématique la taille et le poids des plaques bipolaires sont des enjeux majeurs. Les plaques bipolaires représentent environ 80 % du volume de PEMFC, 50 % de son poids et 60% de son coût total [1]. Ce compromis entre le coût et la durabilité doit aussi tenir compte des performances exigées de la plaque bipolaire. Le Tableau 2.1 ci-dessous représente l'évolution des objectifs établis par le département de l'énergie des Etats Unis (DOE) en ce qui concerne les exigences en terme du coût et de performance [2].

Caractéristiques	En 2017	En 2020	En 2025
Coût (Dollars/kW)	3	3	2
Poids de la plaque (kg / kWnet)	-	0.4	0.18
Conductivité électrique (S / cm)	100	100	>100
Densité de courant de corrosion anodique ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)^a	1	1	<1
Densité de courant de corrosion cathodique ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)^b	-	1	<1
Résistance au contact (Ohm.cm²)	0.02	0.01	<0.01
Résistance à la flexion (MPa)	>25	>25	>40
Durée de vie (heures)	-	5000	8000

Tableau 2.1 Evolution d'état des caractéristiques des plaques bipolaires entre les années 2017 et 2025 [2]. (a : pH 3 0.1ppm HF, 80°C, pic de courant actif $<1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ (test potentiodynamique à 0.1

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

mV/s , $-0.4V$ to $+0.6V$ (Ag/AgCl), désaéré purge Ar ; b : pH 3 0.1ppm HF, 80°C, courant passif $<5 \times 10^{-8}$ A/cm² (test potentiostatique à $+0.6V$ (Ag/AgCl) for $>24h$, solution aérée).

Les plaques bipolaires permettent la collection et le transport des électrons entre l'anode et la cathode, contiennent les canaux de gaz qui assurent le transport de l'oxygène et l'hydrogène, permettent la conduction thermique au sein de la cellule et assurent la conduction électrique entre les cellules au sein d'un stack [3].

Afin de répondre à ces exigences fonctionnelles les plaques bipolaires doivent :

- Être Légères ;
- Présenter une bonne résistance mécanique ;
- Présenter une bonne résistance à la corrosion ;
- Présenter une faible résistance de contact ;
- Présenter des bonnes conductivités électrique et thermique ;
- Être Economiquement rentable.

Avant la mise en service en stack les plaques bipolaires subissent plusieurs étapes d'élaboration. Ces étapes varient selon la nature du matériau constitutif, les procédés de revêtements utilisés et les traitements de surface appliqués.

2.1.2 Les différents types de plaques bipolaires

Les plaques bipolaires sont le sujet de plusieurs études pour l'amélioration de leur efficacité tout en assurant leurs principaux rôles : la bonne conductivité électrique et thermique, résistance à la corrosion, bonne hydrophobicité, imperméabilité aux gaz et la bonne performance mécanique[4]. Plusieurs matériaux ont été testés :

- Non métalliques : Graphite et Polymères composites.
- Métalliques : avec ou sans revêtement.

La Figure 2-1 regroupe les différents types des matériaux utilisés pour le développement des plaques bipolaires.

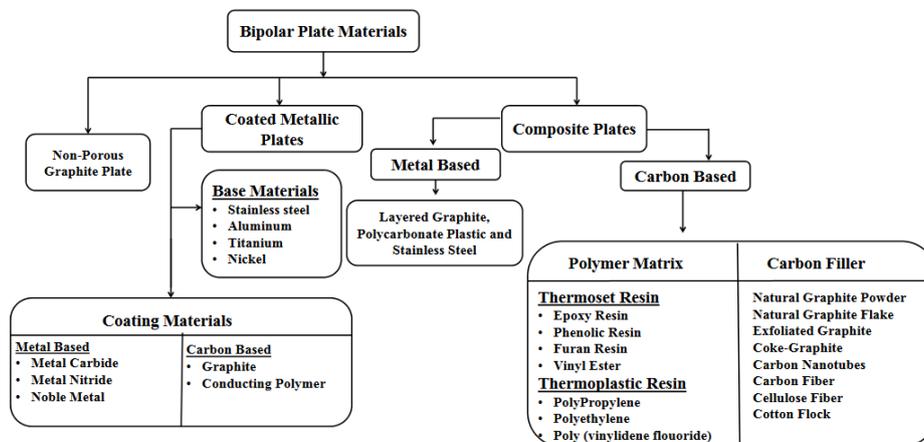


Figure 2-1 Types des matériaux utilisés dans le développement des plaques bipolaires [5].

La variabilité des matériaux constitutifs impacte énormément les propriétés fonctionnelles des plaques bipolaires, le Tableau 2.2 regroupe les avantages et les inconvénients des différentes familles des plaques bipolaires.

Types des plaques bipolaires	Non métalliques		Métalliques
	Graphite	Composites	
Avantages	Faible résistance de contact. Faible densité. Bonne résistance à la corrosion. Bonnes conductivités électrique et thermique.	Excellente résistance à la corrosion. Pas de procédés d'usinage. Faible résistance de contact.	Bon rapport coût efficacité. Simplicité du procédé d'usinage. Bonnes conductivités thermique et électrique.
Inconvénients	Faible résistance mécanique. Procédés de mise en forme long et coûteux	Faible conductivité électrique	Faible stabilité. Sensible à la corrosion.

Tableau 2.2 Comparaison des avantages et inconvénients des plaques bipolaires pour les PEMFC [6].

2.1.2.1 Les plaques bipolaires non métalliques

2.1.2.1.1 Les plaques bipolaires en graphite

Le graphite est l'une des formes cristallines du carbone. Grâce à ces propriétés, il a été choisi en premier comme matériau pour les plaques bipolaires [7]. Ces caractéristiques lui permettent en effet de répondre aux fonctions des plaques bipolaires : celui-ci possède de bonnes conductivités électrique et thermique, une bonne résistance à la corrosion et une faible densité [8]. Mais sa fragilité présente un grand handicap et rend difficile l'usinage des canaux d'alimentation en gaz et les ailettes de refroidissement. Par conséquent son coût de fabrication est élevé et le procédé est relativement long, ce qui est rédhibitoire pour une production de masse [9]. De plus, pour diminuer la perméabilité du graphite, une étape d'imprégnation par de la résine est souvent nécessaire pour bloquer les pores, induisant une augmentation supplémentaire du coût et du temps de fabrication empêchant davantage la production à grande échelle [3]. La forme cristalline du graphite est responsable de sa faible résistance à la flexion et sa propension à la rupture durant le procédés de mise en forme [10].

Afin de dépasser les limitations du graphite naturel, l'attention s'est tournée vers le graphite synthétique avec des propriétés optimisées grâce à un large éventail de possibilités. La variation de propriétés vient jouer sur la résistance et de conductivité électrique du matériau afin de le rendre à nouveau concurrentiel [11].

2.1.2.1.2 Les plaques bipolaires en composites carbones polymères

Ces composites polymères rassemblent les propriétés mécaniques de la phase polymère, et les conductivités électrique et thermique des charges carbonées [12]. La matrice polymère est renforcée par une proportion élevée de charges carbonées [13]. Les plaques bipolaires en composites polymères présentent des propriétés satisfaisantes en termes de perméabilité, du poids et du coût. Elles présentent également une faible résistance de contact et une excellente résistance à la corrosion [14]. Ces plaques bipolaires peuvent avoir des conductivités électrique et thermique faibles si les charges carbonées dépassent le seuil de percolation [4]. L'augmentation de cette teneur en charge ou l'assemblage de multiples types de charges comme les nanotubes en carbone, des particules de graphite et des fibres de carbone, améliore la conductivité suite à l'interconnexion des différents clusters de carbone [15].

L'atteinte d'un compromis entre la conductivité électrique et la résistance mécanique est essentielle pour que les composites carbone-polymère se matérialisent comme des plaques bipolaires alternatives [12]. En général la fraction de carbone varie entre 50% et 80% , ce qui détermine la conductivité électrique et la performance mécanique des plaques bipolaires [16].

Cependant l'excès de charge cause l'apparition des décohésions et des fissures dans le matériau, réduisant drastiquement la résistance mécanique qui est rédhibitoire pour l'industrie automobile [14]. Pour ce type de plaques bipolaires, la morphologie des charges carbonées ainsi que leurs concentrations sont les facteurs déterminants de leurs propriétés.

La matrice composite peut être thermoplastique ou thermodurcissable. cette variation implique des différences dans les procédés de mise en forme ainsi que les propriétés des matériaux [17]. Les différentes caractéristiques sont citées dans le Tableau 2.3.

Composites à matrices	Avantages	Inconvénients
Thermodurcissables	Adapté pour le fonctionnement à faible et haute température. Cyclage rapide Faible résistance de contact	Faible conductivité électrique
Thermoplastiques	Cyclage rapide Résistance de contact minimale	Faible conductivité électrique. Adapté strictement pour le fonctionnement à faible température.

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

Tableau 2.3 Comparaison entre les composites thermodurcissables et thermoplastiques pour application plaque bipolaire pour la pile à combustible [18], [19].

2.1.2.2 Les plaques bipolaires métalliques

Les matériaux métalliques représentent la plus large gamme des matériaux étudiés pour l'application plaques bipolaires [20]. Elles répondent au mieux aux exigences du marché. Les métaux ou alliages présentent en effet de nombreux avantages lorsqu'ils sont utilisés comme plaques bipolaires [21]: la faible perméabilité aux gaz ; la rentabilité avec un rapport résistance mécanique / densité intéressant, des procédés de fabrication rapides idéaux pour la production de masse, les bonnes conductivité électrique et thermique et la durabilité [7].

Différents métaux et alliages ont été envisagés pour la production des plaques bipolaires. Des métaux comme : le titane, le tantale, le niobium et le zirconium possèdent une résistance à la corrosion exceptionnelle mais leur coût important vu leur rareté, est un handicap pour ce type d'application [22].

Outre les métaux nobles, une gamme relativement large a été testée comme matériaux constitutifs des plaques bipolaires telles que les aciers inoxydables, l'aluminium, le cuivre et le nickel. Chacun de ces matériaux présentent des points forts et des points faibles. Mais le principal défaut des plaques bipolaires métalliques comparés aux plaques bipolaires en graphite reste leur résistance à la corrosion.

La corrosion représente une problématique majeure pour les piles à combustible fonctionnant avec des plaques bipolaires métalliques. Cette corrosion est à l'origine de la dégradation des performances de la pile pendant le fonctionnement et peut engendrer une réduction considérable de sa durée de vie [23]. Une fois exposée à l'environnement agressif de la PEMFC, les plaques bipolaires métalliques ont tendance à se dégrader et à relâcher des ions métalliques.

Ces ions métalliques sont toxiques pour différentes parties de la pile mais principalement pour la membrane et la couche catalytique. Cette contamination réduit le rendement global de la pile [24] :

- La couche d'oxyde formée suite à la corrosion réduit les performances de la pile en augmentant la résistance de contact entre les plaques bipolaires et les couches de diffusion.
- Suite à la corrosion, la surface des plaques est modifiée ce qui réduit la zone de contact avec les couches de diffusion [25].
- Une fois que les ions métalliques (principalement les ions ferreux) atteignent la membrane, la conductivité ionique chute et les ions Fe^{2+} interviennent dans le mécanisme Fenton de dégradation chimique de membrane. Selon les conditions cette dégradation peut aller jusqu'au percement de la membrane [26].

La partie suivante va décrire les matériaux les plus utilisés pour les plaques bipolaires métalliques dans les piles à combustible.

2.1.2.2.1 Les plaques bipolaires en cuivre

Le cuivre est parmi les matériaux qui présentent les plus hautes conductivités thermique ($400 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) et électrique ($5.9.10^7 \text{ S.m}^{-1}$) par rapport aux différents matériaux étudiés pour la conception des plaques bipolaires [27]. Il présente aussi une facilité de mise en œuvre, ce qui permet d'avoir des plaques d'épaisseur réduite. Mais il n'a pas une bonne résistance à la corrosion ce qui ne le rend pas très performant comme matériau constitutif pour les plaques bipolaires [5].

2.1.2.2.2 Les plaques bipolaires en aluminium

Pour la production des plaques bipolaires, le poids fait partie des considérations importantes, l'utilisation de l'aluminium comme matériau constitutif des plaques bipolaires permet de réduire le coût et le poids, l'usinage aussi devient plus facile [28].

L'aluminium possède également une conductivité électrique proche à celle du cuivre, il a une résistivité de l'ordre de $2.6 \Omega.\text{cm}$, une conductivité thermique de l'ordre de $56.5 \text{ W.cm}^{-1}\text{.K}^{-1}$ et une faible masse volumique 2.7g.cm^{-3} [29]. Mais le fait que l'aluminium soit passivable pose un problème la surface de la plaque se recouvre d'une couche d'alumine qui réduit la conductivité surfacique de la plaque et par conséquent réduit les performances de la cellule [6]. De plus, les films passifs formés sur les alliages d'aluminium sont très sensibles aux phénomènes de corrosion localisée en présence d'halogénure en solution.

2.1.2.2.3 Les plaques bipolaires en titane

Le titane est considéré comme un métal avec une bonne résistance à la corrosion. Il présente des conductivités thermique et électrique élevées (d'ordre respectives $40 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ et $2.3.10^6 \text{ S.m}^{-1}$) et il présente également une résistance de contact semblable à celle du graphite [30].

Le titane connaît cependant deux obstacles pour son utilisation comme plaque bipolaire : son coût élevé comparé à celui de l'acier et son caractère passivable préjudiciable aux performances des piles, en notant que cette couche d'oxyde ne cesse de croître une fois exposée à l'environnement corrosif de la pile [7].

La mise en forme des plaques bipolaires en titane a fait le sujet de différents travaux. Mahabunphachai *et al.*, Vahid Modanloo *et al.* [31] et Jin *et al.* [32], ont souligné que le titane a une faible ductilité due à sa structure cristallographique.

Toutefois, la problématique du film passif à la surface du titane, sa structure peut également être modifiée en ajoutant au titane des éléments d'alliages capables de former une couche d'oxyde à la fois conductrice et chimiquement stable. L'équipe d'Auckland *et al.* [33] a élaboré des alliages de titane et de tantale (3%) ou de niobium (3%), et les résultats montrent que la résistance interfaciale de contact est inférieure à celle du matériau massif tout en gardant le matériau conducteur et stable chimiquement.

2.1.2.2.4 Les plaques bipolaires en acier inoxydable

Les aciers inoxydables représentent une famille d'alliage métallique composée essentiellement de fer auquel s'ajoute principalement du chrome, du nickel et du molybdène. La teneur en chrome au sein de la matrice métallique confie à l'acier son caractère d'inoxidable avec la production de couche d'oxyde de chrome jouant le rôle de barrière contre la corrosion. Les éléments molybdène et Nickel renforcent respectivement la résistance à la corrosion localisée et la rigidité du matériau [34].

En tant que matériau constitutif de plaques bipolaires, les aciers inoxydables sont très appréciés pour leur facilité de mise en œuvre, leur disponibilité commerciale, faible coût et leur résistance à la compression, ils présentent également des conductivités électrique et thermique respectables [7]. Ils présentent également une bonne résistance à la corrosion et une bonne soudabilité [35]. Mais comme l'ensemble des métaux et des alliages passivables, les aciers inoxydables doivent leur résistance à la corrosion au film passif qui se forme en surface. Cependant les conditions de fonctionnement de la PEMFC sont défavorables à la stabilité du film, provoquant localement la dissolution de l'alliage [7].

Plusieurs travaux de recherche ont étudié le comportement des plaques bipolaires en aciers inoxydables, dans des environnements simulant le milieu pile. Les travaux de Wang *et al.* [31] ont permis de classer les différents aciers inoxydables selon leur résistance de contact interfaciale ICR (Interfacial contact resistance) de 100 à 200 ($m\Omega cm^2$) comme suit : SS444 > SS436 > SS441 > SS434 > SS316L > SS446. Les travaux de Yang *et al.* [36] ont étudié le comportement de l'acier inoxydable 316L dans un environnement qui simule le milieu pile en augmentant la concentration de l'acide sulfurique H_2SO_4 . Les résultats ont montré que l'augmentation de la concentration de H_2SO_4 augmente la densité du courant de corrosion et diminue la résistance de contact. La problématique de la dépendance de la résistance à la corrosion des plaques bipolaires en aciers inoxydables en fonction des paramètres : pH, température et concentration en chlorure a aussi été abordée dans différentes publications. Laedre *et al.* [37] montrent que la baisse des valeurs de pH provoque une légère augmentation du courant de passivation, cet effet est observable pour des valeurs de pH entre 1 et 5. La valeur pH 1 représente une valeur seuil en-dessous de laquelle, le matériau perd sa couche passive et la densité de courant augmente rapidement. Quant à la concentration en chlorure une valeur critique a été communiquée par les auteurs de cette publication, elle est de l'ordre de 100 ppm. Exposée à des concentrations supérieures à cette valeur l'acier subit de la corrosion généralisée.

Les travaux de André *et al.* [38] ont souligné la différence de comportement des aciers passifs exposés à des conditions cathodiques et anodiques. Les plaques bipolaires exposées à des conditions de fonctionnement cathodiques subissent une dissolution métallique plus importante que celle mesurée dans des conditions anodiques. Il peut y avoir rupture du film passif sans repassivation. Les travaux de Mele *et al.* [39] basés sur des mesures potentiodynamiques et des analyses post mortem des surfaces des plaques bipolaires, mettent en évidence la sensibilité de l'acier 304 à la piqûration et à

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

la corrosion caverneuse en condition du fonctionnement. Leurs résultats montrent la sensibilité préférentielle à la corrosion de certaines zones de la plaque par rapport à d'autre. La corrosion par crevasse touche principalement la zone du contact du joint avec la couche de diffusion alors que la corrosion par piqûration touche la totalité de la plaque. Leurs travaux confirment les résultats de André *et al.*[40], la partie cathodique de la plaque est plus sévèrement corrodée. Ils estiment que la présence de dioxygène du côté cathodique intervient comme un facteur d'accélération de la corrosion localisée. La particularité de ces travaux réside dans l'étude de l'influence de la présence de chlorures, de fluorures séparément et de manière couplée. Les résultats montrent que si les chlorures sont accompagnés de fluorures, le potentiel de piqûre est plus bas alors que dans le cas de corrosion caverneuse, seule l'augmentation de la concentration en chlorures impacte les valeurs du potentiel.

Les résultats issus des différents travaux sur les plaques bipolaires en aciers inoxydables soulignent la nécessité de l'application d'une mince couche de revêtement protecteur et conducteur sur le substrat en acier inoxydable afin de répondre aux exigences du cahier de charge mis en place par la DOE en termes de résistance à la corrosion et la résistance de contact interfaciale. Le Tableau 2.4 est une comparaison entre les caractéristiques des plaques bipolaires métalliques listées dans les paragraphes précédents et les plaques bipolaires en graphite [8], [41].

Matériaux	Graphite	Cuivre	Aluminium	Titane	Acier inoxydable
Conductivité électrique (Scm^{-1})	100-660	560000	376700	1500	10000
Conductivité thermique ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	N/A	401	205	17	16
Exposition à la corrosion	Faible	Exposé	Exposé	Exposé	Exposé
Densité (gcm^{-3})	1.8-2	8.9	2.7	4.54	8
Épaisseur (mm)	3-6	1-2	1-2	1-2	1-2
Perméabilité	Faible	Négligeable	Négligeable	Négligeable	Négligeable
Coût (\$/KW)	0.5-1	3.2	2	4.5	0.15

Tableau 2.4 Comparaison des différentes propriétés des matériaux constitutifs pour les plaques bipolaires [8], [41].

Les plaques bipolaires métalliques tels que l'aluminium, le titane, le nickel et les autres matériaux passivables utilisées comme matériaux constitutifs pour les plaques bipolaires présentent une résistance respectable à la corrosion. Cependant, d'une part la couche passive qui se forme à la surface augmente drastiquement la résistance de contact interfaciale avec les couches de diffusion de gaz. D'autre part, lors du processus de corrosion des ions métalliques, notamment ferreux [4] sont relargués et catalysent le mécanisme de dégradation de la membrane comme cela est décrit par ailleurs dans cette thèse.

Pour conclure, aucun des différents matériaux mentionnés dans le Tableau 2.4, ne répond à toutes les exigences du cahier des charges de la DOE. Chaque matériau

présente des propriétés particulières avec certains défauts. La solution pour avoir des plaques bipolaires performantes et rentables est d'ajouter des revêtements sur des substrats en acier inoxydable. Ces revêtements doivent à la fois être adhérents avec le substrat, résistants à la corrosion, avoir une bonne conductivité électrique et une faible résistance de contact, faciles à usiner et peu coûteux [42].

2.1.3 Les procédés de revêtements pour les plaques bipolaires

L'utilisation de revêtements conducteurs et résistants à la corrosion est une technique envisagée comme solution face à la sensibilité des plaques bipolaires métalliques vis-à-vis de l'environnement agressif de la PEMFC. Dans le cadre de notre étude, le substrat pour les différentes plaques bipolaires est l'acier inoxydable 316L avec différents revêtements : Or, Céramiques, Carbure de Titane et Nitrure de Titane. Les revêtements étudiés ont été réalisés par électrodéposition ou par voie physique en phase vapeur.

La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique des revêtements sont fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du revêtement.

2.1.3.1 Revêtement par voie physique en phase vapeur

Le dépôt par voie physique en phase vapeur ou PVD (Physical Vapor Deposition) est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou des molécules d'un matériau à déposer, qui se condensent sur le substrat à recouvrir. Le dépôt PVD est le résultat de la production d'un flux de vapeur dans le vide à partir d'un matériau solide appelé cible, par des voies physiques (décharge en arc, pulvérisation, transfert de chaleur par laser ou faisceau d'électrons, etc...).

Il existe une grande variété de techniques PVD, notamment l'évaporation thermique, l'évaporation par faisceau d'électrons, le dépôt par pulvérisation cathodique dans un plasma, le dépôt par pulvérisation réactive et le dépôt par arc cathodique. Chaque technique de dépôt présente des avantages et des limites. Par rapport à d'autres procédés, les revêtements PVD sont reconnus par leurs respect de l'environnement à travers la réduction des déchets dangereux par rapport aux procédés de galvanoplastie et de CVD (Chemical Vapor Deposition). La technique PVD a la caractéristique de générer une surface de substrat plus lisse, par rapport à la surface de substrat rugueuse générée par d'autres processus de revêtement. Les revêtements sont caractérisés par une croissance colonnaire, ce qui leur confère une microstructure homogène et flexible. Ils présentent une bonne dureté, une grande résistance aux chocs et une excellente résistance aux rayures, ce qui les rend attrayants comme revêtements durables. Cependant, ils peuvent souffrir d'une mauvaise adhérence avec le substrat relatif au choix de la plage de température. Le bon choix de la plage de température est indispensable pour éviter les tensions interfaciales résultantes de la différence des propriétés thermiques entre le substrat et le revêtement. Ils sont également limités par la taille du composant, le taux de dépôt, les coûts de maintenance. En conclusion,

toutes les méthodes de dépôt ont la tâche difficile de contrôler la croissance des grains et le processus de diffusion tout en maîtrisant la nanostructure désirée, et ce sur de grandes surfaces [43].

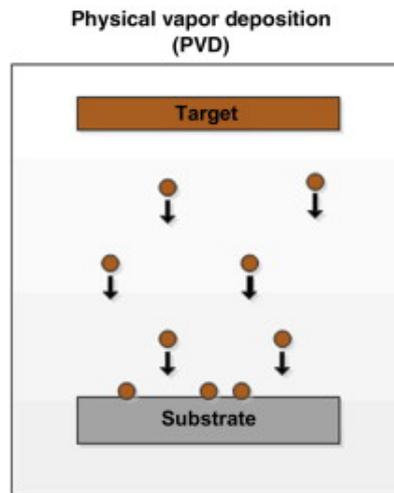


Figure 2-2 Principe de base du procédé PVD.

Différents mécanismes physiques permettant de générer les espèces constituantes du dépôt [44]. Deux principales techniques se distinguent : par évaporation et par pulvérisation cathodique.

2.1.3.1.1 Dépôt sous vide par évaporation

Le réacteur utilisé dans le processus d'évaporation nécessite une pression sous vide élevée, ce qui se traduit généralement par une énergie atomique faible et une moindre adsorption des gaz dans le dépôt de revêtement. Les vitesses de dépôt sont de l'ordre de 0,01 à 2 $\mu\text{m}/\text{min}$. Par le moyen d'arcs électriques générés entre une électrode auxiliaire (trigger) et la cible (substrat), le métal qui représente la source s'évapore sous basse pression. Les atomes ainsi arrachés sont ionisés puis accélérés grâce au champ électrique existant entre les parois du réacteur et le substrat pour finalement s'accumuler à sa surface. Ce type de procédés offre un revêtement homogène en épaisseur même pour des échantillons de formes complexes [45]. Les principales techniques de dépôt se différencient par le mode d'évaporation de la cible : chauffage, bombardement électronique, faisceau laser et arc électrique. Ce processus d'évaporation est généralement utilisé pour les revêtements épais et les revêtements ayant des exigences morphologiques de surface plus faibles. Dans ce contexte, le processus de pulvérisation cathodique apparaît comme une alternative pour les applications qui exigent une grande qualité au niveau des surfaces où la rugosité et la taille des grains sont plus importantes que les taux de dépôt [46].

2.1.3.1.2 Dépôt par pulvérisation cathodique

Ce type de traitement consiste à pulvériser le matériau de la cible polarisé cathodiquement vers un substrat polarisé anodiquement. Les atomes de la cible sont éjectés par le moyen d'un gaz inerte ionisé. Le champ électrique résultant entre les deux

électrodes permet l'ionisation du gaz introduit (Argon le plus souvent, le cas de la figure) sous une pression dans l'enceinte comprise entre 1 et 100 Pa. Dans la phase plasma, les électrons présents sont attirés par la cible et les atomes pulvérisés se déposent sur le substrat. Ce type de procédés présentent des faibles vitesses de dépôt qui varient entre 0,005 et 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$. La pulvérisation cathodique par un gaz réactif est souvent utilisée pour les dépôts de composé tels que les nitrures, les carbures, les oxydes et les sulfures [45]. Il existe plusieurs types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence [9].

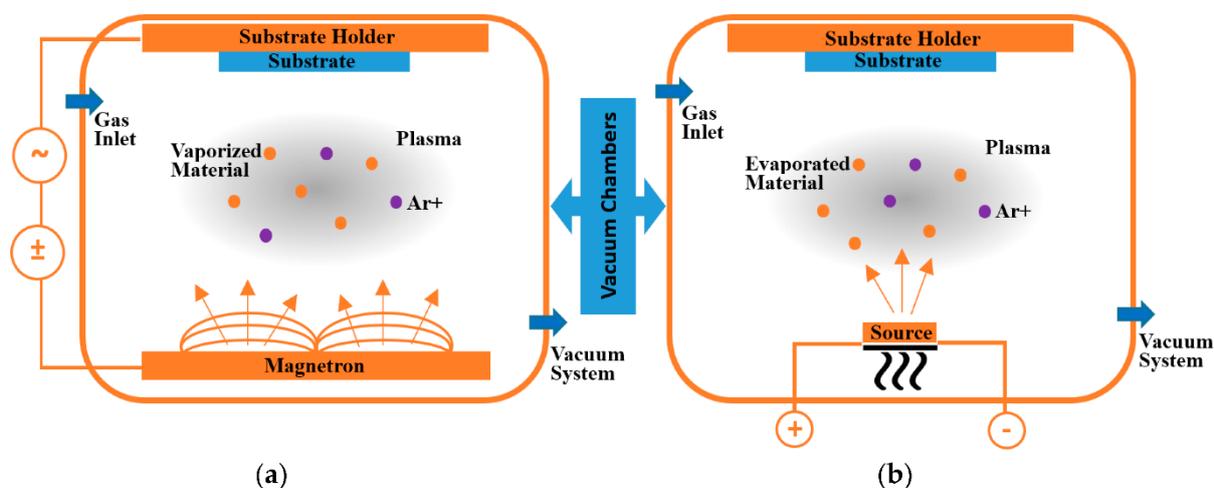


Figure 2-3 Représentation schématique de deux types de procédés de revêtement conventionnels: (a) Dépôts par pulvérisation cathodique et (b) Dépôts par évaporation [47].

2.1.3.2 Revêtement par électrodéposition

La deuxième technique de revêtement est l'électrodéposition, elle consiste à revêtir un substrat par réduction électrochimique des ions métalliques présents en solution. La réaction électrochimique conduisant à la formation d'un revêtement métallique est divisée en plusieurs étapes, premièrement le déplacement de l'espèce en solution jusqu'au niveau de la couche de diffusion, deuxièmement les ions métalliques sont adsorbés à la surface du substrat et enfin l'électrocristallisation du revêtement a lieu, elle comprend les phénomènes de nucléation et de croissance électrolytique [48].

2.1.3.3 La préparation du substrat

Quel que soit le procédé d'élaboration du dépôt, la préparation de la surface du substrat est une étape primordiale pour la bonne adhérence du revêtement. Les propriétés physiques de ce dernier sont énormément affectées par la nature du substrat et son état de surface. Ceci fragilise le revêtement une fois exposé à des variations des différents paramètres comme la température, l'état de surface, la polarisation du substrat et la pression du gaz réactif. Par ailleurs, la présence des impuretés ou de morphologie non uniforme peuvent causer des problèmes d'adhérence et provoquer l'activation de surface. La préparation du substrat se fait sur plusieurs étapes : le

polissage suivi du dégraissage chimique et du décapage ionique. Cette préparation sert à améliorer l'adhérence du revêtement sur le substrat, minimiser les imperfections et éliminer les impuretés présentes rendant la surface propice à la croissance d'un dépôt de bonne qualité [49].

2.1.4 Les différents revêtements pour les plaques bipolaires métalliques

Deux types de revêtements sont utilisés pour les plaques bipolaires, les métalliques et les non métalliques. Les revêtements non métalliques sont à base de graphite, de polymères conducteurs, de monopolymères autoassociatifs ou des carbures ou nitrures métalliques alors que les revêtements métalliques sont principalement des métaux nobles comme la platine, l'or ou l'argent [4].

2.1.4.1 Revêtement de Nitrure de Titane TiN

Les revêtements de nitrure de titane ont été sélectionnés grâce leur bonne tenue à la corrosion et en température. Ce sont des céramiques avec une conductivité électrique suffisante pour ce type d'application [50].

Les travaux de Li *et al.* [51] ont souligné que l'utilisation d'un revêtement TiN sur un substrat en acier inoxydable 316L a permis de réduire la densité du courant de corrosion et la densité du courant passif et que la comparaison avec la courbe de polarisation de l'acier 316L non revêtu montre que le potentiel de corrosion du 316L revêtu en TiN est décalé à des valeurs plus nobles. Malgré sa réponse électrochimique respectable, les travaux de Cho *et al.* [52] ont indiqué la mauvaise tenue du revêtement au cours du temps et des observations au microscope électronique à balayage, ont mis en évidence la délamination de plusieurs zones suite à des fonctionnements pendant 240 heures dans des conditions cathodiques et 1000 heures dans des conditions anodiques. Selon Li *et al.* [51], la délamination est due à la présence des défauts intrinsèques au revêtement comme des pores. Ces défauts sont à l'origine de la détérioration précoce du revêtement pendant le fonctionnement. De plus, les travaux de Wong et Northwood [53] ont indiqué qu'il se produit de la corrosion par piqûration à la surface des plaques bipolaires ainsi revêtues. Les travaux de Jeon *et al.* [54] ont précisé que le changement de certains paramètres pendant le procédé de revêtement tels que la pression en azote, impacte la qualité du revêtement, plus la porosité est faible plus le revêtement est résistant à la corrosion. Les solutions proposées contre le problème des défauts dans le revêtement concerne le changement du type du procédé de revêtement, en passant du revêtement par dépôt physique en phase vapeur à un revêtement électrodéposé ou par l'adoption d'un revêtement en multicouches principalement en CrN/TiN sur un substrat en acier 316L [24].

2.1.4.2 Revêtement de Carbure de Titane TiC

Le carbure de titane, TiC est bien connu comme matériau réfractaire possédant un faible nombre atomique, une grande dureté, une bonne résistance à l'usure et un

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

faible coefficient de friction [50]. La dureté élevée est expliquée par le caractère covalent et les bonnes conductivités électrique et thermique sont liées au caractère métallique. Compte tenu de ses propriétés, il a été utilisé comme revêtement des plaques bipolaires, le revêtement peut être élaboré par dépôt physique à basse et moyenne température (PVD) ou par la technique de dépôt chimique (CVD) à moyenne et haute température [55].

Les travaux de Ren et Zeng [56] ont préparé du carbure de titane compact comme revêtement pour les plaques bipolaires en acier inoxydable de type 304. Les auteurs de cette étude ont constaté que la présence du revêtement TiC augmente le potentiel de corrosion et diminue considérablement la densité de courant de corrosion. Pour l'acier revêtu de TiC, aucune dégradation n'a été signalé après une exposition de 30 jours dans un environnement simulant le milieu pile.

Les travaux de Hee Yeol Lee *et al.* [57], ont étudié le comportement du revêtement TiC sur l'acier 316L. La couche de titane présente dans le revêtement TiC permet d'améliorer la résistance à la corrosion de la plaque en renforçant l'adhérence entre le revêtement et le substrat et en évitant l'existence des pores ou des imperfections dans le revêtement exposant le substrat à la corrosion. Les mesures d'impédance et de la résistance de contact interfaciale montrent que les caractéristiques du TiC sont satisfaisantes pour l'application pile à combustible.

2.1.4.3 Revêtement en or

Les revêtements nobles comme la platine ou l'or ont été proposés pour résoudre les problèmes de passivation et de corrosion qui affectaient les plaques bipolaires métalliques.

Parmi ces matériaux l'or présente une conductivité électrique élevée et une excellente résistance à la corrosion [58]. Cette résistance est liée à son immunité pour une large gamme de pH. Plusieurs travaux de recherche ont étudié les plaques bipolaires métalliques avec un revêtement or sur différents substrats : titane, aluminium ou acier inoxydable.

Les travaux de Jung *et al.* [59], ont étudié les performances des cellules de PEMFC fonctionnant avec des plaques bipolaires en titane revêtues or. Les résultats de ces travaux ont montré que les performances de la pile ont été améliorées suite à la réduction de la résistance de contact interfaciale entre l'électrode et la plaque bipolaire. La couche d'or qui couvre la plaque a inhibé la formation du film passif. Des tests de cyclage aussi ont été menés et le revêtement a confirmé sa stabilité pendant le fonctionnement de la pile. Mais les travaux ont aussi souligné que les performances de la plaque dépendent de l'épaisseur du revêtement, si celle-ci est inférieure à 1 μm le revêtement se détériore durant le fonctionnement et des espèces comme des oxydes de titane sont détectés en surface. Cette détérioration fait augmenter la résistance de contact interfaciale.

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

Les travaux Hentall [30] *et al.* et Woodman *et al.* [60] ont étudié des plaques bipolaires en aluminium revêtu en or. Leurs travaux ont conclu que les piles à combustibles équipées de plaques bipolaires en aluminium revêtu en or présentaient des performances comparables aux piles équipées avec des plaques bipolaires en graphite. Les travaux de Kumar *et al.* [61], ont étudié avec des essais *ex-situ* le comportement des plaques en acier inoxydable 316L revêtues or avec une épaisseur de 10 nm. Ils ont effectué des essais de corrosion dans des conditions anodiques et cathodiques, des mesures de résistance de contact interfaciale et des essais mécaniques pour confirmer l'adéquation de ce type de revêtement avec l'application automobile. Leurs travaux ont conclu que le revêtement Au(10 nm)/316L, présente un excellent potentiel pour cette application. Les densités de courant de corrosion étaient inférieures à $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 0,8 V/NHE dans les mesures potentiostatiques de 24 heures pour un essai simulant des conditions cathodiques. Quant aux conditions anodiques, la plaque revêtue ne présentait aucun pic actif. De plus, le matériau présentait de faibles densités de courant : inférieures à $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les potentiels élevés dans des conditions anodiques, et jusqu'à $60 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les conditions cathodiques. Les travaux ont conclu que les plaques bipolaires en acier 316 revêtues en or (Au(10 nm)/316L) présentent un excellent potentiel pour l'application automobile. L'épaisseur et la nature du revêtement constituent un compromis entre la performance et le coût qui représente un facteur déterminant à la commercialisation de ces plaques.

2.1.4.4 Revêtement en céramique MAX PHASE

Les Phases Max sont des céramiques nanolamellaires qui ont l'avantage de regrouper à la fois certaines propriétés des céramiques et certaines propriétés des métaux. Le nom Max provient de la composition chimique de ces matériaux :

$\text{M}_{n+1}\text{A}\text{X}_n$; où M est un métal de transition comme le titane, A peut-être l'aluminium, silicium ou étain et X est soit le carbone soit l'azote. Les phases MAX sont de très bons conducteurs de la chaleur, de l'ordre de $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Dans le cas du Ti_3SiC_2 qui est un conducteur thermique comparable au titane métallique, cette valeur est de l'ordre $31 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les phases Max sont également des bons conducteurs électriques, le Ti_3SiC_2 a une conductivité électrique de valeur $4,5\cdot 10^6 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ des valeurs plus importantes comparé au titane et carbure de titane [62].

Le Ti_3SiC_2 présente d'excellente résistance à l'oxydation même pour des températures de l'ordre de 1400°C . L'équipe de Travaglini *et al.* [63] ont mené une étude de perte de masse de l'échantillon de Ti_3SiC_2 exposée à un environnement extrêmement acide pour une durée de 6 mois, à la fin de l'étude aucune perte de masse n'a été signalée.

Les phases Max ont un faible taux d'usure, des bonnes propriétés mécaniques. Ces céramiques ont également une grande usinabilité grâce à leur microstructure. Contrairement aux céramiques classiques, l'usinage des céramiques Max phase ne nécessite pas une déformation plastique du matériau mais simplement la rupture de particules microscopiques en formes de feuilles.

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

Pour ces différentes caractéristiques, les céramiques Max phase se présentent depuis une dizaine d'années comme un revêtement avantageux pour les plaques bipolaires des piles à combustible grâce à leur faible coût par rapport au revêtement or.

Différents revêtements à base de phase Max ont été développés. Les Figure 2-4 et Figure 2-5 montrent deux types de revêtements Max Phase effectués par dépôt physique en phase vapeur: un revêtement Ti_3AlC_2 sur un substrat en acier inoxydable 304 [65] et un revêtement Ti_3SiC_2 sur un substrat en acier inoxydable 316L [66].

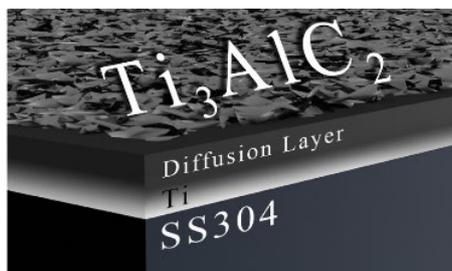


Figure 2-4 Le Revêtement Max Phase Ti_3AlC_2 [65].



Figure 2-5 Plaque bipolaire en acier inoxydable 316L revêtue céramique Max Phase [66].

Pour conclure, l'efficacité des revêtements est liée principalement au choix du matériau, son élaboration et la préparation du substrat avant dépôt, pour un milieu corrosif tel que le milieu pile, l'existence du moindre défaut peut déclencher des mécanismes de dégradation qui réduisent significativement les performances de la plaque [10]. Le Tableau 2.5 regroupe les conclusions de la documentation des données liées aux différents matériaux cités dans la partie bibliographique du présent chapitre.

Matériaux constitutifs des plaques bipolaires	Revêtement	Electrolyte	Densité de Courant de Corrosion (μAcm^{-2})	Résultats des mesures Potentiostatiques	Résistance de contact interfaciale à 20 kgcm ² (m Ω cm ²)	Réf.
316LSS	-	[H ₂ SO ₄] =0.5M T° =70°C Barbotage O ₂	9.1	0.7 μAcm^{-2} à 0.1 V	-	[67]
	-	[H ₂ SO ₄] =0.5M T° =70°C Barbotage H ₂	2.4	5 μAcm^{-2} à 0.6 V	-	

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

316LSS	TiN (PVD)	[H ₂ SO ₄] =0.5M T° =70°C Barbotage H ₂	1.02	-40 μAcm ⁻² à -0.1 V	-	[68]
316L SS	-	[H ₂ SO ₄] =0.5M T° =70°C Barbotage H ₂	40.3 5.46	-10 μAcm ⁻² à -0.1 V	-	[68]
316LSS	-	pH =3/ H ₂ SO ₄ [F ⁻] =2 ppm T° =25°C Barbotage air	8	-	90	[69]
316LSS	Couche intermédiaire d'or avec un revêtement PPY(Composite)	[H ₂ SO ₄] =0.5M T° =70°C	5.46	-20μAcm ⁻² à - 0.1V 7μAcm ⁻² à 0.6V	-	[70]
310SS	-	[SO ₄ ²⁻] =0.05M [F ⁻] =2 ppm T° =70°C Barbotage H ₂	~1	-0.8 μAcm ⁻² à 0.6 V	550 après la polarisation à 0.6V	[71]
310SS	TiN (EPD)	[SO ₄ ²⁻] =0.05M [F ⁻] =2 ppm T° =70°C Barbotage H ₂	0.5	-0.2 μAcm ⁻² à 0.6 V	10 après la polarisation à 0.6V	[71]
304SS	-	10%Vol H ₂ SO ₄ T° =80°C Sous agitation permanente	19.9	-0.2 μAcm ⁻² à 0.6 V	10 après la polarisation à 0.6V	[72]
304SS	TiN	10%Vol H ₂ SO ₄ T° =80°C Sous agitation permanente	4.04	-	-	[72]
304SS	-	[H ₂ SO ₄] =1M T° =25°C Barbotage H ₂	8.3	-	-	[56]

304SS	TiC	[H ₂ SO ₄] =1M T° =25°C Barbotage H ₂	0.034	Steady state à 3.7 μAcm ⁻² après 4 heures	-	[56]
304SS	Ti ₃ AlC ₂	[F ⁻] = 2 ppm T° =70°C PH ₃ Barbotage H ₂	0.44		3.725	[73]

Tableau 2.5 Données sur la corrosion des plaques bipolaires métalliques fournis par la littérature [24].

La plupart des matériaux mentionnés dans le Tableau 2.5 ne répondent pas en totalité aux objectifs du DOE. En plus, les valeurs des différentes caractéristiques telles que la densité du courant de corrosion et la résistance de contact interfaciale sont fonction de paramètres variables comme : les concentrations en chlorures, fluorures, sulfates, le pH et la température. A cette variabilité, s'ajoute la morphologie de la surface et la composition du matériau constitutif des plaques.

Les différents travaux de recherche discutant la corrosion des plaques bipolaires tentent de s'approcher de la réalité des conditions de fonctionnement dans les piles à combustible mais un paramètre majeur est souvent négligé qui est la durabilité.

Par conséquent, si un matériau répond aux exigences du DOE selon les auteurs pendant les durées de leurs essais, ces données ne sont pas forcément stables au cours du temps. Dans cette dynamique, c'est l'approche adoptée pour l'étude les performances des plaques bipolaires qui doit être considérée. Face à cette problématique un couplage entre les mesures expérimentales et la modélisation numérique représente une approche prometteuse pour l'étude des performances et de la durabilité des piles à combustible.

2.1.5 La corrosion des plaques bipolaires métalliques

Les plaques bipolaires sont exposées à différents types de corrosion face à un milieu pile très agressive avec la variation des conditions d'humidité et de température, le pH faible, la présence des ions fluorures ainsi que les fortes contraintes mécaniques assurant le maintien de l'ensemble des composants de la pile à combustible. A ces contraintes chimiques et mécaniques s'ajoutent aussi les procédés de soudage et les défauts sur les revêtements qui sont des sources de défauts et de contraintes supplémentaires fragilisant davantage la plaque et réduisant sa résistance à la corrosion. Plusieurs types de corrosion peuvent avoir lieu dans le milieu pile [23].

2.1.5.1 La corrosion généralisée

Ce type de corrosion n'est pas considéré comme un des types les plus grave touchant les matériaux métalliques, cette corrosion uniforme (Figure 2-6) est une perte du matériau répartie sur l'ensemble de la surface exposée à l'environnement corrosif. La dissolution surfacique du matériau est traduite par une réduction de l'épaisseur du matériau, la gravité de ce type de corrosion pour les plaques bipolaires réside dans la

contamination du cœur de la pile avec les cations métalliques issus de la dissolution du matériau. Elle est donc, a priori, facile à prévoir et à quantifier au stade de la conception des pièces métalliques. Elle est généralement décrite par les équations 2-1 et 2-2:



Où n représente la valence de l'ion le plus stable dans les conditions considérées. Une réaction cathodique consommatrice d'électrons a lieu dans le même temps :

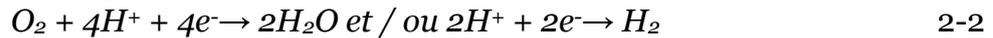


Figure 2-6 Cas de corrosion généralisée.

La Figure 2-6 est une illustration simplifiée de la corrosion généralisée car dans la réalité cette corrosion n'est jamais uniforme. En effet, il existe toujours une hétérogénéité de la surface métallique liée non seulement à la microstructure du métal (joints de grains, inclusions, orientation des grains) mais aussi à la formation de produits de corrosion solides [74]. Cette hétérogénéité surfacique implique une modification de la réactivité du métal et des processus de transport, affectant autant les réactions anodiques que cathodiques. Un processus de corrosion généralisée se traduit donc systématiquement par une différenciation de la surface en zones cathodique et anodique de dimensions variables. Il en résulte une vitesse de corrosion non uniforme et surtout variable au cours du temps [75].

2.1.5.2 Corrosion galvanique

La corrosion galvanique se produit dans le cas de contact entre deux métaux en présence d'un milieu agressif : comme le montre la Figure 2-7 le métal le moins noble (gris sombre) se corrode au profit de l'autre (gris clair).



Figure 2-7 Cas de corrosion galvanique [45].

Dans certains cas les plaques bipolaires métalliques revêtues or, platine ou chrome... sur un substrat en acier se trouvent exposées à la corrosion sous dépôts il s'agit d'une variante de la corrosion galvanique [76]. La Figure 2-8 montre deux cas de corrosion galvanique qui se distinguent selon la nature du substrat et du revêtement :

Pour le cas (A), le substrat est de nature moins noble par rapport au revêtement, il a un comportement anodique et il subit une dissolution métallique, alors que dans le deuxième cas (B) la situation s'inverse, le revêtement étant de nature moins noble que le substrat, se comporte comme anode mais comme la surface du revêtement est plus importante que celle du défaut l'effet du couplage galvanique est limité [74]

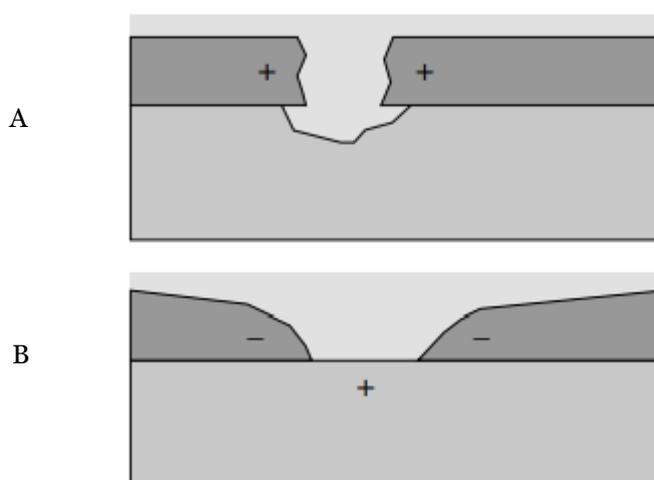


Figure 2-8 Deux cas de corrosion galvanique A et B pour des matériaux revêtus.

2.1.5.3 La corrosion par piqûration

La corrosion par piqûres est forme de corrosion localisée (Figure 2-9). Elle désigne une « corrosion se concentrant préférentiellement sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif ».

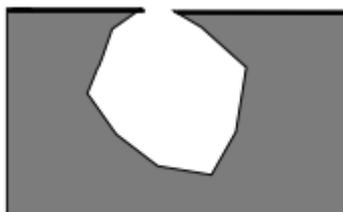


Figure 2-9 Cas de corrosion par piqûration [45].

La corrosion par piqûration est une attaque localisée généralement associée à la rupture locale du film passif [77]. Si une partie du film passif est endommagée, un couplage galvanique entre la petite zone de la piqûre et le reste de la surface couverte du film passif se produit. Ce couplage accélère davantage la corrosion et permet à la piqûre de se propager. Dans certaines conditions ce processus peut se poursuivre jusqu'à la perforation du matériau [78].

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

Ce processus de corrosion par piqûration est souvent décrit en deux étapes : l'amorçage qui a lieu pendant la rupture locale du film passif et la deuxième étape est la propagation [79] :

Différents mécanismes décrivent l'étape de l'amorçage :

- La pénétration : des agents corrosifs (les ions chlorures et fluorures) présents dans l'électrolyte migrent à travers la couche passive jusqu'à l'interface oxyde métal. Ce processus est souvent engagé dans le cas où le film passif est extrêmement désordonné et en présence d'un champ électrique élevé.
- La rupture du film passif : elle se déclenche suite à l'existence de fissures dans le film d'origine mécanique généralement. Ces fissures donnent l'accès à des anions agressifs comme les halogénures à la surface du métal.
- L'adsorption : ce mécanisme commence avec la formation de complexes en surface qui sont rapidement transférés dans le milieu. Ce processus cause l'amincissement local du film passif jusqu'à sa destruction totale pour former une piqûre [45].

La propagation intervient après la nucléation de la piqure. A ce stade la densité locale de courant augmente pour atteindre des valeurs de l'ordre de plusieurs dizaines d'A.cm⁻². Ces valeurs de densités de courant sont corrélées à l'accumulation d'halogénures et de produits de corrosion qui conduisent à une augmentation de la dissolution de la couche d'oxyde. Dans ces conditions l'étape de repassivation ne peut pas avoir lieu.

2.1.5.4 Corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion est lié à la microstructure du matériau constitutif de la plaque, il s'agit d'une attaque sélective se produisant aux niveaux des joints de grain. La Figure 2-10 est une illustration de la corrosion intergranulaire [45]. Les aciers inoxydables austénitiques sont particulièrement sensibles à la corrosion intergranulaire. Le procédé de soudage que subit les plaques bipolaires les expose à des températures importantes. Une fois exposée à des températures entre 538 à 927 °C, des carbures de chrome Cr₂₃C₆ précipitent aux niveaux des joints de grains. Au-dessous de 538 °C, le carbone reste relativement stable et au-dessus de 927 °C, les carbures de chrome deviennent solubles [80]. Cette précipitation des carbures de chrome provoque un appauvrissement en chrome au niveau de la zone adjacente au joint de grain ce qui réduit la capacité de cette zone à former des films passifs protecteurs contre la corrosion. La corrosion intergranulaire a lieu principalement dans la zone affectée thermiquement située de chaque côté de la soudure, parallèlement à son axe, la propagation et la largeur des régions de la corrosion intergranulaire dépendent de la conductivité thermique du matériau et de sa durée d'exposition à la plage de température critique [67].

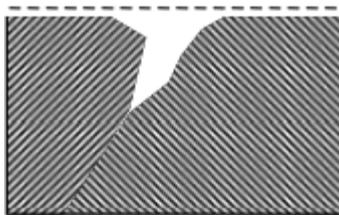


Figure 2-10 Corrosion intergranulaire [45].

Pour conclure le type et la gravité de la corrosion des plaques bipolaires sont dépendants de plusieurs paramètres, ces paramètres peuvent être regroupés en différentes catégories :

- Les paramètres liés au milieu pile : comme la composition, le pH, la température, la pression, le mode de fonctionnement, stœchiométrie des gaz, la contrainte mécanique...
- Les paramètres liés aux matériaux constitutifs de la plaque : nature et composition, présence de défauts ou de impuretés, les procédés de soudage et de revêtements...
- Les paramètres liés à l'interface entre les plaques et le milieu : le potentiel, la cinétique des réactions mis en jeu...
- Les paramètres liés à la géométrie de la plaque.

2.2 Etude paramétrique de la corrosion de l'acier inoxydable 316L

2.2.1 Matériaux et méthodes expérimentales

Cette partie répertorie les méthodes et techniques expérimentales utilisées pour étudier la corrosion de l'acier inoxydable 316L et les plaques bipolaires revêtues, dans le cadre de cette thèse. Les conditions expérimentales mises en œuvre sont également décrites ainsi que les montages expérimentaux.

La première partie de notre étude expérimentale a été consacrée à l'analyse des surfaces des plaques bipolaires ayant servi en stack ainsi que des plaques bipolaires neuves afin d'identifier les défauts et les zones fragiles dans les plaques, et comparer la résistance des différents revêtements vis à vis à l'environnement hostile de fonctionnement de la pile.

2.2.1.1 Techniques d'analyse et de caractérisation de surface

Des observations de surface ainsi que des analyses chimiques de la composition ont été effectuées sur des plaques bipolaires en acier 316L avec différents revêtements.

2.2.1.1.1 Microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée pour observer l'état de surface des échantillons d'acier inox présentant des soudures similaires aux soudures sur les

plaques bipolaires avec différentes intensités de soudage avant et après des tests de corrosion. Le microscope utilisé pour réaliser les observations est de la marque Hirox®.

2.2.1.1.2 Principe de fonctionnement du microscope à balayage (MEB) et la spectrométrie à dispersion d'énergie

La microscopie électronique à balayage MEB, est une technique permettant d'étudier la topographie, la microstructure et la composition chimique des surfaces. Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires de la surface sous l'impact d'un pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Elle permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 μm et une grande profondeur de champ. Les différentes parties de l'instrument : les sources d'électrons, la colonne électronique et les différents détecteurs, sont décrites sur la Figure 2-11.

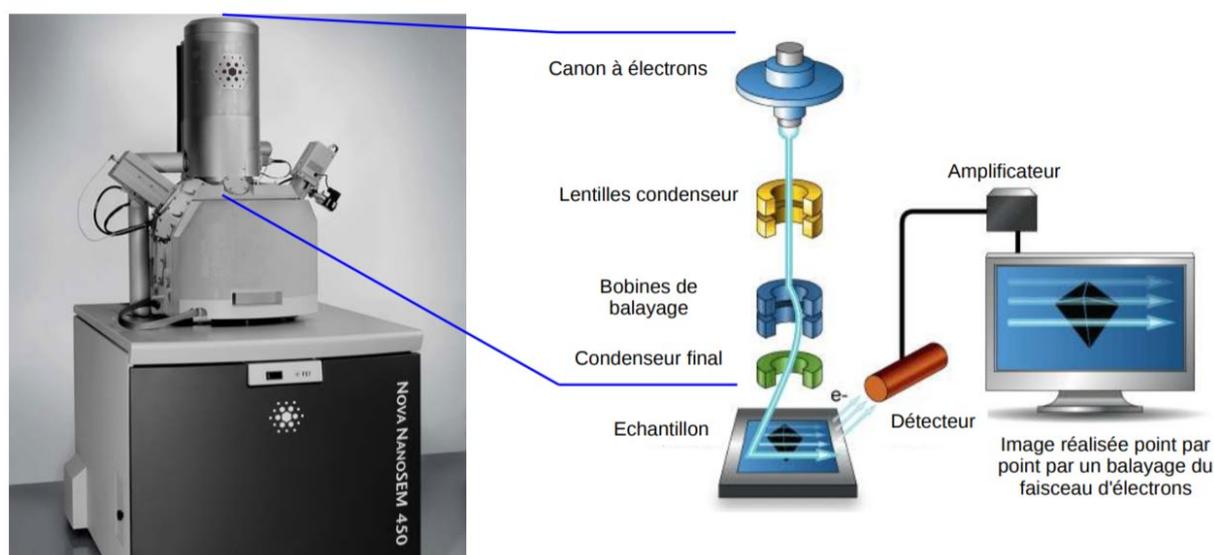


Figure 2-11 Principe de fonctionnement du Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Cette technique utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface.

L'instrument permet de former un pinceau quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètres), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, de le focaliser sur la zone à examiner et de la balayer progressivement. Des détecteurs appropriés, détecteurs d'électrons spécifiques (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés...), complétés par des détecteurs de photons, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives.

L'analyse des électrons secondaires émis après interaction du faisceau d'électrons primaires avec la matière informent sur la topographie de l'échantillon. Ces électrons

possèdent une faible énergie (environ 50 eV) et proviennent des couches superficielles de la surface, pour cette raison, ils sont très sensibles aux variations du profil de surface et permettent d'obtenir une cartographie détaillée de la morphologie des revêtements. L'énergie du faisceau d'électrons primaires était de 10 kV. Les images ont été réalisées en mode « électrons secondaires » pour des grossissements de x500, x1000 et x5000.

2.2.1.1.3 Principe de fonctionnement de la spectrométrie à dispersion d'énergie

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) couplée à la microscopie électronique à balayage permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons x et l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments chimiques en présence.

Pour l'ensemble des travaux nous avons utilisé le MEB à canon d'électron de la marque Zeiss® Supra 55VP équipée d'une analyse d'EDS du modèle X-max SDD 80 mm² de la marque Oxford Instruments.

2.2.1.2 Matériaux de référence

2.2.1.2.1 L'acier inoxydable

Les aciers inoxydables sont des alliages à base de fer avec des quantités relativement importantes de chrome et de nickel. Ils contiennent d'autres éléments, en quantités plus faibles, tels que molybdène, manganèse, voire le cuivre ainsi que d'autres éléments comme le niobium, le silicium, l'azote. La matrice austénitique Fer-Chrome-Nickel, forme un réseau d'atomes de fer cubique à faces centrées, avec des atomes en solution solide d'insertion (comme le carbone ou l'azote) et des atomes en solution solide de substitution (molybdène, silicium, manganèse...) [35]. Les aciers inoxydables les plus couramment utilisés sont les nuances 304 et 316, de type L. Les aciers de type L ont une teneur en carbone nettement plus faible. Dans le cadre de la thèse, tous les essais électrochimiques ont été réalisés sur de l'acier 316L avec la composition donnée sur le Tableau 2.6.

316L	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Fe	Mo
Pds%	0.030	0.0010	0.021	0.44	1.84	12.3	17.54	Balance	2.470

Tableau 2.6 Composition chimique de l'acier 316L (données du fournisseur).

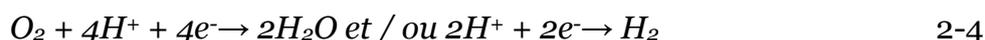
Les aciers inoxydables passifs ont une mince couche d'oxyde sur leur surface, le film passif, qui sépare l'acier de son environnement. Les métaux à l'état actif (métaux actifs) sont exempts de film. Ce film attribue le caractère de résistance à la corrosion aux aciers inoxydables. Typiquement, l'épaisseur des films passifs formés sur ces métaux est d'environ 1 à 3 nm.

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

La passivation en milieu aqueux résulte d'une succession de phénomènes électrochimiques dont le premier consiste en une réaction de dissolution anodique de la forme :



Où n représente la valence de l'ion le plus stable dans les conditions considérées. Une réaction cathodique consommatrice d'électrons a lieu dans le même temps :



La dissolution d'un métal actif (dissolution active) implique un transfert de charge à l'interface métal-électrolyte. Les ions solubles, hydratés ou complexés, se forment et se dissolvent dans l'électrolyte, tandis que les électrons libérés passent vers la cathode ou sont absorbés par un agent oxydant [45].

La formation du film passif est gouvernée par la cinétique de ces réactions interfaciales et principalement par l'intensité de la réaction anodique, qui dépend de la différence de potentiel établie entre le métal et la solution et du pH [81]. Le mécanisme de formation du film passif proposé par Okamoto [82] représente en première étape la formation d'un film de molécules d'eau adsorbées à la surface du matériau. L'insertion des cations métalliques issus de la dissolution de matériau se produit parallèlement à la déprotonation de l'eau adsorbée pour préserver la neutralité électrique du film passif [83]. La structure finale du film est obtenue suite à ces déprotonations successives. C'est une structure en double couche, une couche interne de type Cr_2O_3 qui représente l'interface avec le matériau et une couche d'hydroxyde externe $Cr(OH)_3$ qui représente l'interface avec l'électrolyte [82].

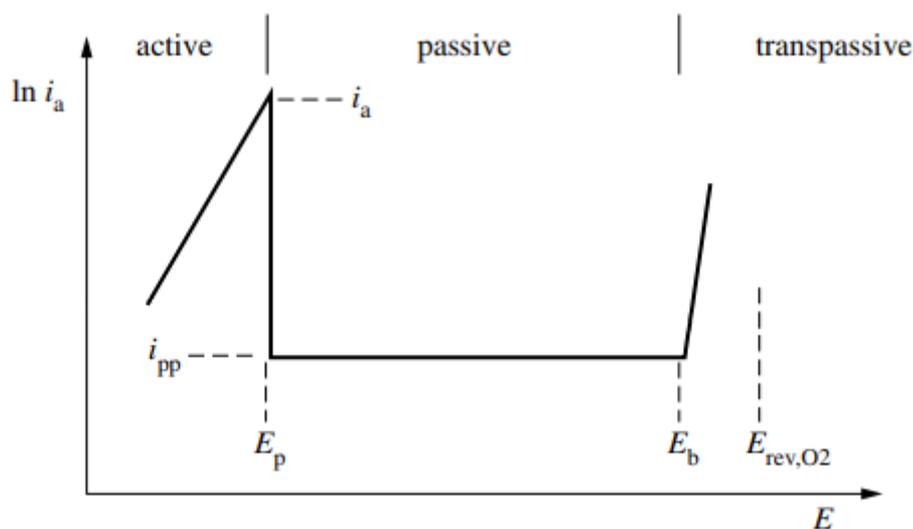


Figure 2-12 La variation de la densité de courant anodique en fonction du potentiel pour un acier passivable [45].

La Figure 2-12 met en évidence trois zones significatives dans le comportement passif :

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

- Zone active : située aux potentiels les plus négatifs, caractérisée par une dissolution du matériau avec une augmentation significative de la densité de courant.
- Zone passive : Cette zone se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur pouvant varier de 1 à 20 nm) à la surface de l'alliage métallique, qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Ce film, constitué d'oxy-hydroxydes riches en chrome, constitue une barrière de diffusion qui réduit la valeur de la conductivité ionique. Le film passif, très adhérent au substrat métallique, empêche ou limite le contact entre l'alliage et les agents agressifs présent dans le milieu environnant [83]. Pendant cette phase : la densité de courant chute suite à l'entretien du film passif qui va réduire voire stopper la dissolution.
- Zone transpassive : fin de la phase passive marquée par une augmentation de la densité du courant de corrosion, la dissolution est de nouveau possible (parallèlement l'oxydation de l'eau en oxygène se produit dans cette zone). La transpassivation est un phénomène qui a lieu quand le potentiel de l'électrode du métal devient trop positif, le métal commence à se dissoudre rapidement. Ce processus est attribué à la formation des espèces chimiques avec un état de valence supérieur et sont plus solubles que celles du film passif primaire formé à l'étape de la passivation [84]. Pour les aciers inoxydables, la transpassivation se traduit par une augmentation de l'épaisseur du film de surface et un appauvrissement en chrome. Cet appauvrissement en chrome se produit essentiellement au niveau des premières couches atomiques proches de la solution, qui sont les plus sensibles aux attaques localisées par des anions agressifs. Par conséquent, cette étape est extrêmement dépendante de la dégradation du film passif et aux phénomènes de corrosion localisée.

2.2.1.2.2 Les revêtements

Pour les différentes plaques bipolaires étudiées, le substrat est l'acier 316L avec des revêtements différents : or, carbure de titane et céramique Max Phase. Les revêtements étudiés ont été effectués par électrodéposition et par dépôt physique en phase vapeur.

2.2.1.3 Méthodologies de caractérisation et présentation des techniques expérimentales

2.2.1.3.1 Choix d'électrolyte

Le milieu pile est un environnement acide contenant des ions F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} dans des concentrations de l'ordre du ppm [85]. Afin de tester les performances des matériaux métalliques utilisés en plaques bipolaires, deux moyens sont mis en œuvre dans la littérature. Le premier consiste à simuler le milieu pile, le second à assembler une (ou plusieurs) cellule unitaire de la pile. La reproduction du milieu permet d'étudier avec précision les phénomènes et les cinétiques de corrosion des plaques métalliques. Dans la littérature, le milieu pile est souvent décrit comme une solution

acide, le plus souvent à l'aide des acides sulfurique H_2SO_4 ou chlorhydrique HCl [24]. Le plus fréquemment la solution ne contient pas de produit additionnel, mais dans certain cas des ions fluorures sont ajoutées.

Dans notre cas nous travaillons avec les ions chlorures pour remplacer les ions fluorures compte tenu leur dangerosité. Le choix des ions chlorures comme remplaçant des fluorures est dû à leur effet similaire sur l'amorçage et la propagation de la corrosion localisée des aciers inoxydables. Les ions fluorures et chlorures appartiennent à la famille des halogénures et ont des forces ioniques semblables [86].

Par suite l'échantillon est introduit dans la cellule où différents paramètres sont pilotés et des mesures électrochimiques seront effectuées. Les différents paramètres étudiés sont la concentration en chlorure, le pH et la température. La matrice expérimentale des essais réalisés est reportée dans le Tableau 2.7.

Paramètre		pH			
T°C	[Cl ⁻] M	3.5	4	4.5	5
60	10 ⁻³	✗	+	+	+
60	10 ⁻²	+	+	+	+
70	10 ⁻⁴	✗	✗	✗	+
70	10 ⁻³	+	✗	✗	+
70	10 ⁻²	✗	+	+	+
80	10 ⁻⁴	+	+	+	+
80	10 ⁻³	+	+	+	+
80	10 ⁻²	+	+	+	+

Tableau 2.7 Ensemble des essais potentiodynamiques (+ essais réalisés).

Les différents électrolytes ont été préparés avec une solution de chlorure de sodium et les différentes valeurs de pH sont ajustées par l'ajout d'une solution acide sulfurique H_2SO_4 .

2.2.1.3.2 Cellule de corrosion à trois électrodes

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule à trois électrodes avec double paroi en pyrex permettant la circulation de l'eau chaude provenant d'un bain thermostaté comme le montre la Figure 2-13. Le bain thermostaté permet une grande variabilité de la température jusqu'à 150 °C. Le montage à trois électrodes est constitué d'une électrode de travail qui est un échantillon de 1cm² et de 1mm d'épaisseur en acier 316L, une électrode de référence au sulfate de mercure saturé, ESM ($Hg/Hg_2SO_4/SO_4^{2-}$) et la contre électrode est en graphite avec un barbotage d'air. Les trois électrodes sont liées au potentiostat de la marque Gamry ref 600, avec lequel toutes les mesures sont conduites.

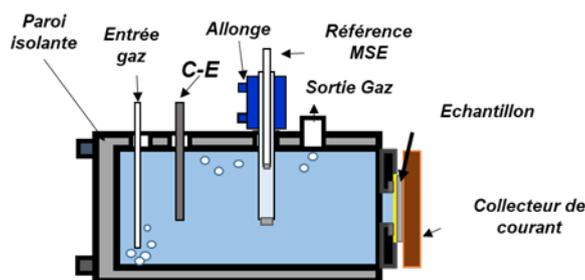


Figure 2-13 Cellule de corrosion à trois électrodes.

2.2.2 Mesure potentiodynamique

Les mesures électrochimiques commencent par un suivi du potentiel libre OCP (Open Circuit Potential) de 12 heures suivi d'un essai potentiodynamique à une vitesse de balayage de 0.5 mV/s vers les potentiels anodiques en commençant de 0.05V vs. OCP.

La courbe de polarisation donne la variation de la densité de courant en fonction du potentiel. Ce potentiel est mesuré par rapport à l'électrode de référence. La mesure potentiodynamique prend en compte tous les couples redox dans la solution. Son allure nous informe sur la nature des réactions électrochimiques qui existent pour les différents domaines de potentiel.

Afin de répondre à nos objectifs, l'étude expérimentale de la corrosion des plaques bipolaires commencent par une analyse chimique de la surface des différents types de plaques bipolaires métalliques dans le but de repérer leurs différents défauts du point de vue résistance à la corrosion. Cette analyse est suivie d'une étude paramétrique de la corrosion de l'acier inoxydable 316L qui représente le substrat des différentes plaques bipolaires.

2.2.3 Analyse chimique des surfaces des plaques bipolaires

2.2.3.1 Méthodologie

Les plaques bipolaires étudiées dans cette analyse proviennent du projet européen nommé **COBRA** (**CO**ating for **Bi**pola**R** pl**A**te : FCH-JU-2013-1 n°621193). Les données relatives aux conditions de fonctionnement de la pile tels que le potentiel, la température ou la quantité d'eau liquide présente ne sont pas renseignées pour des raisons de confidentialité. Par conséquent, cette étude ne constitue pas une analyse postmortem des plaques bipolaires en lien avec les conditions de fonctionnement, mais une étude critique des différents revêtements pour mettre en évidence leurs éventuels défauts et leurs conséquences.

La démarche consiste à examiner la surface des plaques, repérer les zones endommagées, nettoyer et découper les plaques pour étudier les sites les plus corrodés par MEB assisté d'une analyse chimique de surface par EDX. Durant l'examen des différentes plaques, les différentes soudures représentent toujours des zones très intéressantes pour l'étude de la réactivité des plaques bipolaires. Plusieurs points de

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

soudures sont répartis sur la totalité de la plaque. Le soudage par laser permet de lier la plaque monopolaire anodique avec la plaque monopolaire cathodique pour former ainsi une plaque bipolaire. Le choix de procédés de soudage par laser permet un assemblage rapide et peu coûteux. Les soudures sont réalisées avant le dépôt de revêtement sur la surface du substrat. La flèche verte sur la Figure 2-14 indique le sens de réalisation de la soudure du côté cathodique vers le côté anodique au niveau d'un canal.

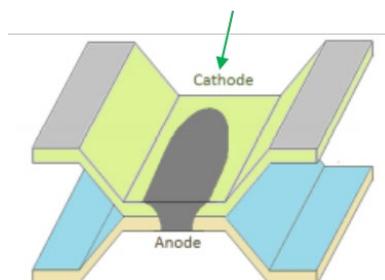
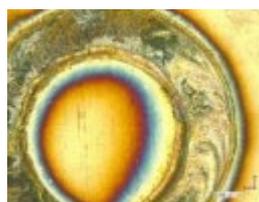


Figure 2-14 Schéma illustratif du sens de réalisation des soudures sur la plaque bipolaire.

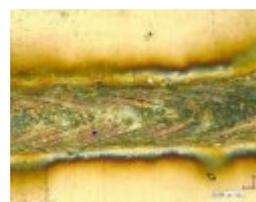
Sur une plaque bipolaire trois types de soudure se distinguent : les soudures « bord », « point » et « longue » (Figure 2-15).



Soudure «bord »



Soudure «point»



Soudure «longue »

Figure 2-15 Différents types de soudure présentes sur la plaque bipolaire.

Les soudures nommées bord et longue se situent dans les canaux de la plaque dans la largeur, les soudures « bord » comme leur nom l'indique sont effectuées aux niveaux des extrémités des plaques, alors que les soudures « point » sont réalisées dans la zone où les canaux cathodiques et anodiques sont perpendiculaires. Selon la nature de la soudure, le comportement vis-à-vis à la corrosion change. Parmi ces trois types, les soudures « bord » sont les moins exposées à la corrosion. La Figure 2-16 montre la différence et le positionnement des soudures « point » et « longue » sur la surface de la plaque.



Figure 2-16 Représentation schématique des soudures « point » et « longue » sur la plaque bipolaire.

L'opération de soudage par laser est assimilée à une opération de traitement thermique donnant une structure cristalline dépendante à la fois de la composition chimique et du cycle thermique subi par le métal. Comme le montre le schéma représentatif du cordon sur la Figure 2-17, la zone d'assemblage correspondant à une soudure peut être divisée en deux : la zone fondue et la zone affectée thermiquement (ZAT). Ces différentes zones vont avoir des structures distinctes et par conséquent des comportements différents vis-à-vis de la corrosion.

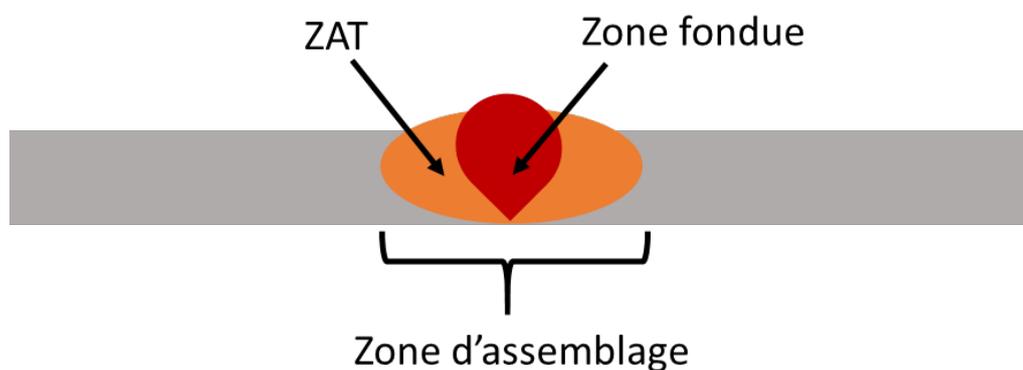


Figure 2-17 Représentation schématique d'un cordon de soudure.

2.2.3.2 Plaques bipolaires en acier 316L avec revêtement or par voie physique en phase vapeur et par électrodéposition

La Figure 2-18 représente les scans de deux plaques bipolaires en acier 316L revêtues or, la première est neuve alors que la deuxième a subi 1000 heures de fonctionnement sur un bateau. Pour les deux plaques, il s'agit d'un dépôt physique en phase vapeur.

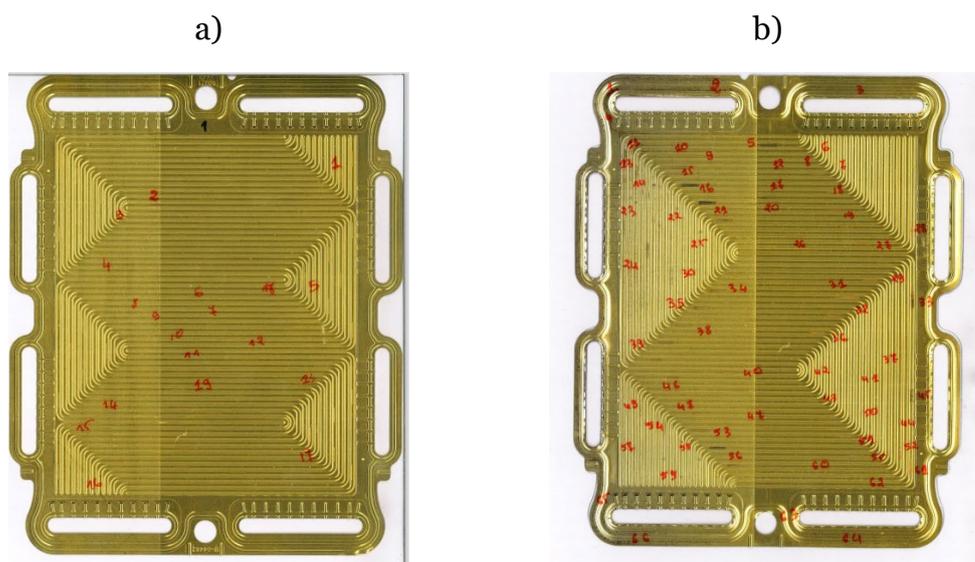


Figure 2-18 Scan de plaques bipolaires en acier 316L revêtues or par PVD : a) plaque neuve ; b) plaque vieillie.

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

Sur les scans, les différentes zones de défauts sont répertoriées. La plaque bipolaire neuve présente un nombre non négligeable de zone où de l'oxydation est détectée mais la plaque sous fonctionnement en présente beaucoup plus, environ 70 points de défauts.

La Figure 2-19 montre une zone de soudure longue dans la plaque vieillie. Le cercle rouge marque un défaut au niveau de la soudure, le défaut résultant du procédé de soudage a provoqué une irrégularité à la surface de la plaque, cette irrégularité a provoqué une discontinuité dans le revêtement. Par conséquent le revêtement d'or ne couvre pas la totalité de la surface. Le défaut géométrique et de recouvrement peut induire un couplage galvanique entre le substrat et le revêtement et donc la cause d'une corrosion accélérée.

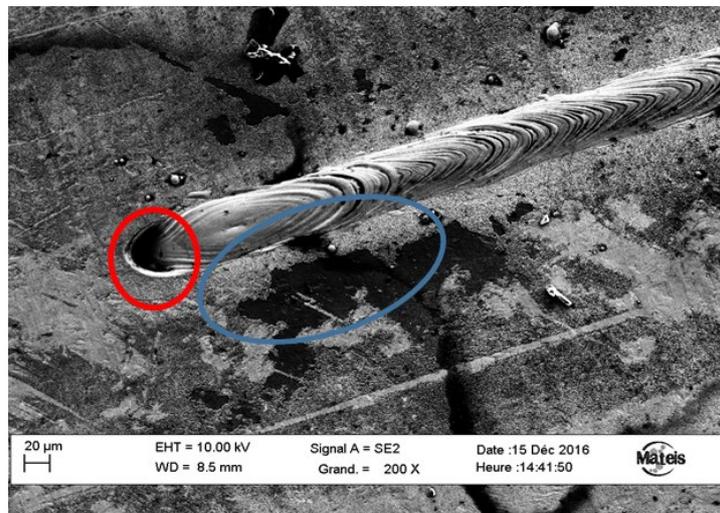


Figure 2-19 Image MEB d'une soudure longue de la plaque vieillie en acier 316L revêtue or par PVD .

Sur le même échantillon des analyses chimiques de surface ont été réalisées aux niveaux de trois zones dans le voisinage de la soudure (la zone encerclée en en bleu dans la Figure 2-19).

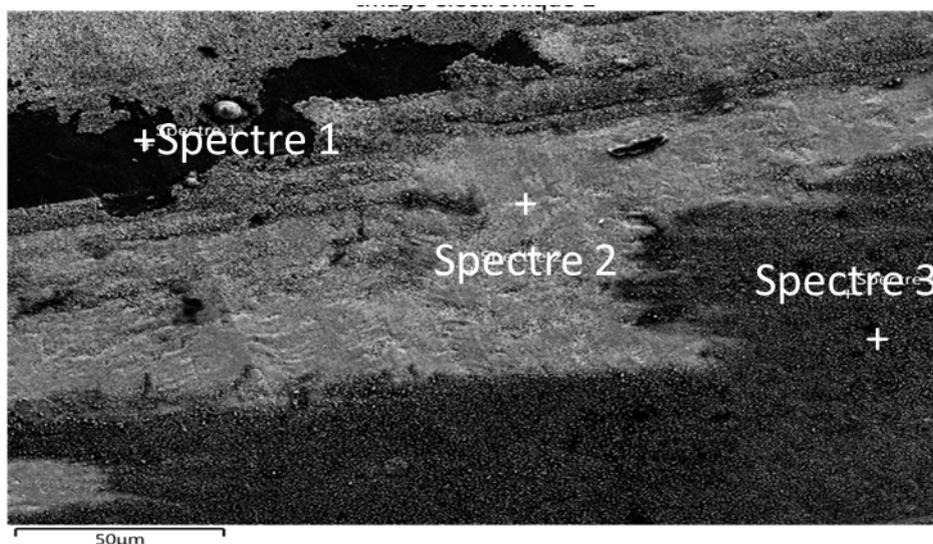


Figure 2-20 Localisation des zones de l'analyse EDX sur la plaque.

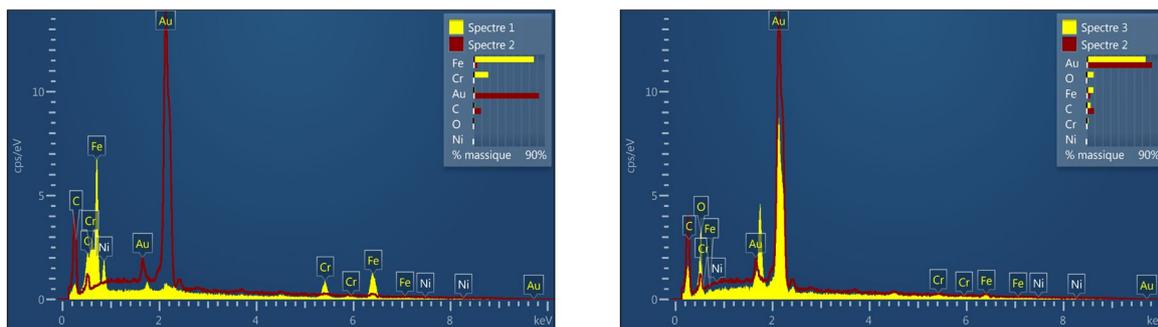


Figure 2-21 Comparaison de la composition chimique des surfaces des zones 1,2 et 3.

La comparaison des spectres indiquant la composition chimique de la surface des différentes zones (Figure 2-21), met en évidence l'hétérogénéité de la composition de surface de la plaque bipolaire entre les zones 1,2 et 3 situées à la proximité de la soudure.

L'analyse du spectre relatif à la zone 1, montre l'absence du pic significatif de l'or, ce qui traduit l'absence du revêtement. Par ailleurs des pics relatifs aux éléments fer, chrome et nickel sont bien présents ; il s'agit de la composition du substrat en acier 316L. Dans la zone 1, l'acier se trouve sans protection et complètement exposé à la corrosion contrairement à la zone 2 qui est encore protégée par le revêtement or. Quant à la zone 3, son spectre représente un pic d'or relativement plus faible de celui de la zone 2 ce qui signifie le début de la dégradation du revêtement.

L'hétérogénéité de la composition entre les différentes zones de la plaque accélère la corrosion avec la création de couplage galvanique entre les zones protégées par le revêtement et celles qui ne le sont pas.

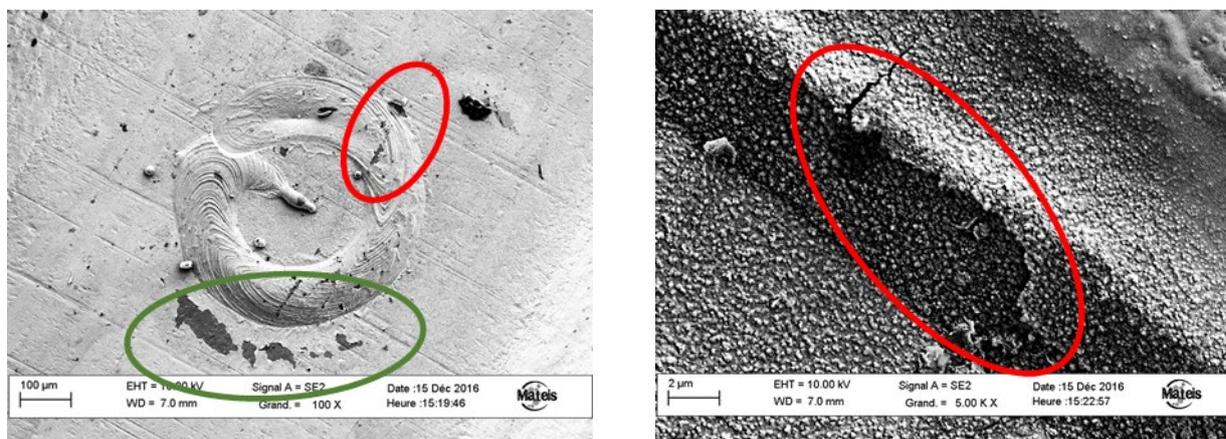


Figure 2-22 Images-MEB d'une soudure de type « point ».

La zone de la soudure est une zone critique particulièrement exposée à la dégradation du revêtement. La Figure 2-22 représentant une soudure « point », confirme que cette zone est bien un point de défaut dans la plaque bipolaire (zones encerclées en rouge et vert). Des décohésions du revêtement sont présents. Les modifications topologiques, de microstructure et parfois l'oxydation partielle du substrat dans la zone fondue ou la

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

ZAT affectent la qualité du dépôt. Sa microstructure et son adhérence sont influencées par ces modifications qui favorisent la délamination du revêtement.

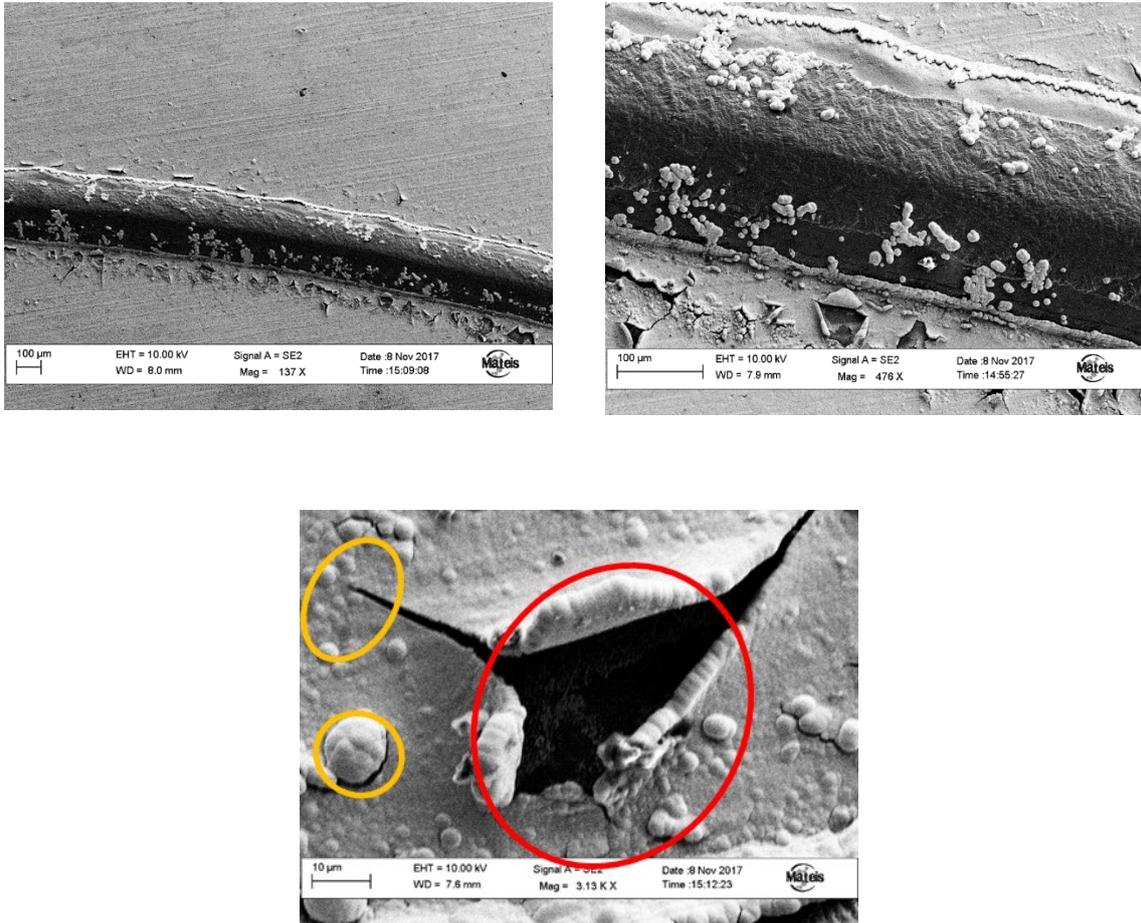


Figure 2-23 Zone de soudure longue revêtue, plaque bipolaire revêtue or par électrodéposition.

Le revêtement or électrodéposé s'avère plus défectueux que celui effectué par voie physique en phase vapeur. Les observations montrent que la zone affectée par le procédé de soudage est toujours la zone la plus exposée à la délamination comme illustrée sur la Figure 2-23 et que la surface du revêtement présente plusieurs défauts (cercles oranges), ces formes sont susceptibles d'être à l'origine des pores visibles (cercle rouge) dans le revêtement, durant le fonctionnement de la pile ces formes se détachent du revêtement laissant derrière des zones pour lesquels le substrat est complètement non revêtu.

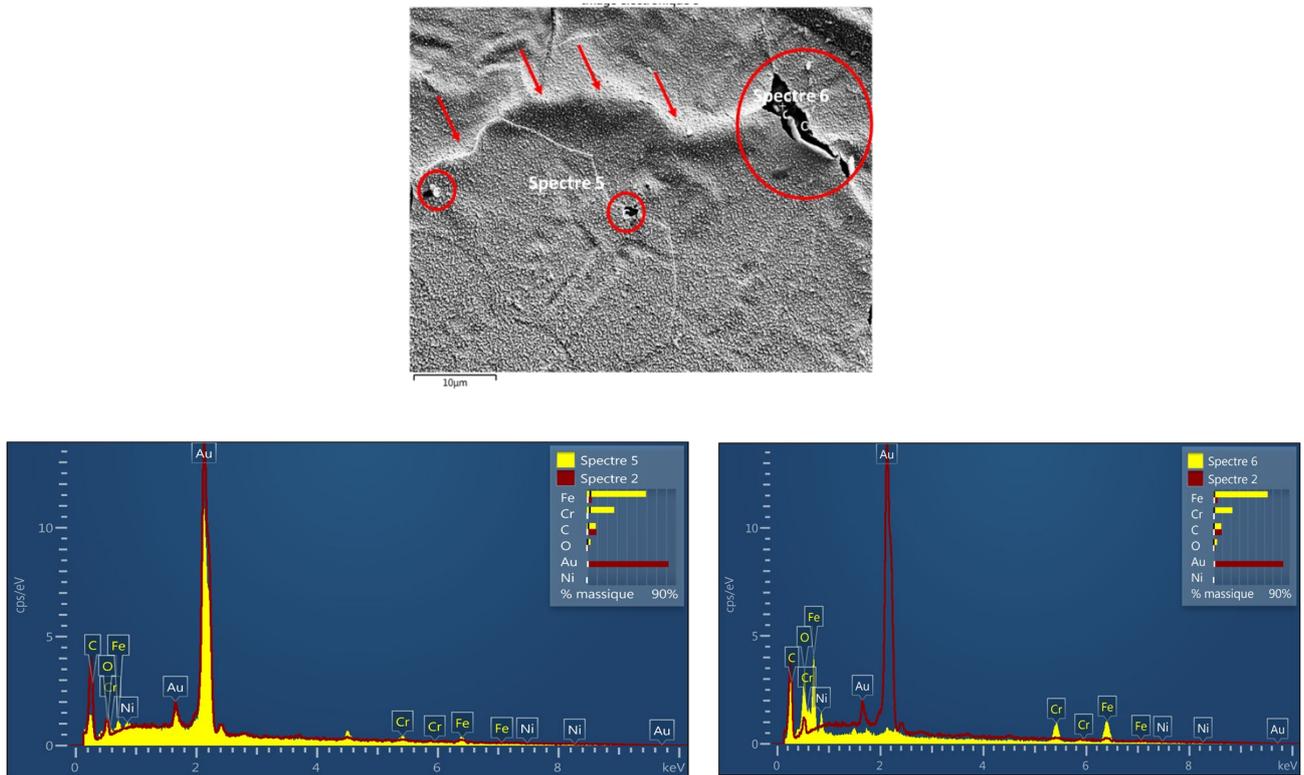


Figure 2-24 Délamination du revêtement et corrosion sous la surface.

Les spectres présentés sur la Figure 2-24 montrent que le revêtement se délamine et se détache de la surface du substrat. Dans ce cas le revêtement finit par se rompre et des zones de la plaque se trouvent sans protection (le cas de la zone 6). La différence de la composition soulignée entre les zones 5 et 6 confirment notre observation.

2.2.3.3 Plaques bipolaires en acier 316L revêtues en carbure de titane par voie physique en phase vapeur



Figure 2-25 Scans des plaques bipolaires revêtues TiC par PVD vieilles en pile, a) côté cathodique, b) côté anodique.

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

L'observation des scans des deux plaques issues de la même pile ayant servis pendant 900 heures, avec l'une du côté cathodique et l'autre du côté anodique montre que le côté cathodique est plus corrodé. Cette distinction peut être liée à l'effet de la présence d'O₂ dans le côté cathodique connu pour son rôle dans l'accélération de la corrosion.

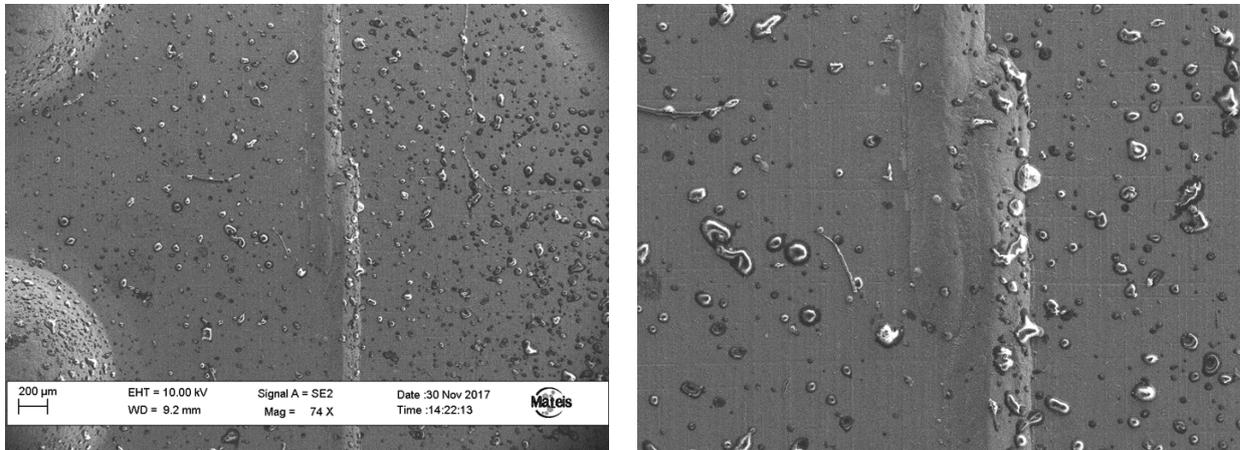


Figure 2-26 Image MEB de la surface de la plaque revêtue TiC, côté cathodique.

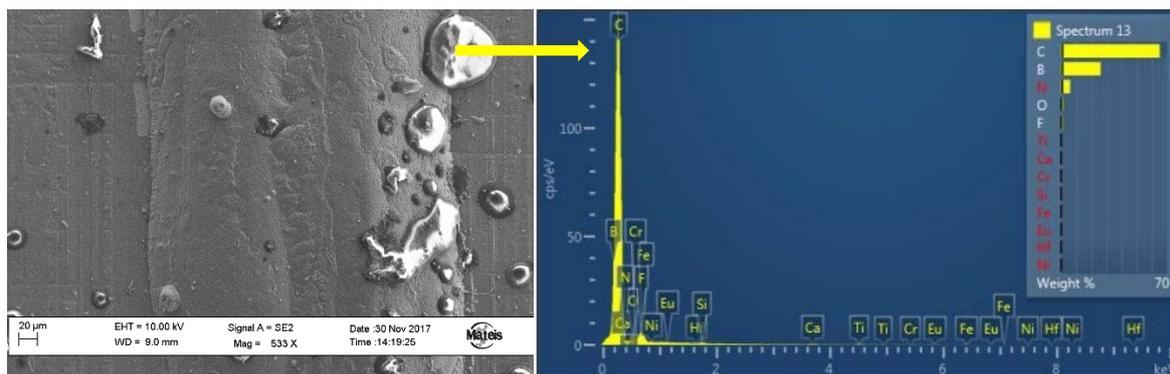


Figure 2-27 Image MEB de la zone de la soudure, plaque en TiC côté cathodique.

Les observations MEB de la Figure 2-26 et les analyses chimiques de surfaces de la Figure 2-27 montrent que de nombreuses impuretés sont présentes à la surface du revêtement. Une fois détachées du revêtement, ces impuretés laissent des discontinuités à la surface de la plaque. Cette pollution peut être liée à un transfert de l'assemblage membrane sur la plaque bipolaire.

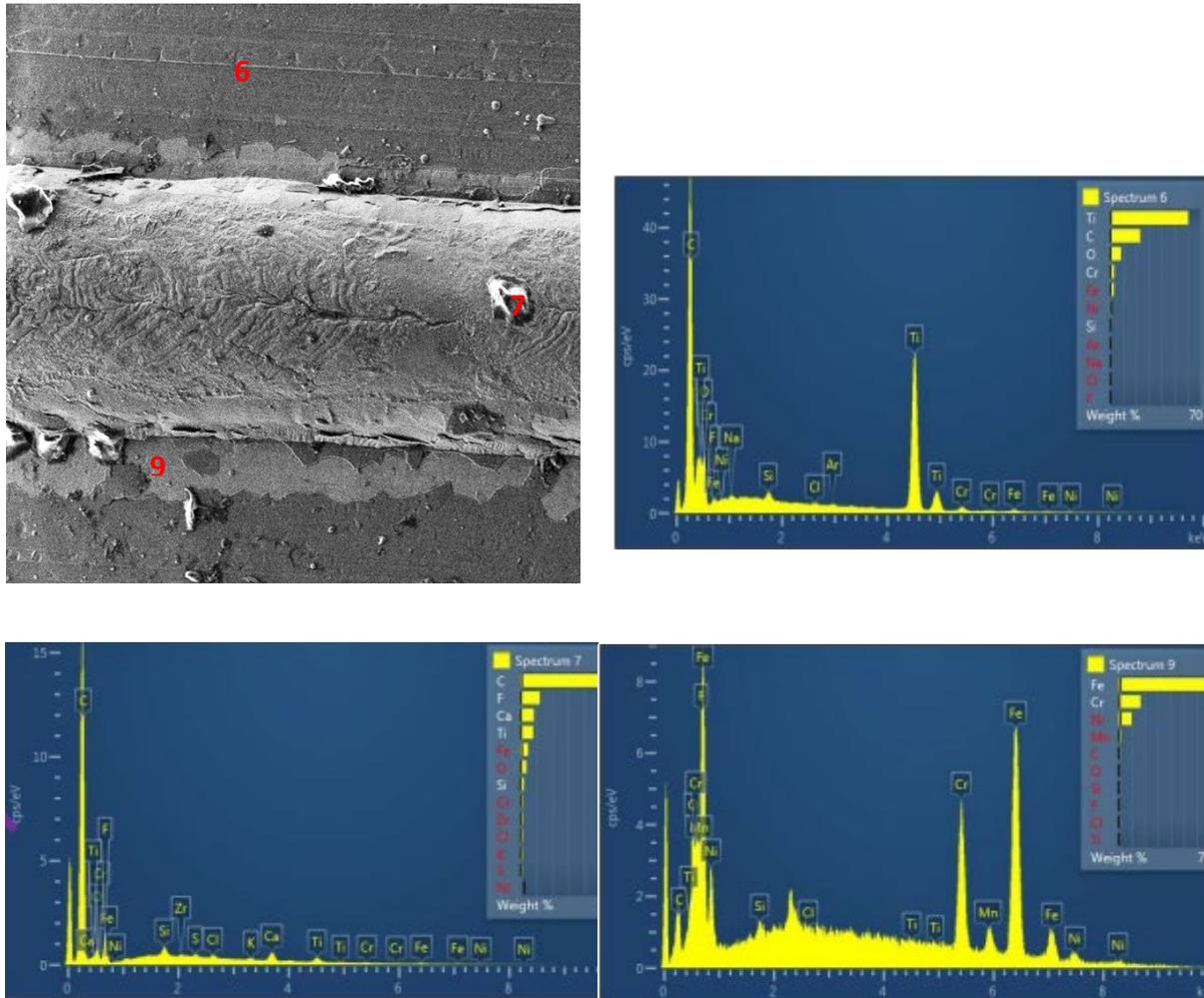


Figure 2-28 Analyse EDX de la surface de la zone de la soudure longue, plaque en TiC côté cathodique.

Même avec le changement de la nature du revêtement, la zone de la soudure reste une zone critique comme le montre la Figure 2-28 avec toujours une distinction entre trois comportements :

- Le cordon de la soudure est protégé par le revêtement, mais des impuretés sont présentes à la surface (spectre 7)
- La zone affectée thermiquement (ZAT) (spectre 9) est sans revêtement à la surface, le substrat en acier 316L est exposé.
- De part et d'autre de la soudure, le revêtement TiC est de nouveau présent (spectre 6).

2.2.3.4 Plaques bipolaires en acier 316L revêtues en céramique Max Phase par voie physique en phase vapeur

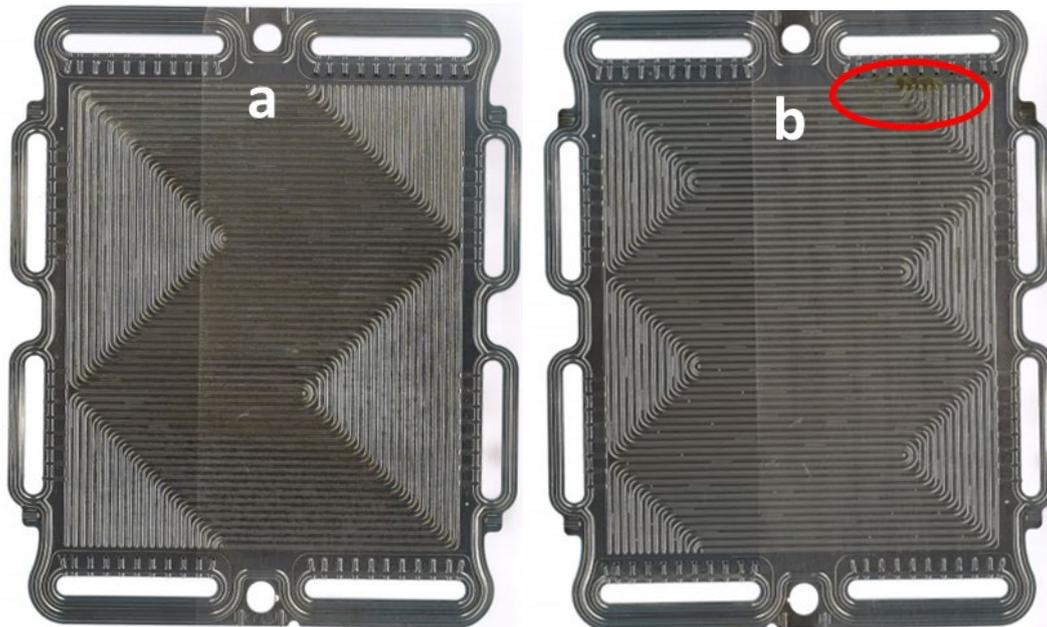


Figure 2-29 Scans des plaques bipolaires revêtues céramique Max Phase par PVD vieilles en stack, a) coté cathodique, b) coté anodique.

Les plaques bipolaires revêtues en céramique Max Phase ont servi dans un stack pendant 1000 heures. Les deux cotés anodique et cathodique présentent des dépôts oranges à la surface correspondant à des produits de corrosion.

L'examen de surface du côté anodique de la plaque met en évidence la présence de produits de corrosion localisée principalement au niveau de l'entrée des canaux et aux alentours des soudures points et longues, alors que du côté cathodique la corrosion affecte la totalité de la surface de la plaque.

En effet, pour les côtés cathodique et anodique les processus de corrosion engagés sont différents. La corrosion est connue pour être sensible à la variation des paramètres comme le potentiel et la présence de dioxygène. L'écart dans les valeurs de potentiel cathodique et anodique et la présence du dioxygène à la cathode sont susceptibles d'être à l'origine des comportements différents des deux côtés vis-à-vis de la corrosion.

La Figure 2-30 montre une soudure « bord » avec un cordon présentant de nombreux défauts. Cette zone est un lieu d'amorçage de la corrosion.

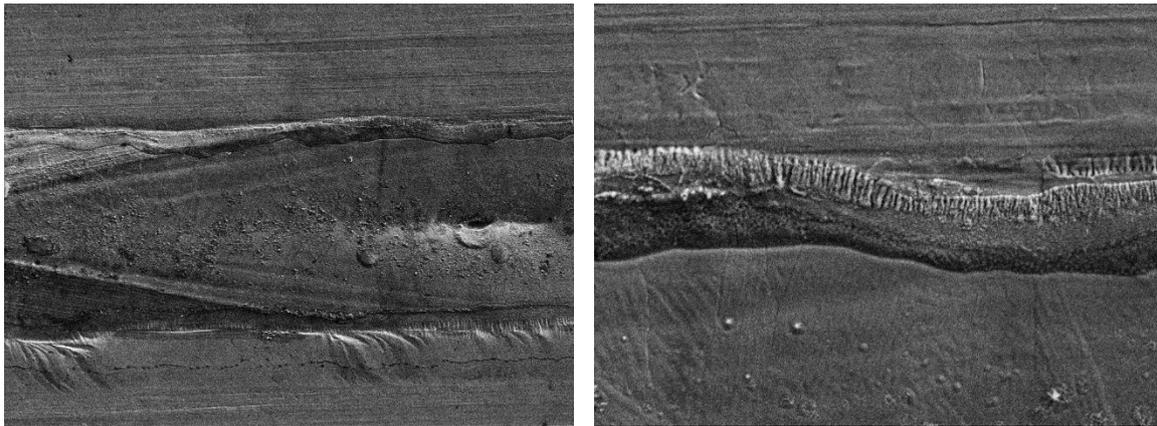


Figure 2-30 Images MEB de la zone de la soudure « bord », plaque revêtue en céramiques Max Phase.

2.2.3.5 Conclusion

Pendant le fonctionnement en milieu pile, les plaques bipolaires se trouvent exposées à un environnement agressif. Il s'agit d'un milieu acide riche en fluorures avec des températures supérieures à 60°C, l'ensemble de ces conditions favorisent la corrosion. Afin d'assurer le bon fonctionnement des plaques et leur protection contre la corrosion, différents revêtements ont été proposés. L'obtention des propriétés adéquates du revêtement est fonction de différents paramètres qui regroupent : la nature du revêtement, le choix du procédé de revêtement et l'état de la surface du substrat.

L'étude comparative entre les différentes plaques montre que les sites de corrosion sont localisés préférentiellement autour de la zone de soudure et que le côté cathodique des plaques est le plus endommagé.

L'endommagement préférentiel du côté cathodique est relié à la présence d'oxygène et au potentiel élevé. Durant les différents modes de fonctionnement de la pile (cycles arrêt/démarrage ; fonctionnement normale, épuisement des réactifs gazeux...), la cathode subit une variation de potentiel de l'ordre de 0.5 V (vs NHE), contre une légère fluctuation de l'ordre de 0.1 V (vs NHE) pour le compartiment anodique [87]. Les travaux de Yang *et al.* [88] soulignent que l'augmentation du potentiel dans le compartiment cathodique accélère le processus de corrosion et que les variations de potentiel de la cathode l'exposent davantage à des formes plus agressives de corrosion. Une fois la corrosion amorcée, la présence de dioxygène favorise la corrosion localisée en intensifiant les couplages galvaniques entre la plaque et les couches de diffusion de gaz, les différentes zones de la plaque (affectées ou non par le soudage ; revêtues ou sans revêtement). Les travaux de Wang *et al.* [67] soulignent aussi cette différence de comportement des côtés anodiques et cathodiques vis-à-vis de la corrosion pour des plaques en acier 316L. Les mesures de concentration des ions métalliques relargués dans le milieu suite à des essais potentiostatiques de 500 heures, dans les deux environnements, sont de 42 ppm à la cathode contre 25 ppm à l'anode. Ces résultats

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

confirment que les conditions cathodiques sont plus favorables à la corrosion des plaques.

Nos observations ont aussi montré que les plaques bipolaires neuves présentent des produits de corrosion autour des soudures et des zones où les revêtements sont fissurés. Cette constatation souligne que mis à part l'environnement agressif auquel la plaque est exposée durant le fonctionnement, l'état initial de surface du substrat est un paramètre important pour assurer des propriétés irréprochables au revêtement, et notamment une bonne adhésion entre le revêtement et le substrat.

Notre étude a montré que le revêtement peut contenir des défauts sur la totalité de la plaque mais particulièrement dans la zone de la soudure. La taille, la forme, la densité et l'origine de ces défauts sont fonction de la nature du revêtement ainsi que du traitement de surface subi par le substrat comme le nettoyage et le procédé de soudage.

Premièrement, les plaques bipolaires subissent un soudage par faisceau laser, ce procédé modifie énormément la microstructure de surface de la plaque, sous l'effet de la diffusion de chaleur du cœur de la zone fondue vers la frontière appelée zone affectée thermiquement (ZAT) [89]. Ce changement conduit à une dégradation des propriétés mécaniques et de la résistance à la corrosion en raison des modifications métallurgiques locales telles que la microségrégation, la précipitation de la phase secondaire, la présence de porosités, la fissuration par solidification, la croissance des grains dans la zone affectée thermiquement et la perte du matériau par vaporisation [90]. Cette hétérogénéité est compromettante pour l'adhérence du revêtement à la surface du substrat et peut causer la fissuration et la délamination du revêtement et la corrosion sous dépôt.

Deuxièmement, des défauts au niveau du revêtement peuvent aussi être générés par la présence des irrégularités, des microporosités ou des impuretés à la surface du substrat. Les impuretés sont généralement des particules qui ont résisté à l'étape de nettoyage du substrat. Durant le processus de revêtement, ces dernières deviennent des points critiques, car une fois revêtus elles subissent des contraintes résiduelles. Sous l'effet de ces contraintes, elles peuvent se briser ou être éjectées en laissant des discontinuités sur le revêtement. Une fois le substrat exposé, des agents corrosifs présents dans le milieu pile tels que les ions fluorures s'infiltreront pour atteindre l'acier et la corrosion peut survenir.

Troisièmement, la majorité des revêtements déposés par voie physique en phase vapeur présentent une microstructure de grains en formes de colonnes. Ces dépôts granulaires sont formés de lamelles poreuses, en fonction des paramètres fixés lors du procédé de revêtement la taille de ses pores varie [91]. Cette porosité est résultante d'un contact imparfait entre les lamelles et d'une fusion incomplète des particules projetées [49]. Dans certains cas l'interface entre les colonnes adjacentes permettent l'infiltration de l'électrolyte corrosif et l'exposition du substrat [55]. De plus, lors des dépôts PVD des défauts de croissance peuvent aussi être générés en fonction des paramètres du procédé employé. Ces défauts de croissance peuvent aussi

être néfaste à la tenue du revêtement car généralement en dessous des défauts de croissance l'épaisseur du revêtement est plus faible.

Pour conclure, il a été mis en évidence que les revêtements or et céramique Max Phase déposés par voie physique en phase sont les plus prometteurs pour l'application pile, mais nous avons signalé que la zone de soudure représente un point critique qui réduit les performances du revêtement au cours du temps. (L'importance de la soudure dans la résistance à la corrosion des plaques bipolaires est discutée dans Annexe).

2.2.4 Résultats de l'étude paramétrique de la corrosion

Dans le cadre de notre étude, des mesures potentiodynamiques ont été réalisées sur des plaques en acier 316L en faisant varier certains paramètres de l'électrolyte dans la cellule de corrosion. Les paramètres étudiés sont : la concentration en chlorure, la température et le pH. Les différents essais sont reportés dans le Tableau 2.7.

Nous avons choisi de réaliser cette étude sur l'acier inoxydable 316L car il représente le substrat dans les différentes plaques bipolaires revêtues étudiées dans la partie expertise (2.2.3).

Les essais potentiodynamiques permettent de mesurer les densités de courant mises en jeu à des potentiels donnés. Cette mesure permet d'identifier les domaines d'existence des réactions électrochimiques. Dans le cas de l'acier 316L cette courbe renseigne sur son aptitude à la passivation, sur le domaine d'existence du film passif et sur la vitesse des réactions électrochimiques nécessaires à l'entretien du film passif.

Dans le domaine passif, la réaction présente une densité de courant passif qui correspond à la densité de courant nécessaire à l'entretien du film. Pour que la passivation d'un matériau soit efficace, il faut que la plage d'existence du film passif soit la plus étendue possible et que la densité de courant soit la plus faible traduisant son effet protecteur.

Afin de répondre à nos objectifs, nous nous intéressons uniquement à la branche anodique de la courbe. Comme nous cherchons à établir un lien entre les différents paramètres testés et le comportement de l'acier 316L vis-à-vis de la corrosion.

2.2.4.1 Sensibilité à la concentration en chlorure

Le premier paramètre étudié est la concentration en ions chlorures Cl^- . Comme expliqué dans le paragraphe 2.2.1.3.1, les ions chlorures viennent remplacer les ions fluorures habituellement présents dans le milieu pile et provenant de la dégradation chimique de la membrane.

La Figure 2-31 montre une comparaison des branches anodiques des courbes potentiodynamiques de l'acier inox 316L à pH 3.5 à 80°C pour différentes concentrations en chlorures. Cette étude a pris en compte cinq valeurs de concentrations. De la courbe noire à la courbe turquoise la concentration en chlorures diminue : $[\text{Cl}^-]=10^{-2}\text{ M}$, $[\text{Cl}^-]=5.10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Cl}^-]=10^{-3}\text{ M}$, $[\text{Cl}^-]=10^{-3.5}\text{ M}$, et $[\text{Cl}^-]=10^{-4}\text{ M}$. Les

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

aciers passifs tels que le 316L, sont généralement caractérisés par un comportement passif avec une faible densité de courant et une large plage de potentiel (courbes bleue et verte). Cependant, l'exposition de l'acier inoxydable 316L à de fortes concentrations en ions chlorure (courbes noire et rouge), provoque une corrosion par piqûre et la densité de courant atteint rapidement des valeurs importantes. En effet, les défauts présents dans le film passif permettent l'incorporation possible des chlorures présents en abondance à la surface ce qui contribue à l'initiation des piqûres. Une fois qu'une ou plusieurs piqûres ont été initiées, le matériau est intensivement dissous. Cette étape induit sur la courbe potentiodynamique, une augmentation de la densité de courant indiquant la dissolution localisée du substrat. Par conséquent, les courbes potentiodynamiques à faible concentration de chlorure (vert, bleu et turquoise), présentent trois régions distinctes caractéristiques du comportement passif du 316LSS. A faible potentiel, les réactions anodiques et cathodiques sont en compétition. Elle est caractérisée par une augmentation progressive de la densité de courant. Dans ce domaine, le matériau est à son état passif. Lorsque le potentiel atteint 1V (V vs ESH), la seconde oxydation du chrome se produit. Un plateau s'étend jusqu'à $E = 1.3 \text{ V (Vs ESH)}$. Ce plateau marque la présence d'un film passif modifié enrichi en fer. Dans le domaine passif, la densité de courant correspond à la densité de courant nécessaire au maintien de ce film passif. Les concentrations en chlorure sont trop faibles pour provoquer des piqûres ou pour empêcher la repassivation du film passif. Après 1,3 V vs ESH, l'oxydation par l'eau a lieu.

Pour conclure, cette étude a souligné le rôle des ions chlorures dans la réduction de la résistance de l'acier 316L à la corrosion. L'augmentation de la concentration en chlorures augmente la densité de courant de corrosion et réduit l'étendue du plateau de passivation pour lequel le matériau est protégé. La concentration $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ peut être considérée dans nos conditions d'étude comme une valeur seuil au-delà de laquelle le matériau change de comportement et devient sensible à la corrosion par piqûration alors qu'en dessous seule la corrosion généralisée est possible.

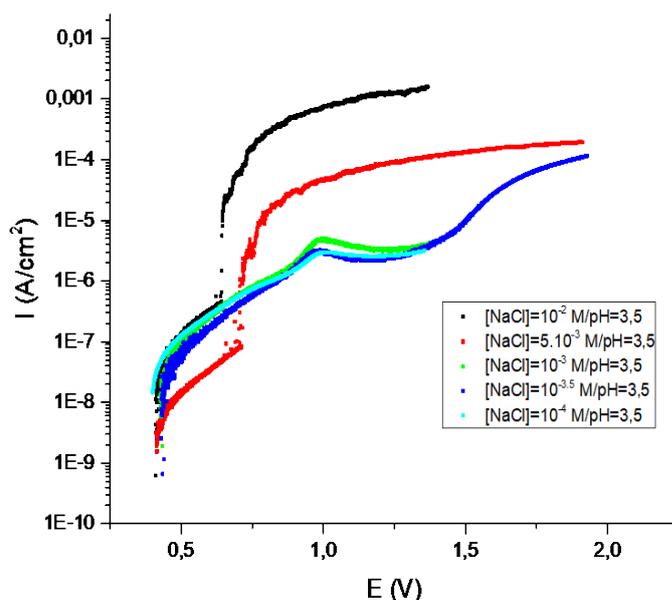


Figure 2-31 Variation de la densité du courant en fonction du potentiel : Branche anodique, Variation de la concentration en chlorure (Courbe noire : $[Cl^-] = 10^{-2} M$; Courbe rouge : $[Cl^-] = 5 \cdot 10^{-3} M$; Courbe verte : $[Cl^-] = 10^{-3} M$; Courbe bleue : $[Cl^-] = 10^{-3.5} M$; Courbe turquoise : $[Cl^-] = 10^{-4} M$) (V vs ESH) à $80^\circ C$.

2.2.4.2 Sensibilité à la température

La Figure 2-32 regroupe les branches anodiques des courbes potentiodynamiques de l'acier 316L dans un milieu chlorure $[Cl^-] = 10^{-3} M$ à pH 4.5 pour trois températures $60^\circ C$, $70^\circ C$ et $80^\circ C$. Dans la plage des températures étudiées, le 316L présente constamment un comportement passif. Mais à une valeur de potentiel donnée, son comportement vis-à-vis de la corrosion est sensiblement variable d'une température à une autre. La teneur en chlorure et la température influencent de manière interdépendante la sensibilité à la corrosion localisée.

L'augmentation de la température déplace le potentiel de corrosion et les potentiels de piqûration vers des valeurs moins nobles et réduit les domaines passifs. Dans le domaine passif, les densités de courant suivent la variation de la température : plus la température est élevée plus la densité de courant de passivation est importante.

La température est un paramètre important dans l'étude de la corrosion généralisée. Les cinétiques des réactions mises en jeu dans le milieu se trouvent influencées par la variation de la température [92]. Cette variation affecte le comportement vis-à-vis de la corrosion des matériaux de différentes façons mais dans le cas où la corrosion est seulement contrôlée par la dissolution métallique, le taux de corrosion augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température en suivant la loi d'Arrhenius. Dans le cas des matériaux passivables, cette augmentation de température réduit la résistance du matériau à la corrosion localisée [93]. L'augmentation de la température réduit la résistance à la corrosion du film passif en augmentant la réactivité des oxydes

de la surface de l'acier. Une fois la corrosion amorcée, la température accélère la dissolution métallique car elle augmente la diffusion des espèces ioniques dans la solution. Les travaux de Yang *et al.* [94] montrent que l'épaisseur du film passif et les densités de courant de corrosion augmentent avec la température. Ils soulignent la sensibilité des propriétés de semi-conductivités de type n (relative aux oxydes de fer) et de de type p (relative aux oxydes de chrome) vis-à-vis du changement de la température. Le comportement du semi-conducteur p du film passif s'affaiblit avec l'augmentation de la température jusqu'à la disparition de la structure n-p pour les température élevées (80°C/90°C). Cette diminution de la teneur en oxyde de chrome provoquée par l'augmentation de la température entraîne une accélération de la corrosion et dans certaines conditions le passage d'un état passif stable à la piqûration [93], [95].

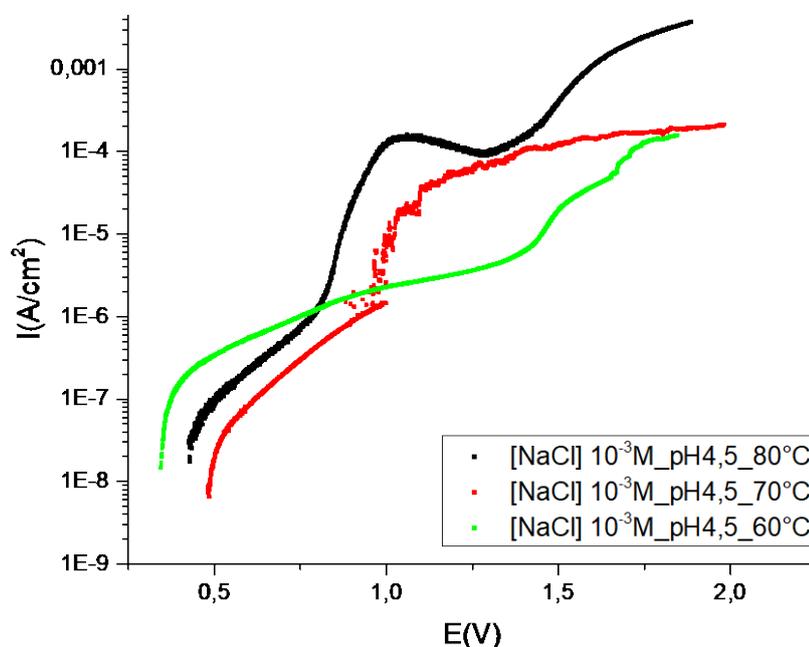


Figure 2-32 Variation de la densité du courant en fonction du potentiel : Branche anodique, Variation de la température (Courbe noire : $T= 80^{\circ}\text{C}$; Courbe rouge : $T= 70^{\circ}\text{C}$; Courbe verte : $T= 60^{\circ}\text{C}$) à $\text{pH}4,5$ et $[\text{Cl}^-]= 10^{-3}\text{ M}$ (V vs ESH).

2.2.4.3 Sensibilité au pH

Pour le paramètre pH, des mesures potentiodynamiques ont été effectuées sur l'acier 316L en fixant la concentration en chlorures à une valeur de $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}\text{ M}$ et à une température constante $T= 80^{\circ}\text{C}$. Cinq valeurs de pH ont été étudiées : 3,5 ; 4 ; 4,5 et 5. Il faut noter que l'étude de l'effet de la concentration en chlorure a prouvé que la concentration $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}\text{ M}$ est une concentration critique pour laquelle le 316L est sensible à la piqûration. Les courbes potentiodynamiques regroupées sur la Figure 2-33 montrent que l'augmentation du pH décale le potentiel vers des valeurs moins

nobles (modification de la contribution cathodique), et que plus le pH est élevé, plus la densité de courant est faible.

Pour la valeur la plus faible du pH 3.5 (courbe noire), l'acier se trouve exposé à la corrosion par piqûration ce qui se traduit par une densité de courant importante et un plateau de passivation avec une étendue réduite.

Les courbes potentiodynamiques pour les pH 4 ; 4.5 et 5, ne présentent pas de vrai plateau de passivation et les densités de courant augmentent avec la diminution du pH. A faible pH, les oxydes de Cr et de Fe ne sont thermodynamiquement stables. Toutefois, les densités de courant sont relativement faibles indiquant la présence d'un film passif ou pseudo-passif à l'état métastable à la surface du matériau.

Dans notre étude, l'augmentation du pH réduit la sensibilité à la corrosion par piqûre. Les films passifs formés à ces pH résistent mieux à l'attaque des chlorures et le matériau est moins sensible à la corrosion localisée.

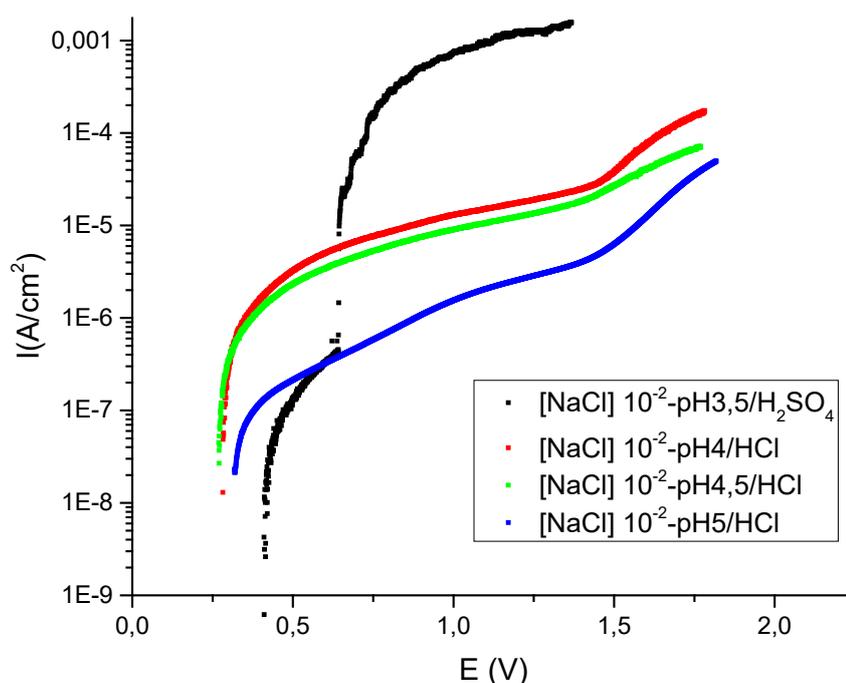


Figure 2-33 Variation de la densité du courant en fonction du potentiel : Branche anodique, Variation du pH (Courbe noire : pH=3.5 ; Courbe rouge : pH=4; Courbe verte : pH=4.5 et courbe bleue pH=5 à $[Cl^-]=10^{-2}$ M et $T=80^{\circ}C$; (V vs ESH).

Le pH est un paramètre critique, qui impacte les performances de l'acier inoxydable comme plaque bipolaire en agissant non seulement sur la résistance à la corrosion du matériau mais aussi sa résistance de contact interfaciale [96], [97]. Il agit sur la structure, la chimie du film passif et sur la densité des porteurs de charge [81] [37]. Les ions H^+ peuvent interagir et modifier la surface et donc altérer la résistance à la corrosion d'un matériau [37] [98].

Le pH a une influence non négligeable sur la densité de porteurs de charge, dans des domaines acides, la diminution du pH induit une diminution de la densité de porteurs de charges et par conséquent l'oxyde formé à la surface sera susceptible d'avoir plusieurs défauts et donc moins isolant [81]. Cette variation est expliquée par l'étude thermodynamique de la stabilité des oxydes formés à la surface du film via le diagramme de Pourbaix, et aussi relié à la structure électronique du film passif [99].

Les aciers inoxydables de type Fe-Cr sont caractérisés par la présence d'un oxyde double avec une couche interne et une couche externe qui sont respectivement riches en chrome ou en Fer. La couche interne est riche en chrome. Elle est de type p. La couche externe est riche en fer et est de type n. L'hétérojonction n-p assure la protection relative de la surface. Cette structure est sensible aux variations de pH et du potentiel. La résistance à la corrosion de l'acier va dépendre de la structure de ces deux couches, la présence de défauts facilitera l'incorporation des chlorures responsables à l'amorçage de la corrosion localisée.

Les travaux de Kumagai *et al.* [23] [100] montrent, en s'appuyant sur des analyses en spectroscopie de photoélectrons (XPS), qu'à faible pH le film passive est fin et enrichi en chrome. Ils soulignent que l'augmentation du pH provoque l'augmentation de l'épaisseur du film et l'obtention d'une structure principalement composé d'oxyde de fer.

Les travaux de Feng *et al.* confirment que l'augmentation du pH favorise la structure d'oxyde de fer dans le film passif (à une température de 80°C et à des concentrations de $[Cl^-] = 2.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[F^-] = 1.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Leurs résultats permettent de classer le comportement vis à vis de la corrosion de l'acier inoxydable en fonction du pH : à pH 3, l'acier subit de la piqûration avec une dissolution métallique accélérée, le pH 4 représente une valeur critique pour laquelle la composition du film passif change d'une structure en oxyde de fer et chrome à une structure d'oxyde de fer dominante et quand le pH atteint des valeurs de l'ordre de 5 et 6, le film passif composé d'oxyde de fer devient épais mais poreux [101].

2.2.5 Conclusion de l'étude paramétrique

L'étude paramétrique de la corrosion a montré que le comportement des plaques en acier 316L est sensible à la variation des paramètres pH, température et la concentration en chlorure. En changeant les valeurs d'un de ces paramètres, la résistance à la corrosion est impactée, suite à la modification de la composition et les propriétés physicochimiques du film passif. Des valeurs critiques de concentration en chlorures et du pH ont été renseignées ($[Cl^-] 10^{-3} \text{ M}$ et pH 3.5). Au-delà de ces valeurs seuils, la plaque peut passer d'un comportement passif, à la corrosion généralisée ou même à la piqûration. Il est toutefois important de spécifier que ces valeurs critiques de paramètres sont interdépendantes. Cette corrélation des paramètres rend difficile la modélisation par des lois monotones et découplées.

Cependant, ces informations sont précieuses dans l'étude des conséquences de la corrosion des plaques bipolaires sur la durabilité des piles à combustible. L'exposition

de la plaque à la corrosion signifie une dissolution du métal et par suite une contamination de la membrane par les ions métalliques. Ces ions métalliques et principalement les ions ferreux vont déclencher le mécanisme de dégradation de la membrane qui se traduit par le relargage des fluorures qui de leur côté ont un rôle primordial dans l'amorçage et la propagation de la corrosion localisée.

2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux enjeux du choix des matériaux constituant les plaques bipolaires métalliques dans les piles à combustibles en termes de performance et de résistance à la corrosion. La résistance à la corrosion représente un axe principal dans la performance des plaques bipolaires et par conséquent la durabilité de la pile. La corrosion est responsable de la réduction des performances de la pile, de la dégradation des plaques elles-mêmes mais aussi de la dégradation de la membrane induite par le relargage des ions ferreux.

Pour étudier ces différents mécanismes nous avons adopté deux approches expérimentales :

- La première est l'étude des surfaces des plaques bipolaires vieilles et neuves. Les observations au microscope électronique à balayage et les analyses chimiques de surfaces ont permis de comparer différents types de plaques en acier 316L avec des revêtements : Or, Carbure de titane et Céramique Max Phase. Les plaques revêtues or et céramique Max phase par dépôts physique en phase vapeur, se distinguent en termes d'intégrité du revêtement. Cette étude a permis la comparaison de nocivité entre les défauts des différents revêtements et mis en évidence que la zone de soudure est le point faible de la plaque responsable de la majorité des défaillances du revêtement et donc un site propice à la corrosion.
- La deuxième est l'étude paramétrique de la corrosion qui a permis de suivre la variation du comportement de la plaque en acier 316L en fonction du pH, température et concentrations en chlorures. Les données collectées des différents essais de corrosion constituent une base de données qui nous renseigne sur la réponse d'une plaque en acier inoxydable 316L à la corrosion dans un environnement simulant les conditions opératoires d'une pile à combustible. Ces données ont été intégrées dans une cartographie MATLAB®. Cette cartographie permet l'accès à la densité de courant de corrosion de la plaque en fonction des paramètres suivants : potentiel de la cellule, concentration en fluorures, pH et température. Dans le chapitre IV nous expliquons comment cette cartographie est construite et intégrée dans le modèle « MePHYSTO » de performance de la pile à combustible.

Références bibliographiques

- [1] « CHAPTER-6---Stack-Design_2005_PEM-Fuel-Cells. Published :21st June 2005 Imprint:Academic Press eBook ISBN:9780080455419 ». .
- [2] « DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components », *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components>.
- [3] «Review of Components and Materials for Proton Exchange Membrane Unitized ReversibleFuelCells », *ResearchGate*. /336104095
- [4] A. Hermann, T. Chaudhuri, et P. Spagnol, « Bipolar plates for PEM fuel cells: A review », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 30, n° 12, p. 1297-1302, sept. 2005, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.016.
- [5] V. Mehta et J. S. Cooper, « Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing », *J. Power Sources*, vol. 114, n° 1, p. 32-53, févr. 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00542-6.
- [6] R. Taherian, « A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection », *J. Power Sources*, vol. 265, p. 370-390, nov. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.04.081.
- [7] X. Z. Yuan, H. Wang, J. Zhang, et D. P. Wilkinson, « Bipolar Plates for PEM Fuel Cells - From Materials to Processing », p. 12, 2005.
- [8] T. Derieth, G. Bandlamudi, P. Beckhaus, C. Kreuz, F. Mahlendorf, et A. Heinzl, « Development of Highly Filled Graphite Compounds as Bipolar Plate Materials for Low and High Temperature PEM Fuel Cells », p. 10.
- [9] B. D. Cunningham, J. Huang, et D. G. Baird, « Development of bipolar plates for fuel cells from graphite filled wet-lay material and a thermoplastic laminate skin layer », *J. Power Sources*, vol. 165, n° 2, p. 764-773, mars 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.035.
- [10] J. Huang, D. G. Baird, et J. E. McGrath, « Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials », *J. Power Sources*, vol. 150, p. 110-119, oct. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.074.
- [11] J. Scholta, B. Rohland, V. Trapp, et U. Focken, « Investigations on novel low-cost graphite composite bipolar plates », *J. Power Sources*, vol. 84, n° 2, p. 231-234, déc. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00322-5.
- [12] E. Planes, L. Flandin, et N. Alberola, « Polymer Composites Bipolar Plates for PEMFCs », *Energy Procedia*, vol. 20, p. 311-323, janv. 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.03.031.
- [13] E. A. Cho, U.-S. Jeon, H. Y. Ha, S.-A. Hong, et I.-H. Oh, « Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 125, n° 2, p. 178-182, janv. 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.08.039.
- [14] F. G. Boyacı San et O. Okur, « The effect of compression molding parameters on the electrical and physical properties of polymer composite bipolar plates », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n° 36, p. 23054-23069, sept. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.175.
- [15] N. A. Mohd Radzuan, M. Yusuf Zakaria, A. B. Sulong, et J. Sahari, « The effect of milled carbon fibre filler on electrical conductivity in highly conductive polymer composites », *Compos. Part B Eng.*, vol. 110, p. 153-160, févr. 2017, doi: 10.1016/j.compositesb.2016.11.021.

- [16]R. Yeetsorn, M. Fowler, C. Tzoganakis, W. Yuhua, et M. Taylor, « Polypropylene Composites for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Bipolar Plates », *Macromol. Symp.*, vol. 264, n° 1, p. 34-43, 2008, doi: 10.1002/masy.200850406.
- [17]W. Li, S. Jing, S. Wang, C. Wang, et X. Xie, « Experimental investigation of expanded graphite/phenolic resin composite bipolar plate », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, n° 36, p. 16240-16246, sept. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.253.
- [18]F. G. Boyacı San, I. Isik-Gulsac, et O. Okur, « Analysis of the polymer composite bipolar plate properties on the performance of PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cells) by RSM (response surface methodology) », *Energy*, vol. 55, p. 1067-1075, juin 2013, doi: 10.1016/j.energy.2013.03.076.
- [19]F. G. Boyacı San et O. Okur, « The effect of compression molding parameters on the electrical and physical properties of polymer composite bipolar plates », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n° 36, p. 23054-23069, sept. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.175.
- [20]J. Wind, R. Späh, W. Kaiser, et G. Böhm, « Metallic bipolar plates for PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 105, n° 2, p. 256-260, mars 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00950-8.
- [21]C. Zhang, J. Ma, X. Liang, F. Luo, R. Cheng, et F. Gong, « Fabrication of metallic bipolar plate for proton exchange membrane fuel cells by using polymer powder medium based flexible forming », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 262, p. 32-40, déc. 2018, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2018.06.014.
- [22]J. S. Cooper, « Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact », *J. Power Sources*, vol. 129, n° 2, p. 152-169, avr. 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.037.
- [23]M. Kumagai, S.-T. Myung, S. Kuwata, R. Asaishi, et H. Yashiro, « Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 12, p. 4205-4212, mai 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.12.078.
- [24]R. A. Antunes, M. C. L. Oliveira, G. Ett, et V. Ett, « Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review », *Int. J. Hydrog. Energy*, p. 17, 2010.
- [25]M. E. Jourdan, Hamid Mounir, Abdellatif El Marjani, « Compilation of factors affecting durability of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) ». 10.1109/IRSEC.2014.7059906.
- [26]A. Collier, H. Wang, X. Ziyuan, J. Zhang, et D. Wilkinson, « Degradation of polymer electrolyte membranes », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 31, n° 13, p. 1838-1854, oct. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.05.006.
- [27]S.-S. Hsieh, C.-F. Huang, et C.-L. Feng, « A novel design and micro-fabrication for copper (Cu) electroforming bipolar plates », *Micron*, vol. 39, n° 3, p. 263-268, avr. 2008, doi: 10.1016/j.micron.2007.03.003.
- [28]S. Abo El-Enin, O. Abdel-Salam, H. El-Abd, et A. Amin, « New electroplated aluminum bipolar plate for PEM fuel cell », *J. Power Sources - J POWER SOURCES*, vol. 177, p. 131-136, févr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.11.042.
- [29]« An investigation of coated aluminium bipolar plates for PEMFC - ScienceDirect »./science/article/pii/S0306261912004904
- [30]P. L. Hentall, J. B. Lakeman, G. O. Mepsted, P. L. Adcock, et J. M. Moore, « New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors », *J. Power Sources*, vol. 80, n° 1, p. 235-241, juill. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00264-X.

- [31]« Mechanical failure and mitigation strategies for the membrane in a proton exchange membrane fuel cell Diankai Qiu^{a,b}, Linfa Peng^{a,*}, Xinmin Laia, Meng Nic, Werner Lehnert^{b,d} » <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109289>. .
- [32]C. K. Jin, K. H. Lee, et C. G. Kang, « Performance and characteristics of titanium nitride, chromium nitride, multi-coated stainless steel 304 bipolar plates fabricated through a rubber forming process », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 20, p. 6681-6688, juin 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.080.
- [33]N. Aukland, A. Boudina, D. S. Eddy, J. V. Mantese, M. P. Thompson, et S. S. Wang, « Alloys that form conductive and passivating oxides for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates », *J. Mater. Res.*, vol. 19, n° 6, p. 1723-1729, juin 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0216.
- [34]H. Peng, « Composition chimique et nanostructure des films passifs formés sur acier inoxydable austénitique: effet du molybdène », p. 190.
- [35]H. Wang, M. A. Sweikart, et J. A. Turner, « Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 115, n° 2, p. 243-251, avr. 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00023-5.
- [36]Y. Liu, Y. Yang, S. Mai, D. Wang, et C. Song, « Investigation into spatter behavior during selective laser melting of AISI 316L stainless steel powder », *Mater. Des.*, vol. 87, p. 797-806, déc. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.08.086.
- [37]S. Lædre, O. E. Kongstein, A. Oedegaard, F. Seland, et H. Karoliussen, « The effect of pH and halides on the corrosion process of stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, p. 18537-18546, déc. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.021.
- [38]André, Antoni, Petit - 2010 - Corrosion resistance of stainless steel bipolar plates in a PEFC environment A comprehensive study, Volume 35, Issue 8, April 2010, Pages 3684-3697 *IJHE* doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.01.062 .
- [39]C. Mele et B. Bozzini, « Localised corrosion processes of austenitic stainless steel bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 11, p. 3590-3596, juin 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.144.
- [40]S.-H. Wang, J. Peng, et W.-B. Lui, « Surface modification and development of titanium bipolar plates for PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 160, n° 1, p. 485-489, sept. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.01.020.
- [41]A. E. Fetohi, R. M. Abdel Hameed, K. M. El-Khatib, et E. R. Souaya, « Ni-P and Ni-Co-P coated aluminum alloy 5251 substrates as metallic bipolar plates for PEM fuel cell applications », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 9, p. 7677-7688, mai 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.145.
- [42]F. A. Khatir, M. Elyasi, H. T. Ghadikolaei, et M. Hosseinzadeh, « Evaluation of Effective Parameters on Stamping of Metallic Bipolar Plates », *Procedia Eng.*, vol. 183, p. 322-329, janv. 2017, doi: 10.1016/j.proeng.2017.04.047.
- [43]« Difference Between PVD and CVD », *Compare the Difference Between Similar Terms*. <https://www.differencebetween.com/difference-between-pvd-and-vs-cvd/>
- [44]« DOE Technical Targets for Fuel Cell Systems and Stacks for Transportation Applications », *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications>
- [45]D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, 1. ed. Lausanne: EPFL Press, 2007.
- [46]« Sputter Deposition - an overview | ScienceDirect Topics ». <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/sputter-deposition>
- [47]A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, et G. Pinto, « Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and

- Market Trend Demands », *Coatings*, vol. 8, n° 11, Art. n° 11, nov. 2018, doi: 10.3390/coatings8110402.
- [48] S.-J. Lee, C.-H. Huang, et Y.-P. Chen, « Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell », *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 140, n° 1, p. 688-693, sept. 2003, doi: 10.1016/S0924-0136(03)00743-X.
- [49] A. Zairi, « Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive: propriétés mécaniques et tribologiques », p. 232.
- [50] D. Zhang *et al.*, « TiN-coated titanium as the bipolar plate for PEMFC by multi-arc ion plating », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 15, p. 9155-9161, juill. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.123.
- [51] M. Li, S. Luo, C. Zeng, J. Shen, H. Lin, et C. Cao, « Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments », *Corros. Sci.*, vol. 46, p. 1369-1380, juin 2004, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00187-2.
- [52] E. A. Cho, U.-S. Jeon, S.-A. Hong, I.-H. Oh, et S.-G. Kang, « Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates », *J. Power Sources*, vol. 142, p. 177-183, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.10.032.
- [53] Y. Wang et D. O. Northwood, « An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 165, févr. 2007, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2006.12.034.
- [54] W.-S. Jeon, J.-G. Kim, Y.-J. Kim, et J.-G. Han, « Electrochemical properties of TiN coatings on 316L stainless steel separator for polymer electrolyte membrane fuel cell », *Thin Solid Films*, vol. 11, n° 516, p. 3669-3672, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.08.086.
- [55] H. Id, « Elaboration du carbure et du nitrure de titane par ds procédés chimiques et physiques en phase vapeur: caractérisation de la microstructure », p. 161.
- [56] Y. Ren et C. Zeng, « Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates using TiC films produced by high-energy micro-arc alloying process », *J. Power Sources - J POWER SOURCES*, vol. 171, p. 778-782, sept. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.075.
- [57] H. Y. Lee, J. W. Choi, G. H. Hwang, et S. G. Kang, « Performance Degradation of TiN-and TiC-deposited AISI316 bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells », *Met. Mater. Int.*, vol. 12, n° 2, p. 147-151, avr. 2006, doi: 10.1007/BF03027471.
- [58] S.-H. Wang, J. Peng, W.-B. Lui, et J.-S. Zhang, « Performance of the gold-plated titanium bipolar plates for the light weight PEM fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 162, n° 1, p. 486-491, nov. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.084.
- [59] H.-Y. Jung, S.-Y. Huang, P. Ganesan, et B. N. Popov, « Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation », *J. Power Sources*, vol. 194, n° 2, p. 972-975, déc. 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.030.
- [60] W. Yoon, X. Huang, P. Fazzino, K. L. Reifsnider, et M. A. Akkaoui, « Evaluation of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 179, n° 1, p. 265-273, avr. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.034.
- [61] A. Kumar, M. Ricketts, et S. Hirano, « Ex situ evaluation of nanometer range gold coating on stainless steel substrate for automotive polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plate », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 5, p. 1401-1407, mars 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.022.
- [62] M. J.-L. Loubet, « Comportement tribologique d'une phase MAX : Transition et effets d'échelle sur différents Ti_3SiC_2 », p. 180.

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

- [63]V. Jovi, B. Jovi, N. Elezovi, M. Pavlovi, V. Pani, et N. Krstaji, « ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF COMMERCIALY ... », *Zašt. Mater.*, p. 6, 2006.
- [65]J. L. Lu, N. Abbas, J. N. Tang, J. Tang, et G. M. Zhu, « Synthesis and characterization of conductive ceramic MAX-phase coatings for metal bipolar plates in simulated PEMFC environments », *Corros. Sci.*, vol. 158, p. 108106, sept. 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108106.
- [66]« Fuel Cells | Impact Coatings ». <https://impactcoatings.com/fuel-cells/>.
- [67]Y. Wang et D. O. Northwood, « Effects of O₂ and H₂ on the corrosion of SS316L metallic bipolar plate materials in simulated anode and cathode environments of PEM fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 24, p. 6793-6798, août 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.05.001.
- [68]W. Y et N. Do, « An investigation of the electrochemical properties of PVD TiN-coated SS410 in simulated PEM fuel cell environments », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 32, n° 7, p. 895-902, 2007.
- [69]R. Tian, J. Sun, et L. Wang, « Plasma-nitrided austenitic stainless steel 316L as bipolar plate for PEMFC », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 31, n° 13, p. 1874-1878, oct. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.03.003.
- [70]Y. Wang et D. Northwood, « An investigation into the effects of a nano-thick gold interlayer on polypyrrole coatings on 316L stainless steel for the bipolar plates of PEPA fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 175, p. 40-48, janv. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.09.089.
- [71]S. T. Myung, M. Kumagai, R. Asaishi, Y.-K. Sun, et H. Yashiro, « Nanoparticle TiN-coated type 310S stainless steel as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell », *Electrochem. Commun.*, vol. 10, n° 3, p. 480-484, mars 2008, doi: 10.1016/j.elecom.2008.01.001.
- [72]W.-Y. Ho, H.-J. Pan, C.-L. Chang, D.-Y. Wang, et J. J. Hwang, « Corrosion and electrical properties of multi-layered coatings on stainless steel for PEMFC bipolar plate applications », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 4-7, n° 202, p. 1297-1301, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.07.056.
- [73]J. L. Lu, N. Abbas, J. N. Tang, J. Tang, et G. M. Zhu, « Synthesis and characterization of conductive ceramic MAX-phase coatings for metal bipolar plates in simulated PEMFC environments », *Corros. Sci.*, vol. 158, p. 108106, sept. 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108106.
- [74]« Lightweight and Corrosion Resistant Metal Bipolar Plates for PEM Fuel Cells ». <https://www.sae.org/publications/technical-papers/content/1999-01-2614/>
- [75]S.-J. Lee, J.-J. Lai, et C.-H. Huang, « Stainless steel bipolar plates », *J. Power Sources*, vol. 145, n° 2, p. 362-368, août 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.082.
- [76]H. Sun, K. Cooke, G. Eitzinger, P. Hamilton, et B. Pollet, « Development of PVD coatings for PEMFC metallic bipolar plates », *Thin Solid Films*, vol. 528, p. 199-204, janv. 2013, doi: 10.1016/j.tsf.2012.10.094.
- [77]R. T. Loto, « Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media », p. 12, 2013.
- [78]V. Mitrovic-Scepanovic, B. MacDougall, et M. J. Graham, « The effect of Cl⁻ ions on the passivation of Fe-26Cr alloy », *Corros. Sci.*, vol. 27, n° 3, p. 239-247, janv. 1987, doi: 10.1016/0010-938X(87)90020-5.
- [79]S. Tricoit, « Modélisation et simulation numérique de la propagation de la corrosion par piqûres du fer en milieu chloruré: contribution à l'évaluation de la durabilité des aciers au carbone en conditions de stockage géologique », p. 289.

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

- [80] « Intergranular Corrosion - an overview | ScienceDirect Topics ». <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/intergranular-corrosion>
- [81] B. Clément, « Transport de matière au sein du film passif – Développement d’une méthodologie sélective corrélant les Point Defect Model et les modèles descriptifs », p. 161.
- [82] L. Olivier, « Caractérisation des films passifs pour la définition de nouveaux matériaux : application aux plaques bipolaires métalliques des systèmes PEMFCs », p. 175.
- [83] B. Clément, « Transport de matière au sein du film passif – Développement d’une méthodologie sélective corrélant les Point Defect Model et les modèles descriptifs », p. 161.
- [84] G. Song, « Transpassivation of Fe–Cr–Ni stainless steels », *Corros. Sci.*, vol. 47, n° 8, p. 1953-1987, août 2005, doi: 10.1016/j.corosci.2004.09.007.
- [85] D. R. Dekel *et al.*, « The critical relation between chemical stability of cations and water in anion exchange membrane fuel cells environment », *J. Power Sources*, vol. 375, p. 351-360, janv. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.026.
- [86] M. J. Kelly, G. Fafilek, J. O. Besenhard, H. Kronberger, et G. E. Nauer, « Contaminant absorption and conductivity in polymer electrolyte membranes », *J. Power Sources*, vol. 145, n° 2, p. 249-252, août 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.064.
- [87] F. N. Büchi, M. Inaba, et T. J. Schmidt, Éd., *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. New York, NY: Springer New York, 2009.
- [88] Y. Yang, X. Ning, H. Tang, L. Guo, et H. Liu, « Effects of Potential on Corrosion Behavior of Uncoated SS316L Bipolar Plate in Simulated PEM Fuel Cell Cathode Environment », *Fuel Cells*, vol. 14, n° 6, p. 868-875, déc. 2014, doi: 10.1002/face.201300288.
- [89] K. E. Newman, M. K. Budinski, et B. K. Brady, « Laser welding of conductive coated metallic bipolar plates », US8089027B2, janv. 03, 2012.
- [90] « Manufacturing and performance assessment of stamped, laser welded, and nitrided FeCrV stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells ScienceDirect ». S0360319913002528
- [91] A. Korhonen, « Corrosion of thin hard PVD coatings », *Vacuum*, vol. 45, n° 10-11, p. 1031-1034, oct. 1994, doi: 10.1016/0042-207X(94)90015-9.
- [92] I. G. Ayu Arwati *et al.*, « Temperature Effects on Stainless Steel 316L Corrosion in the Environment of Sulphuric Acid (H₂SO₄) », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 343, p. 012016, mars 2018, doi: 10.1088/1757-899X/343/1/012016.
- [93] C. Trépanier et A. R. Pelton, « EFFECT OF TEMPERATURE AND pH ON THE CORROSION RESISTANCE OF PASSIVATED NITINOL AND STAINLESS STEEL », p. 8.
- [94] Y. Yang, L. Guo, et H. Liu, « The effect of temperature on corrosion behavior of SS316L in the cathode environment of proton exchange membrane fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 13, p. 5503-5510, juill. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.070.
- [95] S. R. Ahmed, « Influence of high temperature on corrosion behavior of 304 stainless steel in chloride solutions », *AIP Adv.*, vol. 6, n° 11, p. 115301, nov. 2016, doi: 10.1063/1.4967204.
- [96] Y. Yang, L. Guo, et H. Liu, « Corrosion characteristics of SS316L as bipolar plate material in PEMFC cathode environments with different acidities », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 2, p. 1654-1663, janv. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.067.

Chapitre II. La corrosion des plaques bipolaires métalliques

- [97]A. Miyazawa, E. Tada, et A. Nishikata, « Influence of corrosion of SS316L bipolar plate on PEFC performance », *J. Power Sources*, vol. 231, p. 226-233, juin 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.088.
- [98]C. Trépanier et A. R. Pelton, « EFFECT OF TEMPERATURE AND pH ON THE CORROSION RESISTANCE OF PASSIVATED NITINOL AND STAINLESS STEEL », p. 8.
- [99]S. A. Azimifar, « Corrosion of bipolar plates in PEM fuel cells », p. 207.
- [100]M. Kumagai, S.-T. Myung, S. Kuwata, R. Asaishi, et H. Yashiro, « Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells », *Electrochimica Acta - ELECTROCHIM ACTA*, vol. 53, p. 4205-4212, mai 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.12.078.
- [101]K. Feng, G. Wu, Z. Li, X. Cai, et P. K. Chu, « Corrosion behavior of SS316L in simulated and accelerated PEMFC environments », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 20, p. 13032-13042, oct. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.058.

3 Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

3.1 Introduction

Comme mentionné dans les précédents chapitres, différents mécanismes de dégradation peuvent agir sur les performances de la pile à combustible de type PEMFC. Quand ces dégradations agissent au niveau du catalyseur ou plus généralement des électrodes, ils présentent un impact immédiat sur les performances de la pile mais indirect sur sa durée de vie [1]. Cependant, si les dégradations touchent la membrane, cela conduit systématiquement à sa rupture à plus ou moins brève échéance. Ces dégradations de membrane se caractérisent par l'amincissement, l'amorçage de fissures dans les zones les plus minces, leur propagation, des court-circuits, l'augmentation de la perméation des gaz, et un risque d'explosivité due au contact direct entre les gaz réactifs [2].

Dans ce chapitre nous décrivons les différentes origines de ces mécanismes de dégradation de la membrane et principalement la dégradation chimique induite par le mécanisme de Fenton [3]. Ce mécanisme complexe est modélisé pour prédire le vieillissement de la membrane en fonction des paramètres de fonctionnement de la pile à combustible d'une part et établir le lien avec la corrosion des plaques bipolaires métalliques d'autre part.

3.2 Etat de l'art

3.2.1 La membrane dans les PEMFC

La membrane constitue le cœur de la PEMFC. Elle est un des composants essentiels de la pile, ses propriétés ont un rôle important sur la performance et sur la durabilité de la pile à combustible. Elle permet la séparation entre la cathode et l'anode en formant une barrière imperméable aux gaz et un isolant électrique [4]. Elle assure également le rôle d'électrolyte en permettant la migration des protons produits à l'anode vers la cathode. Afin d'assurer ces différentes fonctions, la membrane doit avoir des propriétés spécifiques : une conductivité protonique (σ) élevée afin de minimiser la chute ohmique dans la cellule, une conductivité électrique nulle, une faible perméation au gaz et une bonne stabilité chimique, électrochimique et mécanique. Elle doit aussi être thermiquement stable pour pouvoir supporter des températures qui peuvent atteindre 100 °C [5].

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

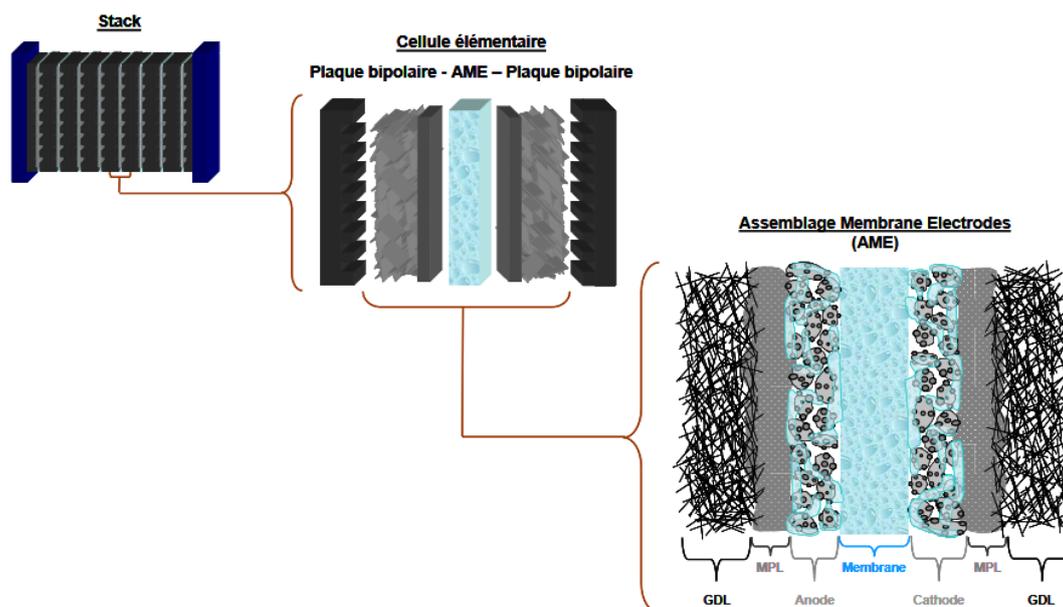


Figure 3-1 Positionnement de la membrane dans une cellule de pile à combustible de type PEMFC [6].

Le Tableau 3-1 montre l'évolution des objectifs du DOE (Department Of Energy des Etats-Unis d'Amérique) entre 2017 et 2025, pour les différentes caractéristiques de la membrane de piles à combustible pour les applications automobiles.

Caractéristiques	Unités	2017	2025
Coût	\$/m ²	17	20
Température maximale de fonctionnement	°C	120	120
Durabilité			
Mécanique	Cycles jusqu'à >15 mA/cm ² perméation de H ₂	24 000	20 000
Chimique	Heures Jusqu'à >15mA/cm ² Perméation ou >20% de perte en OCV	614	>500
Dégradation chimique et thermique combinée	Cycles jusqu'à une perméation > 15 mAcm ⁻² perméation ou <20% de perte en OCV	-	20 000
Perméation maximale d'hydrogène	mA.cm ⁻²	1.9	2
Perméation maximale d'oxygène	mA.cm ⁻²	0.6	2
Résistance électrique	Ohm.cm ²	1635	1000
Perte de performance à 0.8 A.cm ⁻²	mV	-	<30

Tableau 3-1 Evolution des objectifs techniques du DOE de la membrane dans les piles à combustibles pour application automobile [7].

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

Les membranes utilisées dans les piles à combustible sont des ionomères : des polymères modifiés pour inclure des ions. Ces groupements ioniques hydrophiles, qui sont généralement des groupes sulfoniques représentent la clé pour permettre le transport des protons à travers la membrane. Pour les applications PEMFC, la conductivité ionique requise pour une membrane est d'environ 0.1 S.cm^{-1} à 80°C . La conductivité protonique σ (S.cm^{-1}) est déterminée selon la relation ci-dessous :

$$\sigma = \frac{Epm}{R.S} \quad 3-1$$

Où Epm : est l'épaisseur de la membrane en (cm) et S sa surface en (cm^2) [8]. La résistance protonique R dépend de la température et de la teneur en eau de la membrane. Une membrane humide conduit bien mieux les protons qu'une membrane sèche. C'est la raison pour laquelle les gaz entrants dans la cellule sont hydratés. Les facteurs influant la teneur en eau dans la membrane sont la température, la capacité d'échange ionique (CEI), le prétraitement de la membrane et le module d'élasticité de la membrane [9].

L'épaisseur des membranes commercialisées varie entre 10 et 200 μm [10], ce qui constitue un compromis entre la résistance protonique et la perméabilité aux gaz [11]. Les membranes sont caractérisées principalement par leurs masses équivalentes (EW : Equivalent Weight) et leurs capacités d'échanges ioniques qui correspondent au nombre de sites sulfonés disponibles par gramme de matériau [12].

$$EW = \frac{1000}{CEI} = \frac{M_p}{N_S} \quad 3-2$$

Avec : M_p est la masse du polymère à sec et N_S est le nombre de moles de SO_3^- . L'hydratation de la membrane se caractérise par la teneur en eau dans l'ionomère. Elle représente la quantité de molécules d'eau par site ionique SO_3^- notée λ [13]. Elle est donnée par la relation 3-3 :

$$\lambda = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{SO}_3^-)} \quad 3-3$$

Il est communément admis que l'absorption d'eau est plus élevée pour une membrane qui n'a pas été séchée avant la mesure. Il a également été démontré que l'absorption d'eau diminue lorsque la température de séchage augmente. La performance, en termes de transport ionique, d'une membrane échangeuse de protons est donnée par la valeur de sa conductivité ionique σ (S.cm^{-1}), qui est déduite principalement des mesures par spectroscopie d'impédance en fonction de l'humidité relative imposée à la membrane. La conductivité ionique d'une membrane est également dépendante de la température. Les mécanismes de transport des charges sont activés thermiquement,

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

avec des énergies d'activation variant entre $\sim 11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\sim 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ dans la gamme d'humidité relative de 0.2 à 0.9 [14].

3.2.1.1 Les membranes de référence

Les membranes sont faites de différents polymères. Les plus utilisées actuellement dans les piles à combustibles de type PEMFC sont des membranes de types acides perfluorosulfonées (PFSA) développées par des compagnies comme Dupont, Gore, Solvay et Dow Chemical [15]. Ce type de membrane associe une forte hydrophobicité relative à un squelette perfluoré et un caractère hydrophile dû à la présence de groupements fonctionnels acides sulfoniques HSO_3 . Cette structure a un impact direct sur les propriétés fonctionnelles de la membrane. Le caractère acide des groupements sulfonés induit une forte labilité protonique et donc une conductivité importante alors que la chaîne fluorée assure une stabilité chimique et thermique [16]. Parmi ces matériaux, le Nafion® se distingue comme l'ionomère commercial le plus utilisé. Il s'agit d'une membrane développée par la compagnie Dupont de Nemours, créé à la fin des années 60 par Walther Grot [17]. Son développement a marqué un grand tournant dans le développement et la commercialisation des piles à combustible de type PEMFC. Il s'agit d'un copolymère composé de polytétrafluoroéthylène représentant le squelette hydrophobe sur lequel sont greffées des chaînes pendantes avec des terminaisons sulfonâtes SO_3^- [18]. Cette morphologie en grappe essentielle à la percolation des protons, est atteinte uniquement dans les formes dissociées hydratées. La structure chimique du Nafion est illustrée dans la Figure 3-2.

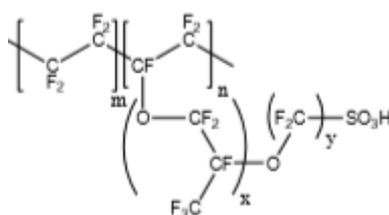


Figure 3-2 Structure chimique Membranes perfluorosulfonées [19].

La conductivité des protons est l'une des principales fonctions des piles à combustible et a fait l'objet de plusieurs travaux [20] [21]. Il existe deux mécanismes pour le transport des protons à travers la membrane : le mécanisme véhiculaire et le mécanisme de Grothus. Selon le mécanisme véhiculaire, les protons se déplacent toujours hydratés, c'est-à-dire à bord d'un « véhicule » que constitue l'eau. Le mécanisme véhiculaire met en évidence la nécessité de la présence d'eau libre dans la membrane afin de favoriser la conduction protonique. Le proton s'hydrate sous forme d'ion hydronium H_3O^+ qui se déplace sous l'effet du champ électrique. Il s'agit du transport d'un proton ou de plusieurs molécules d'eau si l'ion hydronium est solvaté comme illustrée dans la Figure 3-3(a). Selon le mécanisme de Grothus, le transport des protons se fait par « saut de protons » d'une chaîne pendante à l'autre. Plus précisément, le proton établit des liaisons hydrogène avec plusieurs molécules d'eau formant ainsi des structures appelées ions de Zundel (H_2O_5^+) et de Eigen (H_9O_4^+)

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

comme illustré dans la Figure 3-3(b) et la Figure 3-4. Le proton se déplace par rupture et formation des nouvelles liaisons hydrogène avec les molécules d'eau voisines.

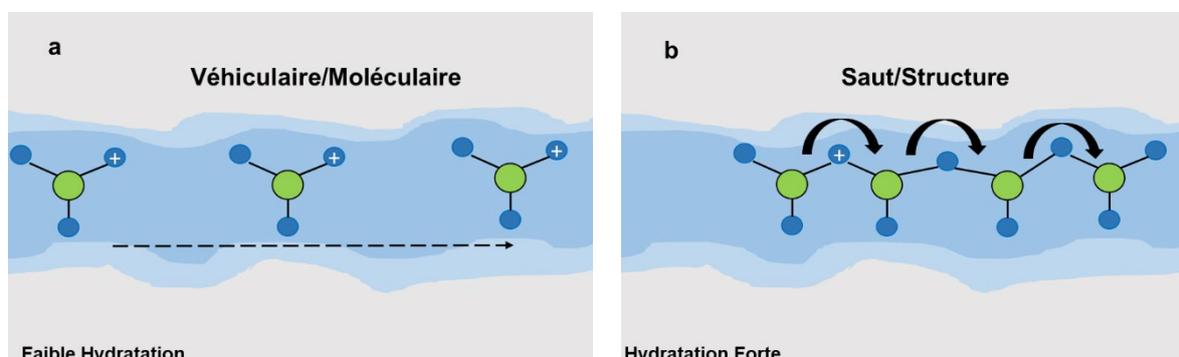


Figure 3-3 Mécanisme de transport au sein de l'ionomère : (a) mécanisme véhiculaire, (b) mécanisme Grotthus [22].

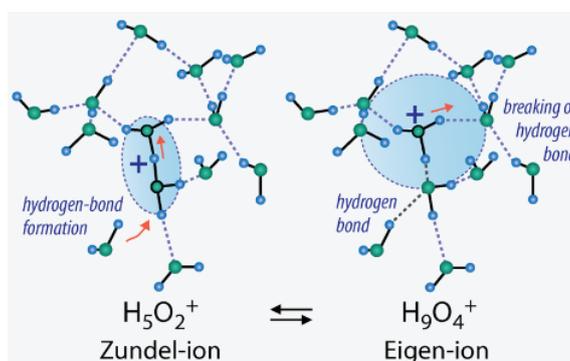


Figure 3-4 Le transport protonique de l'eau à travers la liaison -Hydrogène [22].

Quant à la structure du Nafion® elle a été largement étudiée par les chercheurs et différents modèles ont été proposés au fil du temps [21] [23] [24].

- Le modèle de Yeager et Stack [25] qui divise le Nafion® en deux régions séparées par une interface : la première zone est une phase hydrophobe microcristalline constituée du squelette fluorocarboné, la deuxième zone qui est hydrophile, est formée de clusters ioniques constitués de groupements sulfonés de l'ionomère, des contre ions et de l'eau. Quant à l'interface elle est hydrophile et est constituée de chaînes pendantes de groupements sulfonates non contenues dans les agrégats ioniques avec la présence de l'eau adsorbée mais en faible quantité [20].
- Le modèle de Hsu et Gierke [26], considère le Nafion® comme une organisation en réseau de clusters ioniques interconnectés par des nanocanaux.
- Le modèle de Gebel et *al.* [27] s'appuie sur des mesures de diffusion de rayons X et neutrons aux petits angles (SANS ET SAXS). Ce modèle met en œuvre la variation de la taille des clusters ioniques avec l'absorption en eau de la membrane.
- Le modèle de Kreuer [28] s'approche en réalité beaucoup de celui de Yeager et Stack qui est le plus cité de nos jours. Il indique la présence des canaux ioniques de 20 Å dans le Nafion.

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

Pour conclure, l'ensemble des modèles qui étudient la structure du Nafion cités dans la littérature s'accorde à dire qu'il présente une morphologie associant des domaines hydrophobes constitués d'un squelette fluorocarboné et des domaines hydrophiles composés des « clusters » ioniques connectés entre eux par des (nano)canaux ioniques continus dans le matériau. Cette continuité des phases est à l'origine des bonnes propriétés de transport de l'eau et des protons à travers la membrane. Les deux zones sont bien distinguées dans la *Figure 3-5*, les zones hydrophobes en gris et les zones hydrophiles en bleu [29].

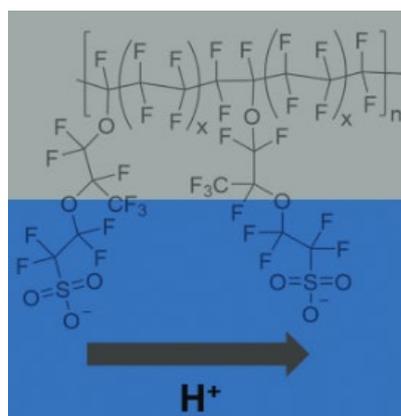


Figure 3-5 Composition chimique du Nafion, distinction entre domaines hydrophobes (gris) et domaines hydrophiles (bleu) [29].

Concurrentes du Nafion®, d'autres membranes ont été commercialisées. Elles se distinguent principalement par la longueur de leurs chaînes pendantes. Le Tableau 3-2, regroupe quelques exemples [19] :

Membrane perfluorosulfonées	Structure				Tg (C°)	CEI (mmol/g)	EW (g/mol)
	X	Y	m	n			
Nafion	2	2	5-13,5	1	110	0.9	1100
Aquivion	0	2	3-7	1	127	1.27	875
Aciplex	0-3	2-5	1.5-14	1	-	1	-
Flemion	0-1	1-5	5-13.5	1	120	1	-
Dow Chemical	0	2	3.6-10	1	-	1.25	-
3M	-	-	4.7	1	125	-	850

Tableau 3-2 Les différentes caractéristiques des membranes PFSA commercialisées [30] [31].

Ainsi, le Nafion® est considéré comme un acide perfluoré à chaînes longues, contrairement à l'Aquivion [31] ou la membrane Dow Chemical® qui sont considérées comme des acides perfluorés à chaînes courtes. Cette différence de longueur est relative au nombre de motif fluorocarboné éther (X) et fluorocarboné (Y). Ces différences modifient leurs propriétés en donnant naissance à des nouvelles caractéristiques. Plus la chaîne pendante sulfonée (X+Y) est courte, plus la température de transition vitreuse (Tg) du matériau est importante. Ainsi, l'Aquivion® a une Tg supérieure de 127 °C alors que celle du Nafion® est de 110°C [32]. Toutefois, même si jusqu'à présent les Tg de ces membranes commercialisées sont considérablement élevées, cela n'a pas permis d'augmenter significativement la

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

température d'utilisation des piles à combustible de type PEMFC limitée à 100°C à cause de leur hydratation restreinte ce qui présente une grande limitation [12].

3.2.1.2 Les membranes alternatives

De nombreuses innovations faites durant ces dernières années ont visé la modification de la structure, la forme, l'épaisseur et la géométrie du polymère et une association à d'autres matériaux, d'architecture différente donnant de meilleures performances pour cette application. Différentes approches ont été proposées pour mettre au point des membranes stabilisées chimiquement, thermiquement et mécaniquement [33].

Ces travaux ont donné naissance aux membranes renforcées. Les renforts ont pour objectif la réduction des impacts des différents mécanismes de dégradation de la membrane pendant le fonctionnement. En effet, ils permettent de retarder sa rupture en ralentissant la propagation d'une fissure qui constitue un point de concentration de contraintes. Dans ce cadre, nous citons les membranes PFSA (PerFluoroSulfonique Acide) renforcées par du e-PTFE (Polytétrafluoroéthylène), les membranes renforcées Aciplex[®], les membranes Nafion-Teflon comme la Nafion XL[®] ou encore la membrane Gore Select[®]. La Gore-Select[®] présente une résistance mécanique et chimique importante, elle a été développée par la compagnie Gore. Il s'agit d'une membrane Polytétrafluoroéthylène (PTFE) renforcée à l'échelle macroscopique [34]. Comparée aux membranes classiques, la Gore-Select[®] présente une durée de vie plus importante. La compagnie Asahi Glass a aussi renforcé ses membranes perfluorées Flemion[®] en y dispersant uniformément des fibres de Polytétrafluoroéthylène (PTFE) d'un diamètre inférieur à 1 µm. Ces renforts offrent une meilleure tenue mécanique, ce qui permet de diminuer l'épaisseur de la membrane sans la fragiliser. Mais leurs principaux inconvénients restent le coût élevé des ionomères perfluorosulfonés, leur limitation en température de fonctionnement (environ 100°C) ainsi que les problèmes de pollution liés aux relargage des fluorures [33] [34] [35].

Toujours dans cette démarche d'amélioration, des membranes composites constituées d'un mélange de deux matériaux, ont été développées. Ce mélange permet d'allier les propriétés différentes afin de contrer ou de limiter les différentes dégradations subies par la membrane. Parmi ces composites, les polymères sulfonés alternatifs tels que les SPSF, (Polysulfone sulfonée et charge acide de silice), les SPEEK, (Cétone polyéther sulfonée), les PBI, (PolyBenzImidazole) et les PVDF, (PolyVinylidène DiFluorure) sont les plus connues [36].

Pour les membranes composites, elles sont le plus souvent partiellement fluorées, constituées de films polymères fluorés (PTFE, FEP, PVDF, ETFE). Les propriétés de stabilité thermique, mécanique et chimique sont apportées par les polymères fluorés. Sur ces polymères des chaînes de polystyrène pré ou post-sulfonées (PSSA) sont greffées par irradiation. Ces chaînes apportent les propriétés de conduction protonique.

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

Ces membranes sont relativement moins chères que des membranes totalement fluorées, grâce à la disponibilité et la facilité de modification des monomères de styrène [37]. Les membranes partiellement fluorées présentent des performances en pile équivalentes voire supérieures à celles des membranes perfluorées, mais leur durée de vie est bien inférieure. Dans la gamme des membranes composites, les membranes qui se distinguent sont : les membranes hydrocarbonées. Elles permettent aussi d'utiliser des monomères peu chers et elles sont aussi recyclables [38], les membranes à base de polybenzimidazole (PBI) qui offrent de bonnes performances à des faibles taux d'humidification et aussi à haute température. Leur principal avantage est que leur conductivité est quasi indépendante de leur état d'hydratation [39]. Pour autant, jusqu'à présent elles n'atteignent pas les conductivités ioniques des membranes perfluorosulfonées acides (PFSA) en conditions humides.

Les composites peuvent aussi contenir des espèces inorganiques dispersées dans leur structure. Dans ce cas il s'agit d'une incorporation de particules d'oxydes métalliques (SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 ,) dans le polymère. Ces espèces caractérisées par leur hydrophilicité permettent d'augmenter la rétention d'eau dans la membrane et limitent son assèchement dans le cas des fonctionnements à faible humidité relative. Elles sont aussi efficaces en tant que piège aux radicaux hydroxyles et leur introduction conduit à une augmentation significative de la durée de vie de la PEMFC (3.5.3) [24] [28].

3.2.2 Les mécanismes de dégradation de la membrane

La membrane subit, lors du fonctionnement de la pile, des contraintes et des dégradations entraînant les modifications des performances. Trois principaux types de dégradations sont reconnus pour leurs forts impacts sur les performances de la membrane : les dégradations chimiques, thermiques et mécaniques.

3.2.2.1 Influence des conditions de fonctionnement de la PEMFC sur la dégradation de la membrane

En fonction des conditions de fonctionnement, la membrane subit des contraintes mécaniques, chimiques et thermiques. La Figure 3-6 regroupe les conditions de fonctionnement et de fabrication qui peuvent causer la dégradation de la membrane [40].

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

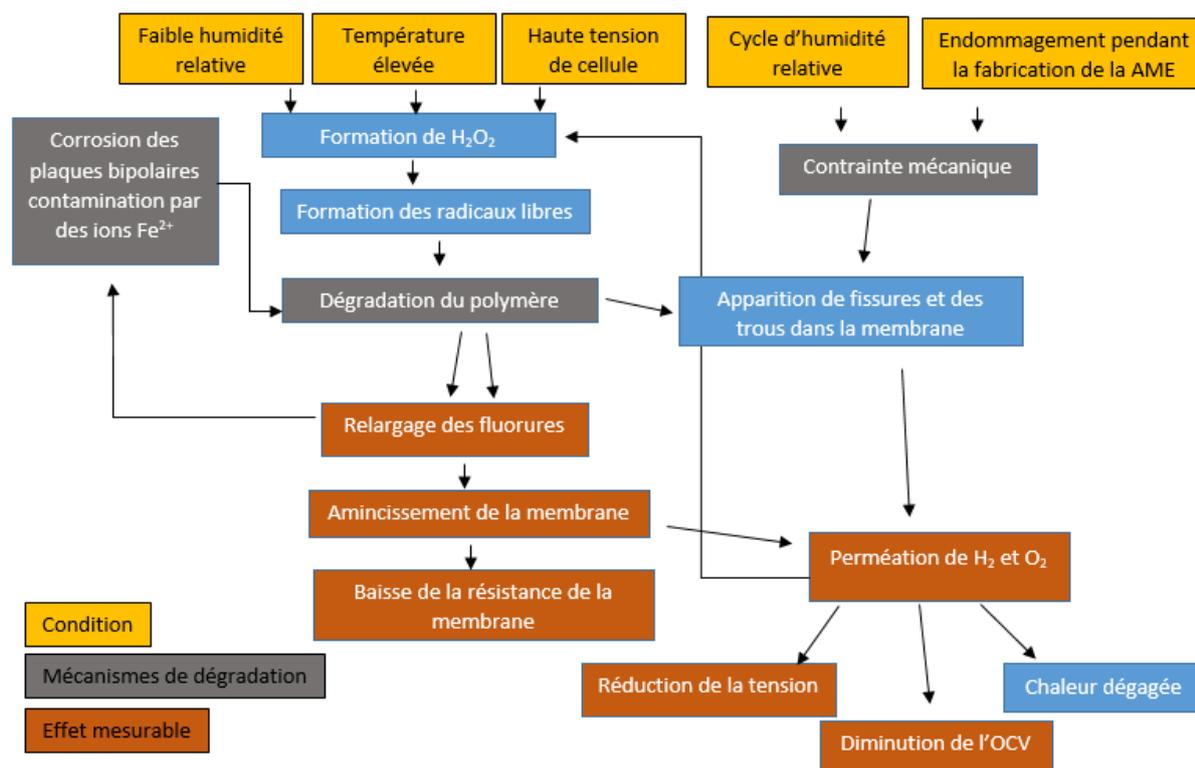


Figure 3-6 Facteurs affectants la durabilité de la membrane.

3.2.2.1.1 Les conditions de circuit ouvert (OCV)

Les conditions de circuit ouvert (Open Circuit Voltage) correspondent à un balayage des gaz réactifs de la cellule à courant nul. Seule la diffusion des gaz à travers la membrane est active et aucune réaction électrochimique ne se produit. Ces conditions accélèrent la dégradation chimique de la membrane avec une production importante de peroxyde d'hydrogène suite à la perméation des gaz au travers de la membrane [41].

3.2.2.1.2 Les effets du cyclage en humidité

Dans les systèmes PEMFC, la membrane est sujette à de multiples cycles d'hydratation lors des phases de démarrage, de fonctionnement et d'arrêt. Ces cycles de gonflement/contraction de la membrane qui se comporte comme une éponge, provoquent alors des contraintes locales importantes. Dans le cas de l'application automobile par exemple, la membrane devra résister aux nombreux arrêts/démarrages, à des demandes de puissance variable et à une plage de températures extérieures comprise entre -40 et 100 °C. La présence d'eau associée à une température autour de 80°C lors d'un fonctionnement provoque des gonflements importants de la membrane. Le gonflement est la conséquence de la forte pression osmotique de l'eau dans les canaux hydrophiles de la membrane. Cette pression osmotique doit être compensée par la rigidité des chaînes hydrophobes. Les variations de puissance engendrent donc des changements dimensionnels importants qui vont créer des cisaillements à différents niveaux mais principalement aux niveaux des bords

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

des joints de l'Assemblage Membrane Electrode (AME). Ce processus peut provoquer la rupture de la membrane comme indiquée dans Figure 3-7 [42].

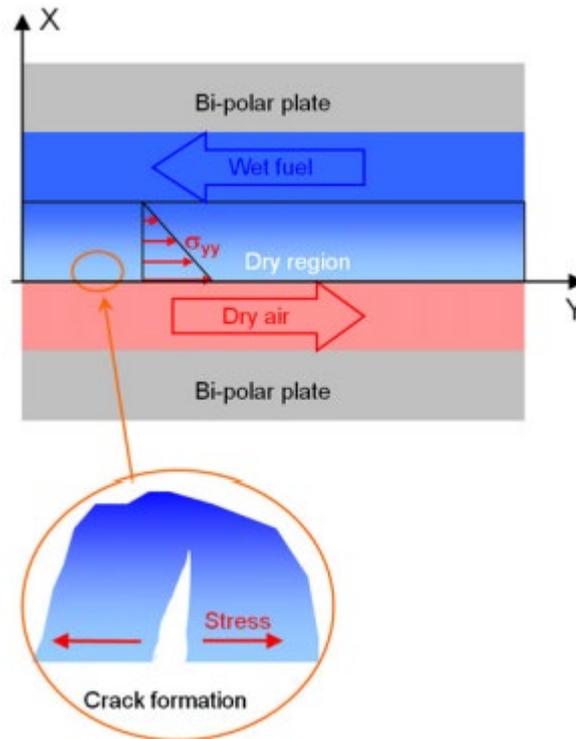


Figure 3-7 Représentation schématique de la formation d'une fissure en surface de membrane soumise à un cyclage en humidité [50].

3.2.2.1.3 Le noyage

Suivant les conditions opératoires de la pile, l'humidité relative peut varier très significativement avec des noyages ou des assèchements. Ce phénomène d'engorgement peut se produire à l'anode comme à la cathode. Aux fortes densités de courant, la production d'eau est maximale et son évacuation peut être difficile. Un noyage a pour conséquence de bloquer l'accès des gaz aux sites actifs, en obstruant les pores des couches de diffusion et les canaux, il favorise la corrosion des plaques bipolaires métalliques ce qui augmente la contamination de la membrane et donc accélère la formation de défauts dans la membrane [44].

3.2.2.1.4 L'assèchement

Contrairement au noyage, l'assèchement peut se produire lorsque la couche catalytique (anode ou cathode) ou bien la membrane n'est plus assez humidifiée. Une diminution de l'humidité relative peut conduire à augmenter significativement la résistivité de l'ionomère. Tout comme le noyage, l'assèchement peut provoquer des pertes de performances réversibles mais aussi des dégradations irréversibles dues aux contraintes induites dans la membrane à cause du cyclage en humidité [45]. La Figure 3-8 représente le changement que subit l'AME entre l'assèchement et le noyage.

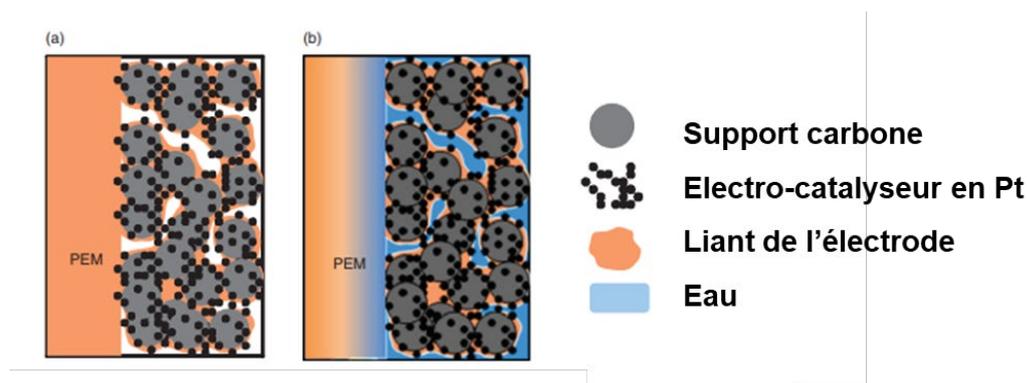


Figure 3-8 Illustration schématique des mécanismes d'assèchement (a) et noyage (b) au niveau de l'électrode.

3.2.2.2 Dégradations mécaniques

Généralement la réduction précoce des performances de la pile pour des temps de fonctionnement inférieurs à 1000 heures est attribuée aux dégradations mécaniques [2]. Cette défaillance est soit une conséquence de la présence d'un point faible de la membrane, soit des défauts dans l'Assemblage Membrane Electrodes. Elle peut aussi être liée à des problèmes de cisaillement ou de compression causés par le serrage et la géométrie des plaques bipolaires. Ces contraintes mécaniques peuvent conduire à la perforation ou à l'apparition de fissures, ou de trous et ainsi contribuer à la diminution de la durée de vie de la pile. Ce type de dégradation de la membrane peut être engendré par différents processus engagés le long du cycle de vie de la pile.

Premièrement, suite à la fabrication d'une membrane, celle-ci est insérée entre les couches de diffusion pour former l'Assemblage Membrane Electrode (AME). Ensuite, l'AME, les plaques bipolaires et les joints d'étanchéité sont serrés ensemble par les plaques d'extrémité dans l'empilement pour former la pile. Le montage des différents composants de cette structure est très critique et la moindre erreur pourrait aggraver les contraintes mécaniques de la membrane, ce qui pourrait déclencher une fissure [46]. Cependant, la production en masse de l'AME a rendu quasi inévitable la présence de défauts. Ces défauts indésirables causent généralement des microfissures et des légères variations d'épaisseur et de rugosité. Ils ont aussi tendance à créer des propriétés mécaniques non uniformes dans la membrane et peuvent s'avérer très nocifs pour la durabilité et les performances de la pile à combustible en générale [47]. Dans le temps, cette perte d'épaisseur de la membrane devient significative et une délamination de l'AME peut aussi avoir lieu, ce qui provoque une perte de connexion entre la membrane et la couche active.

Deuxièmement, comme elle est située au centre de l'AME, la membrane est soumise à des contraintes mécaniques de compression et de cisaillement importantes [48]. Cette pression est connue sous le nom de pression d'assemblage ou pression de serrage [49]. Elle permet d'éviter les fuites de gaz, et de diminuer la résistance de contact en augmentant la surface de contact entre les couches. Mais, cette pression de serrage doit impérativement être fixée à des valeurs appropriées sans endommager la membrane

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

[50]. En effet, la pression de contact inégale entre les dents et les couches de diffusion d'une part et entre les canaux et ces mêmes couches d'autre part, induit une contrainte de flexion et de cisaillement sur l'AME [51], contribuant ainsi à un froissement de la membrane et une éventuelle délamination entre la membrane et la couche catalytique. Parallèlement, la géométrie particulière des plaques bipolaires avec leurs conceptions de dent/canal rend inhomogène les contraintes exercées sur les membranes [52]. Les zones situées entre la dent et le canal se trouvent ainsi exposées à une force de serrage importante [53]. De ces contraintes mécaniques (compression ou étirement) en résulte le fluage de la membrane qui consiste en une lente déformation irréversible du polymère.

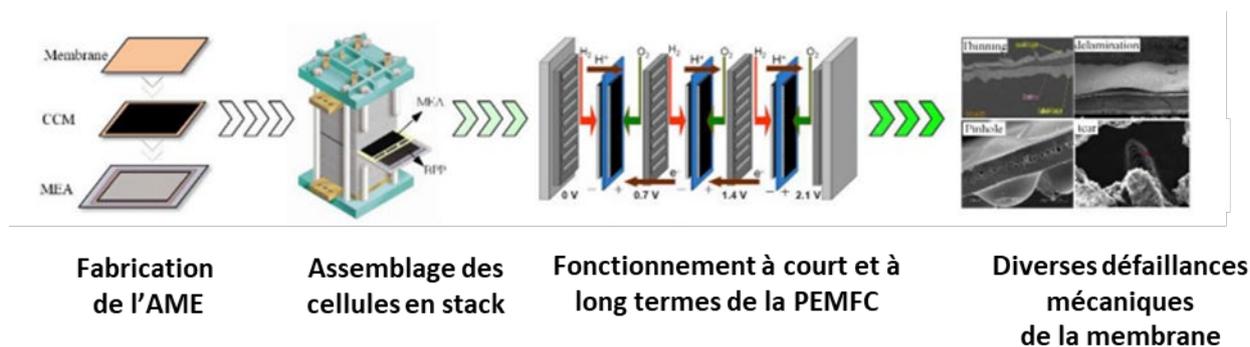


Figure 3-9 Cycle de vie de la membrane dans les PEMFC de son assemblage à sa dégradation [52].

Troisièmement, durant le fonctionnement, la membrane est exposée à des variations de pression des gaz réactifs et des conditions hygrothermiques cycliques, en particulier au démarrage ou à l'arrêt. Ces variations entraînent des fortes contraintes de tractions et compressions dues aux gonflement/dégonflement de la membrane [54]. Dans des cas où la contrainte de compression/traction dépasse la limite d'élasticité de la membrane, la déformation plastique est inévitable [48]. Au cours du temps, ces conditions de cyclage induisent une contrainte mécanique variable dans la membrane ce qui provoque l'apparition des plis, l'amorçage et la propagation de microfissures en particulier dans les zones sous contrainte [55]. Cette défaillance mécanique est intensifiée par la délamination de la couche catalytique (CL) et la dégradation chimique (mécanisme de Fenton 3.2.2.4) [40]. Comme ces dégradations sont souvent très localisées, elles engendrent une chute de la tension produite, ainsi qu'une augmentation de la dégradation chimique induite par l'augmentation du flux de gaz à travers la membrane. D'après Tang *et al.* [56], la pression de cisaillement dans la membrane est la plus élevée le long des bords des plaques lorsque la température et l'humidité relative de la cellule changent. Les parties de la membrane situées dans ces zones sont plus vulnérables aux dommages physiques et chimiques. Les travaux de Uchiyama *et al.* [53] ont reporté que suite à des cycles d'humidité, la membrane subit une distorsion importante si la force de serrage exercée par les plaques bipolaires ne suffit pas pour contraindre la membrane. De plus, cette répartition inégale de la pression de contact sur l'AME, entraîne une densité de courant et une distribution de

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

chaleur non uniformes. Cette hétérogénéité peut provoquer la formation de points chauds dans l'AME ce qui accélère davantage la détérioration de la membrane [57].

La Figure 3-10 regroupe les nombreux défauts de la membrane induits par des contraintes mécaniques.

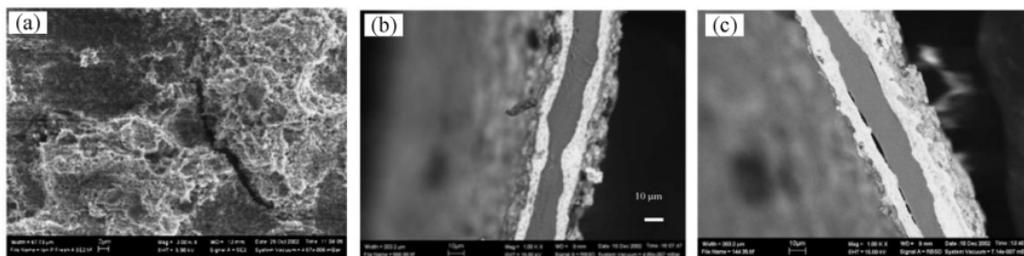


Figure 3-10 Les défauts classiques de la membranes résultants des contraintes mécaniques : (a) fissures, (b) épaisseur inhomogène, (c) délamination [52].

Pour conclure, la Figure 3-11 résume les principaux facteurs qui présentent une influence directe sur la dégradation mécanique de la membrane durant son cycle de vie. Ces défauts peuvent se produire indépendamment les uns des autres.

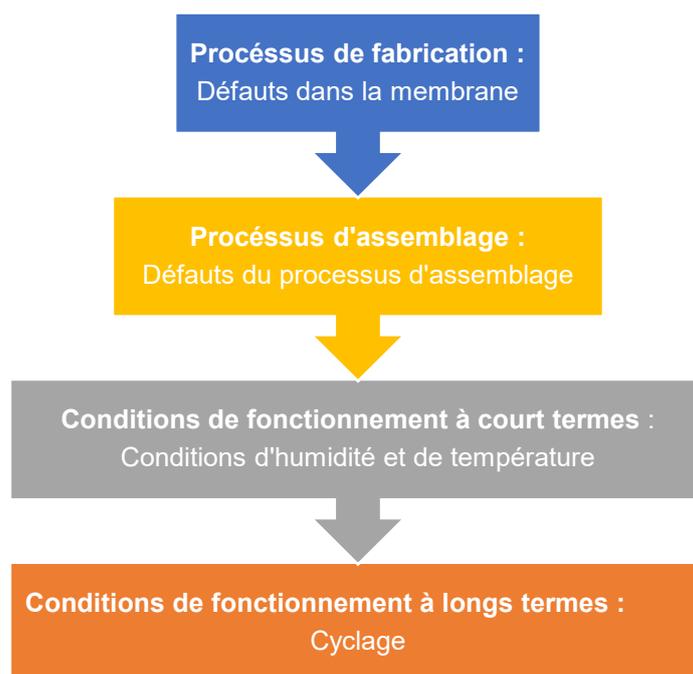


Figure 3-11 Les principaux facteurs déclencheurs la dégradation mécanique de la membrane durant son cycle de vie.

3.2.2.3 Dégradations thermiques

Dans les conditions standards de fonctionnement de la PEMFC, la température est située entre 60°C et 80 °C. Ces valeurs sont inférieures à la température de transition vitreuse du Nafion® (110 °C), au-dessus de laquelle la stabilité thermique de la membrane n'est plus assurée. Cette stabilité est due à la résistance de la liaison C-F et à l'effet de blindage des fluorures [58]. Alors que, dans la plupart des cas, les

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

températures de fonctionnement ne dépassent pas celle de transition vitreuse, la dégradation a lieu suite à l'exposition répétitive de la membrane à des cycles thermiques. Ce cyclage thermique peut entraîner une diminution de la résistance mécanique et de la densité de la membrane [59]. Le principal impact d'une augmentation de la température sur la membrane est la réduction de la teneur en eau, ce qui entraîne éventuellement un assèchement et par conséquent la réduction de la conductivité du proton et un ralentissement de la cinétique cathodique. Les températures élevées présentent plusieurs avantages pour la pile. Le principal est l'augmentation de la cinétique électrochimique. Dans le cas d'applications stationnaires, la cogénération d'électricité et de chaleur à des rendements supérieurs est un autre avantage. Néanmoins la cinétique des différents mécanismes de dégradation qui touchent la membrane ainsi que le reste des composants de la pile ont tendance à augmenter avec la température [15].

En effet, la dégradation thermique de la membrane est dans la majorité des cas un accélérateur des mécanismes de dégradations mécaniques et chimiques et non un déclencheur. Comme le montre la Figure 3-12, la résistance de la membrane Nafion® face à la contrainte mécanique diminue avec l'augmentation de la température. Ce qui la rend plus sensible face aux contraintes de serrage et de cisaillement.

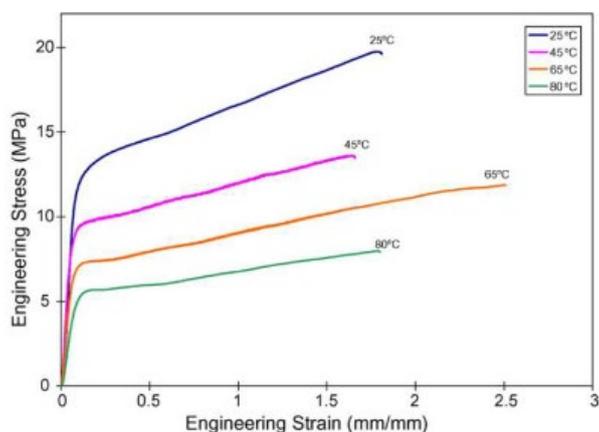


Figure 3-12 Influence de la température sur les contraintes mécaniques induites par des déformations de la membrane Nafion NR111 à des conditions de d'humidité relative de 50% pour les températures 25°C, 45°C, 65°C et 80°C.

La température a également un effet important sur la cinétique de la dégradation chimique de la membrane. Comme dans le cas de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton détaillé dans le paragraphe 3.2.2.4. La dégradation de la membrane est évaluée par la variation du taux de relargage des fluorures pendant la durée du test *ex-situ*. La Figure 3-13 montre l'augmentation du taux de relargage des fluorures avec l'augmentation de la température pour un essai Fenton sur une membrane Nafion® 112 exposée à une concentration d'ions ferreux de 30 (ppm). L'augmentation de la température de 10°C doublent le taux de relargage des fluorures ce qui traduit une accélération de la dégradation de la membrane. Ces résultats soulignent que la durée de vie des membranes Nafion® sera significativement réduite lorsqu'elles fonctionneront à des températures proches de 100 °C.

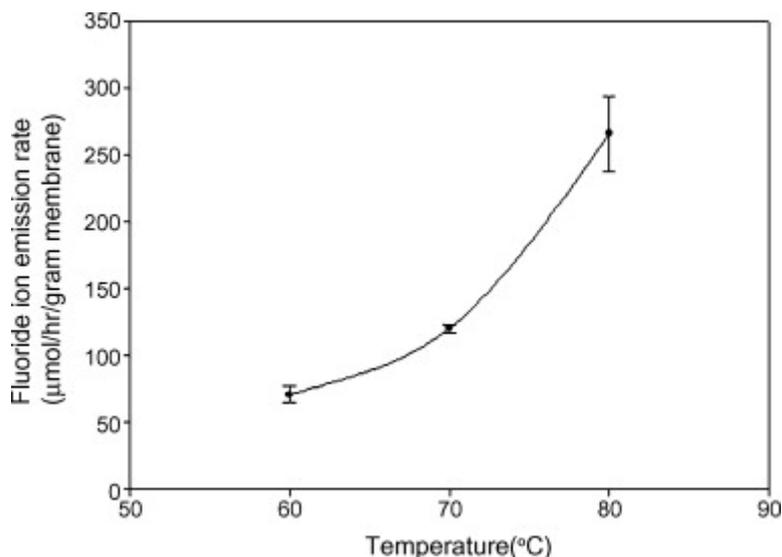


Figure 3-13 Variation du taux de relargage des fluorures en fonction de la température [60].

3.2.2.4 Dégradations chimiques

La dégradation chimique de la membrane est la conséquence d'une succession de phénomènes bien distincts. Elle est principalement liée à la décomposition intrinsèque du polymère suite à la présence de défauts dès la fabrication de l'Assemblage Membrane Electrode [15], ou suite à la contamination de la membrane par des espèces introduites par les fluides de fonctionnement de la PEMFC [61]. La dégradation chimique est irréversible. Elle conduit à l'amincissement de la membrane et ainsi à une hausse du courant de perméation des gaz réactifs. Ce qui conduit à une baisse du potentiel en circuit ouvert et un emballement des dégradations dus à une production accrue de radicaux libres.

La contamination de la membrane par des impuretés, comme les ions métalliques tel que les ions ferreux Fe^{2+} issus de la corrosion des plaques bipolaires métalliques (Chapitre 2), constitue un élément majeur et un déclencheur de la dégradation chimique de la membrane [62]. Ces cations interviennent de deux façons dans la dégradation de la membrane. Premièrement, ils participent au mécanisme de Fenton avec la catalyse de la réaction de production des radicaux hydroxyles en présence du peroxyde d'hydrogène. Ces radicaux hydroxyles sont responsables de l'attaque chimique qui entraîne la rupture des chaînes moléculaires de la membrane. Deuxièmement, les ions ferreux provoquent la réduction des performances de la membrane en occupant des sites d'échange ioniques. Il s'agit d'un colmatage irréversible de ses sites échangeurs d'ions (SO_3^-) qui, de ce fait n'assurent plus le transport des protons [63]. Ainsi lorsque la membrane est colmatée, une partie des sites échangeurs d'ions ne sont plus accessibles pour le transport des protons entraînant une baisse de la conductivité protonique [64]. Dans nos travaux nous nous intéressons principalement à la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton. La Figure 3-14 montre l'étendue des dégâts qui touchent la membrane en fonction à son exposition à une solution de Fenton H_2O_2/Fe^{2+} .

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

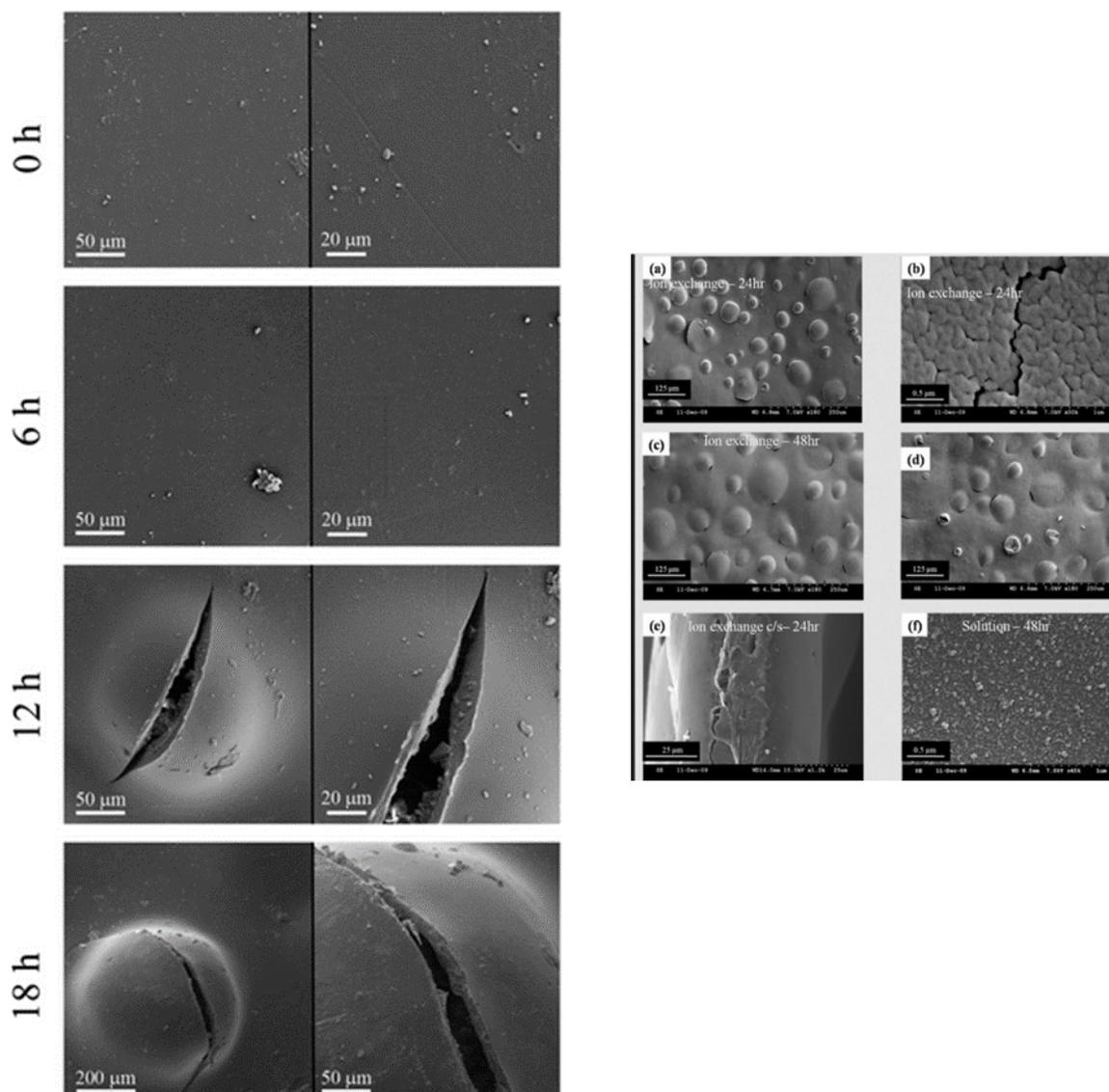


Figure 3-14 Evolution des dégâts sur la membrane Nafion avec l'augmentation du temps d'exposition à la solution de Fenton : 0, 6, 12 et 18 heures. [65] [66].

3.2.2.4.1 La production du peroxyde d'hydrogène

La dégradation chimique se produit suite à l'attaque des chaînes moléculaires de la membrane par des radicaux hautement réactifs : l'hydroxyle $\text{HO}\cdot$ et l'hydroperoxyde $\text{HOO}\cdot$. Cette attaque contribue à la réduction locale de l'épaisseur de la membrane et peut se poursuivre jusqu'à son percement. Pour commencer, rappelons qu'à l'origine, ces radicaux réactifs sont formés à partir de la décomposition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . De nombreuses publications ont étudié l'effet du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation des membranes. Elles ont mis en évidence que sa production est d'autant plus importante que la membrane est fine ce qui vient de l'augmentation de la perméation de l'oxygène [29]. Cette production est plus importante du côté cathodique qui est le site de la réaction de réduction de l'oxygène [3] [67].

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

Une fois formé, le peroxyde d'hydrogène réagit avec les ions ferreux présents pour former les radicaux très réactifs. Les analyses effectuées sur des assemblages *post-mortem*, ont montré que la dégradation de la membrane se produisait principalement à proximité de l'interface anode-membrane. Les travaux de Panchenko *et al.* [68], ont indiqué la présence des radicaux hydroxyles pendant le fonctionnement de la pile combustible. Cette identification a été possible grâce à leur montage miniaturisé de pile à combustible dans un spectromètre de résonance électron-paramagnétique (EPR) où des radicaux issus de la matrice carbonique de l'électrode ont été détectés. Danilczuk *et al.* [69] ont utilisé une configuration similaire pour détecter des espèces réactives comme l'hydroxyle (HO[•]), l'hydroperoxyde (HOO[•]) et, en outre, l'hydrogène (H[•]) et les fragments de radicaux dérivés de la membrane qui représentent les produits de la dégradation chimique de la membrane.

Dans ce processus, le peroxyde d'hydrogène est considéré comme un précurseur, dont la présence est indispensable. Sa présence dans le milieu pile est un sujet de débat comme elle est dépendante des conditions de fonctionnement. Différents travaux se sont intéressés à sa production et plusieurs mécanismes ont été proposés. En fait, dans les conditions de fonctionnement de la PEMFC, l'oxygène est réduit du côté cathodique afin de réagir avec les protons et les électrons pour former de l'eau. Cette réaction se produit soit sous forme de réduction directe de quatre électrons entraînant la production de l'eau liquide (équation 3-4, $E_0 = 1,229$ V), soit, par deux réductions consécutives de deux électrons (équations 3-5 et 3-6) formant du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) comme intermédiaire :



La réaction de transfert de deux électrons entraîne la production de peroxyde d'hydrogène (3-5) et le potentiel standard de la réaction de réduction conduisant à la formation du peroxyde d'hydrogène est de l'ordre 0,695 V. Cette réaction sera donc favorisée pour les potentiels inférieurs à cette valeur. Du côté cathodique, le potentiel est souvent compris entre 0,6 et 0,9 V et donc malgré la présence des réactifs, ces conditions peuvent ne pas être très favorables à cette réaction [70]. En revanche, à l'anode le potentiel beaucoup plus faible rend cette réaction possible. Cette formation de peroxyde d'hydrogène est envisageable à l'anode du fait de la perméabilité non nulle de la membrane ce qui permet au dioxygène de migrer de la cathode à l'anode et de se recombinaison avec l'hydrogène chimisorbé sur le catalyseur [71]. Mais il faut souligner qu'il existe encore des incertitudes sur la nature des réactions citées ci-dessus pour savoir si elles se produisent de façon simultanée ou successive [72]. La Figure 3-15, résume les différentes possibilités liées à la production du peroxyde d'hydrogène du côté anodique ou cathodique.

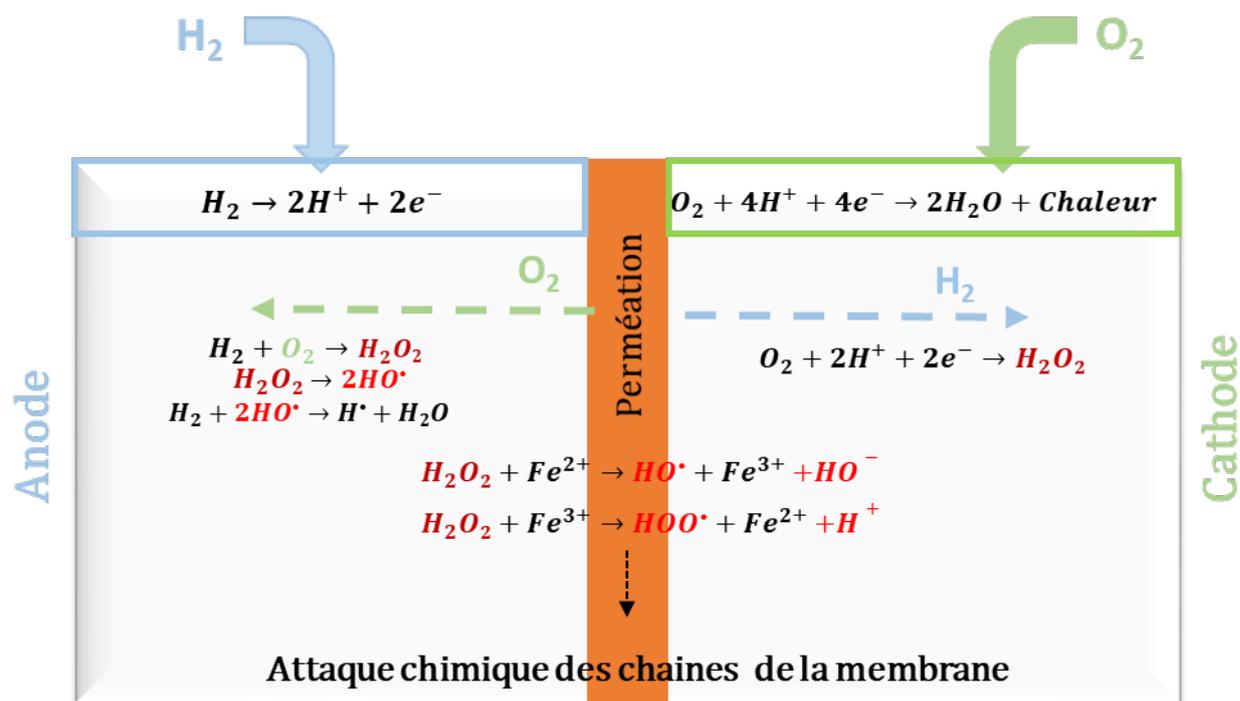


Figure 3-15 Formations de radicaux libres dans l'AME.

3.2.2.4.2 Le mécanisme de Fenton

L'origine de la découverte du mécanisme de Fenton remonte à l'année 1876, où le chimiste John Horstman Fenton a décrit l'obtention d'un mélange coloré après avoir mélangé du peroxyde d'hydrogène avec une faible concentration d'ions ferreux. Fenton souligne que le remplacement de l'ion ferrique (Fe^{3+}) par l'ion Fe^{2+} ne conduit pas à l'apparition du composé coloré. En fait cette coloration est celle d'un nouveau complexe entre le fer et l'oxyde d'acide tartrique ($C_4H_6O_6$) [73]. Ce composé a été identifié en 1894 et sa structure révélée dans les années qui suivent. Des études successives ont conclu que le mélange du peroxyde d'hydrogène avec du sel ferreux pouvait oxyder une grande variété de produits organiques. Mais, malgré l'avancement des travaux de Fenton ces études n'étaient pas assez concluantes pour proposer un mécanisme réactionnel. Vers l'année 1934 les travaux de Haber et Weiss [74] ont permis d'identifier l'espèce oxydante existante à pH inférieur à 3 comme étant le radical hydroxyle HO^\bullet . Cette identification a été confirmée par la technique de spectroscopie de résonance de spin électronique en 1979 [75]. En milieu neutre, d'autres études ont rapporté la formation de l'ion ferryle FeO_2^+ comme espèce oxydante [76].

En effet, l'existence de l'une ou l'autre de ces deux espèces oxydantes est jusqu'à nos jours très controversée, même si l'hypothèse de la formation du radical hydroxyle HO^\bullet est la plus communément admise. Les nombreux travaux menés sur l'oxydation par le réactif de Fenton en solution aqueuse ont permis de proposer des mécanismes réactionnels [77]. Les réactions mises en jeu dans les différents mécanismes peuvent être divisées en deux groupes majeurs. Dans le premier groupe, se trouvent les principales réactions ayant lieu en l'absence de substrat, c'est-à-dire les réactions se

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

produisent entre espèces inorganiques, incluant le radical hydroxyle HO^\bullet , le radical perhydroxyle HOO^\bullet , le radical anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , l'ion ferreux libre Fe^{2+} et l'ion ferrique libre Fe^{3+} . Le deuxième groupe comprend les réactions des espèces organiques (les espèces intermédiaires et/ou les produits de dégradation) avec les espèces inorganiques [78].

Cette controverse est toujours d'actualité sur le mécanisme de Fenton pour la dégradation de la membrane Nafion pour laquelle plusieurs mécanismes réactionnels sont proposés. Dans la pile à combustible de type PEMFC, le peroxyde d'hydrogène est capable de produire des radicaux hydroxyles. Cependant, il n'est pas un oxydant assez fort, et sa décomposition en radicaux libres HO^\bullet et HOO^\bullet nécessite la présence d'ions ferreux. Dans cette décomposition les ions ferreux sont des catalyseurs. De leur côté, les radicaux hydroxyles HO^\bullet et HOO^\bullet attaquent la structure du polymère en différents points. Dans la littérature, plusieurs mécanismes ont été proposés. Pour chacun de ces mécanismes, l'attaque radicalaire se produit sur un site spécifique de la chaîne moléculaire, considéré comme point faible de toute la chaîne moléculaire [79]. Ce mécanisme provoque une déformation avancée de la structure de la membrane, que ce soit les squelettes, les groupes terminaux ou les chaînes latérales. La localisation exacte de l'attaque est toujours un sujet de débat [80].

3.2.3 Les modèles de dégradation chimiques de la membrane

Au départ, nous donnons un aperçu de l'état de l'art des différents modèles de dégradation chimique des membranes pour les piles à combustible de type PEMFC. Tout au long du développement de la PEMFC, la dégradation chimique de la membrane a été modélisée avec différentes approches. Le modèle de Xie et Hayden [81] est capable de différencier les sites pour deux types d'attaque chimique subies par la membrane polymère, soit aux extrémités de la chaîne principale, soit au niveau des chaînes latérales. Cependant, ce modèle est incapable de déduire le taux de relargage des fluorures qui est dans la plupart des cas le moyen expérimental le plus adopté pour évaluer l'état de dégradation de la membrane. Par la suite, le modèle 1D de Shah *et al.* [82] a décrit la cinétique de formation du peroxyde d'hydrogène et des radicaux hydroxyles. Finalement, un modèle chimique 0D développé par Gubler *et al.* [83], détaille plus précisément la cinétique réactionnelle du mécanisme. Les constantes de réactions ont été obtenues à température ambiante, ce qui a permis ensuite de donner les évolutions des concentrations des différentes espèces participantes aux mécanismes. Ces deux modèles considèrent comme mécanisme principal de dégradation l'attaque de la chaîne principale de la membrane par les radicaux hydroxyles. Citons aussi les travaux de Ghelichi *et al.* [77] qui se basent sur un mécanisme cinétique similaire à celui de Gubler *et al.* [83] mais avec une détermination des valeurs des constantes cinétiques relatives aux différentes réactions incluses dans le mécanisme de Fenton à la température réelle de fonctionnement de la pile (80°C au lieu de 25°C). En outre, ce modèle permet de distinguer les trois parties de la structure de la membrane PFSA : tête, squelette et queue.

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

Cette distinction entre les différentes parties de la structure de la membrane perfluorosulfonée et les différents types d'attaque chimique associés, ont été prises en compte dans le modèle de Futter *et al.* [84]. Il s'agit d'un modèle 2D qui prend en compte la production de peroxyde d'hydrogène et le cycle d'oxydoréduction du fer ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) et considère trois mécanismes de dégradation de la membrane par les radicaux hydroxyles sur trois zones fragiles de la structure du polymère la chaîne principale, la chaîne pendante et la chaîne latérale comme le montre la Figure 3-16.

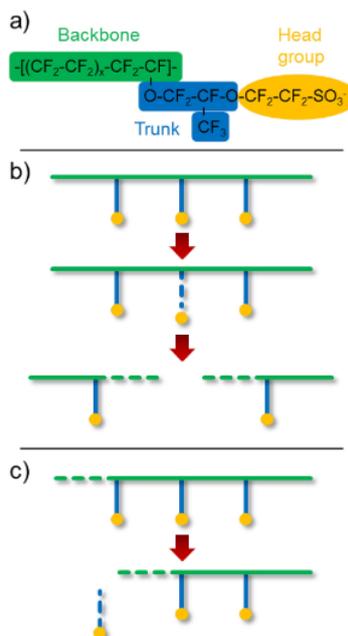


Figure 3-16 (a) Structure chimique de la membrane Nafion, (b) Scission des chaînes pendantes et rupture le long de la chaîne et (c) rupture le long de la chaîne principale [84].

Dans le paragraphe 3.3.1, nous présentons notre modèle de dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton. Ce modèle est capable de décrire la cinétique de formation du peroxyde d'hydrogène et sa transformation en radicaux hydroxyles sous l'effet des ions ferreux à la température réelle de fonctionnement de pile. Il permet également de suivre l'évolution des concentrations de toutes les espèces chimiques participantes au mécanisme.

3.3 Modélisation de la dégradation chimique de la membrane

3.3.1 Modèle Fenton implémenté dans MePHYSTO

Le modèle de dégradation chimique de la membrane nommé « Modèle de Fenton » est développé avec le logiciel Matlab/Simulink®. Il est implémenté dans le code MePHYSTO (chapitre I) pour suivre et évaluer la dégradation chimique de la membrane sous l'effet de la présence des ions ferreux. Nous adoptons, un mécanisme réactionnel à 14 équations détaillées dans le Tableau 3-3. Les différentes équations de réaction et les grandeurs cinétiques reposent sur un ensemble de connaissances réparties dans plusieurs publications [77] [85] [86] [87].

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

Ce système d'équations prend en compte la formation du peroxyde d'hydrogène selon la réaction 1 (Tableau 3-3). Le peroxyde d'hydrogène se décompose en radical hydroxyle selon la réaction 2 mais la cinétique de cette réaction est assez lente. A ce niveau, les ions ferreux représentent des catalyseurs de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyle HO• et perhydroxyle HOO•, ils accélèrent la cinétique du mécanisme. Ensuite, ces radicaux attaquent les chaînes moléculaires de la membrane Nafion. Dans notre modèle, nous supposons que les radicaux hydroxyles prennent pour cible les groupes carboxyliques terminaux (COOH) considérés comme un point faible dans la structure de la membrane. Cette attaque radicalaire provoque l'amincissement de la membrane accompagné de la libération de composants fluorés. Elle continue jusqu'à couper complètement la jonction entre la membrane et les groupes terminaux et former les "produits" mentionnés dans l'équation 14 (Tableau 3-3). En effet, une fois le mécanisme amorcé, la chaîne moléculaire de la membrane polymère finit par se dépolymériser pour donner de l'acide fluorhydrique et de l'eau, aboutissant à des polymères à faibles poids moléculaires. Il s'agit d'une dégradation sévère et irréversible. Comme ce processus affaiblit énormément la membrane, il la rend aussi très sensible aux contraintes mécaniques [49] [88].

N°	Reaction	E _{act} /kJmol ⁻¹	A / s ⁻¹
1	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	42.45	-
2	$H_2O_2 \rightarrow 2HO^\bullet$	200	1.09.10 ²⁵
3	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + HO^-$	35.4	1.03.10 ⁰⁸
4	$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + HOO^\bullet + H^+$	126	4.76.10 ¹⁷
5	$HO^\bullet + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^-$	9	9.46.10 ⁰⁹
6	$HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HOO^\bullet + H_2O$	14	7.66.10 ⁰⁹
7	$HO^\bullet + O_2 \rightarrow HOO^\bullet + H_2O$	-	2.4.10 ¹¹
8	$HOO^\bullet + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	33	1.21.10 ¹⁰
9	$HOO^\bullet + FeFe^{3+} + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	42	2.74.10 ¹³
10	$HOO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet + H_2O + O_2$	30	1.10 ⁷
11	$2HOO^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	20.6	1.05.10 ¹²
12	$HO^\bullet + HO^- \rightarrow H_2O_2$	7.9	1.31.10 ¹¹
13	$HOO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	14.2	2.09.10 ¹²
14	$HO^\bullet + R_f - CF_2 - COOH \rightarrow \text{produits}$	6.5	1.35.10 ⁰⁷

Tableau 3-3 Mécanisme réactionnel de l'attaque chimique de la membrane [17].

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

Le modèle « Fenton » calcule la concentration des différentes espèces impliquées dans le mécanisme telles que les radicaux hydroxyles, le peroxyde d'hydrogène, les ions ferreux et ferriques et le fluorure libéré par la dégradation de la membrane afin de suivre l'évolution de la dégradation. Dans son cœur, la description du système de réactions électrochimiques impliquées est basée sur les travaux réalisés au CEA dédiés à la dégradation des membranes perfluorosulfonés PFSA. Dans un premier temps, l'ensemble de 14 réactions électrochimiques détaillées dans le Tableau 3-3 a été modélisé sous forme d'un système d'équations d'évolution temporelle de concentration d'espèces chimiques dans un code autonome OD Matlab/Simulink®. Ce code a par la suite été implanté sous forme de module dans MePHYSTO qui contient toute la physique de la pile à combustible de type PEMFC et notamment les modèles fournissant les informations nécessaires pour le modèle de Fenton : les flux de perméation à travers la membrane (oxygène, hydrogène et eau) et les conditions locales de températures, concentrations d'espèces au voisinage de la membrane et dans celle-ci.

Le modèle Fenton a été développé dans le code en se basant sur différentes hypothèses, dont les principales sont listées ci-dessous :

- Les 14 réactions décrivant le mécanisme se produisent au même niveau sans distinguer les réactions produites dans la couche active et celles dans la membrane. La couche active n'est pas discrétisée dans le code MePHYSTO.
- Les réactions 2 à 13 ainsi que l'émission totale de fluorure suivent un comportement d'Arrhenius vis-à-vis de la température.
- La réaction 14 qui traduit la production de fluorures est considérée comme une réaction élémentaire.
- La seule espèce considérée comme produite de la dégradation de la membrane (réaction 14) est l'espèce fluorée F⁻.

Les différentes constantes cinétiques relatives aux 14 réactions disponibles dans la bibliographie sont données à une température 25°C, ce qui ne correspond pas à la température de fonctionnement de la pile ni à celles des expériences *ex-situ*. Les différentes valeurs, indiquées dans le Tableau 3-3, ont été calculées à 80°C grâce à la connaissance de l'énergie d'activation, en utilisant l'équation d'Arrhenius (3-7), alors que les différentes énergies d'activation relatives des 14 réactions ont été trouvées dans les travaux de Ghelichi *et al.* [77]

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{act}}{R \cdot T}\right) \quad 3-7$$

Où

- k : est la constante de cinétique de réaction,
- A : est l'inverse d'une constante de temps en s⁻¹ (également connu comme le facteur pré-exponentiel). Certaines de ces constantes ont été modifiées lors de la phase de validation du modèle sur la base de deux séries de données expérimentales (A6, A7, A10, A11) ou au vu de la publication de Futter [84] (A4, A5). La constante A2 associée a en particulier été modifiée de plusieurs ordres

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

de grandeur en utilisant des mesures avec peroxyde d'hydrogène mais sans fer dans la solution de Fenton.

- E_{act} : l'énergie d'activation en kJ/mol,
- R : la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- et T : la température en K.

De la série des 14 réactions chimiques, un système d'équations différentielles a été construit dans le volume de contrôle que représente la membrane en tenant compte des flux entrants et sortants des espèces chimiques impliquées dans les réactions. La résolution de ce système permet d'avoir la variation des concentrations des différentes espèces chimiques en fonction du temps à l'intérieur de la membrane. Les concentrations des espèces participantes aux mécanismes de Fenton sont calculées selon l'équation

3-8, où la membrane représente le volume de contrôle.

$$k_i \frac{dC_s}{dt} = i(V_s \cdot r_i) + v_{s,in} - v_{s,out} \quad 3-8$$

Avec V_s est le facteur stœchiométrique des espèces dans la réaction i ,

k_i est le taux de réaction de la réaction i en $\text{molm}^{-3}\text{s}^{-1}$,

$v_{s,in}$ et $v_{s,out}$ sont respectivement les débits volumétriques entrant et sortant du volume de contrôle des espèces « s » en $\text{molm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

Le facteur stœchiométrique est négatif pour les réactifs et positif pour les produits par convention. Il est en outre supposé être nul si l'espèce ne participe pas à la réaction. Les flux molaires des espèces « s » sont calculés par le code MePHYSTO en considérant que les espèces mises en jeu dans le mécanisme de Fenton, restent dans la membrane à l'exception bien sûr de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'eau qui circulent partout dans la cellule. Toutes les concentrations doivent être initialisées pour résoudre les équations. En cas de simulation des essais *in-situ*, toutes les espèces ont une concentration initiale nulle. Quant aux simulations des essais *ex-situ*, les valeurs initiales des concentrations des espèces comme les ions ferreux ou le peroxyde d'hydrogène sont réglées aux valeurs des concentrations initiales introduites dans la solution de Fenton.

Comme le modèle prend aussi en compte la production du peroxyde d'hydrogène selon la réaction de réduction d'oxygène 3-9, la cinétique de cette réaction est fourni par les travaux de Chandesris *et al.* [87] à travers les équations 3-10 et 3-11.

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton



$$K_1 = k_1[O_2][H^+]^2 \quad 3-10$$

$$[H^+] = \frac{\rho_{PFSA}}{EW} \quad 3-11$$

La concentration d'oxygène est donnée par la dynamique du système pile et la concentration en protons dépend de l'humidification de l'ionomère, elle est calculée avec la relation 3-11.

Avec ρ_{PFSA} (λ) et EW sont respectivement la densité de la membrane dépendante de l'humidité et le poids équivalent de l'ionomère. Et la constante de vitesse k_1 est donnée par la relation 3-12.

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{-E_{act1}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-F\eta_{H_2O_2} \alpha_{H_2O_2}}{RT^0}\right) \quad 3-12$$

Avec E_{act1} est l'énergie d'activation de la formation de peroxyde d'hydrogène,

k_1^0 a comme valeur $7.06810^{-16} \text{ m}^7\text{mol}^{-2}\text{s}^{-1}$,

et $\alpha_{H_2O_2}$ et $\eta_{H_2O_2}$ sont respectivement le coefficient de transfert de la réaction de formation du peroxyde d'hydrogène et le potentiel d'équilibre de valeurs respectives 0.5 et 0.695 V.

La validité du modèle a été évaluée par des données expérimentales issues des essais *ex-situ* de dégradation chimique de la membrane.

3.3.2 Validation du modèle « Fenton »

Les essais *ex-situ* se présentent comme un moyen efficace d'évaluation de la durabilité de la membrane, ils font partie des AST (*Accelerated Stress Tests*). Ils sont réalisés depuis des années pour étudier la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton [79] [89]. Ces tests consistent à exposer la membrane à des conditions de fonctionnement relativement sévères pendant une durée de temps qui varie de quelques heures à quelques jours [90]. La membrane en question est généralement immergée dans une solution « Fenton » qui comportent principalement du peroxyde d'hydrogène et des ions ferreux dans des quantités variables.

La durabilité de la membrane est évaluée en analysant la composition chimique de la solution au cours du temps. Différentes méthodes sont disponibles mais les plus communes sont la spectrométrie de masse à plasma inductif à couplage inductif (ICP-MS), la chromatographie ionique, l'électrode sélective de fluorures, des fragments de membrane peuvent aussi être présents dans la solution ils sont généralement identifiées par la résonance magnétique du fluor 19 et la spectroscopie de masse [91].

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

L'état générale de la membrane est aussi évalué après la fin du test avec des analyses de spectroscopie électronique de rayons X [27] [60] [92]. Au fil des années l'essai classique de Fenton a bien évolué et des nouveaux paramètres ont été intégrés comme la variation du débit des gaz pour représenter les conditions anodiques et cathodiques [93]. Malgré leurs intérêts scientifiques, l'interprétation des résultats issus du test de Fenton n'est pas évidente. La bonne interprétation et la compréhension des phénomènes commencent par l'établissement des liens entre les résultats des tests *ex-situ* et la durée de vie des membranes. Ce lien s'établit avec la prise compte des écarts entre les conditions réelles de fonctionnement de la pile et les conditions expérimentales des essais. Par exemple, les ordres de grandeur des concentrations de peroxyde d'hydrogène et des ions ferreux qui se trouvent réellement dans les AME (*in-situ*) sont très mal connus. Il faut aussi tenir compte de l'instabilité du peroxyde d'hydrogène ce qui augmente l'incertitude sur les valeurs de concentration dans la solution de Fenton au cours du temps et particulièrement pour les tests avec des durées de suivi de quelques jours. Ce manque de données rend difficile le choix des conditions de réalisation des essais *ex-situ* [94]. D'où le recours à la modélisation dans nos travaux, qui nous permet d'exploiter une large gamme de concentrations des réactifs et ensuite d'orienter les essais de Fenton *ex-situ* dans le but de mieux comprendre les mécanismes.

3.4 Modélisation du transfert des espèces ioniques

Dans l'objectif de mieux interpréter et modéliser les essais *ex-situ*, le modèle de Fenton détaillé dans la partie 3.3.1 a été complété pour prendre en considération la diffusion des espèces ioniques entre la solution de Fenton et la membrane. En général, le transport des espèces ioniques est gouverné par trois mécanismes, la convection, la migration et la diffusion comme indiquée dans l'équation 3-13. Dans le cas des expériences *ex-situ*, l'absence de champ de potentiel a permis de simplifier ce modèle: l'électro-migration n'est pas prise en compte. De plus, la solution de Fenton étant au repos, le terme de convection a pu également être négligé. Il ne reste donc que le terme de diffusion pour gouverner les échanges entre la solution et la membrane.

$$J_i(x) = \underbrace{-D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\frac{Z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial x}}_{\text{Electro-Migration}} + \underbrace{C_i \frac{V_x}{S}}_{\text{Convection}} \quad 3-13$$

Avec

- J : est la densité du courant,
- D_i : est le coefficient de diffusion de l'espèce i ,
- C_i : est la concentration de l'espèce i ,
- Z_i : est le nombre de valence de l'espèce i ,
- S : est la surface traversée par l'espèce,

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

Dans notre cas d'étude, nous considérons la diffusion des espèces ioniques entre l'eau liquide et la membrane en Nafion. Un modèle simple de transport a été construit en discrétisant le domaine avec seulement deux nœuds de calcul : un nœud dans la solution et un autre dans la membrane. La solution et la membrane forment chacune une maille. Les concentrations sont calculées dans chacune des mailles et les flux diffusifs entre ces deux mailles sont calculés en utilisant la demi-épaisseur de la membrane comme distance pour calculer le gradient de diffusion (Nous estimons que c'est sur cette distance que les variations de concentration sont les plus élevées si nous supposons que les gradients sont les plus importants dans la membrane). Les coefficients de diffusion des ions ferreux Fe^{2+} et ion fluorure F^- sont calculés dans l'eau pour une température de $80^{\circ}C$ grâce à l'équation de Stokes-Einstein 3-14 et introduits dans la base de données du modèle.

$$D_{i,j} = \frac{K_B T}{6\pi\eta R} \quad 3-14$$

- $D_{i,j}$: est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans la substance j ,
- K_B : est la constante de Boltzmann ;
- T : est la température en K ;
- η : est la viscosité de l'eau à la température T ;
- et R est le rayon hydrodynamique de l'espèce qui diffuse.

Le Tableau 3-4 regroupe les différents coefficients de diffusion des espèces chimiques concernées par le transport.

Espèces	Coefficients de diffusion (m^2/s)	Source
HO\cdot	$6.8 \cdot 10^{-11}$	[84]
HOO\cdot	$3 \cdot 10^{-9}$	[84]
Fe$^{2+}$	$3.67 \cdot 10^{-10}$	Calculé [95]
Fe$^{3+}$	$5.37 \cdot 10^{-11}$	Calculé [95]
H$_2$O$_2$	$1.6 \cdot 10^{-10}$	[84]
O$_2$	$2.4 \cdot 10^{-11}$	[84]
F$^-$	$1.5 \cdot 10^{-10}$	Calculé [95]

Tableau 3-4 Coefficients de diffusion dans le Nafion à $80^{\circ}C$.

3.5 Résultats et discussions

Pour examiner la validité de la réponse du modèle proposé dans ce travail et prenant en compte ce module de diffusion ionique, des données expérimentales relatives à des essais *ex-situ* sont nécessaires. Ces données sont fournies par nos collaborateurs, au département des technologies d'énergie de l'Université d'Aalborg par Steffen Frensch [86] et de l'Institut les Systèmes d'Energie Solaire à Fraunhofer (ISE) par Nada Zamel.

3.5.1 Sensibilité du modèle aux variations des ions ferreux et au peroxyde d'hydrogène

Dans cette partie, nous comparons la réponse du modèle de Fenton suite à l'intégration du module de transport ionique aux résultats publiés dans le cadre des travaux de Frensch *et al.* [86]. La membrane testée est du Nafion® 115, ces caractéristiques sont listées dans Tableau 3-5.

Grandeurs	Nafion 115
Epaisseur (μm)	127
Poids équivalent (g/eq)	1100
Saturation en eau λ	22.2
Conductivité (mS/cm)	100
Contrainte mécanique (MPa)	43

Tableau 3-5 Caractéristiques de la membrane Nafion® 115.

La surface de l'échantillon est de 25 cm², la teneur en fluorure a également été mesurée par une électrode sélective d'ions (ISE, dispositif Hach ISE301F) aux instants suivants: 4,8, 12, 24, 30, 48 et 72 heures. Les conditions expérimentales des différents essais sont détaillées dans le Tableau 3-6.

Test	[H ₂ O ₂](Pds%)	[Fe ²⁺](ppm)	T°(°C)
1	0	0	80
2	1	1	
3	0.003	1	
4	0.03	1	
5	0.3	1	
6	3	1	
7	30	1	
8	3	0	
9	3	0.1	
10	3	10	
11	3	20	

Tableau 3-6 Conditions expérimentales des différents essais.

Les résultats de ces tests de Fenton *ex-situ* sont déjà publiés [35]. Le modèle utilisé par notre collaborateur Steffen Frensch lors de sa visite au CEA, a été amélioré depuis. L'essai 8 a été utilisé pour redéterminer la constante de temps de l'équation 2 du modèle de Fenton. Les autres tests ont été utilisés pour redéfinir les constantes de temps des équations 6, 7, 10 et 11. De plus, la diffusion des espèces chimiques entre la membrane et la solution de Fenton lors du test *ex-situ* a été modélisée. Pour prendre en compte cet effet, trois hypothèses très simples ont été envisagées. La première hypothèse (Hyp 1 dans la Figure 3-17) considérait la membrane comme un système isolé. Par conséquent, la concentration de peroxyde d'hydrogène est uniquement déterminée par la cinétique de Fenton à l'intérieur de la membrane. La concentration initiale de peroxyde d'hydrogène est prise comme la concentration de la solution, elle est considérée comme un point de départ puisque nous négligeons la réaction de production du peroxyde d'hydrogène dans le cas de simulation des essais *ex-situ*. Par

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

conséquent, tout le peroxyde d'hydrogène engagé dans le mécanisme de Fenton provient de la solution. Cependant, la limitation de cette hypothèse est la sous-estimation de la concentration en peroxyde d'hydrogène puisque nous négligeons la diffusion de la solution vers la membrane, et par conséquent la consommation précoce du réactif qui se traduit par le faible taux de libération des fluorures.

Pour la seconde hypothèse (Hyp 2 de la Figure 3-17), nous supposons que la diffusion du peroxyde d'hydrogène à travers la membrane est infinie. Sa concentration est constante dans la membrane et égale à la valeur initiale de la concentration dans la solution. La limitation dans ce cas est la surestimation de la concentration de peroxyde d'hydrogène ainsi que la vitesse de libération du fluorure.

La dernière hypothèse (Hyp 3 Figure 3-17) est basée sur la diffusion d'espèces ioniques à travers la membrane. La concentration dans la membrane a été estimée par la loi de Fick après la détermination du coefficient de diffusion des espèces ioniques dans la membrane. Le peroxyde d'hydrogène et les ions ferreux sont censés diffuser de la solution vers la membrane. La Figure 3-17 montre la variation de la concentration de fluorure après 72h à différents ratios $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$. La comparaison de la réponse du modèle basé sur les trois hypothèses et les résultats expérimentaux prouve la validité et la représentativité de la prise en compte de la diffusion entre la membrane et la solution dans le modèle. Le modèle retranscrit la dynamique de l'émission de fluorure pour toute la gamme des concentrations de peroxyde d'hydrogène et de fer ferreux jusqu'à une limite d'environ 10 ppm où un changement de tendance inattendu se produit.

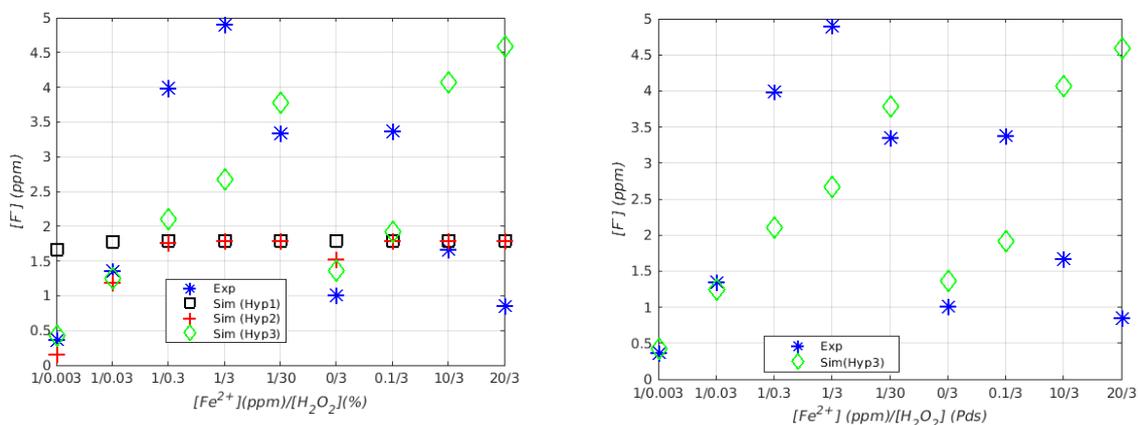


Figure 3-17 Comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats du modèle basé sur les trois hypothèses.

En considérant le transport de matière entre la membrane et la solution, le modèle est parfaitement représentatif du test *ex-situ*. La Figure 3-18 montre l'évolution de la concentration de fluorure au cours du temps pour le test 7 (1 ppm d'ions ferreux et 30% de peroxyde d'hydrogène). Le zoom sur les 20 premières heures montre le rôle de la dynamique de diffusion.

Les simulations que nous avons faites ont montré d'une part que l'évolution est rapide dans les premières heures durant lesquelles des prélèvements fréquents sont,

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

nécessaires et d'autre part, que l'asymptote n'est pas atteinte après les mêmes durées suivant les concentrations initiales. Donc les simulations peuvent être utilisées comme aide au choix des fréquences de prélèvements et des durées d'expérience.

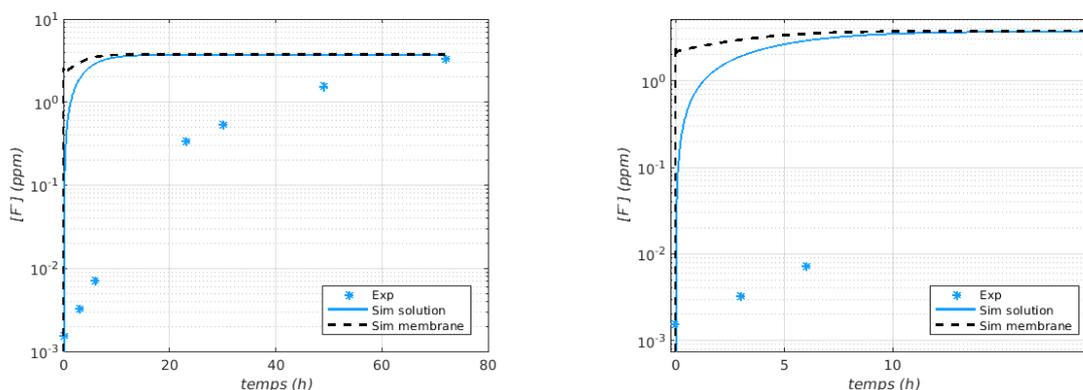


Figure 3-18 Comparaison des résultats de simulation et des résultats expérimentaux pour les tests $[Fe^{2+}] = 1$ ppm and $[H_2O_2] = 3$ %, zoom entre 0 et 20 heures à droite.

La comparaison sur la Figure 3-19 des résultats des essais relatifs à une concentration constante en peroxyde d'hydrogène $[H_2O_2] = 3\%$ à une concentration de $[Fe^{2+}] = 4$ ppm (courbe orange) et $[Fe^{2+}] = 20$ ppm (courbe bleue), montre que le modèle est plus performant pour les faibles concentrations en ions ferreux. Les résultats du modèle sont bons dans les deux cas en termes de suivi de l'évolution temporelle de la concentration des fluorures. Mais les ordres de grandeurs sont meilleurs pour les simulations des tests avec des faibles concentrations initiales des ions ferreux, en proposant une bonne détermination de la concentration finale des fluorures. Cette tendance sera discutée et interprétée dans le paragraphe 3.5.2.

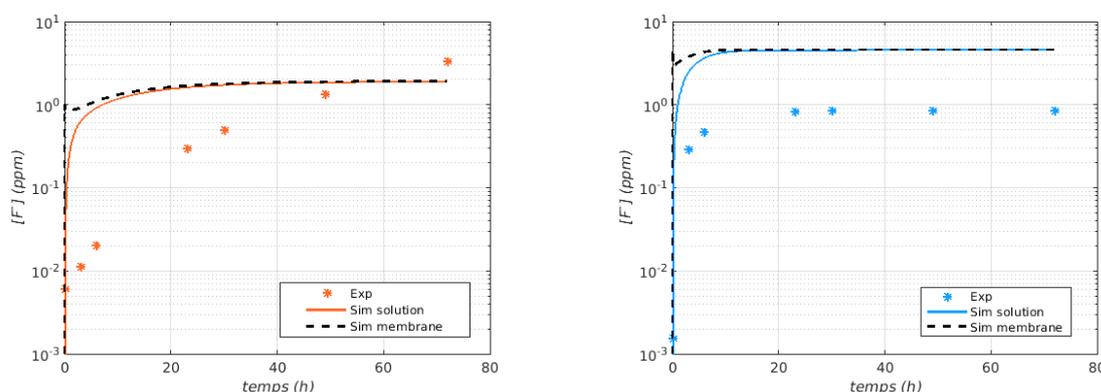


Figure 3-19 Variation de la concentration en fluorure $[F^-]$ /ppm en fonction du temps, (Courbe orange $[Fe^{2+}] = 4$ ppm et courbe bleue $[Fe^{2+}] = 20$ ppm pour $[H_2O_2] = 3\%$).

3.5.2 Sensibilité du modèle aux ions ferreux

3.5.2.1 Conditions expérimentales

Dans cette partie, des essais *ex-situ* ont été réalisés sur une membrane Nafion® XL de chez Dupont dont les caractéristiques sont listées dans le Tableau 3-7.

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

Grandeurs	Nafion XL
Epaisseur (μm)	27.5
Poids équivalent (g/eq)	1100
Teneur en eau λ	-
Conductivité (mS/cm)	72
Contrainte mécanique (MPa)	45

Tableau 3-7 Caractéristiques de la membrane Nafion® XL.

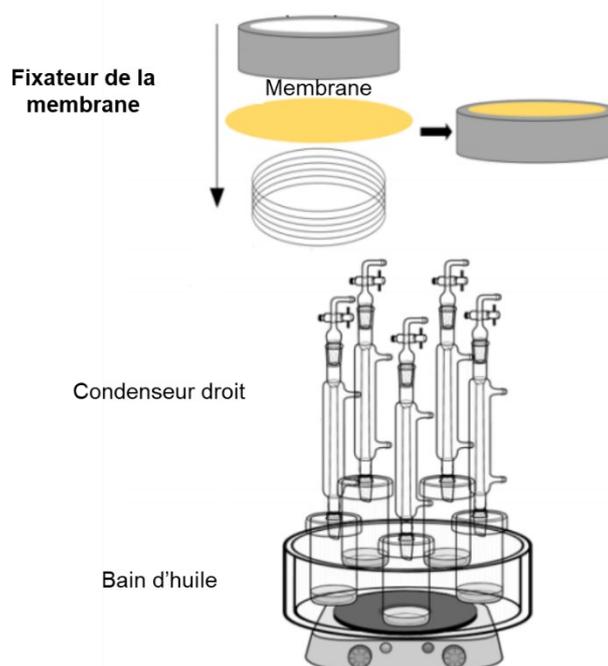


Figure 3-20 Montage expérimental pour le test Fenton

L'essai consiste à découper la membrane Nafion® XL en échantillons circulaires de 44 mm de diamètre. Chaque échantillon est maintenu en suspension dans une solution de Fenton d'un volume de 50 ml à travers un support en PEHD (haute densité polyéthylène). Les différents récipients et les équipements du banc de test étaient en polyéthylène haute densité (PEHD) ou en céramique afin d'assurer la stabilité thermique et chimique de l'essai et d'éviter toute source de contamination de la membrane ou de la solution de Fenton. Comme indiqué sur la Figure 3-20 la membrane est maintenue grâce à un fixateur circulaire également en polyéthylène de haute densité, il assure l'immersion complète de la membrane dans la solution. Ce dispositif est essentiel, comme il permet de garder la membrane sous forme plate tout au long de l'essai et d'éviter tout pliage ou enroulement. La modification de la forme de la membrane représente une source d'erreurs puisqu'elle peut impacter le mécanisme de dégradation [22]. La température est maintenue à 80°C grâce à un bain d'huile pour simuler l'environnement pile. Dans le but de réduire l'effet de l'oxydation de l'air sur les ions ferreux, la solution a été gardée sous vide pendant toute la durée de

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

l'essai et le flux d'air a été systématiquement évacué en utilisant des condensateurs isolés pour chaque échantillon.

La solution de Fenton a été préparée à partir d'une solution commerciale de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ d'une concentration initiale de 30 % V/V et une poudre de sulfate de fer FeSO₄ à 1 g/L de chez Roth chemicals. Pour les différents tests, la concentration de peroxyde d'hydrogène est gardée stable à 30 % V/V, alors que celles des ions ferreux a été changée pour avoir les valeurs respectives : 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 et 20 (ppm). Le Tableau 3-8 regroupe les conditions expérimentales des différents essais.

Test	[H ₂ O ₂] (% V/V)	[Fe ²⁺] (ppm)	T (°C)
1	30	2	80
2		4	
3		6	
4		8	
5		10	
6		12	
7		14	
8		16	
9		18	
10		20	

Tableau 3-8 Composition de la solution Fenton solution pour les différents essais.

La teneur en ions fluorures a été déterminée à des instants de 1, 2, 24, 48 et 72 h avec une électrode sélective d'ions (ISE, dispositif Hach MM374). Les mesures ont été réalisées à température ambiante avec une calibration systématique de l'électrode avant chaque essai. La Figure 3-21 est une comparaison entre les résultats de la simulation et ceux des essais expérimentaux. La réponse du modèle est en accord avec les données expérimentales en fonction des différentes concentrations initiales en ions ferreux dans la solution Fenton.

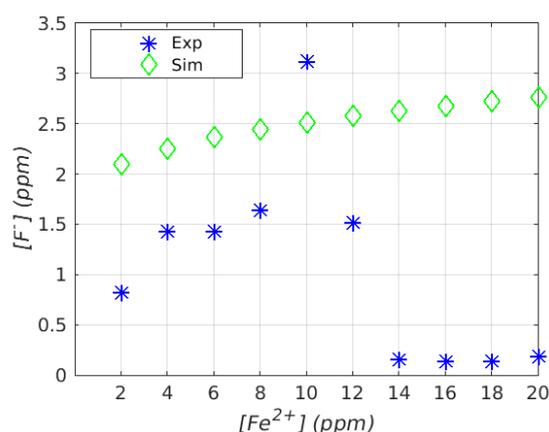


Figure 3-21 Variation de la concentration en ions fluorure à 72 heures en fonction de la concentration initiale des ions ferreux dans la solution Fenton, une comparaison entre le modèle basé sur la troisième hypothèse ("Sim") et les résultats expérimentaux ("Exp").

Les résultats expérimentaux relatifs aux tests avec des fortes concentrations initiales en ions ferreux se distinguent par des faibles concentrations en ions fluorure

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

mesurées. Une valeur critique semble être atteinte, cette valeur correspond à la concentration 12 ppm en ions ferreux. Au-delà de cette valeur, notre modèle basé sur la cinétique de Fenton suppose une augmentation régulière de l'émission de fluorure relative à la concentration croissante d'ions ferreux. Or, un comportement inverse est observé pour les données expérimentales. Pour les concentrations $[Fe^{2+}]$ de 12, 14, 16, 18 et 20 ppm, la concentration de fluorure mesurée est inférieure aux valeurs obtenues pour les essais avec les faibles concentrations en ions ferreux.

La Figure 3-22 souligne ce comportement par la comparaison des évolutions des ions fluorures au cours du temps données par le modèle et les expériences pour les tests à faible concentration en ions ferreux $[Fe^{2+}] = 4$ ppm (courbe orange) et à forte concentration $[Fe^{2+}] = 20$ ppm (courbe bleue). Il est clair que l'accord expérience/modèle est plus marqué pour les faibles concentrations en ions ferreux.

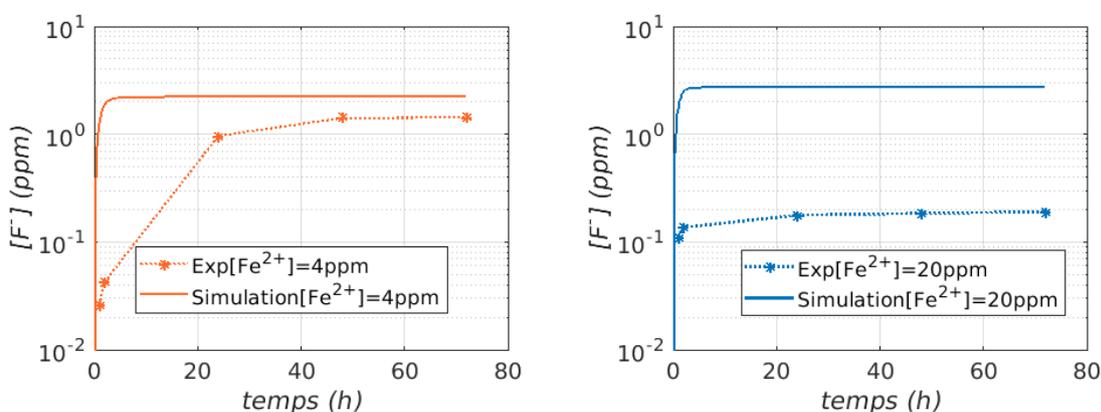


Figure 3-22 Variation de la concentration en fluorure $[F^-]$ /ppm en fonction du temps, (Courbe orange $[Fe^{2+}] = 4$ ppm et courbe bleue $[Fe^{2+}] = 20$ ppm).

Afin d'expliquer cette tendance, nous discutons différentes hypothèses.

Premièrement, ce comportement pourrait être induit par une concentration initiale limitée de peroxyde d'hydrogène par rapport à celle des ions ferreux. Comme sa concentration initiale est maintenue constante pour les différents tests, il est possible que pour les essais avec les fortes concentrations en ions ferreux, le peroxyde d'hydrogène s'épuise dès les premières heures, ce qui bloquera la production des radicaux et donc réduira la dégradation.

Deuxièmement, comme la membrane a une grande affinité aux ions bivalents, il est probable que lorsqu'elle est en contact avec une solution concentrée en ions ferreux, la membrane fixe ces derniers ce qui limite leurs contributions dans le mécanisme de Fenton. Dans ce cas, les ions ferreux ne participent plus à la production des radicaux hydroxyles, et par conséquent, la libération de fluorure sera plus faible. Les travaux de Kawai *et al.* [63] ont prouvé qu'à des concentrations élevées en ions ferreux, le nombre de coordination des ions ferreux autour des groupes sulfoniques de la membrane augmente. En d'autres termes, la distribution des groupes sulfoniques change en présence d'ions ferreux, à une concentration élevée avec un niveau d'hydratation

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

suffisant de la membrane, deux groupes sulfoniques se coordonnent avec un ion ferreux.

La troisième et dernière hypothèse met en question le choix de la méthode de dosage des ions fluorures. Le plus probable est que pour les tests effectués avec des fortes concentrations initiales en ions ferreux, l'attaque chimique sur la membrane est plus agressive et probablement avec des produits de dégradation complètement différents à ceux obtenus pour les essais avec les faibles concentrations en ions ferreux. Pour les essais relatifs aux faibles concentrations en ions ferreux les principaux produits de l'attaque des radicaux hydroxyles sur la membrane sont les ions fluorures. Dans ces conditions le dosage avec l'électrode sélective aux ions fluorures est adapté et permet de donner des résultats fiables et réalistes sur la dégradation de la membrane. Alors que pour les essais relatifs aux fortes concentrations en ions ferreux l'attaque chimique peut être différente et donne probablement comme produits de dégradation des fragments de polymère comme indiquée dans les travaux de Healy *et al.* [91]. Dans ces cas l'émission des ions fluorures est faible comparé aux fragments de polymères présents dans la solution. Ces composés organiques ne sont détectables et identifiables que par des méthodes comme la spectroscopie de masse, la spectroscopie électronique à rayons X et la résonance magnétique nucléaire, comme indiqué dans les travaux de Cheng *et al.* [60].

Dans le but de confirmer une de ces hypothèses, nous avons comparé les concentrations d'ions ferriques Fe^{3+} (les ions ferreux Fe^{2+} se transforment en ions ferreux dès le début du test selon les réactions 3 et 5 du Tableau 3-3) et de peroxyde d'hydrogène données par le modèle, pour des concentrations faibles et élevées d'ions ferreux.

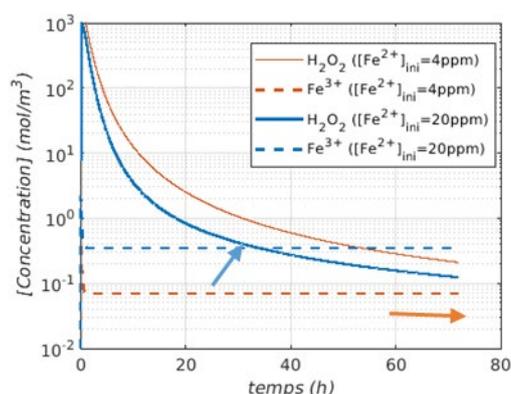


Figure 3-23 Variation des concentrations en ions ferriques et en peroxyde d'hydrogène relative aux tests 4 et 10 (Courbe orange $[Fe^{2+}] = 4 ppm$ et courbe bleue $[Fe^{2+}] = 20 ppm$).

La Figure 3-23 représente la variation de la concentration de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferriques impliqués dans le mécanisme de Fenton pour les tests correspondant à des concentrations d'ions ferreux de 4 ppm et 20 ppm. Les concentrations sont données non pas en ppm mais en mol/m³ pour pouvoir comparer ordres de grandeurs entre les concentrations des deux espèces. En rappelant que les stœchiométries sont unitaires dans les principales réactions, le point d'intersection des courbes définit donc

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

le moment où l'espèce qui était limitante ne l'est plus et celle qui ne l'était pas, le devient. Les flèches de la Figure 3-23 indiquent les points où la concentration de peroxyde d'hydrogène est égale à la concentration d'ions ferriques. A faible concentration d'ions ferreux, le point de croisement entre les deux courbes, se produit avec un retard important. En effet, le peroxyde d'hydrogène est rapidement consommé et les ions ferreux se transforment en ions ferriques selon la réaction 3 ($H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + HO^-$). La décroissance de la concentration en peroxyde d'hydrogène est plus importante pour la concentration initiale élevée en ions ferreux, tandis que la concentration en ions ferriques augmente avec l'augmentation de la concentration des ions ferreux. Les réactions de production de radicaux hydroxyles (réaction 3 et 4 du Tableau 3-3) sont des réactions de premier ordre donc limitées par l'épuisement précoce du peroxyde d'hydrogène lorsque la concentration en ions ferreux est élevée. Ces courbes renforcent la première hypothèse.

A la lumière de ces différents résultats et en tenant compte des données disponibles dans la littérature, nous pouvons aussi penser que le ratio $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$, est important pour que la réaction : $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^\bullet + HO^-$ a lieu [96]. Selon les travaux de Ramaswamy *et al.* [97] ce ratio doit être compris entre 1/5 et 1/25 pour une concentration de peroxyde d'hydrogène entre 10 et 25 mg/l.

Le modèle MePHYSTO est aussi capable de donner la variation de l'épaisseur de la membrane en lien avec les émissions de fluorures et pour différentes conditions comme les concentrations des espèces présentes dans la solution de Fenton comme les ions ferreux ou le peroxyde d'hydrogène. L'épaisseur de la membrane est déterminée avec l'équation 3-15 donnée par les travaux de Chandesris *et al* [87],

$$\frac{dE_{pm}}{dt} = A_2 v_{F^-} - V_{Nafion} \quad 3-15$$

Avec V_{Nafion} est le volume du Nafion correspondant à 1 g de fluorine, calculée avec l'équation 3-16.

$$V_{Nafion} = \frac{1}{\omega \rho_N} \quad 3-16$$

v_{F^-} est le taux de relargage des fluorures,

$$A_2 = 20.8$$

ω est la fraction massique de a fluorine dans le Nafion égale 0.82,

ρ_N la densité du Nafion égale à 1980.10^3 (g/m³),

La Figure 3-24 montre l'évolution temporelle de l'épaisseur de la membrane Nafion XL® en augmentant la concentration initiale des ions ferreux. L'épaisseur de la membrane diminue rapidement pendant les cinq premières heures avec une

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

stabilisation relative vers les dix heures. La perte d'épaisseur est d'autant plus importante que la concentration en ions ferreux est importante.

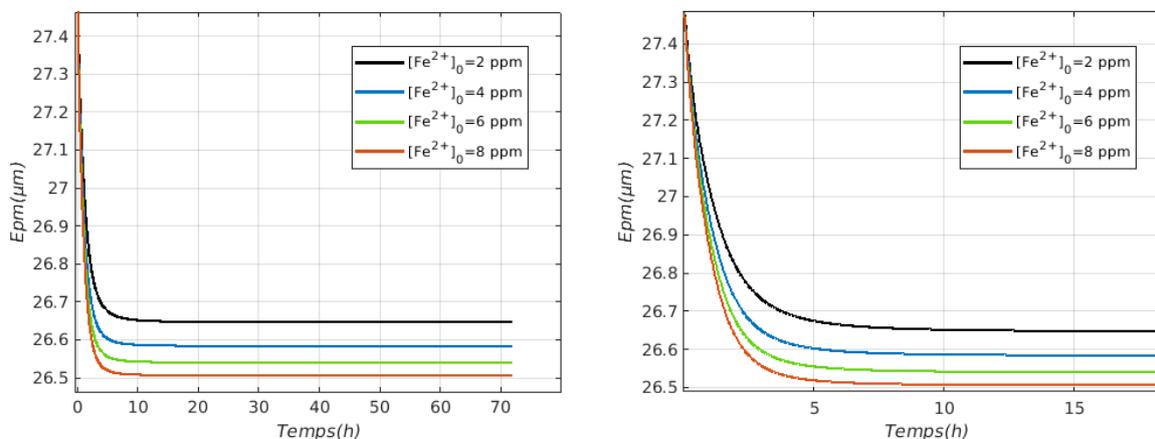


Figure 3-24 Evolution de l'épaisseur de la membrane Nafion XL aux cours du temps, résultats de simulations des conditions des tests avec $[Fe^{2+}]_0=2, 6, 14, \text{ et } 20$ ppm, à droite un zoom in sur les 20 premières heures.

3.5.3 Modélisation de l'effet des stabilisateurs de membrane

Dans le but de protéger l'intégrité chimique de la membrane et réduire la gravité de l'attaque des radicaux hydroxyles, une approche a été développée dans les années 2000, elle consiste à incorporer dans l'AME des composants avec des propriétés variables : ils peuvent être des piègeurs de radicaux ou des catalyseurs de peroxyde d'hydrogène. Ces matériaux sont principalement des oxydes métalliques comme le CeO_2 , ZrO_2 , MnO_2 , SnO_2 , WO_3 TiO_2 mais peuvent aussi être des métaux tels que l'or, le platine, le palladium, et l'argent, ou encore de l'acide phosphotungstique ou des molécules inorganiques. Les catalyseurs de peroxyde d'hydrogène agissent en décomposant le H_2O_2 , ce qui réduit sa concentration dans le milieu et réduit de manière indirecte la formation des radicaux hydroxyles. Mais l'inconvénient de ce type de stabilisateurs de membrane est qu'ils n'ont aucun effet sur les radicaux libres en cas d'une présence préalable dans le milieu, contrairement aux oxydes métalliques qui sont des inhibiteurs de radicaux hydroxyles. En effet les métaux de transition interagissent avec les espèces peroxy-radicaux principalement si le potentiel d'oxydoréduction de ces espèces est proche de celui des radicaux [98]. Parmi ceux-ci le cérium a recueilli beaucoup d'attention, il peut être utilisé sous forme ionique Ce^{4+}/Ce^{3+} ou sous forme d'oxyde CeO_2 dans la membrane [99]. Plusieurs travaux ont confirmé la diminution du taux d'émission de fluorure, dans le cas où les membranes perfluorosulfonées contiennent de faibles teneurs d'ions cérium [92] [29] [37]. Durant la dégradation de la membrane, le cérium s'oxyde suivant le couple Ce^{4+}/Ce^{3+} ($E_0(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,44 \text{ V}$) [47]. Les ions trivalents et tétravalents réagissent avec les espèces $HO\cdot$ et H_2O_2 en les piégeant. Le mécanisme réactionnel de ce couple est détaillé dans Tableau 3-9. Les ions Ce^{4+} et Ce^{3+} réagissent avec les espèces $HOO\cdot$ et $HO\cdot$ ce qui réduit énormément leurs

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

présences dans le milieu et donc réduit la possibilité d'attaque chimique sur les chaînes moléculaires de la membrane.

N°	Réaction	Equation	k_{sn} (Lmol ⁻¹ s ⁻¹) à T = 25 (°C)
1	$Ce^{4+} + H_2O_2 \rightarrow H^+ + Ce^{3+} + HOO^\bullet$	$r_{s1} = k_{s1}[Ce^{4+}][H_2O_2]$	10^6
2	$Ce^{4+} + HOO^\bullet \rightarrow O_2 + Ce^{3+} + H^+$	$r_{s2} = k_{s2}[Ce^{4+}][HOO^\bullet]$	$2.7.10^6$
3	$Ce^{3+} + HO^\bullet + H^+ \rightarrow H_2O + Ce^{4+}$	$r_{s3} = k_{s2}[Ce^{3+}][HO^\bullet]$	$3 .10^8$
4	$Ce^{3+} + HOO^\bullet + H^+ \rightarrow H_2O_2 + Ce^{4+}$	$r_{s4} = k_{s4}[Ce^{3+}][HOO^\bullet]$	$2.1.10^5$
5	$Ce^{4+} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$	$r_{s5} = k_{s5}[Ce^{4+}][Fe^{2+}]$	$1.3.10^6$

Tableau 3-9 Les données relatives à la cinétique du mécanismes d'action du cérium [29].

Dans le but d'améliorer les performances de notre modèle et de l'approcher des conditions réelles de fonctionnement, les cinq équations citées dans le Tableau 3-9 décrivant le mode d'action du couple cérium ont été codés et intégrés dans le modèle Fenton de dégradation de la membrane.

Nous avons testé la réponse du modèle ainsi modifié. Nous avons utilisés les données expérimentales relatives à l'essai *ex-situ* étudiant l'effet des ions ferreux détaillés dans le paragraphe 3.5.2. Pour cette simulation nous avons pris comme concentration initiale en ion $[Ce^{3+}]_0 = 1.310^{-8}$ mol/L [29]. La Figure 3-25 montre l'effet de la prise en compte des stabilisateurs de la membrane dans le modèle. Les concentrations en ions fluorures données par le modèle avec des stabilisateurs de membrane sont plus faibles que celle données par le modèle de Fenton. Avec la prise en compte des stabilisateurs le modèle s'approche beaucoup de l'expérience.

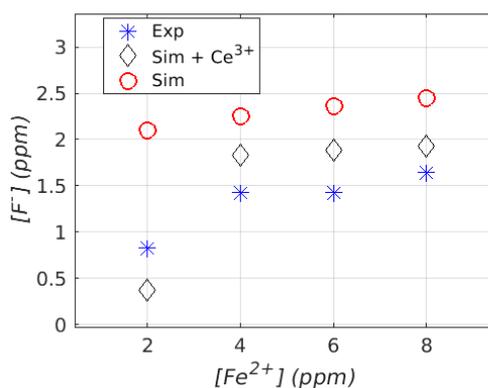


Figure 3-25 Variation de la concentration des fluorures en fonction de la concentration initiale des ions ferreux : EXP : Données expérimentales, Sim : Fenton classique et Sim+Ce³⁺ : Simulation avec la présence des stabilisateurs de la membrane.

3.6 Conclusion

Ce chapitre a d'abord permis de rappeler les fonctions de la membrane dans la pile à combustibles de type PEMFC, et de répertorier les différents types de membranes développées pour cette application. Ensuite les différents mécanismes de dégradation qui affectent la membrane ont été discutés. Parmi ceux-ci, la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton a été modélisée sur Matlab/Simulink®. Il s'agit d'intégrer un système à 14 équations différentielles. Ce modèle permet la détermination des concentrations des différentes espèces participantes/produites et donc de suivre l'état de dégradation de la membrane au cours du temps. Les simulations ont été confrontées à différents essais *ex-situ*. Nos travaux ont aussi permis d'optimiser la validité du modèle sur plusieurs aspects :

- En prenant en considération les problématiques relatives aux choix des conditions des essais *ex-situ* ainsi que les difficultés d'interprétation résultats, le transport des espèces ioniques entre la membrane et la solution de Fenton a été modélisé et intégré dans le modèle Fenton.
- Le mécanisme réactionnel introduit par le stabilisateur de membrane présent dans plusieurs membranes commercialisées a aussi été modélisé. La validation de l'effet bénéfique de ces stabilisateurs par la simulation conforte l'utilisation de son modèle et renforce sa versatilité.

Ces différentes modifications ont permis d'augmenter les capacités du modèle à mieux prédire le vieillissement engendré par la dégradation chimique de la membrane pour des conditions de fonctionnement diverses.

Dans le chapitre suivant, la synergie entre la dégradation chimique de la membrane et la contamination du cœur de la pile par les ions ferreux issus de la corrosion des plaques bipolaires métalliques (Chapitre I), sera discutée grâce à la modélisation du transport des espèces ioniques entre la membrane et les canaux des plaques bipolaires.

Références bibliographiques

- [1] J. Wu *et al.*, « A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies », *J. Power Sources*, vol. 184, n° 1, p. 104-119, sept. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.06.006.
- [2] A. Collier, H. Wang, X. Ziyuan, J. Zhang, et D. Wilkinson, « Degradation of polymer electrolyte membranes », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 31, n° 13, p. 1838-1854, oct. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.05.006.
- [3] H. Liu, F. D. Coms, J. Zhang, H. A. Gasteiger, et A. B. LaConti, « Chemical Degradation: Correlations Between Electrolyzer and Fuel Cell Findings », in *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, F. N. Büchi, M. Inaba, et T. J. Schmidt, Éd. New York, NY: Springer New York, 2009, p. 71-118. doi: 10.1007/978-0-387-85536-3_5.
- [4] T. J. P. Freire et E. R. Gonzalez, « Effect of membrane characteristics and humidification conditions on the impedance response of polymer electrolyte fuel cells », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 503, n° 1, p. 57-68, avr. 2001, doi: 10.1016/S0022-0728(01)00364-3.
- [5] Y. Wang, D. F. Ruiz Diaz, K. S. Chen, Z. Wang, et X. C. Adroher, « Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review », *Mater. Today*, vol. 32, p. 178-203, janv. 2020, doi: 10.1016/j.mattod.2019.06.005.
- [6] A. ELKADDOURI, « Mise en évidence de la dégradation du liant ionomère des électrodes de pile à combustible », université de Grenoble, 2014.
- [7] « DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components », *Energy.gov*. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components>.
- [8] « Membrane Conductivity - an overview | ScienceDirect Topics ». <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/membrane-conductivity>.
- [9] J. W. Patrick, « Handbook of fuel cells. Fundamentals technology and applications », *Fuel*, vol. 83, n° 4-5, p. 623, mars 2004, doi: 10.1016/j.fuel.2003.09.012.
- [10] P. Kahroba, I. Mirzaee, et H. Shirvani, *The Influence of Membrane thickness on the PEM Fuel Cell Operation*. 2009.
- [11] S. N. Özdemir et İ. Taymaz, « THICKNESS EFFECT OF MEMBRANE AND CATALYST LAYER ON THE PEM FUEL CELL PERFORMANCE », p. 13, 2019.
- [12] « Main Cell Components, Materials Properties and Processes », p. 41.
- [13] T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, et S. Gottesfeld, « Polymer Electrolyte Fuel Cell Model », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, n° 8, p. 2334-2342, août 1991, doi: 10.1149/1.2085971.
- [14] A. C. Fărcaș et P. Dobra, « Adaptive Control of Membrane Conductivity of PEM Fuel Cell », *Procedia Technol.*, vol. 12, p. 42-49, janv. 2014, doi: 10.1016/j.protcy.2013.12.454.
- [15] D. S. Kim, C. Welch, R. P. Hjelm, Y. S. Kim, et M. D. Guiver, « 10.36 - Polymers in Membrane Electrode Assemblies », in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, K. Matyjaszewski et M. Möller, Éd. Amsterdam: Elsevier, 2012, p. 691-720. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00287-9.
- [16] X.-Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, et H. Wang, « A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 22, p. 9107-9116, nov. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.082.
- [17] P. Wardman et L. P. Candeias, « Fenton Chemistry: An Introduction », *Radiat. Res.*, vol. 145, n° 5, p. 523, mai 1996, doi: 10.2307/3579270.

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

- [18]S Parra , L Henao, E Mielczarski, J Mielczarski, P Albers, E Suvorova, J Guindet, J Kiwi, « Synthesis, testing, and characterization of a novel Nafion membrane with superior performance in photoassisted immobilized Fenton catalysis », *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 20, n° 13, p. 5621-5629, juin 2004, doi: 10.1021/la049768d.
- [19]B. Viswanathan et M. Helen, « Strategies for the design and fabrication of membranes for fuel cells », p. 77.
- [20]H. L. Yeager, « Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, n° 9, p. 1880, 1981, doi: 10.1149/1.2127757.
- [21]R. Devanathan, A. Venkatnathan, et M. Dupuis, « Atomistic Simulation of Nafion Membrane: I. Effect of Hydration on Membrane Nanostructure », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 28, p. 8069-8079, juill. 2007, doi: 10.1021/jp0726992.
- [22]T. D. Gierke, G. E. Munn, et F. C. Wilson, « The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies », *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 19, n° 11, p. 1687-1704, nov. 1981, doi: 10.1002/pol.1981.180191103.
- [23]A. Ohma, K. Fushinobu, et K. Okazaki, « Influence of Nafion® film on oxygen reduction reaction and hydrogen peroxide formation on Pt electrode for proton exchange membrane fuel cell », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 28, p. 8829-8838, déc. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.08.005.
- [24]S. S. Dhirab, K. Sopian, M. A. Alghoul, et M. Y. Sulaiman, « Review of the membrane and bipolar plates materials for conventional and unitized regenerative fuel cells », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, n° 6, p. 1663-1668, août 2009, doi: 10.1016/j.rser.2008.09.029.
- [25]L. Matei, C. Postolache, I. Cristescu, et S. Brad, « Behavior of NAFION Perfluorosulfonate Ionomer Membranes in Presence of Tritiated Water », *Fusion Sci. Technol.*, vol. 54, n° 2, p. 475-478, août 2008, doi: 10.13182/FST08-A1857.
- [26]T. D. GIERKE and W. Y. HSU, « The Cluster–Network Model of Ion Clustering in Perfluorosulfonated Membranes », *ACS Publications*. [En ligne]. Disponible sur: 10.1021/bk-1982-0180.ch013
- [27]G. Gebel et O. Diat, « Neutron and X-ray Scattering: Suitable Tools for Studying Ionomer Membranes », *Fuel Cells*, vol. 5, n° 2, p. 261-276, avr. 2005, doi: 10.1002/fuce.200400080.
- [28]K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, et M. Schuster, « Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology », *Chem. Rev.*, vol. 104, n° 10, p. 4637-4678, oct. 2004, doi: 10.1021/cr020715f.
- [29]P. Frühwirt, A. Kregar, J. T. Törring, T. Katrašnik, et G. Gescheidt, « Holistic approach to chemical degradation of Nafion membranes in fuel cells: modelling and predictions », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, n° 10, p. 5647-5666, 2020, doi: 10.1039/C9CP04986J.
- [30]I. KimijimaNorio et R. BorupJeremy, « Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation ».
- [31]«physicochemical-properties-of-aquivion-fluorine».
<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02405124/file/physicochemical-properties-of-aquivion-%EF%AC%82uorine.pdf>
- [32]Y. Sone, P. Ekdunge, et D. Simonsson, « Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode AC Impedance Method », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, n° 4, p. 1254-1259, avr. 1996, doi: 10.1149/1.1836625.

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

- [33] B. Smitha, S. Sridhar, et A. A. Khan, « Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review », *J. Membr. Sci.*, vol. 259, n° 1-2, p. 10-26, août 2005, doi: 10.1016/j.memsci.2005.01.035.
- [34] C. Zhang *et al.*, « Remarkable reinforcement effect of pore-filled semi-crystalline poly (ether ether ketone) membranes for high concentration direct methanol fuel cells », *Electrochimica Acta*, vol. 363, p. 137242, déc. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137242.
- [35] X. Du, J. Yu, B. Yi, M. Han, et K. Bi, « Performances of proton exchange membrane fuel cells with alternate membranes », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, n° 15, p. 3175-3179, 2001, doi: 10.1039/b100481f.
- [36] D. S. Kim, C. Welch, R. P. Hjelm, Y. S. Kim, et M. D. Guiver, « Polymers in Membrane Electrode Assemblies », in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Elsevier, 2012, p. 691-720. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00287-9.
- [37] N. Miyake, J. S. Wainright, et R. F. Savinell, « Evaluation of a Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications: I. Proton Conductivity and Water Content », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, n° 8, p. A898, 2001, doi: 10.1149/1.1383071.
- [38] C. H. Park, C. H. Lee, M. D. Guiver, et Y. M. Lee, « Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, n° 11, p. 1443-1498, nov. 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.06.001.
- [39] Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, et N. J. Bjerrum, « High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, n° 5, p. 449-477, mai 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.003.
- [40] M. E. Jourdan, Hamid Mounir, Abdellatif El Marjani, « Compilation of factors affecting durability of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) ». 10.1109/IRSEC.2014.7059906
- [41] W. Yoon et X. Huang, « Study of Polymer Electrolyte Membrane Degradation under OCV Hold Using Bilayer MEAs », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, n° 4, p. B599, mars 2010, doi: 10.1149/1.3305965.
- [42] R. McDonald, C. Mittelsteadt, et E. L. Thompson, « Effects of Deep Temperature Cycling on Nafion (R) 112 Membranes and Membrane Electrode Assemblies », *Fuel Cells*, vol. 4, p. 208-213, août 2004, doi: 10.1002/face.200400015.
- [43] S. F. Burlatsky *et al.*, « A mathematical model for predicting the life of polymer electrolyte fuel cell membranes subjected to hydration cycling », *J. Power Sources*, vol. 215, p. 135-144, oct. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.05.005.
- [44] S. Kreitmeier, « Factors determining the gas crossover through pinholes in polymer electrolyte fuel cell membranes », *Electrochimica Acta*, p. 8, 2012.
- [45] J.-M. Le Canut, R. M. Abouatallah, et D. A. Harrington, « Detection of Membrane Drying, Fuel Cell Flooding, and Anode Catalyst Poisoning on PEMFC Stacks by Electrochemical Impedance Spectroscopy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 5, p. A857, 2006, doi: 10.1149/1.2179200.
- [46] J. Caro, « 3.01 Basic Aspects of Membrane Reactors », p. 271.
- [47] R. Solasi, Y. Zou, X. Huang, K. Reifsnider, et D. Condit, « On mechanical behavior and in-plane modeling of constrained PEM fuel cell membranes subjected to hydration and temperature cycles », *J. Power Sources*, vol. 167, n° 2, p. 366-377, mai 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.02.025.
- [48] D. Bograchev, M. Gueguen, J.-C. Grandidier, et S. Martemianov, « Stress and plastic deformation of MEA in running fuel cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 20, p. 5703-5717, oct. 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.06.066.

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

- [49] A. Kusoglu, M. Calabrese, et A. Z. Weber, « Effect of Mechanical Compression on Chemical Degradation of Nafion Membranes », *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 3, n° 5, p. F33-F36, mars 2014, doi: 10.1149/2.008405eel.
- [50] B. Liu, M. Y. Wei, W. Zhang, et C. W. Wu, « Effect of impact acceleration on clamping force design of fuel cell stack », *J. Power Sources*, vol. 303, p. 118-125, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.061.
- [51] A. Bates, « Simulation and experimental analysis of the clamping pressure distribution in a PEM fuel cell stack », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 15, p. 6481-6493, mai 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.049.
- [52] D. Qiu, L. Peng, X. Lai, M. Ni, et W. Lehnert, « Mechanical failure and mitigation strategies for the membrane in a proton exchange membrane fuel cell », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 113, p. 109289, oct. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109289.
- [53] T. Uchiyama, H. Kumei, T. Yoshida, et K. Ishihara, « Static friction force between catalyst layer and micro porous layer and its effect on deformations of membrane electrode assemblies under swelling », *J. Power Sources*, vol. 272, p. 522-530, déc. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.103.
- [54] R. M. H. Khorasany, Y. Singh, A. Sadeghi Alavijeh, E. Kjeang, G. Wang, et N. Rajapakse, « Fatigue properties of catalyst coated membranes for fuel cells: Ex-situ measurements supported by numerical simulations », *Int. J. Hydrog. Energy*, avr. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.042.
- [55] A. S. Alavijeh, « Mechanical Properties of Catalyst Coated Membranes: A Powerful Indicator of Membrane Degradation in Fuel Cells », p. 147.
- [56] Y. Tang, M. H. Santare, A. M. Karlsson, S. Cleghorn, et W. B. Johnson, « Stresses in Proton Exchange Membranes Due to Hygro-Thermal Loading », *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 3, n° 2, p. 119-124, mai 2006, doi: 10.1115/1.2173666.
- [57] D. Qiu, P. Yi, L. Peng, et X. Lai, « Assembly design of proton exchange membrane fuel cell stack with stamped metallic bipolar plates », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 35, p. 11559-11568, sept. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.064.
- [58] C. Chen et T. F. Fuller, « The effect of humidity on the degradation of Nafion® membrane », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, n° 9, p. 1436-1447, sept. 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.016.
- [59] Y. Chang *et al.*, « Effect of humidity and thermal cycling on the catalyst layer structural changes in polymer electrolyte membrane fuel cells », *Energy Convers. Manag.*, vol. 189, p. 24-32, juin 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.03.066.
- [60] C. Chen, G. Levitin, D. W. Hess, et T. F. Fuller, « XPS investigation of Nafion® membrane degradation », *J. Power Sources*, vol. 169, n° 2, p. 288-295, juin 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.03.037.
- [61] A. Pozio, R. F. Silva, M. De Francesco, et L. Giorgi, « Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination », *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 11, p. 1543-1549, mai 2003, doi: 10.1016/S0013-4686(03)00026-4.
- [62] M. J. Kelly, G. Fafilek, J. O. Besenhard, H. Kronberger, et G. E. Nauer, « Contaminant absorption and conductivity in polymer electrolyte membranes », *J. Power Sources*, vol. 145, n° 2, p. 249-252, août 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.064.
- [63] K. Kawai, T. Mabuchi, et T. Tokumasu, « Molecular Dynamics Analysis of Proton Diffusivity in Hydrated Nafion Membranes Contaminated with Ferrous Ions », *Macromol. Theory Simul.*, vol. 29, n° 1, p. 1900047, janv. 2020, doi: 10.1002/mats.201900047.

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

- [64]University of California, Berkeley *et al.*, « A Total Cost of Ownership Model for Low Temperature PEM Fuel Cells in Combined Heat and Power and Backup Power Applications », LBNL-6772E, 1163271, juin 2014. doi: 10.2172/1163271.
- [65]M. T. Taghizadeh et M. Vatanparast, « Preparation and evaluation of Nafion/SnO₂ nanocomposite for improving the chemical durability of proton exchange membranes in fuel cells », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 62, p. 56819-56826, 2016, doi: 10.1039/C6RA07849D.
- [66]K. K. Poornesh, C. Cho, et Y. Tak, « Effect of Accelerated Chemical Degradation on the Surface Roughness Parameters and Morphology of Fuel Cell Membranes », *Am. J. Mater. Sci.*, vol. 5, n° 3C, p. 175-182, 2015.
- [67]F. Zhu *et al.*, « Improving the High-Current-Density Performance of PEMFC through Much Enhanced Utilization of Platinum Electrocatalysts on Carbon », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, mai 2020, doi: 10.1021/acsami.0c06981.
- [68]A. Panchenko, H. Dilger, E. Möller, T. Sixt, et E. Roduner, « In situ EPR investigation of polymer electrolyte membrane degradation in fuel cell applications », *J. Power Sources*, vol. 127, n° 1, p. 325-330, mars 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.047.
- [69]M. Danilczuk, F. D. Coms, et S. Schlick, « Visualizing Chemical Reactions and Crossover Processes in a Fuel Cell Inserted in the ESR Resonator: Detection by Spin Trapping of Oxygen Radicals, Nafion-Derived Fragments, and Hydrogen and Deuterium Atoms », *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, n° 23, p. 8031-8042, juin 2009, doi: 10.1021/jp901597f.
- [70]J. K. Nørskov *et al.*, « Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 46, p. 17886-17892, nov. 2004, doi: 10.1021/jp047349j.
- [71]J. Qiao, M. Saito, K. Hayamizu, et T. Okada, « Degradation of Perfluorinated Ionomer Membranes for PEM Fuel Cells during Processing with H₂O₂ », *J. Electrochem. Soc.*, p. 9.
- [72]A. Ohma, K. Fushinobu, et K. Okazaki, « Influence of Nafion® film on oxygen reduction reaction and hydrogen peroxide formation on Pt electrode for proton exchange membrane fuel cell », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 28, p. 8829-8838, déc. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2010.08.005.
- [73]R. A. Greenwald, *Handbook Methods For Oxygen Radical Research*. CRC Press, 2018.
- [74]J. P. Kehrer, « The Haber–Weiss reaction and mechanisms of toxicity », *Toxicology*, vol. 149, n° 1, p. 43-50, août 2000, doi: 10.1016/S0300-483X(00)00231-6.
- [75]C. Lai et L. H. Piette, « Further evidence for OH radical production in Fenton's reagent », *Tetrahedron Lett.*, vol. 20, n° 9, p. 775-778, janv. 1979, doi: 10.1016/S0040-4039(01)86036-6.
- [76]W. C. Bray et M. H. Gorin, « FERRYL ION, A COMPOUND OF TETRAVALENT IRON », mai 01, 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01344a505>.
- [77]mahdi ghelichi, « Radically Coarse-Grained Approach to the Modeling of Chemical Degradation in Fuel Cell Ionomers ». *J. Phys. Chem. B* 2014, 118, 38, 11375-11386.
- [78]R. V. Lloyd, P. M. Hanna, et R. P. Mason, « The Origin of the Hydroxyl Radical Oxygen in the Fenton Reaction », *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 22, n° 5, p. 885-888, janv. 1997, doi: 10.1016/S0891-5849(96)00432-7.

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

- [79]D. Curtin, R. Lousenberg, T. Henry, P. Tangeman, et M. Tisack, « Advanced materials for improved PEMFC performance and life », *J. Power Sources*, vol. 131, p. 41-48, mai 2004, doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.01.023.
- [80]T. Jahnke, G. Futter, A. Latz, T. Malkow, G. Papakonstantinou, G. Tsotridis, P. Schott, M. Gerard, M. Quinaud, M. Quiroga, A.A. Franco, K. Malek h, F. Calle-Vallejo, R. Ferreira de Morais, T. Kerber, P. Sautet, D. Loffreda, S. Strahl, M. Serra, P. Polverino, C. Pianese, M. Mayur, W.G. Bessler et C. Kompis, « Performance and degradation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: State of the art in modeling from atomistic to system scale », *J. Power Sources*, vol. 304, p. 207-233, févr. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.041.
- [81]T. Xie et C. A. Hayden, « A kinetic model for the chemical degradation of perfluorinated sulfonic acid ionomers: Weak end groups versus side chain cleavage », *Polymer*, vol. 48, n° 19, p. 5497-5506, sept. 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.07.043.
- [82]A. A. Shah, K. H. Luo, T. R. Ralph, et F. C. Walsh, « Recent trends and developments in polymer electrolyte membrane fuel cell modelling », *Electrochimica Acta*, vol. 56, n° 11, p. 3731-3757, avr. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2010.10.046.
- [83]L. Gubler, S. M. Dockheer, et W. H. Koppenol, « Radical (HO•, H• and HOO•) Formation and Ionomer Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n° 7, p. B755, avr. 2011, doi: 10.1149/1.3581040.
- [84]G. A. Futter, « Physical modeling of chemical membrane degradation in polymer electrolyte membrane fuel cells: Influence of pressure, relative humidity and cell voltage ».
- [85]V. M. Ehlinger, A. Kusoglu, et A. Z. Weber, « Modeling Coupled Durability and Performance in Polymer-Electrolyte Fuel Cells: Membrane Effects », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 7, p. F3255-F3267, 2019, doi: 10.1149/2.0281907jes.
- [86]S. H. Frensch *et al.*, « Impact of iron and hydrogen peroxide on membrane degradation for polymer electrolyte membrane water electrolysis: Computational and experimental investigation on fluoride emission », *J. Power Sources*, vol. 420, p. 54-62, avr. 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.076.
- [87]M. Chandesris, R. Vincent, L. Guetaz, J.-S. Roch, D. Thoby, et M. Quinaud, « Membrane degradation in PEM fuel cells: From experimental results to semi-empirical degradation laws », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n° 12, p. 8139-8149, mars 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.116.
- [88]M. Robert *et al.*, « Effects of conjoint mechanical and chemical stress on perfluorosulfonic-acid membranes for fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 476, p. 228662, nov. 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228662.
- [89]C. S. Gittleman, F. D. Coms, et Y.-H. Lai, « Membrane Durability », in *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, Elsevier, 2012, p. 15-88. doi: 10.1016/B978-0-12-386936-4.10002-8.
- [90]« Fuel Cell Perfluorinated Sulfonic Acid Membrane Degradation Correlating Accelerated Stress Testing and Lifetime | Chemical Reviews ». <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr200424d>
- [91]J. Healy *et al.*, « Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells », *Fuel Cells*, vol. 5, n° 2, p. 302-308, avr. 2005, doi: 10.1002/face.200400050.
- [92]Z. Rui et J. Liu, « Understanding of free radical scavengers used in highly durable proton exchange membranes », *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, oct. 2020, doi: 10.1016/j.pnsc.2020.08.013.

Chapitre III. Modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton

- [93]M. Aoki, N. Asano, K. Miyatake, H. Uchida, et M. Watanabe, « Durability of Sulfonated Polyimide Membrane Evaluated by Long-Term Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 6, p. A1154, avr. 2006, doi: 10.1149/1.2193334.
- [94]E. Yeager, « Electrocatalysts for O₂ reduction », *Electrochimica Acta*, vol. 29, n° 11, p. 1527-1537, nov. 1984, doi: 10.1016/0013-4686(84)85006-9.
- [95]X. Wang, L. Zhang, G. Li, G. Zhang, Z.-G. Shao, et B. Yi, « The influence of Ferric ion contamination on the solid polymer electrolyte water electrolysis performance », *Electrochimica Acta*, vol. 158, p. 253-257, mars 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.140.
- [96]M. Zatoń, J. Rozière, et D. J. Jones, « Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review », *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, n° 3, p. 409-438, 2017, doi: 10.1039/C7SE00038C.
- [97]N. Ramaswamy, N. Hakim, et S. Mukerjee, « Degradation mechanism study of perfluorinated proton exchange membrane under fuel cell operating conditions », *Electrochimica Acta*, vol. 53, n° 8, p. 3279-3295, mars 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.11.010.
- [98]C. D'Urso, C. Oldani, V. Baglio, L. Merlo, et A. S. Aricò, « Immobilized transition metal-based radical scavengers and their effect on durability of Aquivion® perfluorosulfonic acid membranes », *J. Power Sources*, vol. 301, p. 317-325, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.019.
- [99]L. Wang, S. G. Advani, et A. K. Prasad, « Degradation reduction of polymer electrolyte membranes using CeO₂ as a free-radical scavenger in catalyst layer », *Electrochimica Acta*, vol. 109, p. 775-780, oct. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.07.189.

4 Chapitre IV. Modélisation du couplage

Les précédents chapitres ont montré que les ions ferreux issus de la corrosion des plaques bipolaires étaient des catalyseurs de la dégradation chimique de la membrane et que les ions fluorures issus de cette dégradation sont des ions promoteurs de la dissolution localisée des plaques bipolaires. Ces processus croisés sont rendus possibles par le transport ionique des deux espèces à travers les différentes couches de diffusion qui séparent les canaux de la membrane (couche de diffusion des gaz, couche microporeuse et couche catalytique). Dans le présent chapitre, nous présentons les résultats de couplage des dégradations du système, obtenus avec un modèle développé prenant en compte le transport des ions à travers ces couches. Dans cette approche, les trois couches sont modélisées comme une seule couche appelée *GDE* (*Gas Diffusion Electrode*). Une fois toutes les briques de base définies (la corrosion des plaques bipolaires métalliques, la dégradation chimique de la membrane et le transport des espèces ioniques), elles sont implémentées dans le même outil, le code MePHYSTO. Dans un premier temps, l'intégration des différents processus considérés dans le code MePHYSTO est décrite. Puis, des simulations prenant en compte les interactions entre la corrosion de la plaque bipolaire et la dégradation chimique de la membrane sont présentées dans un second temps. La prise en compte de ce couplage permettra ainsi d'évaluer comment ces deux types de dégradations s'influencent mutuellement. La Figure 4-1 est une illustration simplifiée du couplage entre les différents modèles.

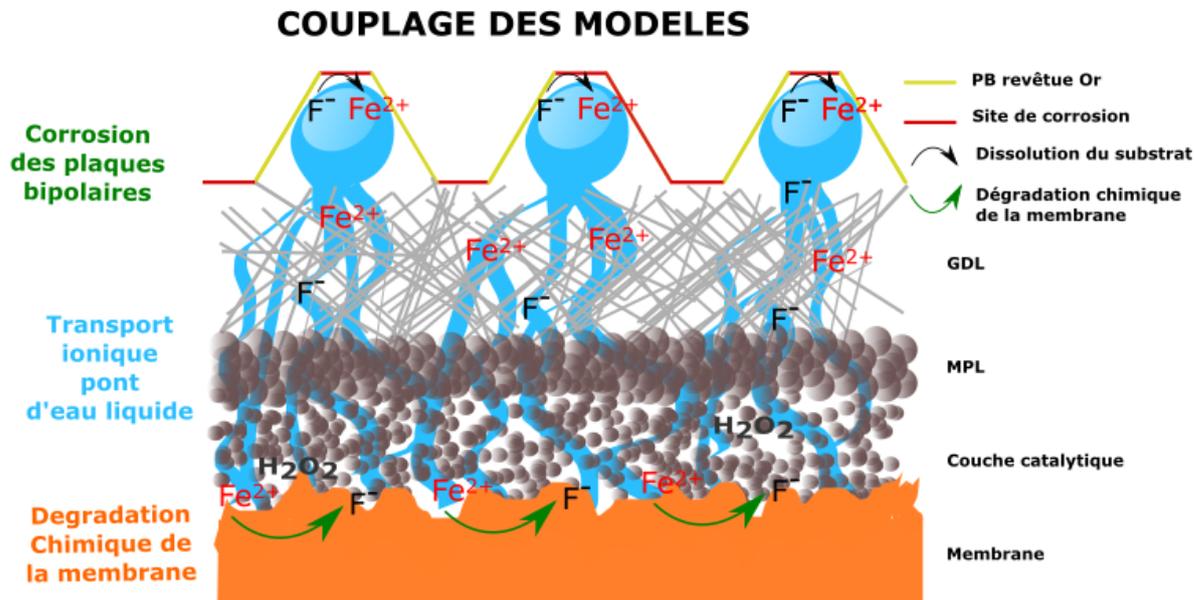


Figure 4-1 Couplage entre la corrosion des plaques bipolaires et la dégradation chimique de la membrane par la modélisation du transport ionique.

4.1 Modèles pour les piles à combustibles de types PEMFC

Comme il a déjà été évoqué dans les précédents chapitres, la pile à combustible de type PEMFC est un système complexe constitué de différents compartiments juxtaposés permettant son bon fonctionnement. Compte tenu de cette nature multiphysique et multi-échelle du système, la modélisation numérique permet de répondre à cette problématique. Les modèles ainsi développés doivent permettre à la fois d'apporter une compréhension des phénomènes physiques en cause, d'évaluer la réponse dynamique du système à des fins de calculs de performance, d'estimer son préalable duré de vie et de contribuer à la définition et l'optimisation de l'architecture de la pile.

De nombreux modèles de PEMFC sont disponibles dans la littérature, ils sont classés par leur mode de conception et leur utilisation. Ils peuvent être des modèles de dégradations et/ou de performance. Ils traitent des problématiques diverses qui touchent la pile à combustible de type PEMFC en tant que système ou à l'échelle de la cellule. Ces modèles découlent d'une analyse physique des phénomènes mis en jeu. Ils sont élaborés soit à partir de lois mécanistiques, fondées sur des principes (électrochimique, thermique...), soit à partir de lois empiriques, qui régissent les phénomènes intervenant au sein de la pile. Ces modèles représentent ainsi les relations entre les entrées et les sorties de la pile par des équations. Les modèles sont dits statique si les équations régissant le fonctionnement du processus sont de types algébriques et permettent de calculer un état stationnaire, ou dynamique si les équations sont différentielles permettant de simuler un transitoire (lié par exemple à des variations des conditions opératoires de la pile). Ils peuvent être unidimensionnel, bidimensionnel ou même tridimensionnel.

D'une manière générale, les modèles unidimensionnels sont considérés comme des modèles macroscopiques, qui décrivent les comportements physiques à l'échelle d'une cellule élémentaire. Bien que la distribution spatiale fine des variables physiques ne puisse être obtenue à l'aide des modèles unidimensionnels, les phénomènes dynamiques de la pile à combustible peuvent être bien représentés par des équations différentielles du premier ordre. Par conséquent, les modèles unidimensionnels sont adaptés à l'étude des comportements transitoires à l'intérieur des piles à combustible avec comme avantage des temps de calcul limités. Dans le chapitre III les modèles de dégradation de pile à combustible de type PEMFC qui s'intéressent à la dégradation chimique de la membrane ont été détaillés. Dans les paragraphes suivant, quelques exemples de modèles unidimensionnels qui optent pour une approche de couplage sont cités.

Les travaux de Robin *et al.* [1], présentent un couplage multi-échelles entre deux modèles numériques pour la prédiction du vieillissement de la PEMFC. En implémentant comme mécanisme de dégradation : la dégradation de la surface spécifique du catalyseur en platine, avec l'analyse de deux modes de fonctionnement de la pile (fonctionnement nominal et cycles de puissance).

Chapitre IV. Modélisation du couplage

Ehlinger *et al.* [2], ont développé un modèle unidimensionnel et monophasique de performance de la pile à combustible. Le modèle permet de coupler la dégradation chimique simplifiée de la membrane (mécanisme en 4 équations) avec la dégradation mécanique de la membrane. Il permet de prédire la performance de la pile à combustible et la croissance des trous présents dans la membrane.

Dans les travaux de Bolahaga *et al.* [3], une approche couplant un modèle le long du canal avec un modèle dent-canal a été développée pour suggérer une conception optimale du design des plaques bipolaires dans les piles à combustible de type PEMFC. Ce couplage de modèles permet d'étudier l'effet de la géométrie des dents et des paramètres de fonctionnement sur les couches de diffusion de gaz (GDL). Le modèle permet également l'accès aux conditions locales qui sont difficiles à atteindre avec les mesures expérimentales.

Les travaux de S. Park *et al.* [4], proposent un modèle de PEMFC qui considère les comportements dynamiques de la température et les effets diphasiques. Le modèle proposé, permet d'accéder aux données relatives à la dynamique de la température, la concentration d'oxygène et de vapeur dans les couches de diffusion, la saturation en eau liquide et les variations de la teneur en eau dans la membrane.

Z. Zhang *et al.* [5], proposent un modèle dynamique semi-empirique de PEMFC. Les effets de la résistance interne équivalente et le comportement thermique de la PEMFC sont étudiés dans différentes conditions de charge. La validation expérimentale a montré que le modèle proposé peut fournir une représentation précise des comportements statiques et dynamiques dans différentes conditions de charge.

Les travaux de F. Gao *et al.* [6], présentent un modèle multi-physique de pile PEMFC, qui peut être directement utilisé dans des applications en temps réel. Ce modèle dynamique de PEMFC couvre trois domaines physiques pour les caractéristiques électrochimiques, fluidiques et thermiques.

Les modèles cités ci-dessus traitent des problématiques variables relatives aux fonctionnement et vieillissement à la pile à combustibles de type PEMFC. Ils optent pour des approches multiples. Cependant, peu de modèles sont capables de prédire le vieillissement de la PEMFC avec la prise en compte de différents mécanismes de dégradations. De manière générale, les processus à modéliser peuvent être d'une grande complexité dans le cas où de nombreux phénomènes sont à prendre en compte. Nos travaux rentrent dans cette problématique avec la modélisation du synergisme entre deux mécanismes de dégradations touchant la pile à combustible : la corrosion des plaques bipolaires et la dégradation chimique de la membrane. Il devient dès lors délicat de réaliser un modèle de prédiction de durée de vie de la pile comme la corrélation entre les deux mécanismes est peu connue.

Notre démarche de modélisation détaillée dans les paragraphes suivants, consiste à concevoir plusieurs modèles fondés sur des lois physiques et des résultats expérimentaux pour, par la suite assurer le couplage entre ces modèles dynamiques multiphysiques.

4.2 Intégration de la corrosion des plaques bipolaire dans le modèle de performance

L'intégration du processus de corrosion s'appuie sur une cartographie (ou Look Up Table LUT) créée à partir des données expérimentales obtenues lors de l'étude paramétrique de la corrosion de l'acier inoxydable 316L SS (Chapitre I). La création de cette cartographie s'est faite en deux étapes. Premièrement, les courbes potentiodynamiques ($I=f(E)$) ont été lissées avec le logiciel Matlab® afin de réduire le bruit du signal de mesure. Deuxièmement, une matrice 4D au format Matlab® est créée à partir de ces données lissées. Cette matrice contient donc des vecteurs densité de courant associés à des vecteurs potentiels pour chaque paramètre du Tableau 4-1 :

pH					
T° C	3,5	4	4,5	5	[F ⁻] M
60		X	X	X	10 ⁻³
	X	X	X	X	10 ⁻²
70	X			X	10 ⁻³
		X	X	X	10 ⁻²
80	X	X	X	X	10 ⁻³
	X	X	X	X	10 ⁻²

Tableau 4-1 Données de l'étude paramétrique de la corrosion.

Les données d'entrée de la cartographie sont :

- Les valeurs de potentiel lissées E (V/vs ESH) : 1815 valeurs,
- La concentration en ions fluorures [F⁻] (ppm) : 2 valeurs,
- La température (°C) : 3 valeurs,
- Le pH : 4 valeurs,

La donnée de sortie de la cartographie est le logarithme décimal de la densité de courant de corrosion. L'utilisation d'une cartographie permet d'interpoler mais également d'extrapoler les résultats lorsque les données d'entrée sont hors de la zone des paramètres listés dans le Tableau 4-1. En effet, dans notre étude, ces données sont calculées par MePHYSTO et dans certains cas elles peuvent localement sortir du domaine expérimentalement exploré. De plus, les conditions globales de fonctionnement de la pile sont imposées par l'utilisateur alors que localement, les conditions en températures et en concentrations varient. Il est donc indispensable de permettre l'extrapolation. Ces conditions d'extrapolation sont prises en compte lors de l'analyse des résultats de simulation. La Figure 4-2 montre la structure de cette cartographie.

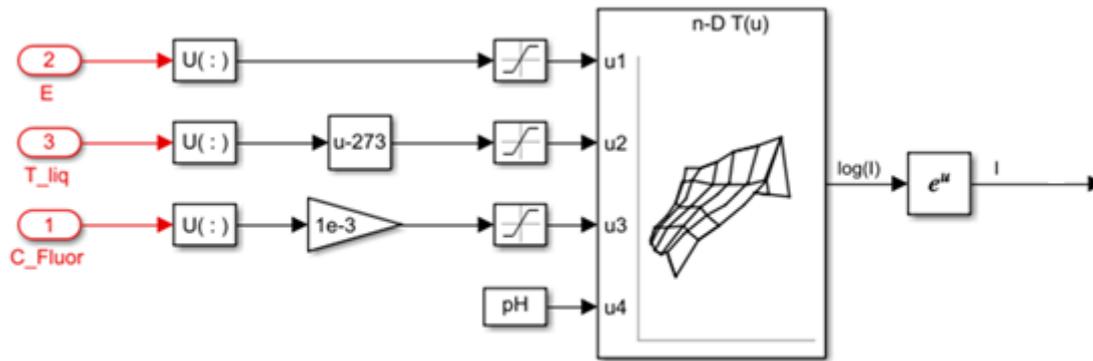


Figure 4-2 Cartographie de la corrosion.

Afin d'intégrer la cartographie dans le modèle de performance PEMFC MePHYSTO, les paramètres de la cartographie comme le potentiel, la concentration de fluorure et la température proviennent du code qui les calcule en chaque maille des canaux. Le fait d'utiliser les variables du code comme données d'entrée repose sur certaines hypothèses :

- Le potentiel E de la plaque est considéré comme le potentiel de la cellule (E à la cathode et $0V$ à l'anode), en négligeant la chute ohmique entre l'électrode et la plaque bipolaire (chute de tension très faible à travers la GDE).
- La concentration en ions fluorures est la concentration dans l'eau liquide des canaux, elle résulte du transport à travers les couches de diffusion GDE depuis la membrane.
- La température utilisée est celle du liquide dans les canaux de la plaque.
- Les valeurs du pH sont imposées constantes et uniformes à l'échelle de la cellule car le code ne l'évalue pas localement.

La robustesse de la cartographie a été validée en traçant *a posteriori* les courbes de polarisation à partir de Matlab® comme l'illustre la Figure 4-3. La variation des conditions de fonctionnement peut changer radicalement le comportement du matériau en corrosion.

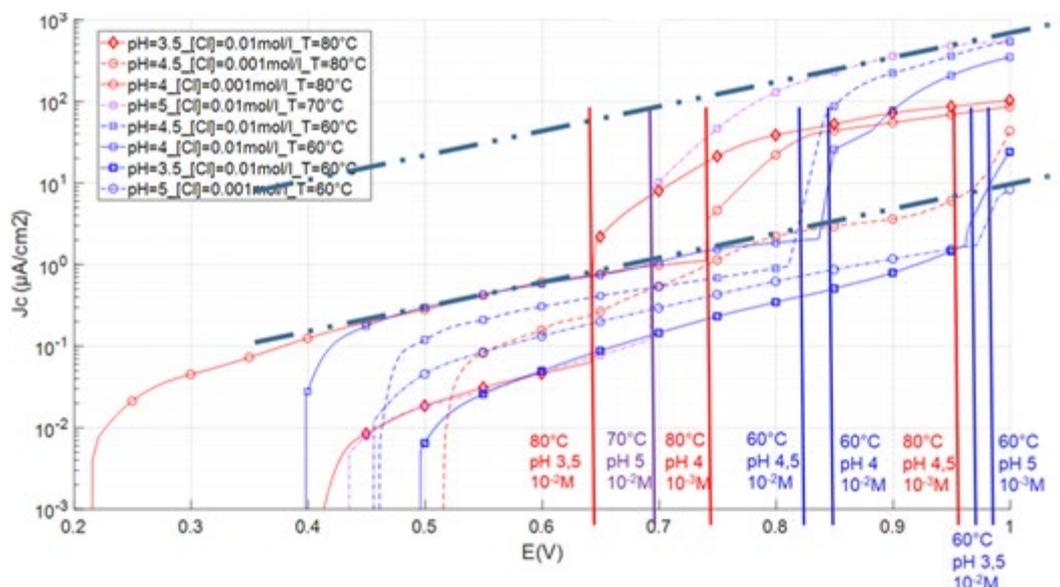


Figure 4-3 Variation de la densité de courant de corrosion donnée par la cartographie en fonction du potentiel de la cellule.

Comme le montre les Figure 4-2 et Figure 4-3, la cartographie donne comme sortie la densité de courant de corrosion. Pour obtenir le flux d'ions ferreux relatifs à la corrosion nous utilisons la loi de Faraday selon l'équation (4-1) qui relie le courant et le flux ionique. Deux hypothèses sont prises en compte :

- La densité de courant mesurée est relative à la corrosion des plaques en acier, sans tenir compte du potentiel de réduction de l'eau.
- Nous ne considérons que le relargage des ions ferreux, avec le respect de sa proportion dans l'acier 316L.

$$n(Fe^{2+}) = \frac{It}{ZF} \quad 4-1$$

Où $n(Fe^{2+})$ est le nombre de mol des ions ferreux,

I est le courant de corrosion (A),

t est le temps en seconde,

F est la constante de Faraday (96485 C/mol),

Z le nombre de charge égale à 2 pour les ions ferreux.

4.3 Modélisation du transport des espèces ioniques

Une fois que les ions ferreux sont libérés par la corrosion, ils sont transportés à travers la couche de diffusion gazeuse (GDL), la couche microporeuse (MPL) et la couche catalytique (CL), jusqu'à atteindre la membrane. Dans le modèle de performance, toutes les couches poreuses, y compris la GDL, la MPL et la CL, sont modélisées ensemble pour le transport. Une fois qu'ils atteignent la membrane, les ions

ferreux sont impliqués dans le processus de dégradation de la membrane et amplifient le mécanisme de Fenton. La Figure 4-4 illustre dans une représentation transversale au plan de la cellule les différents mécanismes impliqués. Le cadre bleu montre où le modèle de transport des ions intervient.

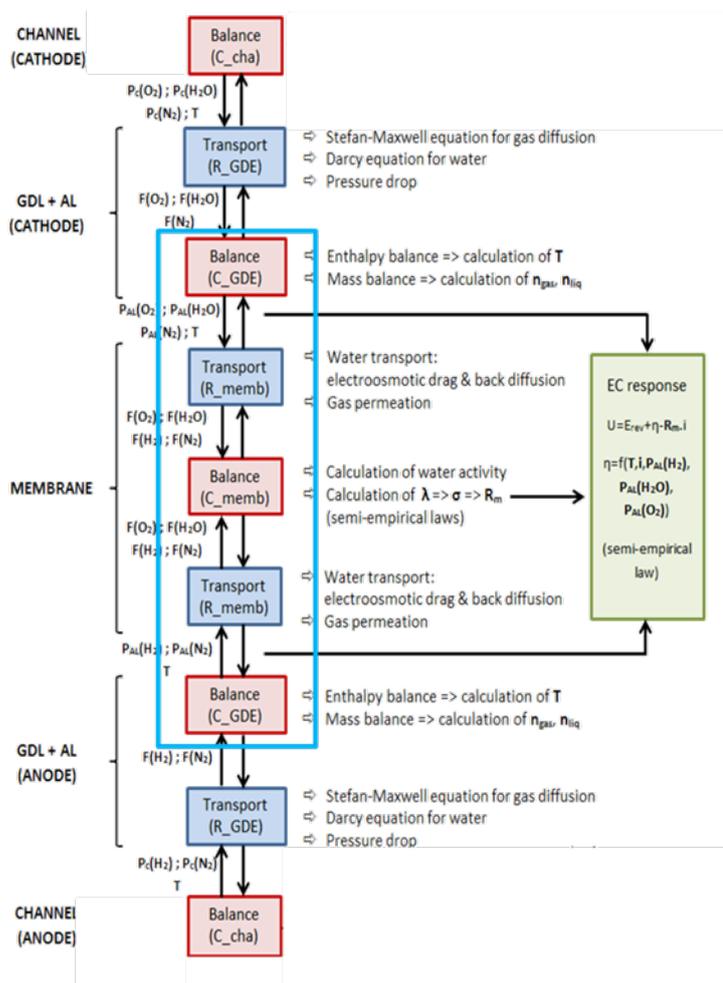


Figure 4-4 Echelle d'intégration du modèle de transport ionique dans le code MePHYSTO, (Rectangle bleu).

Pour simuler le transport des espèces ioniques dans un environnement réaliste de pile à combustible, une loi de transport des espèces ioniques a été intégrée dans le modèle de performance 1D illustré schématiquement à la Figure 4-5. Le domaine représente les côtés cathodique et anodique des canaux avec un Assemblage Membrane Electrode standard entre les deux. L'AME est constituée d'une membrane, d'une couche catalytique et de couches de diffusion de gaz. Dans le modèle MePHYSTO, les phases liquide et gazeuse de l'eau ont été prises en compte avec un transport dans les directions du plan et perpendiculaire au plan de la cellule. Les ions sont transportés par la phase liquide de l'eau présente dans la pile. De manière générale le transport de l'eau liquide est simulé par un modèle diphasique de Darcy (convection) tandis que les gaz (vapeur, oxygène, hydrogène) sont transportés par convection selon un modèle de Darcy dans les canaux et transportés par diffusion et convection dans la GDE (GDL+MPL+CL) selon un modèle de Young et Todd.

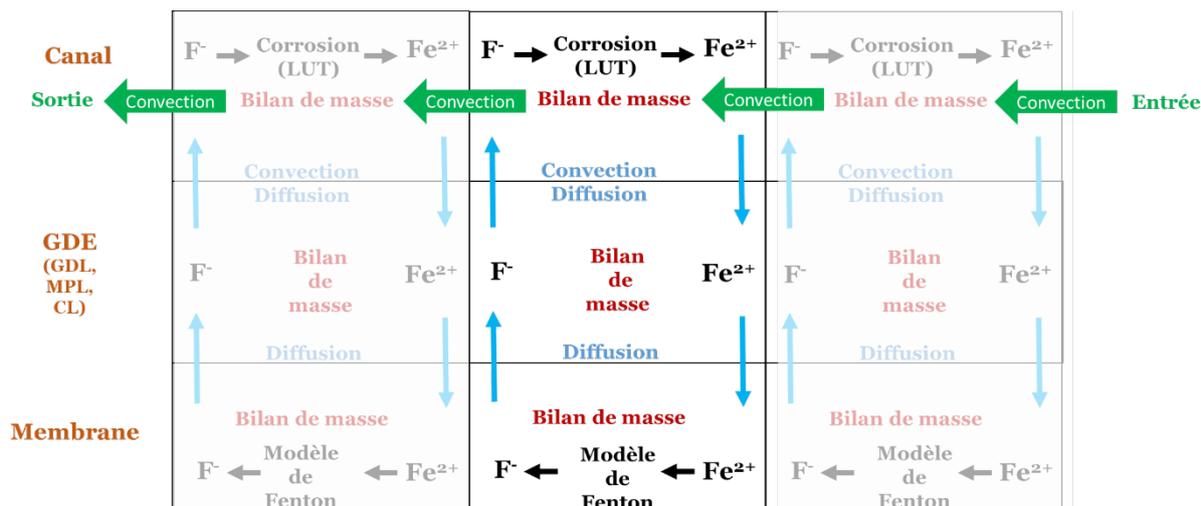


Figure 4-5 Modèle de transport ionique des espèces Fe^{2+} et F^- .

Les mécanismes qui dominent le transport dans la membrane sont la diffusion par gradient de concentration et l'électro-osmose en fonction du courant protonique. Le potentiel local est déduit du calcul du potentiel réversible et de la surtension à l'interface entre la membrane et la GDE cathodique. Les chutes ohmiques à travers les différents composants de la cellule sont calculées par la loi d'Ohm à travers la GDE et avec des lois semi-empiriques à travers la membrane. Notre modèle de transport des espèces ioniques intervient au niveau des canaux et de l'interface entre la membrane et les couches actives. Il est repéré par un rectangle bleu sur la Figure 4-4 là où certaines hypothèses de simplification ont été envisagées :

- Transport à travers la GDE via des ponts d'eau liquide traversant la GDE.
- Aucun transport de migration n'a été pris en compte, seulement la diffusion et la convection.
- Le transport est 1D à travers la cellule.
- Dans le plan : transport 1D le long des canaux entre l'entrée et la sortie.
- Les concentrations ioniques sont calculées dans le canal et dans la membrane en supposant que le volume d'eau liquide utilisé pour ce calcul ne peut être nul.
- Une fraction minimale d'eau liquide a été définie dans chaque maille. Cette fraction est égale à 10^{-5} (valeur utilisée dans les codes diphasiques développés au CEA). Les concentrations obtenues pour des fractions de liquide inférieures ou égales à ce seuil seront surestimées mais cela préviendra les problèmes numériques.
- Les concentrations sont limitées à 100 ppm, une valeur maximale pour chaque espèce concernée.
- La concentration est homogène dans l'épaisseur de la membrane.

Le flux d'espèces ioniques est déterminé par l'équation (4-2) :

$$F_i(x) = -D_{i/water} \frac{\partial C_i(x)}{\partial(x)} + \frac{C_i V(x)}{S} \quad 4-2$$

i est pour les espèces ioniques Fe^{2+} or F^- ions,

F_i flux ionique des espèces i ,

$D_{i/eau}$ coefficient de diffusion des espèces I dans l'eau calculé à 353 K avec l'équation de Stokes-Einstein.

C_i la concentration des espèces ioniques,

S surface d'échange.

$$D_{i/eau} = \frac{K_B T}{6\pi\eta R} \quad 4-3$$

K_B constante de Boltzmann,

T Température en Kelvin,

R Rayon hydrodynamique,

η Viscosité de l'eau à la température T .

La précision sur les flux des ions est dépendante de la précision du modèle de Darcy utilisé et notamment des perméabilités absolue et relative utilisées.

4.4 Résultats des simulations considérant le couplage

4.4.1 Simulation élémentaire avec couplage

Avant de commencer les simulations, certains paramètres initiaux sont intégrés dans le modèle. Ces informations sont relatives aux concentrations initiales des différentes espèces, aux caractéristiques de la membrane et des plaques bipolaires ainsi qu'aux conditions de fonctionnement de la cellule comme la T , le pH, l'humidité relative et la pression, etc... Le Tableau 4-2 représente une vue d'ensemble de ces paramètres. Les concentrations initiales de toutes les espèces chimiques impliquées dans les modèles de corrosion et de la dégradation chimique de la membrane sont volontairement mises à zéro pour laisser ces modèles évoluer librement vers leur état d'équilibre. Sans la présence d'ions fluorure le modèle de corrosion n'est pas capable de produire de flux d'ions ferreux mais le modèle de dégradation chimique de la membrane contient la réaction ($H_2O_2 \rightarrow 2HO^\bullet$) qui permet de créer des radicaux en l'absence des ions ferreux, avec toutefois une cinétique très lente.

Paramètres du modèle		Valeurs initiales	
Concentrations initiales (ppm)	$[O_2]_0$	0	
	$[H_2]_0$	0	
	$[H_2O_2]_0$	0	
	$[Fe^{2+}]_0$	0	
	$[Fe^{3+}]_0$	0	
	$[F^-]_0$	0	
Cellule élémentaire	Dimension des plaques bipolaires	25 cm ²	
	Matériaux constitutif des plaques bipolaires	316L SS	
	Conditions opératoires	pH	4
		T	60°C
		P	1,5 bar
		Humidité relative anode et cathode	90%
		Stœchiométrie H ₂ /O ₂	1,2/1,8
Caractéristiques de la membrane	Type	Nafion 115	
	EW	1100	
	λ	22	

Tableau 4-2 Conditions de la simulation.

La simulation consiste à maintenir stable le courant appliqué à la pile égale à 0,2A/cm² pendant 100 heures, afin d'obtenir un potentiel de cellule à 0,78 V. La Figure 4-6 donne l'évolution de la densité du courant de corrosion en fonction du temps. La densité du courant de corrosion augmente rapidement pendant les 10 premières heures, puis augmente plus lentement pendant les 90 heures restantes.

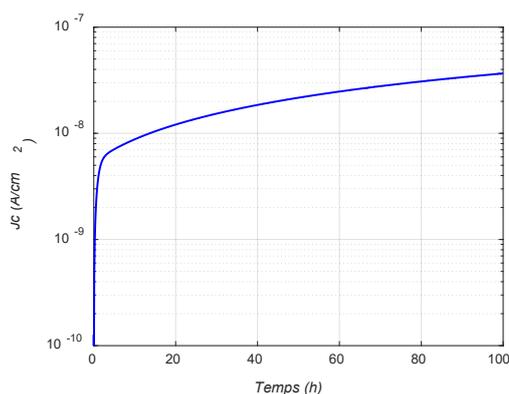


Figure 4-6 Variation de la densité du courant de corrosion en fonction du temps au côté cathodique de la plaque bipolaire.

Par rapport à la tendance de la densité du courant de corrosion donnée dans la Figure 4-6, nous suivons l'évolution de la concentration en ions ferreux au niveau des canaux des plaques bipolaires et dans la membrane représentée dans la Figure 4-7.

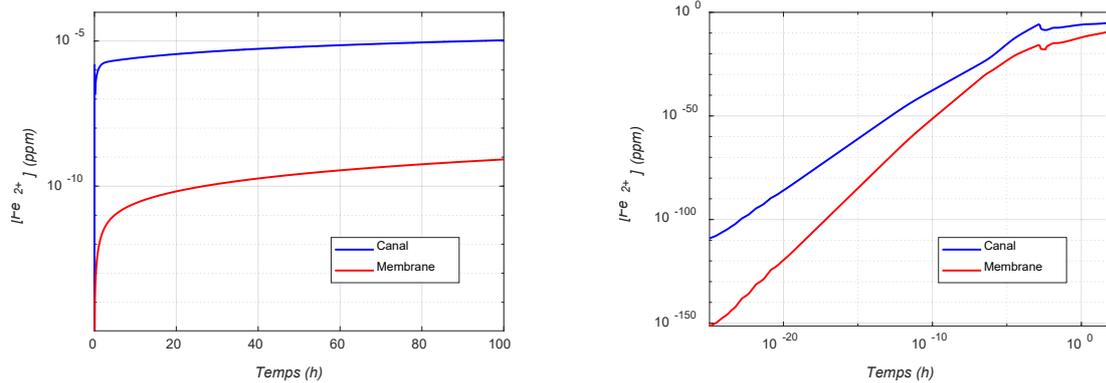


Figure 4-7 Evolution de la concentration en ions ferreux au cours du temps dans la membrane (Courbe rouge) et le canal (courbe Bleue) au côté cathodique. A droite vue de la 1^{ère} heure en double échelles logarithmiques.

Les tendances des deux courbes sont similaires avec une augmentation rapide au début suivie d'une augmentation plus lente. Cette dynamique résulte du couplage des deux types de dégradations et des temps caractéristiques de transport des ions. Initialement c'est le mécanisme de Fenton qui détermine l'augmentation des concentrations en ions fluorures puisque les ions ferreux ne sont pas encore présents dans la membrane et très rapidement, les fluorures sont produits et transportés vers les canaux où ils amorcent la corrosion. Les ions ferreux issus de la dissolution des plaques métalliques diffusent en partie vers la membrane et participent au mécanismes de Fenton. Une partie des ions ferreux et fluorures est transportée par l'eau liquide jusqu'à la sortie de la pile. La Figure 4-7 montre que pendant les 100 heures de simulation, la concentration en ions ferreux au niveau des canaux des plaques bipolaires est plus importante que celle au niveau de la membrane, ce qui est cohérent puisque les ions ferreux proviennent de la corrosion des plaques bipolaires. Au niveau de la membrane, les ions ferreux sont consommés par le mécanisme de Fenton. De plus, cette différence d'ordre de grandeur pourrait également être attribuée à la différence de fraction d'eau entre la membrane et les canaux. Elle est proche de 1 dans la membrane et de 10^{-4} dans les canaux comme le montre la Figure 4-8. Il est satisfaisant de noter que ces valeurs sont toutes supérieures au seuil bas de fraction liquide défini dans les paragraphes précédents.

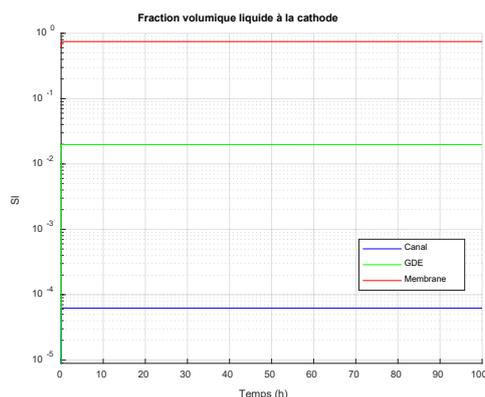


Figure 4-8 Evolution temporelle de la fraction liquide dans les composants de la cathode.

L'évolution de la concentration des ions fluorures dans les canaux des plaques bipolaires et dans la membrane représentée dans la Figure 4-9, montre une dynamique similaire à celle des ions ferreux. Les concentrations dans la membrane et les canaux sont très proches, elles atteignent 10^{-4} mol/L dans le canal ce qui est dans la gamme des valeurs de la cartographie de corrosion.

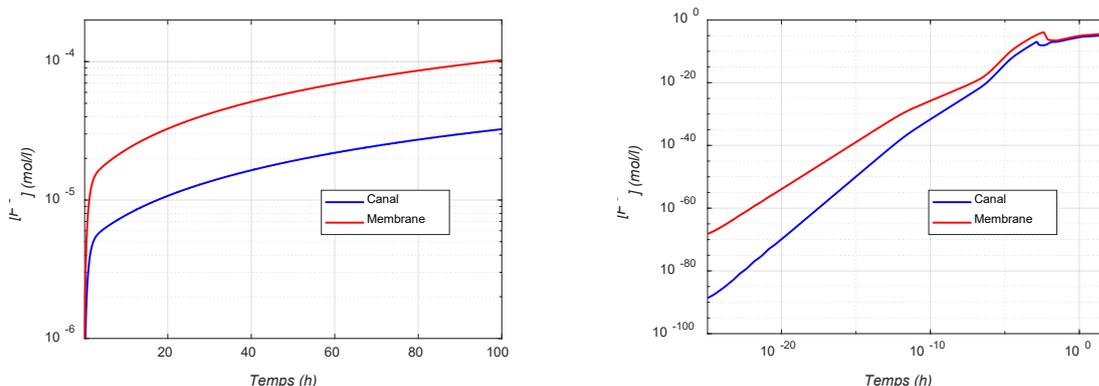


Figure 4-9 Evolution de la concentration des fluorures au cours du temps dans la membrane (Courbe rouge) et le canal (courbe Bleue) au côté cathodique. A droite vue de la 1^{ère} heure en double échelles logarithmiques.

Les flux ioniques représentés sur la Figure 4-10 montrent que les ions ferreux traversent la GDE uniquement par diffusion alors que les fluorures traversent essentiellement par convection et très peu par diffusion. Cela vient du fait que l'eau liquide à la cathode traverse la cellule de la membrane vers les canaux. Les ions ferreux ont donc plus de difficulté à traverser la GDE que les fluorures car ils doivent se déplacer dans le sens contraire au mouvement moyen de l'eau liquide, par la diffusion. Les débits des ions ferreux sont d'ailleurs de plusieurs ordres de grandeur inférieurs aux débits de fluorures.

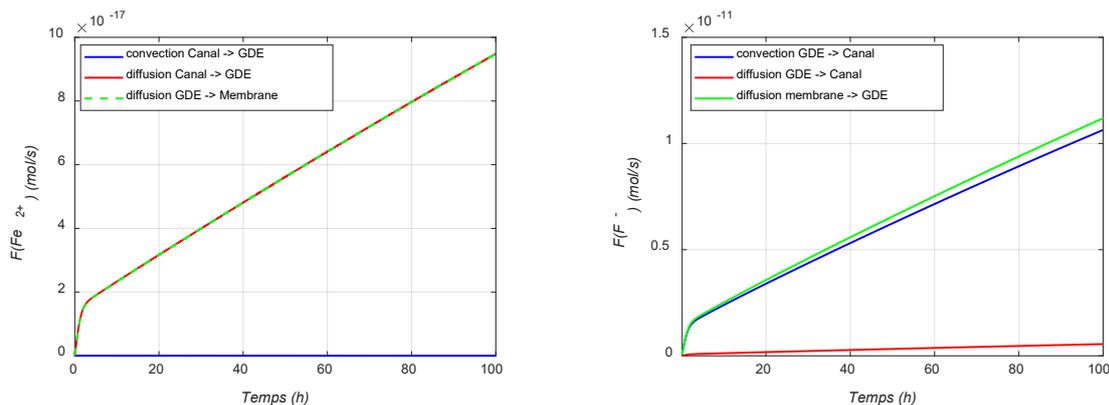


Figure 4-10 Evolution des débits ioniques à travers la cellule : à gauche ions ferreux et à droite, ions fluorures.

Pour conclure sur cette partie, toutes les concentrations calculées commencent à zéro et augmentent significativement pendant les premières heures, pour atteindre un plateau légèrement ascendant. La saturation du liquide est constante pendant les 100 heures de la simulation. Ainsi, la dynamique des concentrations des espèces ioniques est entièrement induite par la dynamique de Fenton et non par l'évaluation de la saturation en eau liquide entre les canaux et la membrane. Ces résultats montrent que la dynamique de corrosion est synchronisée avec le processus de Fenton.

4.4.2 Simulation d'un cycle automobile NEDC

Pour évaluer la consommation d'une voiture et la longévité de sa batterie ou de sa pile à combustible, un protocole bien défini de roulage est utilisé dans lequel l'historique de vitesse du véhicule en fonction du temps est défini ce qui définit un cycle. Le véhicule subit plusieurs cycles durant lesquels la consommation et beaucoup de paramètres de fonctionnement du véhicule sont mesurés. Dans le cadre de nos travaux, nous nous intéressons à la longévité des piles à combustible donc à l'évolution de leurs dégradations aux cours de cycles normalisés. Pour cela, en faisant des hypothèses sur la puissance requise pour parcourir ce cycle, un cycle de courant à imposer à la pile (en présupposant la réponse en tension) peut en être déduit. Ensuite le fonctionnement de la pile durant un tel cycle est simulé pour quantifier l'importance des dégradations. Lorsqu'un tel cycle est appliqué de manière répétitive à la cellule testée pendant 500 heures, il correspond à une utilisation moyenne du véhicule de 80 minutes par jour pendant un an (kilométrage annuel d'environ 16 000 km). Le cycle des piles à combustible est basé sur le "New European Driving Cycle" (NEDC) décrit dans la Figure 4-11.

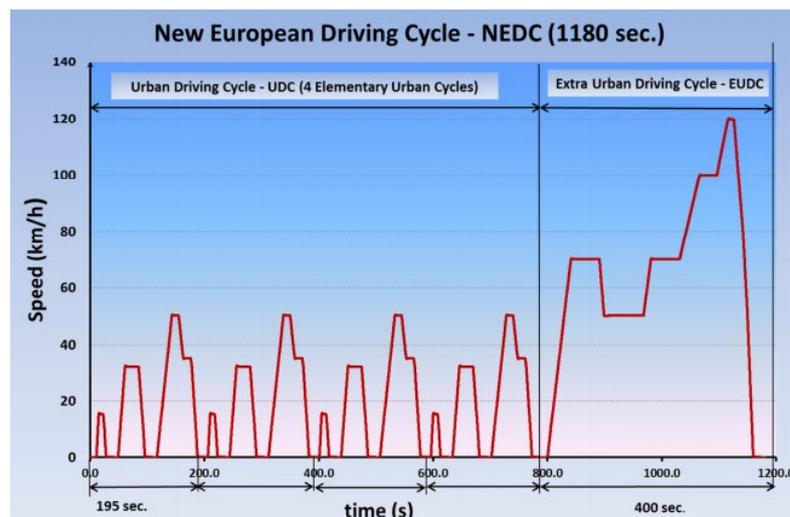


Figure 4-11 Profil du cycle NEDC selon la directive de l'Europe 98/69/CE.

Ce cycle NEDC est utilisé pour l'homologation des véhicules légers et présente des caractéristiques de périodes d'accélération, de décélération et de vitesses constantes. Il consiste en quatre répétitions d'un cycle urbain à basse vitesse de 195 secondes chacun, suivi d'une période qui simule un cycle de conduite sur autoroute (route) d'une durée de 400 secondes. Cela équivaut à une distance théorique d'environ 11 km parcourue en 20 minutes environ. Les données relatives à ce cycle, nécessaires pour réaliser la simulation sont regroupées dans le Tableau 4-3.

Paramètres du modèle		Valeurs initiales	
Concentrations initiales (ppm)	$[O_2]_0$	0	
	$[H_2]_0$	0	
	$[H_2O_2]_0$	0	
	$[Fe^{2+}]_0$	0	
	$[Fe^{3+}]_0$	0	
	$[F^-]_0$	0	
Cellule élémentaire	Dimension des plaques bipolaires	25 cm ²	
	Matériaux constitutif des plaques bipolaires	316L SS	
	Nombre de canaux anodiques	10	
	Nombre de canaux cathodiques	20	
	Surface de la couche active	350 cm ²	
	pH	4	
	T	80°C	
	P	1,5 bar	
	Conditions opératoires	Humidité relative / anode	50%
		Humidité relative / cathode	30%
		Pression de saturation/ anode	2,5
		Pression de saturation/ cathode	2,3
Stœchiométrie H ₂ /O ₂ anode		1/0	

Chapitre IV. Modélisation du couplage

	Stœchiométrie H ₂ /O ₂ cathode	0/0,021
Caractéristiques de la membrane	Type	Nafion 112
	Epaisseur	15 μm
	EW	1020

Tableau 4-3 Conditions de simulation du cycle NEDC.

La Figure 4-12 (a) représente la densité de courant de la cellule pendant le cycle. La densité de courant maximale a été choisie afin d'induire une tension de cellule favorable aux conditions de corrosion. La tension correspondante de la cellule est représentée sur la Figure 4-12 (b). Cette réponse en tension provient entre autres, de la loi électrochimique semi-empirique utilisée pour les cas tests de MePHYSTO.

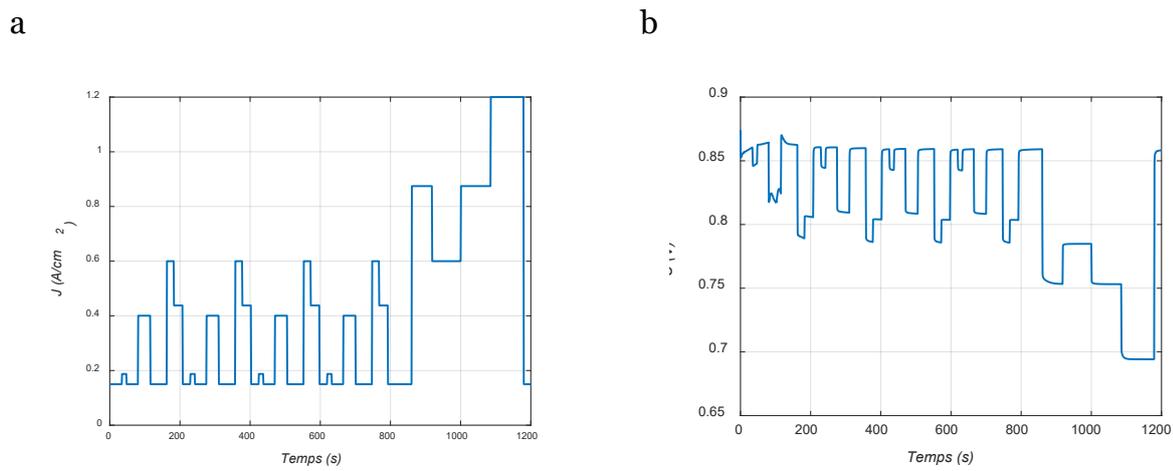


Figure 4-12 (a) La densité de courant appliquée sur la cellule et (b) le potentiel de cellule résultant.

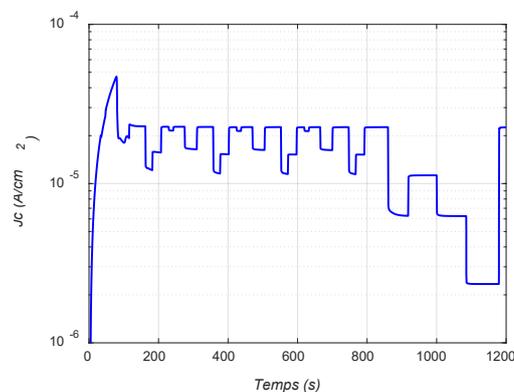


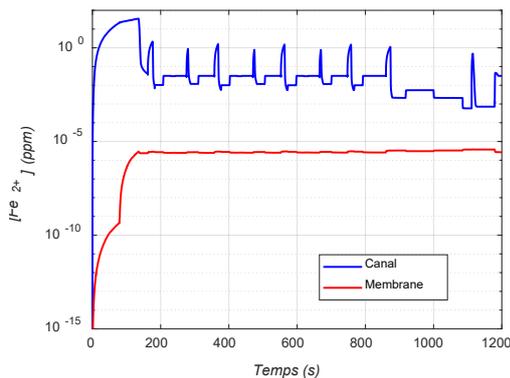
Figure 4-13 Densité de courant de corrosion donnée par la cartographie.

La densité de courant de corrosion calculée par la cartographie sur le canal cathodique est représentée sur la Figure 4-13. Au début du cycle la densité de courant est nulle, puisque la concentration initiale des ions fluorures est nulle. L'amorçage de la corrosion est suivi par l'augmentation progressive de la densité de courant jusqu'à atteindre un plateau. Par suite, cette densité de courant varie pendant le reste du cycle en fonction du potentiel de la cellule et donc du courant imposé.

La Figure 4-14 (a) montre la variation des concentrations des ions ferreux pendant le cycle dans le canal (courbe bleue) et la membrane (courbe rouge).

Chapitre IV. Modélisation du couplage

a



b

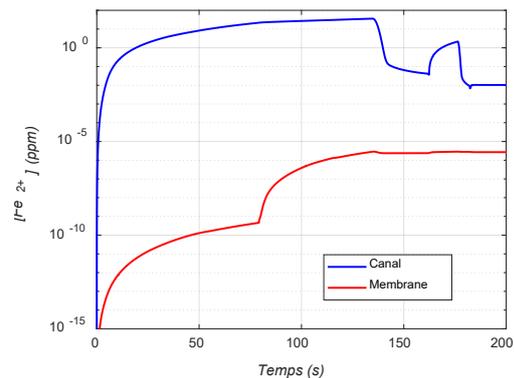
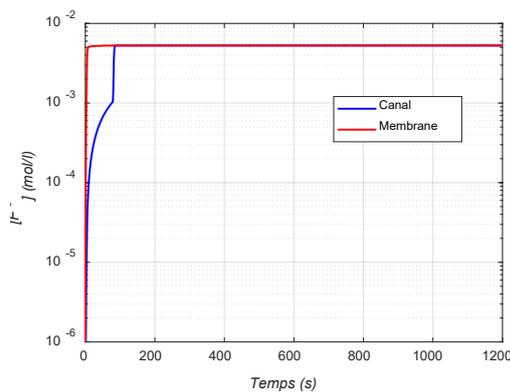


Figure 4-14 (a) Variation des concentrations des ions ferreux dans le côté cathodique du canal (bleu) et la membrane (rouge), (b) Zoom sur les premières 200 secondes.

La concentration d'ions ferreux varie davantage dans le canal par rapport à la membrane en raison de la diffusion des ions ferreux du canal vers la membrane. La comparaison entre les ordres de grandeurs, indique que la concentration reste inférieure à 10^{-5} ppm dans la membrane, loin des classiques 1 à 10 ppm utilisés dans les essais *ex-situ*. Alors que dans le canal, la concentration des ions ferreux est d'environ 10^{-2} ppm. La Figure 4-14 (b), représente les 200 premières secondes du cycle où l'effet de la diffusion est bien visible sur l'évolution des concentrations. Il s'agit d'une augmentation rapide de la concentration des ions ferreux dans le canal pendant les 10 premières secondes avec une stabilisation progressive au bout de 100 secondes. Alors que dans la membrane, l'augmentation se fait d'une manière plus progressive.

La variation des concentrations des ions fluorures dans le canal et la membrane est représentée sur la Figure 4-15

a



b

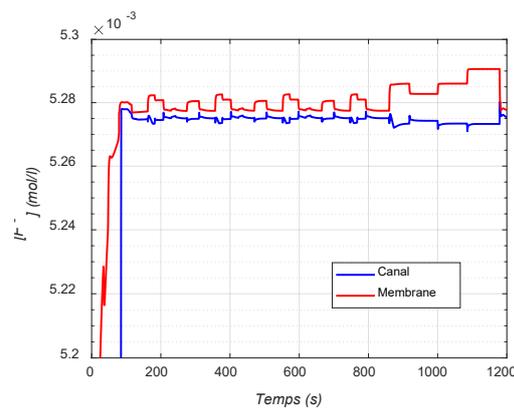


Figure 4-15 (a) Variation des concentrations des ions fluorures dans le côté cathodique du canal (bleu) et la membrane (rouge), (b) Zoom sur le plateau.

Au cours du cycle, les concentrations des ions fluorures dans le canal et la membrane sont relativement proches. Cette concentration passe de zéro à une valeur élevée dès le début du cycle, lorsque le modèle de Fenton et la cartographie de

Chapitre IV. Modélisation du couplage

corrosion commencent à interagir fortement. Finalement, la concentration des ions fluorures atteint une valeur de l'ordre de 10^{-3} ppm. La Figure 4-15 (b) montre que la concentration dans la membrane est légèrement supérieure à celle dans le canal tout au long du cycle. Ce décalage s'observe dès le début du cycle, ce retard est relatif au processus de diffusion. L'évolution obtenue était attendue comme la membrane est la source de production des ions fluorures.

Il faut aussi souligner que l'efficacité du modèle du transport ionique est liée à la quantité d'eau liquide présente dans le canal et la membrane. Les fluctuations des concentrations des espèces ioniques Fe^{2+} et F^- peuvent également être expliquées par les fluctuations du volume d'eau liquide. Dans ce contexte, la Figure 4-16 représente l'évolution de la teneur en eau dans la membrane et de la fraction liquide dans le canal. La variation de la fraction d'eau liquide dans le canal confirme les résultats affichés dans les courbes de variation des concentrations des espèces ions ferreux et fluorures. Alors que la fraction liquide dans la membrane est quasi stabilisée à une valeur élevée alors que la fraction liquide dans le canal fluctue mais reste bornée une valeur maximale de l'ordre de 10^{-5} .

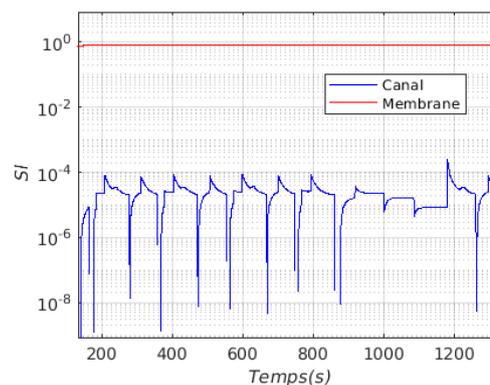


Figure 4-16 Variation de la fraction d'eau dans le canal (courbe bleue) et la fraction liquide dans la membrane (courbe rouge).

Finalement, à la lumière des résultats de couplage obtenus nous avons essayé de suivre l'évolution de l'épaisseur de la membrane Nafion pendant le cycle NEDC. Cette évolution est déterminée grâce aux équations (4-4) et (4-5) détaillées dans les travaux de Chandesris *et al.*[7]

$$\frac{dE_{pm}}{dt} = A_2 v_{F^-} - V_{Nafion} \quad 4-4$$

Avec V_{Nafion} est le volume de Nafion correspondant à 1g de fluor :

$$V_{Nafion} = \frac{1}{\omega \rho_N} \quad 4-5$$

v_{F^-} est le taux de relargage des fluorures,

A_2 est une constante ajustable,

Chapitre IV. Modélisation du couplage

ω est la fraction massique de fluor dans le Nafion qui est égale à 0,82.

ρ_N est la densité de Nafion 1980.10^3 (g/m³),

La Figure 4-17 donne l'évolution de l'épaisseur (Epm) de la membrane Nafion 112 durant le cycle.

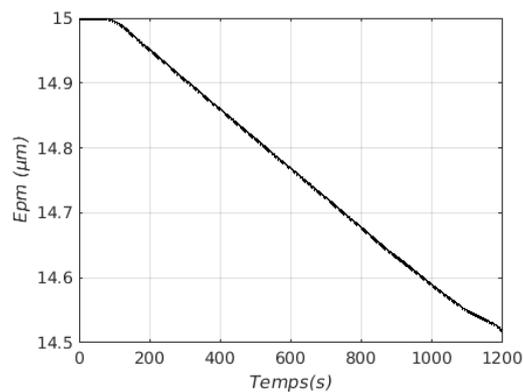


Figure 4-17 Evolution de l'épaisseur de la membrane au cours du cycle.

Ces premiers résultats montrent une diminution de l'épaisseur de la membrane au cours du cycle avec une perte de plus de 3% de l'épaisseur initiale de la membrane pendant les 1200 secondes. Cette perte d'épaisseur nous paraît surestimée. Il serait intéressant de réajuster la valeur de la constante A_2 qui apparaît dans l'équation 4-4, en se basant sur des données relatives aux analyses *postmortem* des membranes issues des cellules qui ont servi pour la réalisation des tests NEDC.

Pour conclure, les résultats présentés confirment l'intérêt de l'approche prenant en compte le couplage et l'évolution de la concentration des espèces ioniques. En effet, les concentrations en ions fluorures relatifs à la dégradation de la membrane et en ions ferreux relatifs à la corrosion des plaques bipolaires sont interdépendantes et suivent le cycle. Cependant, les ordres de grandeur calculés doivent être confirmés par d'autres données expérimentales basées sur les analyses des eaux de sortie de pile après le cycle ou sur des mesures *in-situ* plus précises.

4.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de relier les différents résultats présentés dans le chapitre II consacré à l'étude expérimentale de la corrosion et le chapitre III qui discute de la dégradation chimique de la membrane.

Les données expérimentales de la corrosion des plaques en acier 316L, ont été regroupées dans une cartographie 4D et connectées au code MePHYSTO qui simule la dégradation et les performances des piles à combustible de type PEMFC afin de déterminer la teneur en ions ferreux relative à la corrosion des plaques bipolaires métalliques. Le modèle de convection/diffusion des fluorures et des ions ferreux à travers les couches de diffusion et le long des canaux a été implémenté dans le code. Ce dernier considère le transport des fluorures générés par la dégradation chimique de la

Chapitre IV. Modélisation du couplage

membrane vers le canal où ils accentuent la corrosion des plaques bipolaires et également le transport des ions ferreux générés par la corrosion dans les canaux vers la membrane où ils catalysent le mécanisme de Fenton.

Le modèle de dégradation chimique de la membrane a également été implémenté dans le code. L'association des trois modèles a permis d'évaluer l'effet de synergie entre la dégradation chimique de la membrane et la corrosion des plaques bipolaires métalliques. Différentes simulations basées sur un courant constant et sur un cycle automobile NEDC, ont montré la capacité du code à estimer l'évolution temporelle de la corrosion des plaques bipolaires métalliques et de la dégradation chimique de la membrane. Les résultats ont confirmé l'intérêt et l'efficacité de l'approche consistant à coupler ces deux phénomènes. Les résultats, suggèrent que les concentrations en ions ferreux utilisées dans les tests *ex-situ* conventionnels de dégradation de membrane sont surestimées et que par conséquent de nouveaux protocoles doivent être établis. Enfin, des expériences complémentaires permettant de confirmer ou d'infirmer les hypothèses faites sont cependant nécessaires pour améliorer la pertinence et la validité de cette simulation.

Références bibliographiques

- [1] C. Robin, M. Gerard, A. A. Franco, et P. Schott, « Multi-scale coupling between two dynamical models for PEMFC aging prediction », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 11, p. 4675-4688, avr. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.040.
- [2] V. M. Ehlinger, A. Kusoglu, et A. Z. Weber, « Modeling Coupled Durability and Performance in Polymer-Electrolyte Fuel Cells: Membrane Effects », *J. Electrochem. Soc.*, p. 14, 2019.
- [3] B. Randrianarizafy, P. Schott, M. Chandesris, M. Gerard, et Y. Bultel, « Design optimization of rib/channel patterns in a PEMFC through performance heterogeneities modelling », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 43, n° 18, p. 8907-8926, mai 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.036.
- [4] S.-K. Park et S. Choe, « Dynamic modeling and analysis of a 20-cell PEM fuel cell stack considering temperature and two-phase effects », *J. Power Sources*, vol. 179, p. 660-672, mai 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.01.029.
- [5] Z. Zhang, X. Huang, J. Jiang, B. Wu, “An improved dynamic model considering effects of temperature and equivalent internal resistance for PEM fuel cell power modules,” *J. Power Sources*, vol. 161, pp. 1062–1068, 2006.
- [6] F. Gao, B. Blunier, D. Chrenko, D. Bouquain, et A. Miraoui, « Multirate Fuel Cell Emulation With Spatial Reduced Real-Time Fuel Cell Modeling », *Ind. Appl. IEEE Trans. On*, vol. 48, p. 1127-1135, juill. 2012, doi: 10.1109/TIA.2012.2198909.
- [7] M. Chandesris, R. Vincent, L. Guetaz, J.-S. Roch, D. Thoby, et M. Quinaud, « Membrane degradation in PEM fuel cells: From experimental results to semi-empirical degradation laws », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 42, n° 12, p. 8139-8149, mars 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.116.

5 Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ce travail était de définir un modèle permettant de prédire le vieillissement des piles à combustible de type PEMFC, causé par la dégradation chimique de la membrane connue sous le nom de mécanisme de « Fenton » et la corrosion des plaques bipolaires métalliques. Ces deux mécanismes sont couplés via le transport des ions dans la cellule : le mécanisme de Fenton est catalysé par les ions ferreux issus de la corrosion des plaques bipolaires métalliques, elle-même accélérée par l'action des fluorures relâchées par la dégradation de la membrane.

Pour prendre en compte les différents aspects de ce couplage, notre travail s'est articulé selon trois axes :

1. le premier axe est l'étude expérimentale de la corrosion des plaques bipolaires métalliques dans des conditions de fonctionnement de la pile,
2. le deuxième concernait la dégradation chimique de la membrane en présence des ions ferreux issus de la dissolution métallique des plaques bipolaires,
3. et le troisième fut la modélisation du transport ionique des ions ferreux et des ions fluorures entre la membrane et les canaux des plaques.

L'ensemble de ces modèles a été implanté dans le code MePHYSTO, développé au CEA dans l'environnement Matlab/Simulink® et qui permet de simuler le fonctionnement d'une pile à combustible de type PEMFC.

5.1 Conclusions générales

5.1.1 Etude expérimentale de la dégradation des plaques bipolaires métalliques

L'état de l'art a permis d'identifier les enjeux du choix des matériaux constitutifs des plaques bipolaires métalliques dans les piles à combustibles de type PEMFC en termes de performance et de résistance à la corrosion. Dans ce cadre, les plaques bipolaires métalliques se présentent comme une voie prometteuse et pertinente, en dépit des risques de dégradation des performances rencontrés à l'heure actuelle et le coût parfois rédhibitoire pour les plaques revêtues par des métaux nobles. Ce coût élevé représente un handicap face au développement du concept, en particulier pour le marché automobile.

Le premier axe de notre travail consacré à l'étude expérimentale de la corrosion des plaques bipolaires métalliques, a commencé avec une expertise des surfaces des plaques bipolaires en AISI 316L revêtues. Cette étude de surface a été réalisée sur des plaques neuves et des plaques bipolaires vieilles en stack alimentant des bateaux ou des voitures dans le but de distinguer entre les défauts de fabrication et l'endommagement qui a lieu pendant le fonctionnement. Cette expertise a concerné les plaques bipolaires métalliques les plus recommandées et les plus concurrentielles sur le marché en termes de réponse aux spécifications techniques définies pour une pile à

Conclusions générales et perspectives

combustible de type PEMFC détaillées dans le cahier de charge mis en place par le DOE (Department Of Energies des Etats Unis d'Amérique). Nous nous sommes alors intéressés plus particulièrement aux plaques bipolaires en AISI 316L avec des revêtements Or, Céramique dite Max Phase et Carbure de Titane. Les observations au microscope électronique à balayage et les analyses chimiques de surfaces ont discriminé les plaques revêtues or et céramique Max phase élaborées par dépôts physique en phase vapeur. Elles se distinguent en termes d'intégrité du revêtement sur la totalité de la surface des plaques. D'un point de vue applicatif, cette étude a également permis d'identifier la zone de soudure comme étant le point faible de la plaque, responsable de la majorité des défaillances des revêtements et comme site propice à la corrosion.

La deuxième partie de cette étude expérimentale, consiste à analyser l'évolution du comportement des plaques en AISI 316L en fonction du pH, la température et la concentration en chlorures. Le choix de l'acier 316L comme matériau de référence et des conditions de réalisation des essais, a été fait sur la base des propriétés d'usage, en adéquation avec la problématique posée dans les piles à combustibles de type PEMFC. Des mesures potentiodynamiques ont été effectuées dans des cellules à trois électrodes avec un flux d'air constant et un contrôle de température. Les résultats ont permis d'identifier la variation du comportement du matériau vis-à-vis de la corrosion en fonction des différents paramètres T, pH et la concentration en ions chlorures présents dans la solution d'étude. L'augmentation du pH permet de réduire la sensibilité à la corrosion par piqûre et la corrosion localisée. En effet, l'augmentation du pH rend le film passif plus résistant à l'effet des chlorures. En ce qui concerne la réactivité des plaques vis-à-vis de la variation de la température, nos résultats ont souligné son rôle sur l'augmentation de la cinétique de corrosion, avec une diminution de la résistance à la corrosion quand la température augmente. Quant aux ions chlorures, ils présentent un impact majeur sur le comportement du film passif de la plaque en AISI 316L. Les résultats ont souligné que la densité de courant augmente avec la concentration des chlorures, alors que l'étendue du plateau de passivation diminue. A l'issue de cette étude trois grandeurs critiques relatives à nos conditions d'étude ont aussi été identifiées : $[Cl^-]=5.10^{-3}$ M, $T= 80^{\circ}C$ et $pH =3.5$. Ces trois valeurs représentent des valeurs seuils au-delà desquelles le matériau change de comportement et devient sensible à la corrosion par piqûre alors qu'en dessous, seules la passivation et la corrosion généralisée sont observées.

Les données issues des mesures potentiodynamiques ont été organisées sous forme de cartographie dans Matlab®, pour pouvoir les utiliser dans le code MePHYSTO. Cette cartographie renseigne de la densité de courant de la plaque en fonction des paramètres suivants : potentiel de la cellule, concentration en fluorures, pH et température qui sont calculés par le code « MePHYSTO ». De ce courant est déduit le flux d'ions ferreux émis par la corrosion en faisant une hypothèse sur la nature des ions constituant ce courant. Une attention particulière a été prise en ce qui concerne l'extrapolation de ce courant hors de la plage des mesures expérimentales.

5.1.2 Modélisation de la dégradation chimique de la membrane

Le deuxième axe concerne la modélisation de la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton. Un système de 14 équations a été développé et modélisé sous forme d'un système de réaction dans un code OD sur Matlab/Simulink®. Ce modèle permet de calculer et de suivre l'évolution des concentrations des différentes espèces participant aux mécanismes et donc de nous renseigner sur l'état de dégradation de la membrane au cours du temps. Notre modèle a prouvé son efficacité suite à des validations par différents résultats issus des essais *ex-situ* provenant de deux campagnes de mesures différentes, réalisées par deux instituts et explorant différents paramètres. Ces essais sont relatifs à différentes conditions expérimentales en termes de nature de membrane PFSA utilisée, des conditions de réalisation de l'essai et des concentrations en ions ferreux et en peroxyde d'hydrogène (ce qui a permis de modifier certaines cinétiques de réaction). Par suite, la validation du modèle avec des essais expérimentaux a mis en lumière les problématiques relatives aux choix des conditions des essais *ex-situ* et a souligné les difficultés d'interprétation des résultats. Dans l'optique de s'approcher de la réalité de ces essais, la diffusion des espèces ioniques entre la membrane et la solution de Fenton a été modélisée et intégrée dans le modèle de dégradation chimique. Parallèlement, comme plusieurs membranes commercialisées contiennent des stabilisateurs qui bloquent l'effet des radicaux libres responsables de l'attaque chimique sur la membrane, nous avons modélisé leurs mécanismes réactionnels en prenant comme référence les oxydes de cérium, un des stabilisateurs de membrane les plus utilisés de nos jours.

5.1.3 Modélisation du transport des espèces ioniques

Par suite, nous nous sommes intéressés à la modélisation du transport des espèces ioniques : ions ferreux issus de la dissolution des plaques bipolaires et ions fluorures issus de la dégradation chimique de la membrane. Notre modèle permet de calculer le flux des ions le long des canaux (1D) et à travers les couches poreuses (GDE) situées entre la membrane et les canaux (1D). Pour cette étape nous avons considéré plusieurs hypothèses simplificatrices. La plus significative est la considération des transports par diffusion par gradient de concentration dans les zones où de l'eau liquide est présente et par convection par l'eau liquide, négligeant la migration. En absence d'eau liquide ou pour des faibles quantités, les ions sont retirés du bilan molaire ce qui évite les problèmes numériques tels que des concentrations qui deviennent trop importantes.

Finalement les trois briques que représentent : la corrosion des plaques bipolaires (5.1.1), la dégradation chimique des membranes (5.1.2) et le transport ionique (5.1.3) sont couplées et implémentées dans le modèle global de performance de la pile à combustible MePHYSTO. L'originalité de notre travail réside dans ce couplage qui offre une vision globale des performances de la pile PEMFC en évaluant la synergie entre les mécanismes de dégradation. Le modèle permet de déterminer les

Conclusions générales et perspectives

conditions de fonctionnement critiques pour lesquels les plaques bipolaires métalliques ou la membrane sont exposées aux phénomènes de dégradation.

Les potentialités du modèle ont été testées grâce à des simulations simples montrant la sensibilité de la vitesse de la dégradation de la membrane (visible sur l'évolution de son épaisseur ou la concentration des ions fluorures) à la cinétique de corrosion des plaques bipolaires (flux des ions ferreux dans les canaux). En dernière étape, une simulation d'un cycle automobile « NEDC » a montré que le couplage est à la fois applicable et valide en situation réelle. Ces dernières simulations ont permis de confirmer la pertinence de cette approche.

5.2 Perspectives

Sur la base du travail détaillé dans les paragraphes précédents, plusieurs perspectives se dessinent :

Premièrement, les mesures potentiodynamiques réalisées sur l'AISI 316L ont montré la grande difficulté d'établir un lien direct entre la densité de courant et la quantité des ions ferreux relâchés par corrosion. Cette difficulté résulte de la complexité de définir des paramètres cinétiques simples permettant de prendre en compte les différents régimes cinétiques (transfert de charges, migration, diffusion, passivation) qui d'ailleurs interviennent pour des plages de potentiel différentes. Dès lors, pour contourner cette difficulté, il serait intéressant de simplifier le terme source en considérant dans un premier temps une électrode de fer pour simuler le terme source du relâchement. Cette étape pourrait aussi être complétée avec de nouvelles valeurs relatives aux paramètres T, [Cl⁻] et pH.

Bien que différents revêtements aient été étudiés en termes de composition ou de nature du procédé choisi, la zone de la soudure s'avère toujours problématique. Ce qui rend impératif l'étude de la réactivité de cette zone critique vis-à-vis de la corrosion dans des conditions de fonctionnement de la pile à combustible de type PEMFC. (Les premiers résultats d'une étude préliminaire de réactivité des plaques bipolaires en acier 316L soudées, sont discutés dans Annexes).

Au-delà des perspectives liées à l'étude de la corrosion des plaques bipolaires métalliques, différentes perspectives relatives à la modélisation peuvent être proposées :

- Développer un modèle permettant de calculer le pH localement au lieu de l'imposer comme donnée d'entrée dans le modèle.
- Pour la modélisation du transport plusieurs hypothèses simplificatrices sont à revoir comme : la non-considération du transport par électro-migration et diffusion par un pont d'eau liquide à travers la GDL.
- Pour la modélisation de la dégradation chimique de la membrane, une des perspectives prioritaires serait la définition du mode d'attaque des radicaux libres sur les chaînes moléculaires de la membrane. Cette attaque peut cibler une ou plusieurs zones de la chaîne moléculaire : la tête, le squelette ou les

Conclusions générales et perspectives

chaînes latérales. Par conséquent les équations et les grandeurs cinétiques relatives aux différents types d'attaque sont à intégrer dans le modèle.

- Suite aux essais *ex-situ* de dégradation de membrane, il faut identifier la composition de la solution Fenton par la technique RMN en parallèle à la chromatographie ionique ou le dosage par l'électrode sélective d'ions fluorures pour bien interpréter les essais relatifs aux fortes concentrations en ions ferreux qui donnent des concentrations en fluor très en deçà des valeurs attendues.
- Exploiter aux mieux la partie du modèle de dégradation chimique qui prend en compte la présence des stabilisateurs chimique de la membrane, en s'alimentant des données expérimentales relatives à différents types de membranes.

Annexes

Avant de commencer l'étude paramétrique de la corrosion des plaques soudées, différentes images réalisées par microscope optique à balayage électronique et par microscope électronique sont présentées pour rappeler l'impact de la soudure sur la modification locale de la surface de la plaque bipolaire.

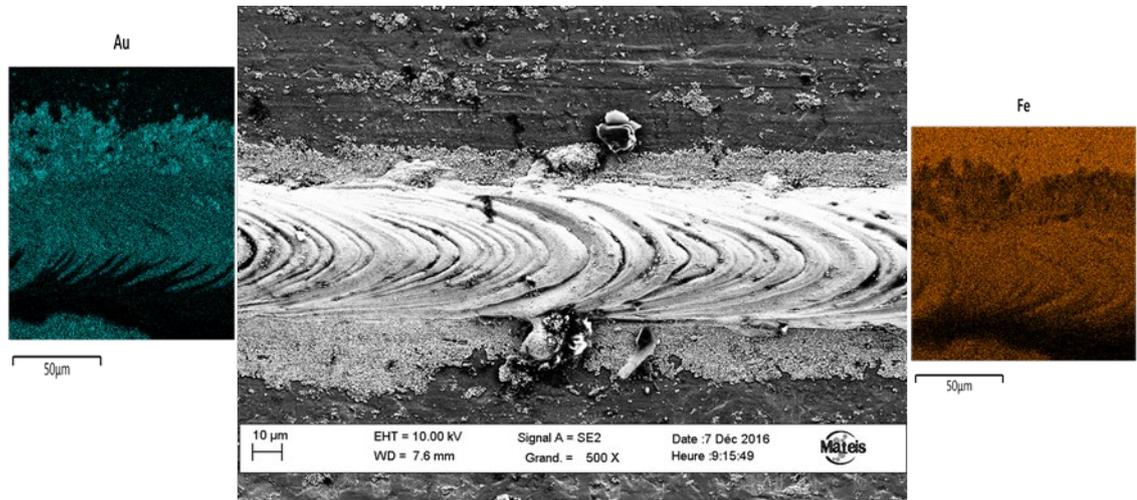


Figure 1 Image MEB et analyse EDX de la surface d'une plaque bipolaire revêtue or dans la zone de soudure longue.

L'analyse chimique de la surface de la Figure 1, montre que le revêtement or n'est présent que sur le cœur de la soudure, et une partie de la zone affectée thermiquement. En s'éloignant de cette zone le revêtement est complètement absent et le substrat est exposé.

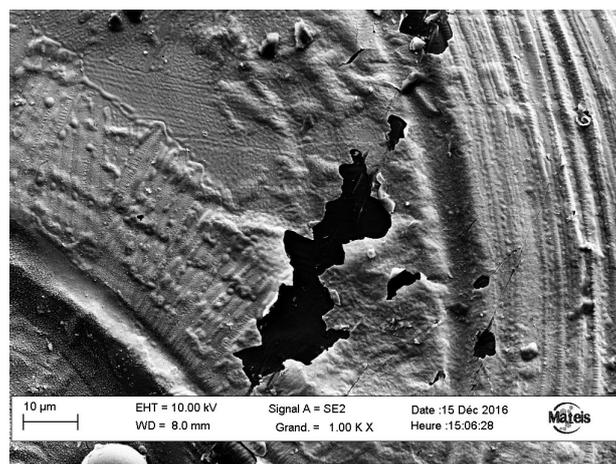


Figure 2 Dégradation du revêtement au niveau de la soudure ronde.

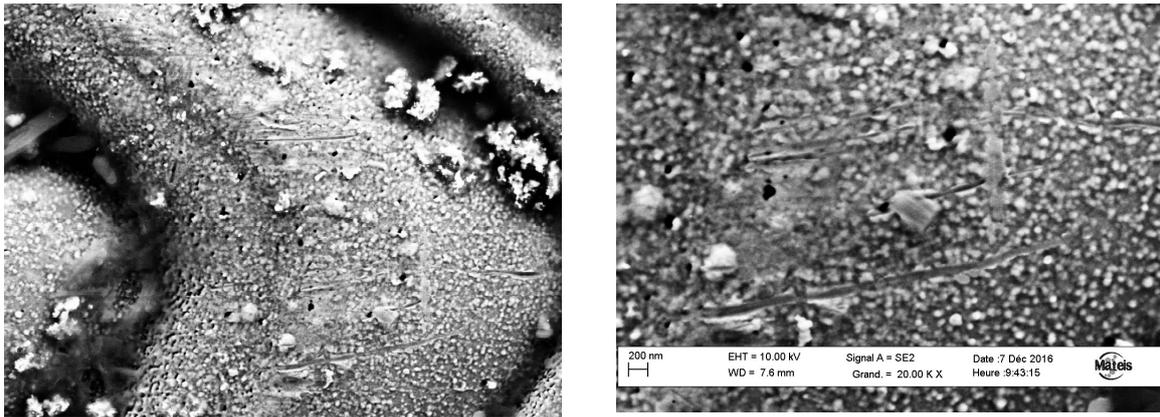


Figure 3 Défauts et dépôts dans la zone du cordon de la soudure.

Les différentes images présentées sur les Figure 2 et Figure 3 mettent en évidence le caractère fragilisant de la soudure sur le comportement en service de la plaque bipolaire. La soudure correspond à l'émergence de défauts dans le revêtement de la plaque bipolaire. Par conséquent, elle est à l'origine des problèmes de corrosion qui affectent la plaque bipolaire durant le fonctionnement mais également depuis sa fabrication (comme montré dans la chapitre II pour les plaques neuves).

Dans le but de mieux comprendre l'impact de la soudure sur la résistance à la corrosion des plaques bipolaires, une étude préliminaire de la corrosion des plaques bipolaires soudées a été effectuée. Cette étude repose sur la même approche que celle de l'étude paramétrique réalisée sur les plaques en acier inoxydable 316L avec un choix des paramètres pH, température et concentration en chlorure semblable. Dans cette étude, le matériau de référence représente deux plaques en acier inoxydable 316L soudées. Il s'agit d'une soudure longue identique aux soudures conventionnelles des plaques bipolaires commercialisées. Trois intensités de faisceau laser ont été testées. En effet, la puissance du laser et la vitesse de soudage sont des paramètres importants, ils conditionnent la profondeur de pénétration du faisceau et ainsi influencent la morphologie de la soudure et de la zone affectée thermiquement. Ces plaques ont été fournies par « BORIT » (pour des raisons de confidentialités les valeurs des intensités du faisceau laser ne seront pas communiquées). Dans ce cadre, nous gardons l'appellation indiquée par le fournisseur des plaques pour distinguer les différentes intensités du faisceau laser. Le Tableau 1 précise les différentes intensités du faisceau laser en respectant l'appellation choisi par le fournisseur. ("Low Intensity < Standard Intensity < High Intensity").

Matériau	Intensité du faisceau laser	Nommée par le fournisseur
Acier 316L	Faible intensité	Low Intensity (LI)
Acier 316L	La référence : Intensité du faisceau laser utilisée pour souder les plaques bipolaires commercialisées	Standard Intensity (Standard)
Acier 316L	Forte intensité	High Intensity (HI)

Tableau 1 Les différentes plaques avec des soudures longues.

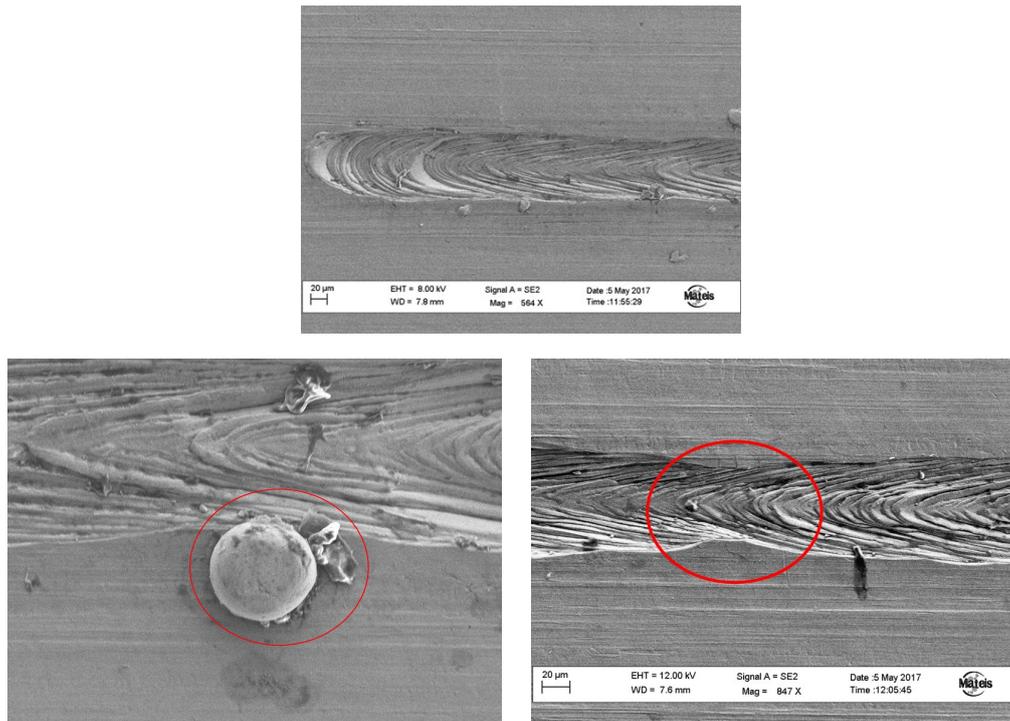


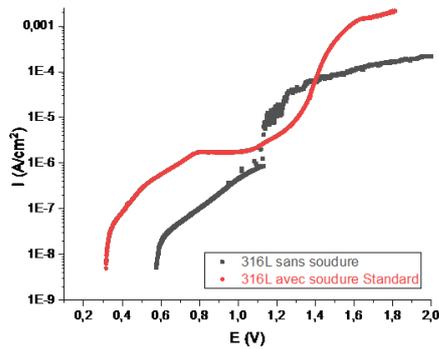
Figure 4 Identification des défauts aux niveau de soudure, acier 316L avec soudure « Standard ».

La Figure 4, montre différents types de défauts qui existe dans la zone de la soudure (encerclés en rouge claire et rouge foncée). Ces défauts peuvent être des irrégularités dans l'étendue du cœur de la soudure, des impuretés ou des dépôts...

Ces observations sont en accord avec les conclusions de l'étude des surfaces des plaques revêtues. Si le revêtement est déposé sur des surfaces présentant des impuretés ou des irrégularités, ce dépôt peut plus facilement être poreux ou même s'écailler. Ces pores exposent alors le substrat à la corrosion.

Dans le but de comparer le comportement des plaques en présence et en absence de soudure, la Figure 5 (a) été tracée. La densité de courant mesurée pour la plaque soudée est largement supérieure à celle de la plaque sans soudure. Cette augmentation des densités de courants est accompagnée d'un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Cependant, il faut noter qu'il ne s'agit pas d'une comparaison quantitative et concluante, cette courbe est tracée à titre indicatif comme les plaques en aciers 316L ne sont pas issus du même fournisseur et donc parallèlement à la présence de la soudure, la composition de l'acier 316L est légèrement variable

(a)



(b)

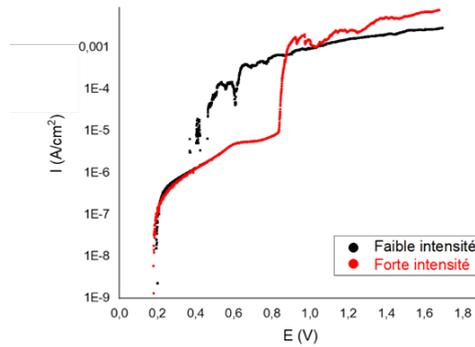
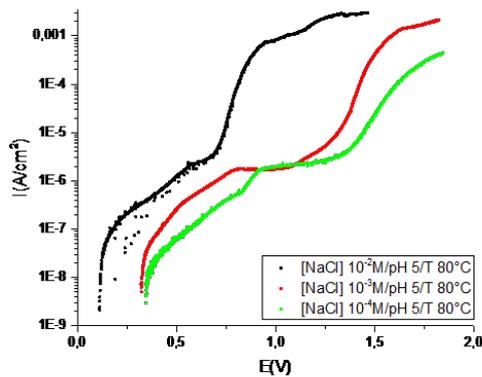


Figure 5 (a)-Comparaison des potentiodynamiques des plaques en acier 316L sans soudure (Courbe noire) et plaque en acier 316L avec une soudure « Standard » (Courbe rouge), à pH 5, $[Cl^-]=10^{-3} M$ et à $T=80^{\circ}C$ (V vs ESH). (b) Plaques en acier 316L avec des soudures réalisées par un faisceau laser à faible intensité (Courbe noire) et un faisceau laser à forte intensité, à pH 3,5, $[Cl^-]=10^{-2} M$ et à $T=80^{\circ}C$. V vs réf (ESH).

La Figure 6(a) montre une comparaison des courbes potentiodynamiques de l'acier inoxydable 316L présentant une soudure « Standard » obtenues à pH 5, à une température de $80^{\circ}C$ et en prenant en compte trois concentrations en chlorure : $[Cl^-]=10^{-2} M$, $[Cl^-]=10^{-3} M$ et $[Cl^-]=10^{-4} M$.

(a)



(b)

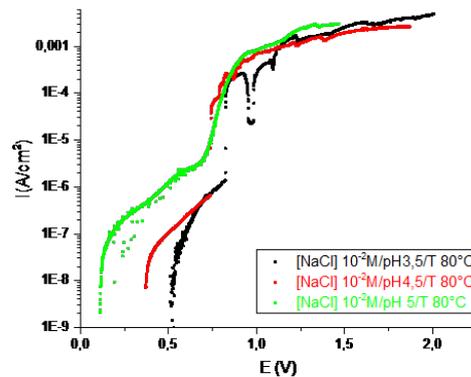


Figure 6 Variation de la densité du courant en fonction du potentiel, (a) variation de la concentration en chlorure (Courbe noire : $[Cl^-]=10^{-2} M$; Courbe rouge $[Cl^-]=10^{-3} M$ et Courbe verte : $[Cl^-]=10^{-4} M$ à pH 5 et $T=80^{\circ}C$; (b) variation du pH (Courbe noire : pH=3,5 ; Courbe rouge pH=4,5 et Courbe verte : pH=5 pour $[Cl^-]=10^{-2} M$ et $T=80^{\circ}C$. V vs réf (ESH).

Les courbes ainsi obtenues sont cohérentes avec celles obtenues pour les plaques en acier 316L mais les densités de courant mesurées sont plus élevées. De plus, avec l'augmentation de la concentration, les densités de courant augmentent avec une réduction du plateau de passivation jusqu'à son absence pour la concentration $[Cl^-]=10^{-2} M$. La sensibilité au pH a aussi été évaluée et la Figure 6 (b) montre que l'augmentation du pH décale le potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Les courbes potentiodynamiques sont marquées par l'absence de plateau de passivation et un passage quasi direct en piqûration. Ce comportement n'a pas été noté

Annexes

pour les essais réalisés sur les plaques sans soudure dans les mêmes conditions, ce qui peut confirmer l'impact de la soudure sur la réduction de la résistance de la plaque à la corrosion.

Dans la dernière partie de cette étude préliminaire, nous nous intéressons aux plaques soudées avec une haute intensité de faisceau laser « HI » et une faible intensité du faisceau laser « LI ».

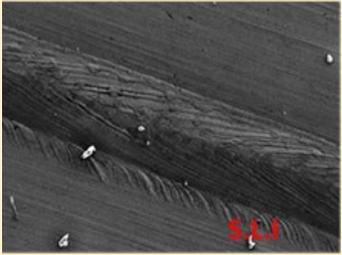
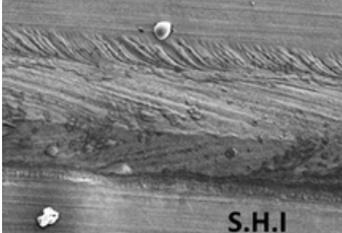
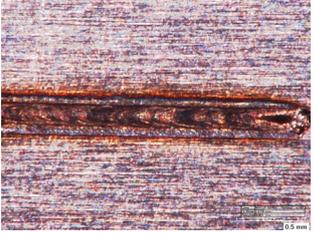
Intensité du faisceau laser	Image MEB	Image microscope optique
Faible		
Haute		

Tableau 2 Comparaison des états des échantillons avant la réalisation des mesures potentiodynamiques.

La comparaison des images des échantillons présentés sur le Tableau 2 montre un cordon de soudure plus large et une profondeur de pénétration du faisceau laser plus importante avec la plus haute intensité du faisceau de soudage. Ceci signifie une morphologie du cœur de soudure plus modifiée et une surface plus hétérogène. Ces échantillons ont ensuite été testés par des mesures potentiodynamiques dont les résultats sont présentés dans la Figure 5 (b).

Suite aux mesures potentiodynamiques, les échantillons ont été observés par microscopie optique. Les images regroupées dans le Tableau 3, expliquent les allures des potentiodynamiques présentées dans la Figure 5 (b). La densité de courant est plus importante pour la plaque avec la forte intensité de faisceau de laser « HI ». La plaque « HI » se trouve plus attaquée par la corrosion, plusieurs piqûres sont observées. La plaque est quasiment trouée avec une large couche de produits de corrosion visible sur la totalité de la surface de l'échantillon. Alors que pour la plaque « LI » une petite zone de piqûration est visible avec une couche de produit de corrosion déposée le long du cordon de la soudure.

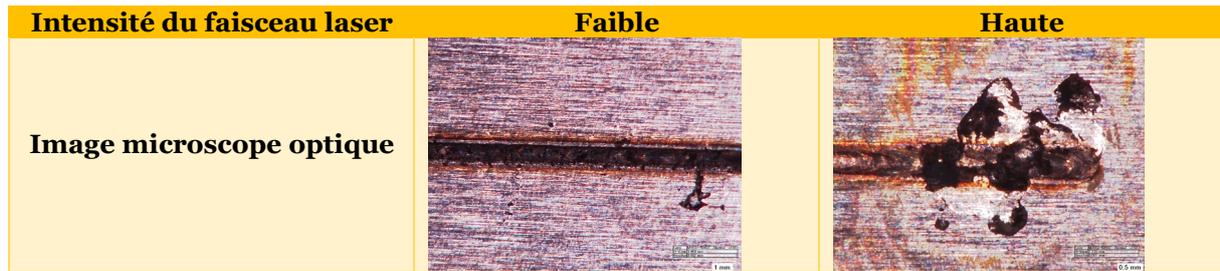


Tableau 3 Comparaison des états de surface des échantillons après la réalisation des essais.

Les premiers résultats obtenus sur les plaques soudées en acier inoxydable 316L sont pertinents, et il serait intéressant d'élargir cette étude pour réaliser une étude comparative plus approfondie en fonction des intensités du faisceau laser et aussi en comparant avec un matériau de référence avec la même composition. Cette étude peut également s'étendre en prenant en compte des plaques soudées revêtues et en réalisant des essais *in-situ* avec des plaques présentant des soudures.

Ces résultats ont souligné l'impact du procédé de soudage sur le système plaque bipolaire. L'optimisation de ce système en termes de résistance à la corrosion et d'augmentation de la durée de vie exige de revoir les méthodes d'assemblage des plaques et de revêtement. Dans ce cadre, nous proposons différentes recommandations pour les fabricants de plaques bipolaires métalliques :

- Affiner le cordon de la soudure et réduire la profondeur de pénétration du faisceau laser,
- Réduire la déformation et la distorsion à l'assemblage,
- Utiliser des plaques pré-revêtues, les procédés de soudage et d'estampage s'effectuant après le revêtement.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : ELFERJANI

DATE de SOUTENANCE : 06/07/2021

Prénoms : IMEN

TITRE : De la réactivité des plaques bipolaires métalliques à la dégradation de la membrane : Modélisation couplée du vieillissement des piles à combustible

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2021LYSEI038

Ecole doctorale : ED34

Spécialité : Matériaux

RESUME :

Le principal frein au développement à grande échelle des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) réside dans l'existence de nombreux mécanismes de dégradation qui peuvent survenir sur un ou plusieurs compartiments de la cellule. Dans ce contexte, cette thèse concerne l'étude et la modélisation du couplage et de l'interdépendance entre la corrosion des plaques bipolaires (PBs) métalliques et la dégradation chimique de la membrane lors du fonctionnement d'une PEMFC. En effet, les ions produits par la corrosion des PBs participent aux mécanismes de dégradation de la membrane et les produits de dégradation de la membrane, notamment les ions fluorure, peuvent accélérer les phénomènes de corrosion localisée. Une étude expérimentale paramétrique de la corrosion des PBs a été réalisée dans différentes conditions simulant le milieu pile. Les paramètres principaux qui ont été étudiés sont : la température, les concentrations en espèces ioniques et le pH. L'ensemble de ces résultats a été intégré dans une cartographie réalisée sous Matlab® permettant ensuite de déterminer des courants de corrosion et une quantité d'ions ferreux relâchés. Ensuite, les effets de ces ions ferreux sur la dégradation chimique de la membrane par le mécanisme de Fenton ont été modélisés dans le code MePHYSTO (plateforme MUSES un simulateur de performance PEMFC) sous la plateforme Matlab/Simulink®. Ces résultats ont été comparés avec des essais ex-situ de dégradation de membranes et ont montré la nécessité de prendre en compte le transport des espèces ioniques à travers la cellule dans la modélisation. Ainsi, après intégration dans le modèle des phénomènes de corrosion, du transport ionique et de la dégradation chimique, des simulations numériques ont été réalisées en considérant un cycle NEDC (New European Driving Cycles) et ont bien démontré l'intérêt de prendre en considération les effets de couplage pour la prédiction et la quantification de la dégradation de la PEMFC.

MOTS-CLÉS :

PEMFC, plaques bipolaires métalliques, corrosion, modélisation, dégradation chimique membrane, mécanisme de Fenton, transport ionique, couplage

Laboratoire (s) de recherche : MATEIS de l'INSA de Lyon /Liten du CEA De Grenoble

Directeur de thèse : Bernard NORMAND

Président de jury : Omar EL KEDIM

Composition du jury :

El Kedim, Omar Professeur-Université de Technologie de Berfort Montbelliard : Président de Jury

Bas, Corine Professeur-Université Savoie Mont Blanc : Rapporteuse

Bultel, Yann Professeur-INP Grenoble : Rapporteur

Vacquier, Christophe Ingénieur expert piles à combustible-Symbio Lyon : Invité